

Міністерство освіти і науки України
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
Інститут хімічних технологій та фармацевтики

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
з курсу
"Хімія та технологія води"
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія

Затверджено на засіданні кафедри ХТ
Протокол № 1 від 04.01.2022 р.

Одеса: ОП, 2022

Конспект лекцій з курсу "Хімія та технологія води" для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад.: Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, В.В. Брем, національний ун-т "Одеська політехніка". – Одеса, 2022. – 105 с.

Укладачі: Іванченко Л.В., к.т.н, доцент,
Кожухар В.Я., д.т.н., професор,
Брем В.В., к.х.н., доцент.

Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, В.В. Брем. **Конспект лекцій з курсу "Хімія та технологія води"**. В конспекті лекцій наведено властивості природної води, розглянуто призначення, область застосування, фізико-хімічна та біологічна сутність сучасних процесів і технологій оброблення води. Конспект лекцій призначено для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

ЗМІСТ

1 ЗНАЧЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ.....	4
1.1 Значення та використання води	4
1.2 Властивості води.....	5
1.2.1 Склад води та будова її молекули	5
1.2.2 Фізичні властивості води	6
1.2.3 Хімічні властивості води.....	7
Контрольні запитання до розділу 1.....	9
2 ВИДИ І ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНИХ ВОД	9
2.1 Водні ресурси та загальна характеристика природних вод, як джерела водопостачання.....	9
2.2. Системи класифікації природних вод.....	11
2.3 Домішки природних та стічних вод.....	13
2.2.1 Гази в природних водах.....	13
2.2.2 Завислі речовини у воді.....	16
2.2.3 Органічні речовини у воді.....	16
2.2.4 Іонний склад природних вод.....	17
2.2.5 Біогенні домішки в природних водах	20
2.3 Якість води	21
2.3.1 Фізичні показники якості природних вод.....	21
2.3.2 Хімічні показники якості природних вод.....	24
2.3.3 Санітарно-бактеріологічні показники якості природних вод.....	26
2.3.4 Інтегральні показники якості природних вод	27
2.4 Вимоги до якості води.....	28
Контрольні запитання до розділу 2.....	30
3 МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ	30
3.1 Вибір методів видалення домішок.....	30
3.2 Класифікація технологічних схем водопідготовки	33
3.3 Етапи водопідготовки.....	33
Контрольні запитання до розділу 3.....	34
4 ОСВІТЛЕННЯ ВОДИ	34
4.1 Видалення завислих частинок	34
4.1.1 Проціджування.....	34
4.1.2 Відстоювання	35
4.1.3 Відцентрові методи.....	36
4.1.4 Фільтрування.....	37
4.1.5 Флотація.....	40
4.2 Методи видалення колоїдно-дисперсних домішок	41

4.2.1	Фізичні методи видалення колоїдно-дисперсних домішок	41
4.2.2	Коагуляція та флокуляція.....	42
	Контрольні запитання до розділу 4.....	46
5	ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ.....	47
5.1	Хімічні методи знезараження води.....	47
5.1.1	Хлорування.....	47
5.1.2	Озонування	49
5.1.3	Використання інших окисників для знезараження води	51
5.2	Фізичні методи знезараження води	51
5.2.1	Акустичний метод знезараження води	52
5.2.2	Знезараження води в спосіб ультрафіолетового опромінювання	52
	Контрольні запитання до розділу 5.....	53
6	ЗНЕСОЛЕННЯ ВОДИ	53
6.1	Реагентні методи зм'якшення води	53
6.1.1	Зм'якшення води вапнуванням.....	54
6.1.2	Зм'якшення води содуванням.....	55
6.1.3	Інші реагенти для зм'якшення води.....	55
6.1.4	Апарати для реагентного зм'якшення і освітлення води.....	56
6.2	Метод іонного обміну	57
6.2.1	Будова та класифікація іонітів.....	58
6.2.2	Властивості іонітів.....	59
6.2.3	Кінетика іонного обміну	61
6.2.4	Динаміка іонного обміну.....	62
6.2.5	Основні іонообмінні процеси і технології.....	63
6.3	Термічні та криогенні методи знесолення води	68
	Контрольні запитання до розділу 6.....	69
7	МЕМБРАННІ ПРОЦЕСИ.....	70
7.1	Баромембранні процеси	70
7.1.1	Мембрани і мембранні елементи.....	71
7.1.2	Мікрофільтрація та ультрафільтрація.....	74
7.1.3	Зворотний осмос та нанофільтрація.....	76
7.1.4	Забруднення мембран і методи боротьби з ними	81
7.1.4.1	Забруднення мікро- та ультрафільтраційних мембран.....	81
7.1.4.2	Забруднення мембран нанофільтрації і зворотного осмосу.....	82
7.2	Дифузійномембранні процеси.....	83
7.2.1	Діаліз	83
7.2.2	Мембранна дегазація	83
7.3	Термомембранні процеси	84
7.3.1	Мембранна дистиляція	85
7.3.2	Мембранна первапорація	85
7.4	Електроємбранні процеси	86
7.4.1	Електродіаліз.....	86
7.4.2	Електродеіонізація	87
	Контрольні запитання до розділу 7.....	88
8	ДЕГАЗАЦІЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЯ ВОДИ.....	89
8.1	Дегазація води.....	89
8.2	Стабілізація води	91
8.2.1	Індекси стабільності води	91
8.2.2	Стабілізаційне оброблення води	92
	Контрольні питання до розділу 8	94
9	БІОЛОГІЧНЕ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД.....	95
9.1	Аеробні методи	95

9.2 Анаеробні методи	98
9.3 Споруди для біологічного очищення.....	99
Контрольні запитання до розділу 9.....	104
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	104

1 ЗНАЧЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ

1.1 Значення та використання води

Однією з найважливіших хімічних сполук для людства є вода. Вода, займаючи майже 75 % поверхні Землі, є найбільш рясним і цінним ресурсом. Світові запаси води величезні – близько 1389 млн км³. Якщо розподілити їх порівну, то на кожного жителя планети довелося б по 280 млрд літрів. Однак 97 % водних ресурсів припадає на частку океанів і морів, в яких вода занадто солоня. Решта 3 % – прісні води. Вода становить від 50 до 97 % ваги всіх рослин і тварин і близько 70 % ваги людського тіла. Всі хімічні реакції в організмі перебігають тільки у водному середовищі.

З усієї прісної води людство може використовувати лише 0,003 %, оскільки вода або сильно забруднена, або залягає на великих глибинах і її не можна витягти за прийнятними цінами, або міститься в айсбергах, полярних льодах, в атмосфері і в ґрунті.

Майже три чверті видобутої у світі води йде на зрошення, іншу воду використовують в промисловості і комунальному господарстві, для охолодження обладнання на електростанціях і т.п.

На вирощування однієї тонни пшениці необхідно 1500 тонн води, однієї тонни рису – більше 7000 тонн, однієї тонни бавовни – 10000 тонн. Величезна кількість води потрібна для виробництва продовольства і різної промислової продукції. Для виробництва добової норми харчових продуктів на одну людину потрібно близько 6 м³ води.

Хімічна промисловість використовує воду у величезних кількостях і для найрізноманітніших цілей, що пояснюють комплексом цінних властивостей води, її доступністю і зручностями застосування. У ряді виробництв вода служить сировиною і реагентом, що безпосередньо бере участь в основних хімічних реакціях, наприклад, у виробництві водню в різні способи, у виробництві сульфатної та нітратної кислот із відповідних газів, у виробництві соди, натрію, калію та кальцію гідроксидів, у різноманітних процесах гідратації та гідролізу.

У багатьох виробництвах хімічної, металургійної, харчової і легкої промисловості воду використовують як розчинник твердих, рідких і газоподібних речовин. Часто її застосовують для механічного промивання газів і твердих матеріалів, із яких вона вимиває забруднення. Застосовують воду для пульсації сипучих матеріалів, у разі їхнього збагачення флотацією й іншими мокрими засобами, а також і в процесі хімічного перероблення. В усіх зазначених прикладах воду застосовують безпосередньо для технологічних цілей. У набагато більших розмірах використовують воду як теплоносії. Воду охолоджують реакційні маси, нагріті в результаті екзотермічних процесів. Водяну пару або нагріту (нерідко перегріту) воду застосовують для нагрівання взаємодіючих речовин, для прискорення процесу або компенсації витрат теплоти в ендотермічних реакціях. Для теплообміну між реакційними масами і водою застосовують різноманітні теплообмінники, холодильники і нагрівачі, у яких теплота передається іноді під час безпосереднього зіткнення води з матеріалами, а частіше через стінки до рідкофазових або газофазових речовин. Сучасні підприємства витрачають величезні кількості води, що вимірюються на великих комбінатах мільйонами кубічних метрів на добу. Витратні коефіцієнти за водою на 1 т виробленої продукції становлять (у м³): для нітратної кислоти – 200, віскозного шовку – 1200, синтетичного каучуку (з ацетилену) – 1600, капрону – 2500, алюмінію – 15000.

Очевидно, що використання в таких виробництвах лише свіжої води є економічно не вигідним. Крім того, скидання таких значних об'ємів використаної води у природні

водойми потребувало б величезних очисних споруд, а скидання неочищених стоків призводило б до різкого погіршення якості природних вод. Варто зазначити, що сьогодні в Україні відчувається дефіцит прісних вод, а якість наявних часто не відповідає нормативним показникам. Більше того, навіть підземні прісні води, які завжди належали до стратегічних запасів, все частіше забруднено промисловими, сільськогосподарськими та побутовими стоками, які проникають через ґрунти та породи. Тому з метою збереження природних водних ресурсів організують замкнені безстічні виробництва та впроваджують системи водообертання; також удосконалюють технології та замінюють водяне охолодження повітряним. Однак повністю уникнути втрат води неможливо, бо існують технологічні втрати внаслідок випаровування води, із вологими шламами тощо. Джерелом промислового водопостачання є природні води.

1.2 Властивості води

1.2.1 Склад води та будова її молекули

Вода – найбільш аномальна речовина природи. Цей розхожий вислів пов'язаний з тим, що властивості води багато в чому не відповідають фізичним законам, яким підпорядковані інші речовини. Насамперед необхідно нагадати: коли ми говоримо про природну воду, усі судження повинні бути віднесені не до води як такої, а до водяних розчинів різних, фактично всіх, елементів Землі.

Дотепер одержати хімічно чисту воду не вдалося. Наприклад, в одному з дослідів німецький хімік В.Ф. Кольрауш піддавав воду 42 циклам дистиляції підряд, причому вода перебувала в посудині, з якою вчений працював до цього досліді протягом 10 років. Отже, можна було припустити, що зі стінок посудини у воду, яка випарюється, нічого не перейде. Ступінь чистоти води, одержаної в досліді Кольрауша й визначеної за електропровідністю, виявився в 100 раз більшим, ніж у монодистильованої (один цикл дистиляції) води. Але все-таки цю воду не можна назвати абсолютно чистою: у дистильованій воді відразу ж розчиняються гази земної атмосфери й, імовірно, все-таки частки стінок посудини. У воді є і «власні» домішки: за звичайної температури з кожного мільярда молекул води утворюються два іони – H^+ і OH^- . Іон H^+ негайно приєднується до молекули води, утворюючи іон гідроксонію H_3O^+ .

Існує і цілком обґрунтована думка про те, що у воді, крім іонів H^+ , H_3O^+ та OH^- (відволікаючись від сторонніх домішок), знаходяться і інші іони: H_9O_4^+ і H_7O_4^- . За цією гіпотезою у воді відбувається реакція:



Не позбавлене підстави припущення деяких вчених-фізиків: через асиметричне розташування електричних зарядів у молекулі води всі молекули зв'язані одна з однією – кожний з іонів гідрогену однієї молекули притягає до себе електрони атомів кисню в сусідніх молекулах. І можна сказати: усі молекули води зв'язані в одну просторову сітку, тобто океан – одна гігантська молекула. Але складові частини цієї макромолекули перебувають у постійних змінах залежно від зовнішніх умов (температури, тиску та ін.).

Внаслідок існування ізоотопів кисню та гідрогену молекулярна маса води може відрізнитися від 18. У природній воді знайдено три ізоотопи гідрогену (протій – ^1_1H ; дейтерій – ^2_1D і тритій – ^3_1T) та три ізоотопи кисню. Штучно створено два ізоотопи гідрогену і п'ять ізоотопів кисню. Теоретично сьогодні можна говорити про 135 різні видів води. Але тільки дев'ять із них стійкі. Співвідношення стабільних ізоотопів у природній воді таке, % мол.: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ – 99,73; $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ – 0,20; $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ – 0,04; $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ – 0,03. Інші ізоотопи присутні в незначній кількості.

Між атомами гідрогену ($1s^1$) і кисню ($1s^2 2s^2 2p^4$) у молекулі води утворюються два ковалентні полярні зв'язки за обмінним механізмом.

За методом валентних зв'язків атом кисню в молекулі води знаходиться в стані sp^3 -гібридизації. Дві гібридні орбіталі атома кисню перекриваються з s-орбіталами двох атомів гідрогену, а на двох інших гібридних орбіталах кисню розташовуються дві незв'язані електронні пари (рис. 1.1.a). Внаслідок відштовхування зв'язуючих і не зв'язуючих електронних пар валентний кут в молекулі рідкої води дорівнює 105° .

Неподілені пари електронів кисню впливають на будову молекули води, надаючи їй структуру (рис. 1.1.б) тетраедра. Орбіталі з неподіленими електронними парами спрямовані до протилежних від протонів вершин тетраедра. Тому біля протонів створюється знижена електронна щільність (+), а навколо орбіталей з неподіленою парою електронів – підвищена електронна щільність (-).

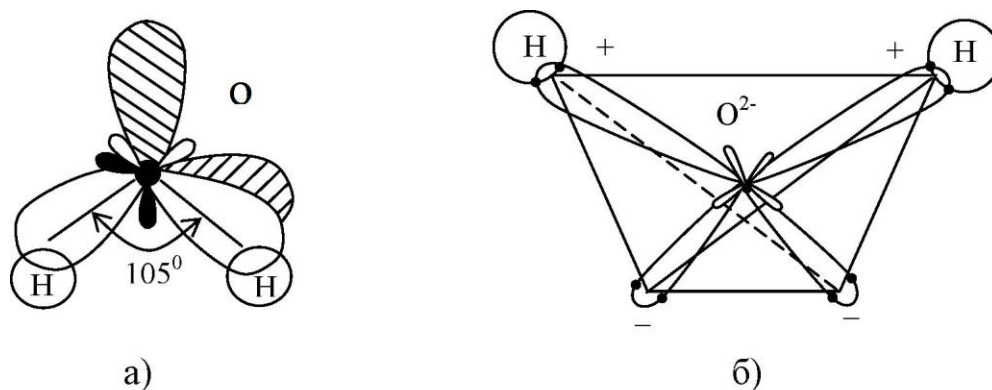


Рис. 1.1 – Схема структури молекули води

В молекулі води ядерні центри атомів гідрогену і кисню утворюють рівнобедрений трикутник (рис. 1.2)

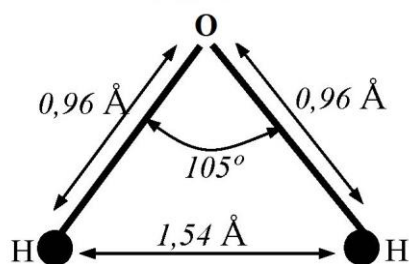


Рис. 1.2 – Відстань між ядрами і кут зв'язку в молекулі рідкої води

1.2.2 Фізичні властивості води

Висока полярність молекул води пояснюється невідповідністю центрів тяжіння її позитивних і негативних зарядів. Завдяки незвично великому дипольному моменту ($\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ Д}$) вода є хімічно активною сполукою, що обумовлює електролітичну дисоціацію солей, кислот, основ і має аномально велику діелектричну сталу, яка дорівнює 79,5 за 25°C , тобто у воді два електричні заряди притягуються або відштовхуються з силою приблизно в 80 разів меншою, ніж у вакуумі.

Молекули води зв'язані між собою водневими зв'язками. За міцністю вони займають проміжне положення між ковалентними і міжмолекулярними зв'язками. Причиною утворення водневого зв'язку є зміщення єдиного електрона гідрогену до сильно електронегативного атому кисню. При цьому гідроген перетворюється на частку з унікальними властивостями:

а) не має електрона, а тому не відштовхується, а притягується електронними оболонками інших частинок;

б) має нікчемно малий розмір і, отже, велику поляризуючу дію.

Енергія водневого зв'язку у воді становить 29 кДж/моль. Водневі зв'язки об'єднують молекули води в асоціати (рис. 1.3).

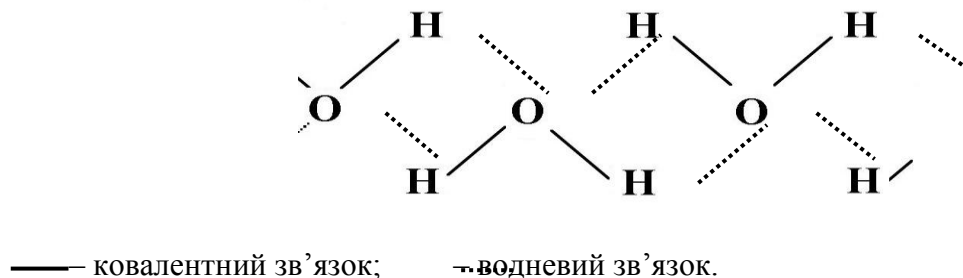


Рис. 1.3 – Схема асоційованих молекул води

Молекули води не утворюють асоціатів в пароподібному стані. В рідкій воді асоційовані молекули можуть перебувати в рівновазі з неасоційованими молекулами. Середнє координаційне число молекул в рідкій фазі близько до чотирьох.

Полярна асиметрична структура води та різноманітність її асоціатів обумовлюють дивні аномальні фізичні властивості води. Вода досягає найбільшої густини за плюсової температури, у неї аномально високі теплота випарювання та теплота плавлення, питома теплоємність, температура кипіння і замерзання. Наприклад, можна зрівняти воду з аналогічними водневими сполуками підгрупи кисню. Виходячи з температур кипіння та замерзання гідридів сульфуру H_2S , селену H_2Se і телуру H_2Te , вода (гідрид оксигену) повинна була б кипіти за температури мінус $80\text{ }^\circ\text{C}$ та замерзати за мінус $100\text{ }^\circ\text{C}$. У дійсності вода кипить за $+100\text{ }^\circ\text{C}$ та замерзає за $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Найбільша густина води за температури $+4\text{ }^\circ\text{C}$ забезпечує життя у воді взимку. Густина чистої води, вільної від повітря, за атмосферного тиску $0,1\text{ МПа}$ становить $1,00000\text{ г/см}^3$. За будь-яких інших температур густина менша.

Велика питома теплоємність – $4,1855\text{ Дж/(г}\cdot^\circ\text{C)}$ за $15\text{ }^\circ\text{C}$ – сприяє регулюванню температури на Землі внаслідок повільного нагрівання і остигання мас води. Тому, наприклад, відсутність води в пустелі приводить до різких добових коливань температури. У ртуті, наприклад, питома теплоємність за $20\text{ }^\circ\text{C}$ – тільки $0,1394\text{ Дж/(г}\cdot^\circ\text{C)}$.

Взагалі теплоємність води більш ніж удвічі перевищує теплоємність будь-якої іншої хімічної сполуки. Цим можна пояснити вибір води як робочого тіла в енергетиці.

Аномальна властивість води – розширення об'єму на 10% під час замерзання забезпечує плавання льоду, тобто знову зберігає життя під льодом.

Ще одна надзвичайно важлива властивість води – винятково великий поверхневий натяг. Молекули на поверхні води відчувають дію міжмолекулярного притягання з однієї сторони. Оскільки у воді сили міжмолекулярної взаємодії аномально великі, то кожна «плаваюча» на поверхні води молекула як би втягується усередину шара води. У воді поверхневий натяг становить 72 мН/м за $25\text{ }^\circ\text{C}$. Зокрема цією властивістю пояснюється кульова форма води в умовах невагомості, підняття води в ґрунті та у капілярних судинах дерев, рослин і т.д. Для порівняння: у етилового спирту за цієї же температури поверхневий натяг в $3,5$ рази менший.

1.2.3 Хімічні властивості води

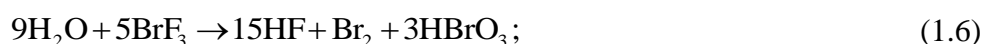
Вода – хімічно активна речовина. Сильно полярні молекули води сольвотують іони і молекули, що утворюють гідрати та кристалогідрати. Сольволіз (реакція обмінного розкладання між розчищеною речовиною і розчинником), і зокрема гідроліз (взаємодії речовин з водою), відбувається в живій і неживій природі, і широко використовується в хімічній промисловості.

Вода реагує за кімнатної температури:

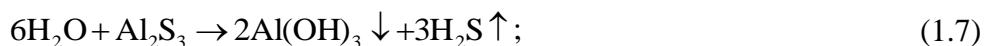
➤ з активними металами (натрій, калій, кальцій, барій та ін.):



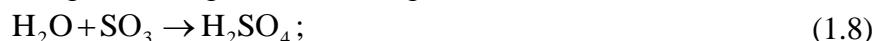
➤ з фтором та міжгалогенідами сполуками:



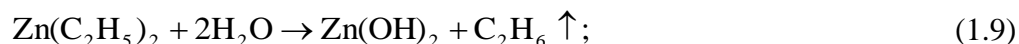
➤ з солями, утвореними слабкою кислотою і слабкою основою, викликаючи їх повний гідроліз:



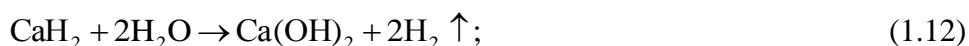
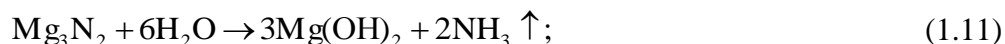
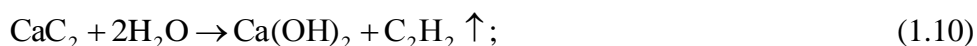
➤ з ангідридами і галогенангідридами карбонових і неорганічних кислот:



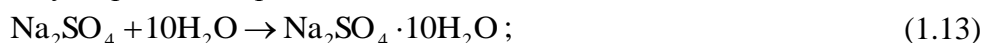
➤ з активними металоорганічними сполуками (диетилцинк, реактиви Грін'яра, метилнатрій і т. д.):



➤ з карбідами, нітридами, фосфідами, силіцидами, гідридами активних металів (кальцію, натрію, літію та ін.):



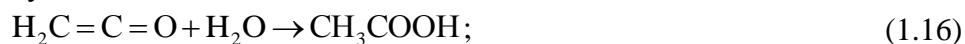
➤ з багатьма солями, утворюючи гідрати:



➤ з боранами, сіланом:



➤ з кетенами, карбону оксидом:



➤ з флуоридами благородних газів:

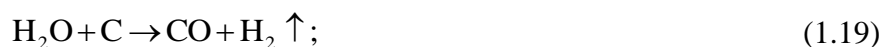


Вода реагує під час нагрівання:

➤ з ферумом, магнієм:



➤ з карбоном, метаном:



➤ з деякими алкілгалогенідами:



Вода реагує за присутності каталізатора:

➤ з амідами, ефірами карбонових кислот;

- з ацетиленом та іншими алкінами;
- з алкенами;
- з нітрилами.

Контрольні запитання до розділу 1

1. Які різновиди води існують?
2. Який ізотопний склад води?
3. Що таке важка вода?
4. У чому полягає аномальність води? Які аномальні властивості води Вам відомі?
5. Які причини утворення гідрогенних зв'язків між молекулами води?
6. Яке біологічне значення мають аномалії густини води?
7. В які способи можна одержати воду?
8. З якими речовинами вода реагує за нормальних умов?
9. За якими реакціями вода реагує під час нагрівання?

2 ВИДИ І ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНИХ ВОД

2.1 Водні ресурси та загальна характеристика природних вод, як джерела водопостачання.

Склад природних вод безперервно змінюється. Цьому сприяють окисно-відновні процеси, змішування вод різних джерел, осадження солей, що відбувається внаслідок зміни тиску і температури, осадження грубодисперсних частинок, іонообмін між осадами і водою, збагачення підземних вод деякими мікроелементами внаслідок біохімічних процесів.

Джерела природних вод – це поверхневі і підземні води, а також атмосферні опади.

Із загальної кількості води, яка забирається в цей час з різних джерел з метою водопостачання різних об'єктів, близько 84 % припадає на поверхневі джерела і тільки 16 % – на підземні води.

До **підземних вод** відносяться: верховоди, ґрунтові води, міжпластові, артезіанські, тріщинуваті, карстові.

До **поверхневих вод** належать води відкритих водойм: ріки, озера, моря, канали, льодовики, водоймища та ін.

Склад підземних вод визначається переважно умовами їхнього формування. Розрізняють:

- підземні води, мінеральний склад яких сформувався у процесі вилуговування гірських порід;
- води, що потрапили в осадові породи у процесі утворення цих порід на дні морів і океанів. Вони близькі за складом до вод океанів;
- води, що утворилися під час переходу води зі зв'язаного стану у вільний під впливом високої температури і тиску.

Підземні води не містять зовсім або містять дуже мало завислих речовин. Вони, як правило, безбарвні, але часто мають підвищену жорсткість, відрізняються значним вмістом солей феруму та інших елементів, іноді сильно мінералізовані. Більшість підземних вод надійно захищені від потрапляння в них забруднених поверхневих стоків. Їх кількість і якість в меншій мірі, ніж поверхневих вод, залежить від атмосферних опадів.

Класифікація підземних вод проводиться за окремими ознаками.

1. За характером залягання і гідравлічними ознаками: ґрунтові, міжпластові, безнапірні і артезіанські води (міжпластові напірні води).
2. За запасами.
3. За способом утворення.

4. За ступенем мінералізації залежно від сумарного вмісту присутніх в воді речовин, що характеризують сухим залишком:

- прісні:
 - дуже малої < 100 мг/дм³;
 - малої 100...200 мг/дм³;
 - середньої 200...500 мг/дм³;
 - підвищеної 500...1000 мг/дм³;
 - високої > 1000 мг/дм³;
- мінералізовані 1...25 г/дм³;
- з морською солоністю 25...50 г/дм³;
- розсоли > 50 г/дм³.

5. За величиною рН:

- лужні 11...14;
- слаболужні 8...10;
- нейтральні 7;
- слабокислі 4...6;
- кислі 1...3.

6. За хімічним складом.

7. За температурою:

- дуже холодні нижче 0 °С;
- досить холодні 0...4 °С;
- холодні 4...20 °С;
- теплі 20...37 °С;
- гарячі 37...42 °С;
- досить гарячі 42...100 °С;
- дуже гарячі вище 100 °С.

8. За загальною жорсткістю:

- дуже м'які до 1 мг-екв/дм³;
- м'які 1,5...3 мг-екв/дм³;
- помірно-жорсткі 3...6 мг-екв/дм³;
- жорсткі 6...9 мг-екв/дм³;
- дуже жорсткі вище 9 мг-екв/дм³.

Склад *поверхневих вод* визначається кліматичними і геоморфологічними факторами (рельєф, форма, розмір басейну), ґрунтово-геологічними умовами (стан ґрунту і порід), агро- і гідротехнічними заходами, розвитком промисловості та ін. Часто поверхневі і підземні води з'єднуються між собою, що значно впливає на їх хімічний склад.

Характерними особливостями вод поверхневих джерел є висока каламутність (особливо в період весняного паводку), високий вміст органічних речовин, значна кольоровість, малий солеміст і невелика жорсткість (за винятком води морів і деяких озер).

Величезне значення для водопостачання мають річки. Склад домішок річкових вод визначається характером їх живлення: поверхневе (забезпечується випаданням дощів, таненням снігів, льодовиків і т.д.); підземне (забезпечується переважно ґрунтовими водами).

Класифікують поверхневі води за такими ознаками:

1. За ступенем мінералізації:

- дуже малий до 100 мг/дм³;
- малий 100...200 мг/дм³;

- середній 200...500 мг/дм³;
- підвищений 500...1000 мг/дм³;
- високий понад 1000 мг/дм³.

2. За кольоровістю. *Кольоровість* – це ступінь забарвлення природних вод, яку виражають в градусах платиново-кобальтової шкали (град ПКШ). Залежно від наявності гумусових речовин природні води розрізняють за кольоровістю:

- малокольорові < 35 град ПКШ;
- середньої кольоровості 35...120 град ПКШ;
- високої кольоровості >120 град ПКШ.

3. Залежно від кількості завислих речовин поверхневі джерела підрозділяються за каламутністю:

- малокаламутні < 50 мг/дм³;
- середньої каламутності 50...250 мг/дм³;
- каламутні 250...1500 мг/дм³;
- висококаламутні > 1500 мг/дм³.

4. За бактеріальною забрудненістю (колі-індекс):

- сильно забруднені > 10000;
- забруднені > 1000;
- слабо забруднені > 100;
- задовільні >> 10;
- хороші до 3.

Атмосферні опади займають особливе місце в класифікації джерел водопостачання. Їх збирають в штучні споруди (резервуари-цистерни, ставки-водосховища, сніжники-котловани). За своїми характеристиками вони близькі до поверхневих вод. Склад атмосферних вод визначається: чистотою атмосфери, кількістю опадів, що випали, умовами, які супроводжують їх випадання, гідрогеологічними властивостями ґрунтів басейну збору води, способом їх накопичення та зберігання.

2.2. Системи класифікації природних вод

Уже кілька століть розробляють системи класифікації природних вод і способи як найкоротшої характеристики якості води (індекс якості води). Виділено 625 і навіть більше класів, груп, типів і різновидів вод. В.І. Вернадський вважав, що число видів природних вод більше 1500 одиниць.

Однак чим детальніше розробляли класифікацію вод, тим більше дослідники віддалялися від бажаної стислості і ясності у визначенні якості води. Виявилось неможливим оцінити придатність води для питних, технічних, інших цілей тільки на основі запропонованих універсальних індексів води. Як і раніше, якість води, придатність її для використання оцінюють за комплексом показників, і такий підхід дає лише приблизне знання про якість води. Цим, зокрема, можна пояснити велику (до декількох десятків) кількість нормованих показників для кожного з можливих застосувань. Говорити про якість води має сенс лише у зв'язку з конкретною сферою її подальшого використання.

Сьогодні найрозповсюдженіші класифікаційні системи С.О. Шукарьова, О.О. Альокіна і Л.А. Кульського. Нижче розглянуті також системи О.І. Перельмана і фірми «Rohm & Haas» (США).

Класифікація С.О. Шукарьова ґрунтується на принципі переважання одного або декількох з трьох головних катіонів (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) і трьох головних аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-). Воду відносять до того чи іншого класу залежно від вмісту згаданих іонів в кількості, що перевищує 25 % екв. (Суми відсоток-еквівалентів аніонів та катіонів окремо приймають за 100 %). Комбінуючи типи вод за вмістом катіонів, отримують 49 класів вод. Наприклад, воду

можна називати гідрогенкарбонатною натрієво-кальцієвою або сульфатно-гідрогенкарбонатною кальцієвою.

За загальної мінералізації кожен клас розділений на групи:

A – менше 1,5 г/дм³;

B – від 1,5 до 10 г/дм³;

C – від 10 до 40 г/дм³;

D – більше 40 г/дм³.

Класифікація Щукарьова дуже проста і зручна для порівняння різних за хімічним складом вод, але громіздка (49 класів, 4 групи).

Крім того, розділення на класи носить формальний характер, внаслідок чого частина класів є нереальною.

Класифікація О.О. Альокіна поєднує принципи розділення води за переважаючими іонами і за співвідношенням між ними. Всі води ділять на три класи за переважним аніоном:

– гідрогенкарбонатні (карбонатні);

– сульфатні;

– хлоридні.

У середині кожного класу виділяють три групи за переважанням одного з катіонів:

– кальцієву;

– магнієву;

– натрієву.

У свою чергу, в групах розрізняють чотири типи вод, що характеризують співвідношенням, наведеним в табл. 2.1.

Класифікація Л.А. Кульського. Це фазово-дисперсна класифікація домішок води, яка наведена в табл. 2.2.

Класифікація вод за матеріалами **фірми «Rohm & Haas»** подібна до класифікації Кульського, але додатково містить відомості про силу, що утримує домішки у воді, і методи їх видалення.

Класифікація О.І. Перельмана передбачає розділення води на шість головних таксонів, кожен з яких визначають на основі особливого критерію:

➤ група – температура;

➤ тип – окисно-відновні умови;

➤ клас – лужно-кислотні умови;

➤ сімейство – загальна мінералізація;

➤ рід – розчинена органічна речовина;

➤ вид – переважні катіони і аніони (крім Н⁺ і ОН⁻).

Таблиця 2.1 – Класифікація природних вод за О.О. Альокіним

Тип	Переважаючі іони	Характеристика
I	Переважають катіони натрію і калію $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	М'які води з невеликим солевмістом
II	$\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$	Води з малим і середнім солевмістом
III	$\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	Води з високим солевмістом
IV	$\text{HCO}_3^- = 0$ Можуть бути тільки в сульфатному і хлоридному класі в групах Ca^{2+} і Mg^{2+}	Кислі води

Таблиця 2.2 – Класифікація природних вод за Л.А. Кульським

Група	Ступінь дисперсності	Сутність	Характеристика
I	Нерозчинні в воді домішки; розмір	Суспензії	Гетерогенні системи (суспензії, емульсії,

	частинок від 10^{-4} см		планктон)
II	Розмір частинок $10^{-5} \dots 10^{-6}$ см	Домішки колоїдного ступеня дисперсності	Органічні і неорганічні речовини, віруси, бактерії
III	Розмір частинок $10^{-6} \dots 10^{-7}$ см	Домішки молекулярного ступеня дисперсності	Гумінові кислоти
IV	Розмір частинок $10^{-7} \dots 10^{-8}$ см	Домішки іонного ступеня дисперсності	Продукти дисоціації у воді солей, кислот, основ

О.І. Перельман запропонував також зображувати воду у вигляді шестизначного числа – за кількістю таксонів і різновидів, яких у кожному таксоні не більше дев'яти.

2.3 Домішки природних та стічних вод

Природна вода є багатокомпонентною динамічною системою, до складу якої входять: гази, мінеральні та органічні речовини, які перебувають в істинно розчиненому, колоїдному, завислому стані, а також мікроорганізми.

У вигляді іонів, недисоційованих молекул, колоїдних і завислих частинок природні води містять понад п'ятдесят елементів, однак тільки деякі з них зустрічаються у значній кількості.

З розчинених газів у природних водах найважливішими для оцінки якості води є: карбону(IV) оксид, кисень, гідрогену сульфід, азот та метан.

З речовин, дисоційованих у водних розчинах на іони, у воді розчиняється більшість мінеральних кислот і гідроксидів. Найчастіше в природних водах зустрічаються: гідрогенкарбонати, хлориди, сульфати лужноземельних і лужних металів, нітрати, нітрити, силікати, флуориди, фосфати та ін.

Наявність у воді завислих речовин свідчить про її забруднення твердими домішками (частинками глини, піску, мулу, водоростями та іншими речовинами мінерального та органічного походження).

Значним постачальником органічних речовин у природну воду є гумус, продукти життєдіяльності і розкладання рослинних і тваринних організмів, стічні води.

Забруднення води мікроорганізмами залежить від походження і характеру джерела. Найчистіші – артезіанські води. Особливо піддаються забрудненню мікроорганізмами поверхневі води, тому використання їх в неочищеному стані становить велику небезпеку через можливість виникнення і поширення інфекційних захворювань.

2.2.1 Гази в природних водах

Вміст газів у воді багато в чому залежить від природи, парціального тиску газу, температури, складу водного середовища та ін.

З розчинених газів у природних водах найважливішими для оцінки якості води є: карбону(IV) оксид, кисень, гідрогену сульфід, азот та метан.

Розчинений кисень надходить з атмосферного повітря, а також утворюється в процесі фотосинтезу водоростями з органічних речовин. Вміст кисню у воді зменшується внаслідок перебігу процесів окиснення органічних речовин і споживання його живими організмами в процесі дихання. Різде зниження вмісту кисню у воді свідчить про її забруднення.

Кисень сприяє посиленню корозії. За підвищеного вмісту кисню, навпаки, відбувається зниження корозійної активності внаслідок пасивації поверхні під час утворення оксидних плівок (киснева пасивація), тобто можливе усунення корозії.

Розчинений карбону(IV) оксид – це ангідрид дуже слабкої карбонової кислоти. Його присутність у прісних природних водах обумовлена біохімічними процесами окиснення

органічних речовин, а також диханням водних організмів і виділенням цього газу під час геохімічних процесів.

Карбонова кислота зустрічається в таких формах: у формі недисоційованих молекул H_2CO_3 , гідрогенкарбонатів (HCO_3^-), карбонатів (CO_3^{2-}).

Карбонова кислота може перебувати в таких станах: вільна і зв'язана карбонова кислота. На рис. 2.1 наведений склад форм карбонкової кислоти, що міститься в природній воді.

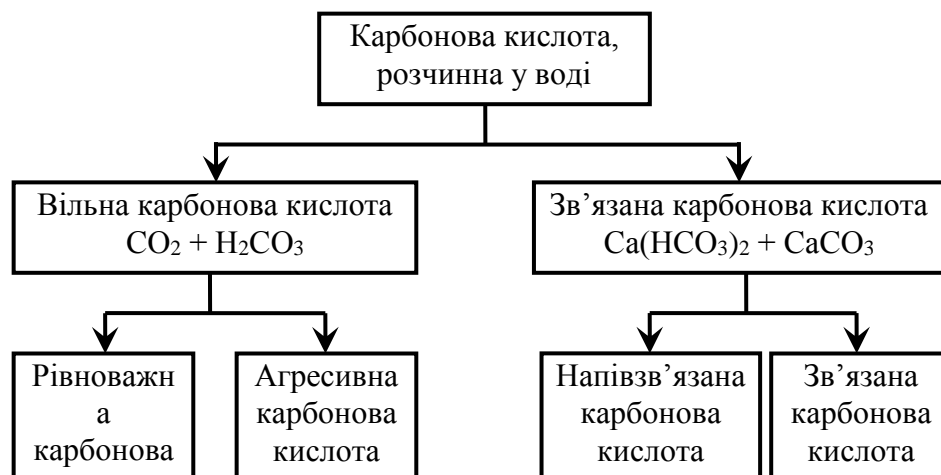
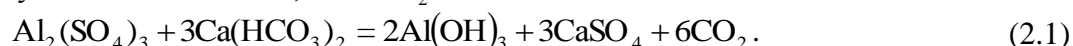


Рис. 2.1 – Склад форм карбонкової кислоти, що міститься у природній воді

Вільна карбонова кислота – це сума карбонкової кислоти (H_2CO_3) і карбону(IV) оксиду (CO_2). Оскільки концентрація недисоційованих молекул карбонкової кислоти становить частку відсотка від загальної кількості карбонкової кислоти, то приймають концентрацію карбону(IV) оксиду.

У поверхневих джерелах концентрація карбону(IV) оксиду становить 20...30 мг/дм³, у підземних немінералізованих джерелах – до 90 мг/дм³.

Підвищення вмісту вільної карбонкової кислоти у воді зазвичай спостерігають в процесі очищення води коагуляцією, оскільки введення кожного 1 мг алюмінію сульфату або феруму хлориду супроводжується виділенням 0,8 мг CO_2 :



Зв'язана карбонова кислота — це кислота, що входить до складу гідрогенкарбонатів і карбонатів. Однак вміст карбонатів у природних водах невеликий, що пояснюють малою розчинністю кальцію карбонату. Тому під зв'язаною (напівзв'язаною) карбонковою кислотою розуміють кислоту, що входить до складу гідрогенкарбонатів. Вміст їх у воді обумовлює лужний резерв (лужність) води.

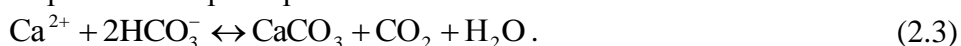
Цей показник, що визначає буферну ємність води, має велике значення в хімічній технології підготовки води. *Буферна ємність води* – це сума карбону(IV) оксиду і гідрогенкарбонатів.

Із солей найпоширеніші в природних водах гідрогенкарбонати.

Різні форми карбонкової кислоти у водних розчинах зв'язані динамічною рівновагою:



За наявності іонів Ca^{2+} рівняння перетворюється в таке:



Згідно із законом діючих мас константа рівноваги реакції така:

$$K_1 = \frac{[\text{CaCO}_3] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}. \quad (2.4)$$

Якщо врахувати, що концентрації води і CaCO_3 сталі величини і можуть бути введені в константу, а $[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{HCO}_3^-]$, то $K_2 = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}$.

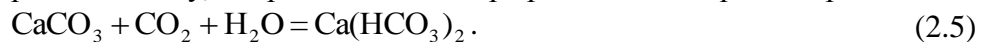
Тобто іони HCO_3^- існують в розчині тільки за наявності вільної карбонової кислоти.

Частина вільної карбонової кислоти, що знаходиться в рівновазі з гідрогенкарбонатами, називають рівноважною. Вона як би зв'язана з гідрогенкарбонатами і тому не вступає в хімічні реакції. Надлишкова вільна карбонова кислота дуже активна і її називають агресивною. Однак не вся надлишкова карбонова кислота агресивна. Частина її перетворює кальцію карбонат в гідрогенкарбонат, а інша частина переходить в рівноважну карбонову кислоту для утримання в розчині новоутвореного карбонату.

У відкритих водоймах через низький вміст у повітрі присутність агресивної карбонової кислоти малоімовірна. У підземних водах її вміст буває дуже високим.

У разі збільшення концентрації $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ у воді кількість рівноважної карбонової кислоти підвищується, тому ймовірність наявності агресивної карбонової кислоти для м'яких вод більша, ніж для жорстких. Збільшення ступеня мінералізації води призводить до зменшення в ній вільної карбонової кислоти, необхідної для підтримання карбоновокислотної рівноваги. Це обумовлює більшу агресивність води, що містить багато солей за рівного вмісту вільної карбонової кислоти.

Агресивні властивості карбонової кислоти пояснюють її здатністю взаємодіяти з карбонатними породами і переводити їх в розчинні у воді гідрогенкарбонати, а також деяким зниженням рН середовища, внаслідок чого посилюється електрохімічна корозія металів. Дія агресивної карбонової кислоти на бетон полягає в розчиненні кальцію карбонату, що утворюється в процесі твердіння бетону, і перехід його в добре розчинний гідрогенкарбонат:



Розчинення CaCO_3 призводить до розкладання і інших компонентів цементу (рис. 2.2.а).

Аналогічно впливає карбонова кислота на металеві труби. Спочатку в ній розчиняються карбонати, які є складовою частиною іржаво-карбонатних відкладень у водопровідній мережі, потім матеріал труб піддається електрохімічній корозії з утворенням нових відкладень (рис. 2.2.б).



а



б



в

Рис. 2.2 – Дія агресивної карбонової кислоти
а – руйнування бетону; б – електрохімічна корозія металевих труб; в – заростання відстійників

Присутність у воді агресивної карбонової кислоти може погіршувати роботу очисних споруд внаслідок посиленого заростання відстійників синьо-зеленими водоростями і засмічення фільтрів бульбашками газу (рис. 2.2.в).

Гідрогену сульфід H_2S зустрічається переважно в підземних джерелах, утворюється внаслідок процесів відновлення і розкладання деяких мінеральних солей (гіпсу, сірчаного колчедану). У поверхневих джерелах він майже не зустрічається оскільки легко окиснюється. Його поява у воді є ознакою перебігу гнильних процесів або скидання неочищених стічних вод.

Залежно від значення рН, крім розчиненого гідрогену сульфиду, у воді можуть зустрічатися іони HS^- , S^{2-} .

Наявність у воді гідрогену сульфиду надає їй неприємний запах, який відчувають вже за концентрації $0,5 \text{ мг/дм}^3$. Гідрогену сульфід інтенсифікує процес корозії трубопроводів і викликає їхнє заростання внаслідок розвитку сульфуробактерій.

Азот. Його поява пов'язана з впливом декількох факторів: поглинанням з повітря, відновленням з'єднань нітрогену денітрифікуючими бактеріями, розкладанням органічних залишків. Розчинність азоту у воді значно менша, ніж кисню, однак у зв'язку з високим парціальним тиском азоту у повітрі, у природних водах його більше, ніж кисню.

Метан. Найчастіше зустрічається в підземних водах. Його наявність у воді обумовлюють розкладанням мікроорганізмами клітковини рослинних залишків. У поверхневій воді метан потрапляє внаслідок скидання неочищених стічних вод. У природній воді вміст метану може досягати 30 мг/дм^3 .

2.2.2 Завислі речовини у воді

Завислі речовини потрапляють у воду внаслідок змивання твердих частинок (глини, піску, мулистих речовин) верхнього шару землі дощами або талими водами, розмивання русла річок.

Мінімальна каламутність поверхневих джерел спостерігається взимку, коли вони вкриті льодом, максимальна – у весняний паводок і влітку під час випадання дощів.

Підвищення каламутності може бути викликане виділенням карбонатів, алюмінію та мангану гідроксидів, високомолекулярних органічних домішок гумусового походження, появою фіто- та зоопланктону, окисненням сполук Fe^{2+} киснем повітря, скиданням неочищених промислових стічних вод.

Завислі речовини мають різний гранулометричний склад, який характеризують *гідравлічною крупністю*, що виражається як швидкість осадження частинок за температури 10°C у нерухомій воді.

У степових районах вміст завислих речовин у річках коливається в межах $50\text{...}500 \text{ мг/дм}^3$.

2.2.3 Органічні речовини у воді

Основним постачальником органічних речовин у природну воду є ґрунтовий і торф'яний гумус, продукти життєдіяльності і розкладання рослинних і тваринних організмів, побутові та виробничі стічні води.

Гумусові речовини забарвлюють воду в різні відтінки жовтого і бурого кольорів. Ці речовини є високомолекулярними з'єднаннями, що містять плоскі сітки циклічно полімеризованого карбону і бічні ланцюги лінійно полімеризованого карбону з атомними групами (гідроген, кисень та ін.) і функціональними групами (гідроксильні та карбоксильні).

Гумусові речовини поділяють на такі групи: гумінові, ульмінові, кренові, фульвокислоти та інші кислоти і розчинні солі. За фізико-хімічними властивостями ці групи істотно розрізняються між собою.

Гумінові кислоти розчиняються в розчинах амоніаку і лугів у разі підкислення лужних розчинів. Вони утворюють осад у вигляді темних пластівців. Гумати лужних металів і амонію добре розчинні у воді, гумати кальцію, феруму та алюмінію є малорозчинними.

Фульвокислоти легко розчиняються у воді і лугах, легко утворюють з натрієм, калієм, амонієм, кальцієм і ферумом(II) розчинні у воді солі. Солі алюмінію і тривалентного феруму є малорозчинними.

Для водойм особливу небезпеку становлять стічні води, в складі яких є білки, жири, вуглеводи, органічні кислоти, ефіри, спирти, феноли, нафта.

У зв'язку з тим, що групи водного гумусу відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями, їх відносний кількісний вміст у воді може впливати на хід процесу її очищення. Органічні речовини ускладнюють реагентне зм'якшення води, оскільки ряд органічних колоїдів сорбується на частинках, що утворилися в процесі реагентного зм'якшення осадів кальцію карбонату і магнію гідроксиду. Це утрудняє їхнє укрупнення та осадження. Тому в таких випадках виникає необхідність використовувати спеціальні методи очищення води від органічних речовин.

Нафтопродукти. Забруднення води нафтопродуктами відбувається від промислових підприємств. Гранично припустима концентрація нафтопродуктів для водойм санітарно-побутового призначення – 0,1...0,3 мг/дм³. У водному середовищі нафтопродукти утворюють тонку плівку, що перешкоджає аерації та проникненню сонячних променів до нижніх шарів води; тяжкі фракції осідають на дно.

Наявність у воді органічних речовин різко погіршує її органолептичні показники, викликаючи різні запахи, присмаки, підвищену кольоровість, впливає на організм людини і тварин.

2.2.4 Іонний склад природних вод

Відомості про концентрацію найпоширеніших у природних водах іонів наведено в табл. 2.3.

За вмістом іонів (солей) у воді *загальний ступінь мінералізації* (M) визначають за формулою:

$$M = \sum \text{катионів} + \sum \text{аніонів}, \text{ мг/дм}^3. \quad (2.6)$$

Таблиця 2.3 – Найважливіші іони природних вод

Група	Катіон	Аніон	Концентрація, мг/кг
I	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	1...10 ⁴
II	NH ₄ ⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	HSiO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	0,1...1
III	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺	HS ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	< 0,1

Для перевірки правильності обчислення ступеня мінералізації результати перераховують у мг-екв/дм³. При цьому сума концентрацій катионів повинна дорівнювати сумі концентрацій аніонів:

$$\frac{\text{Ca}^{2+}}{20,04} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12,16} + \frac{\text{Na}^+}{23,0} + \frac{\text{K}^+}{39,0} + \dots = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48,03} + \frac{\text{Cl}^-}{35,46} + \frac{\text{HCO}_3^-}{61,03} + \frac{\text{SiO}_3^{2-}}{38,03} + \dots \quad (2.7)$$

Про вміст у природній воді солей судять за кількістю таких показників: сухого залишку, втрати маси в процесі прожарювання.

Основними хімічними домішками річкових вод (з кількістю розчинених солей 500...600 мг/дм³) є катіони Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ і аніони HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻. Мало мінералізовані води річок містять переважно іони Ca²⁺, HCO₃⁻.

Підземні води різноманітні за хімічним складом. Ступінь мінералізації залежить від умов залягання водоносного шару, коливається від 100...200 мг/дм³ до декількох міліграмів у дм³.

У прісних артезіанських водах переважають іони Ca²⁺, HCO₃⁻. У міру підвищення ступеня мінералізації зростає відносний вміст іонів натрію, сульфатів, хлоридів.

Вміст солей у водах океанів і морів досягає 50 г/дм³ і більше. Основними домішками є Na⁺, Cl⁻, що складають у сумі близько 30 мг/дм³. Вміст солей у водах внутрішніх морів значно менший, наприклад, у воді Чорного моря – 16 г/кг, Балтійського – 7,5 г/кг.

У природних водах знаходяться іони, а не молекули солей. Проте в деяких випадках технологів більше цікавить визначення передбачуваного складу солей, що допомагає виявити певні властивості води, які мають значення для процесу водопідготовки. Визначення складу солей ґрунтується на різних принципах. Для процесу очищення води доцільно одержати склад солей, які послідовно утворюють малорозчинні з'єднання зі збільшенням рН води. Цей прийом використовують в багатьох процесах водопідготовки (зм'якшення вапном або вапном із содою, знеферумнення аерацією або вапнуванням та ін.).

Діаграму передбачуваного складу солей будують у вигляді трьох рівних смуг, що примикають одна до одної (рис. 2.3). На верхній смузі відкладають зліва направо в масштабі вміст катіонів у воді в порядку зростання основних властивостей. На нижній смузі в тому ж масштабі зліва направо відкладають аніони в порядку зростання кислотних властивостей. На середній смузі за сполученням катіонів і аніонів визначають передбачуваний склад солей. Слід пам'ятати, що масштаб на середній смузі в два рази менший, ніж на верхній і нижній смугах.

Fe ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺
Fe(HCO ₃) ₂	Ca(HCO ₃) ₂	Mg(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄
			NaCl + KCl
	HCO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻
			Cl ⁻

Рис. 2.3 – Діаграма передбачуваного складу солей

Концентрації катіонів і аніонів виражають в мг-екв/дм³. Ця діаграма враховує, що за рН=5...6 відбувається виділення осаду Fe(OH)₃, за величини рН≈8,5 осаджується феруму гідроксид, за рН=8,5...9 – кальцію карбонат, а за рН>10...10,3 – магнію гідроксид.

Іони натрію і калію з аніонами природних вод не утворюють важкорозчинних солей, практично не піддаються гідролізу і їх відносять до групи стійких домішок. Концентрація Na⁺ і K⁺ змінюється тільки внаслідок випаровування або розведення природної води. Потрапляють у природну воду під час розчинення основних порід, наприклад, відкладень галіту. Переваги іону натрію над іоном калію пояснюють більшим поглинанням іона калію ґрунтом і вилученням його з води рослинами.

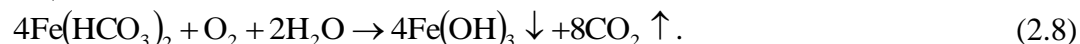
Іони кальцію і магнію присутні у всіх мінералізованих водах. Їхнім джерелом є природні відкладення вапняків, гіпсу, доломітів. У мінералізованих водах найбільше іонів кальцію. Зі збільшенням ступеня мінералізації води вміст іонів кальцію швидко падає і рідко перевищує 1 г/дм³. Вміст іонів магнію в мінералізованих водах може досягати декількох г/дм³, а в солоних озерах декількох десятків г/дм³.

Незважаючи на те, що іони кальцію і магнію не завдають особливої шкоди живим організмам, наявність їх у воді у великій кількості небажана, оскільки така вода не придатна для господарського застосування. У жорсткій воді збільшуються витрата мила, повільно

розварюються м'ясо і овочі. Жорстка вода не придатна для оборотного водопостачання, для живлення парових котлів та ін.

В технологічних процесах підготовка води для зниження концентрації кальцію і магнію часто використовують утворення їх важкорозчинних сполук, які виводять з води до надходження її в водопровідну мережу.

Іони феруму (II) і феруму (III), мангану в істинно розчиненому стані знаходяться в дуже невеликих кількостях. Більша частина феруму та мангану у природних водах перебуває у стані колоїдів і суспензій. У підземних водах переважають сполуки феруму та мангану у вигляді сульфатів, хлоридів, гідрогенкарбонатів ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$). У разі видалення карбонової кислоти $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ легко гідролізується, а за наявності у воді розчиненого кисню окиснюється за реакцією:



У поверхневих водах переважають сполуки феруму та мангану у вигляді органічних комплексних сполук (гуміновокислих) або у вигляді високодисперсної суспензії.

Поверхневі води мають від 0,1 до 1 мг/дм³ феруму та від 0 до 0,05 мг/дм³ мангану. У підземних водах вміст феруму часто перевищує 15...20 мг/дм³, а концентрація мангану коливається в межах 0,5...3 мг/дм³.

В невеликих кількостях ферум та манган не справляють шкідливого впливу на здоров'я людини, але надають воді неприємне червоно-коричневе або чорне забарвлення, погіршують її смак, викликають розвиток ферумбактерій, відкладення осаду в трубопроводах і їх засмічення.

Надлишок феруму в організмі людини збільшує ризик інфарктів, тривале вживання ферумвмісної води викликає захворювання печінки. Манганвмісні води справляють елебріотоксичний і гонадотоксичний вплив на організм людини.

Концентрація феруму у вихідній воді може збільшуватися під час транспортування її сталевими і чавунними трубами внаслідок забруднення продуктами корозії.

З'єднання нітрогену зустрічаються в природній воді у вигляді катіонів амонію, нітритних і нітратних аніонів. Поява цих іонів у воді пов'язана з розкладанням складних органічних речовин тваринного і рослинного походження, а також з розкладанням білкових речовин, що потрапляють у водойми з побутовими стічними водами.

Нітрати містяться переважно в поверхневих водах (до 0,003 мг/дм³), нітрити – в артезіанських водах (десяті частки мг/дм³).

У разі використання питної води з нітратами в кількості понад 45 мг/ дм³ в організмі людини синтезуються нітрозаміни, що викликають злоякісні пухлини.

Вміст нітрогену амонійних солей у річковій воді залежно від ступеня її забруднення коливається від 0 до 1 мг/дм³.

Хлорид-іони та сульфат-іони Їх вміст у природних водах коливається в широких межах (від часток міліграма до кількох грамів на літр) і обумовлений вимиванням солевмісних порід або скиданням у водойми промислових та побутових стічних вод. Вода з підвищеним вмістом іонів SO_4^{2-} та Cl^- має підвищену корозійну активність, вищу некарбонатну жорсткість, руйнівню діє на залізобетонні конструкції.

Наявність у воді більше 350 мг/дм³ хлоридів або 500 мг/дм³ сульфатів додає їй солонуватий присмак і призводить до порушення функціонування травної системи.

Гідрогенкарбонатні іони (HCO_3^-) – найпоширеніші в природних водах. Для підтримування високих концентрацій іонів HCO_3^- необхідна велика кількість CO_2 . У поверхневих водах це не реально, тому в річках і прісних озерах вміст гідрогенкарбонатних іонів рідко перевищує 250 мг/дм³.

З'єднання силіцію. Силіцій присутній в природних водах у стані іонів, молекул і колоїдних частинок. Форма вмісту силікатної кислоти у воді залежить від багатьох факторів і, насамперед, від її іонного складу і значення рН.

Вміст силіцію в природних водах в перерахунку на SO_3^{2-} зазвичай досягає 0,6...40 мг/дм³ і лише в окремих випадках може перевищувати 65 мг/дм³. Силікатна кислота не шкідлива для здоров'я, проте, підвищений вміст її в воді робить воду непридатною для живлення парових котлів через утворення силікатного накипу. У підземних водах силікатів міститься зазвичай більше, ніж в поверхневих.

Ангідрид силікатної кислоти (SiO_2) може утворювати з водою кислоти типу метасилікатної (H_2SiO_3), ортосилікатної (H_2SiO_4) і різних полісилікатних. Всі ці кислоти за нейтральних і слаболужних значень рН мало розчинні і здатні утворювати у воді колоїдні розчини. Кальцієві і магнієві солі силікатних кислот значно важче розчиняються у воді.

З'єднання фосфору зустрічаються в природних водах у вигляді суспендованих частинок мінерального і органічного походження, у вигляді іонів ортофосфатної кислоти або складного органічного комплексу.

У природних водах сполуки фосфору присутні в малих кількостях, але істотно впливають на водну рослинність.

Природні води в дуже малій кількості містять іони флуору, бром, йод та бору оксид.

Бор у питній воді в концентрації понад 0,5 мг/дм³ погіршує обмін речовин, викликає захворювання печінки і шлунково-кишкового тракту.

Бром у питній воді за концентрації понад 0,2 мг/дм³ зменшує швидкість проведення імпульсу нервовими волокнами, негативно впливає на функції печінки і нирок, обумовлює зниження калію в крові.

Флуор в природних водах міститься до 12 мг/дм³ (артезіанські води).

Йод знаходиться в мізерно малих кількостях. Є дуже важливим біологічним мікроелементом, вміст якого у воді не повинний бути менше 10^{-8} мг/дм³ щоб уникнути ендемічного зобу.

Ендемічна хвороба характерна для певної місцевості через надлишок або нестачу будь-якого хімічного елемента в навколишньому середовищі.

Стронцій в концентрації понад 7 мг/дм³ викликає деформуючий ендемічний остеоартроз, рахіт, ламкість кісток.

Кадмій в питній воді за концентрації понад 0,001 мг/дм³ викликає нестерпні болі в суглобах і хребті, ниркову недостатність (хвороба Ітай-ітай).

За надлишку **ртуті** (понад 0,0005 мг/дм³) виникає порушення моторики, погіршення зору, слуху, параліч (хвороба Мінамата, вперше виявлена в Японії в 1956 р.).

Цинк в концентраціях понад 5 мг/дм³ пригнічує процеси окиснення, викликає анемію.

Мідь у питній воді, в концентрації понад 1 мг/дм³ викликає захворювання печінки, гепатит та анемію.

Молібден за концентрації у питній воді понад 0,25 мг/дм³ викликає подагру і молібденову хворобу.

У складі природних вод можуть бути також **іони радіоактивних елементів**, що надходять у воду внаслідок вимивання радіоактивних мінералів і скидання відпрацьованих вод атомних реакторів.

Іони **арсену, селену, плюмбуму** та інших елементів, що відносять до отруйних, в природних водах зустрічаються в незначних кількостях і потрапляють в них у великих кількостях внаслідок скидання неочищених промислових і побутових стічних вод.

2.2.5 Біогенні домішки в природних водах

Біогенні домішки в природних водах – це мінеральні речовини, які найактивніше беруть участь в життєдіяльності водних організмів: сполуки нітрогену (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), фосфору (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), силіцію (HSiO_3^- , SiO_3^{2-}), феруму (Fe^{2+} , Fe^{3+}) та деяких мікроелементів. Присутність в природних водах іонів амонію, нітратів та нітритів означає забруднення води фекальними стоками. В природні води біогенні речовини потрапляють

переважно в процесі розкладання тваринних і рослинних організмів, життєдіяльність яких відбувається у водному середовищі, з площі водозбору та зі стічними водами.

Природні води заселені різними видами мікроорганізмів. В них можуть знаходитися бактерії сапрофіти, патогенні та інші бактерії, гриби, водорості, інфузорії, личинки комах, хробаки, яйця гельмінтів та низка інших організмів. Джерелами інфекцій (черевного тифу, дизентерії, холери, чуми і т.д.) можуть бути неочищені господарсько-побутові стічні води, що потрапляють у водойми.

2.3 Якість води

Якість води – це сукупність фізичних, хімічних, біологічних і бактеріологічних показників, що обумовлюють придатність води для використання в побуті, промисловості та інших сферах.

Мета визначення якості природних вод – вибір методу оброблення води і відповідно до цього технологічної схеми; визначення джерел забруднення.

Показники якості води підрозділяють на фізичні, хімічні, санітарно-бактеріологічні та біологічні (рис. 2.4).

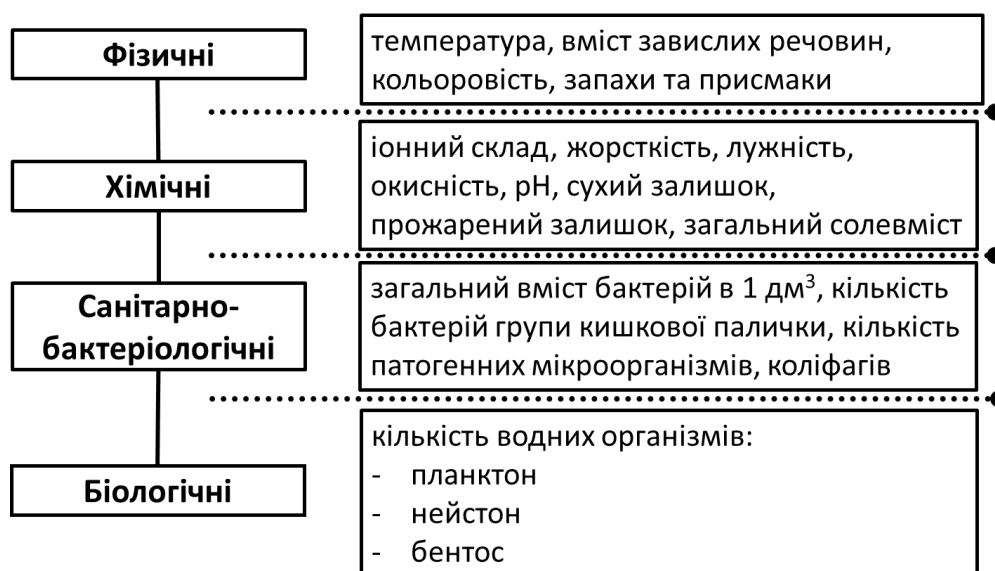


Рис. 2.4 – Показники якості води

До *фізичних показників* відносяться температура, вміст завислих речовин, кольоровість, запахи і присмаки.

Хімічний склад води зазвичай характеризують іонним складом, жорсткістю, лужністю, окисністю, рН, сухим і прожареним залишком, загальним солевмістом і т.д.

Санітарно-бактеріологічні показники – це загальний вміст бактерій у 1 дм³, число бактерій групи кишкової палички, число термостабільних кишкових паличок, патогенних мікроорганізмів, коліфагів, число патогенних кишкових найпростіших та число кишкових гельмінтів.

2.3.1 Фізичні показники якості природних вод

Завислі тверді домішки, присутні в природних водах, складаються з частинок глини, піску, мулу, суспендованих органічних і неорганічних речовин, планктону і різних мікроорганізмів. Завислі частинки впливають на прозорість води. Вміст у воді завислих домішок, що вимірюють в мг/дм³, дає уявлення про забруднення води частинками переважно умовним діаметром понад 10⁻⁴ мм. За вмісту у воді завислих речовин менше 2...3 мг/дм³ або

більше зазначених значень, але умовний діаметр частинок менше 10^{-4} мм, визначення забрудненості води роблять побічно за її каламутністю.

Каламутність і прозорість. Каламутність води викликана присутністю тонкодисперсних домішок, зумовлених нерозчинними або колоїдними неорганічними і органічними речовинами різного походження. Якісне визначення проводять описово: каламутність не помітна (відсутня), слабка опалесценція, опалесценція, слабо каламутна, каламутна і сильна каламуть.

Каламутність найчастіше вимірюють у нефелометричних одиницях каламутності НЕФ (NTU) для невеликих значень в межах 0...40 НЕФ (NTU), наприклад, для питної води. За умов великої каламутності зазвичай застосовують вимірювання одиниць каламутності за формазіном (ОКФ). Межі вимірювань – 40...400 ОКФ. Індикатор за НЕФ (NTU) – розсіювання випромінювання, за ОКФ – ослаблення потоку випромінювання.

Поряд з каламутністю, особливо у випадках, коли вода має незначні забарвлення і каламутність, і їх визначення важке, використовують показник «прозорість». Міра прозорості – висота стовпа води, за якого можна спостерігати білу пластину, яку опущено у воду, визначених розмірів (диск Секі) або розрізнити на білому папері шрифт визначеного розміру і типу (шрифт Снелена). Результати виражають у сантиметрах.

Запах. Характер і інтенсивність запаху природної води визначають органолептично. За характером запахи ділять на дві групи: природного походження (організми, що живуть і відмерлі у воді, загниваючі рослинні залишки та ін.) і штучного походження (домішки промислових і сільськогосподарських стічних вод).

Інтенсивність запаху оцінюють за шестибальною шкалою, яку наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Інтенсивність запаху природних вод

Інтенсивність запаху, бали	Характеристика
0	Запаху немає
1	Дуже слабкий
2	Слабкий
3	Помітний
4	Виразний
5	Дуже сильний

Класифікація характеру запаху та його приблизне визначення наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Характер запаху природних вод

Позначення	Характер	Приблизне визначення
А	Ароматичний	Огірковий, квітковий
Б	Болотний	Мулистий, тінистий
Г	Гнильний	Фекальний, стічний
Д	Деревний	Запах морської тріски, кори дерев
З	Землистий	Прілий, запах свіжозораної землі, глинистий
П	Пліснявий	Затхлий, застійний
Р	Рибний	Запах риб'ячого жиру, риби
С	Сірководневий	Запах тухлих яєць
Т	Трав'янистий	Запах скошеної трави, сіна
Н	Невизначений	Запахи природного походження, що не підходять під попередні визначення

Запахи другої групи (штучного походження) називають за речовинами, які визначають запах: хлорний, бензиновий і т.д.

Смак і присмак. Інтенсивність смаку і присмаку визначають за шестибальною шкалою, яку наведено в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Інтенсивність смаку і присмаку природних вод

Оцінка смаку і присмаку, бали	Інтенсивність смаку і присмаку
0	Немає
1	Дуже слабка
2	Слабка
3	Помітна
4	Чітка
5	Дуже сильна

Розрізняють чотири види смаків: солоний, гіркий, солодкий, кислий.

Якісну характеристику відтінків смакових відчуттів – присмаку висловлюють описово: хлорний, рибний, гіркуватий і так далі. Найпоширеніший солоний смак води найчастіше обумовлений розчиненням у воді натрію хлоридом, гіркий – магнію сульфатом, кислий – надлишком вільного карбону(IV) оксиду і т.д. Поріг смакового сприйняття солоних розчинів характеризують концентраціями (в дистильованій воді), які наведено на рис. 2.5.

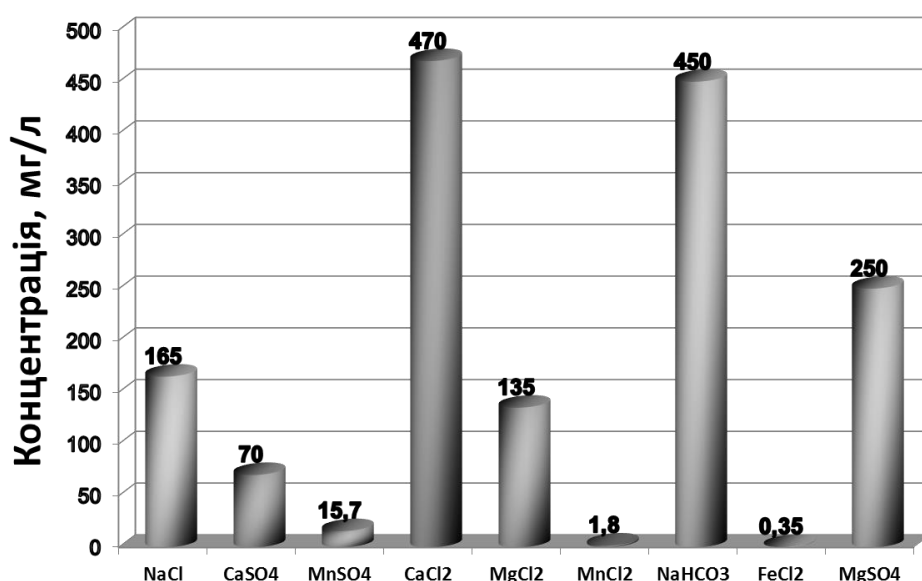


Рис. 2.5 – Поріг смакового сприйняття солоних розчинів

За силою впливу на органи смаку іони деяких металів шикуються в такі ряди:

– катіони: $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$; $\text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$;

– аніони: $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$.

Кольоровість. Показник якості води, що характеризує інтенсивність забарвлення води і обумовлений вмістом забарвлених сполук, виражають в градусах платино-кобальтової шкали (град. ПКШ) і визначають в процесі порівняння забарвлення випробуваної води з еталонами.

Забарвлення природних вод обумовлено переважно присутністю гумусових речовин і сполук Fe^{3+} , коливається від одиниць до тисяч градусів.

Класифікацію природних вод залежно від кольоровості наведено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Кольоровість природних вод

Кольоровість	град. ПКШ
Дуже мала	до 25
Мала	25...50
Середня	50...80
Висока	80...120
Дуже висока	понад 120

2.3.2 Хімічні показники якості природних вод

Сухий залишок (мг/дм³) характеризує вміст розчинних у воді мінеральних і органічних домішок, нелетких за певної температури. Визначають в процесі випарювання 1 дм³ попередньо профільтрованої води і подальшого просушування залишку за температури 105 °С.

Прожарений залишок (мг/дм³) характеризує вміст у воді мінеральних речовин. Його визначають в процесі прожарювання за 800 °С сухого залишку.

Мінералізація (загальний солевміст) – сумарний вміст усіх знайдених в процесі хімічного аналізу води мінеральних речовин. Визначає їх питому електропровідність. Класифікацію природних вод залежно від їх мінералізації наведено в табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Загальна мінералізація природних вод

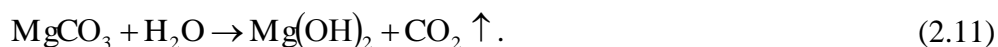
Найменування води	Загальна мінералізація, г/дм ³
Ультрапрісна	до 0,1
Прісна	0,1...1
Слабо прісна	1...3
Солона	3...10
Сильно солона	10...50
Розсіл	50...300
Ультрарозсіл	понад 300

Для солоних вод і розсолів іноді застосовують одиниці виміру солоності в градусах Боме (для мінералізації понад 50 г/кг). 1 °Ве відповідає концентрації розчину, що становить 1 % в перерахунку на NaCl.

Електропровідність – це чисельне вираження спроможності водяного розчину проводити електричний струм. Електрична провідність води залежить переважно від концентрації розчинених мінеральних солей і температури. Мінеральну частину води складають іони Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. Ці іони й обумовлюють електропровідність природних вод. Присутність інших іонів, наприклад, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, NO₃⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, не сильно впливає на електропровідність, якщо вода не містить цих іонів у значних кількостях. За значеннями електропровідності можна приблизно судити про мінералізацію води.

Жорсткість води обумовлена наявністю у воді іонів кальцію Ca²⁺, магнію Mg²⁺, стронцію Sr²⁺, барію Ba²⁺, феруму Fe³⁺, марганцю Mn²⁺. Але загальний вміст в природних водах іонів кальцію і магнію незрівнянно більше вмісту всіх інших вищезазначених іонів – і навіть їх суми. Тому під жорсткістю розуміють суму кількостей іонів кальцію і магнію – загальна жорсткість, що складається зі значень карбонатної (тимчасової) і некарбонатної (сталого) жорсткості. Перша зумовлена присутністю у воді кальцію і магнію гідрогенкарбонатів, друга – наявністю сульфатів, хлоридів, силікатів, нітратів і фосфатів цих металів. Однак за значення жорсткості води понад 9 мг-екв/дм³ потрібно враховувати вміст у воді стронцію та інших лужноземельних металів.

Карбонатна жорсткість майже повністю усувається кип'ятінням води, під час якого відбувається розпад гідрогенкарбонатів з утворенням карбонової кислоти. При цьому в осад випадають кальцію карбонат і магнію гідроксид:



Класифікацію природних вод залежно від їхньої жорсткості наведено в табл. 2.9.

Таблиця 2.9 – Класифікація води залежно від жорсткості

Група води	Жорсткість, мг-екв/дм ³
Дуже м'яка	до 1,5
М'яка	1,5...4
Середньої жорсткості	4...8
Жорстка	8...12
Дуже жорстка	понад 12

Лужністю води називають сумарну концентрацію аніонів слабких кислот і гідроксильних іонів, що вступають в реакцію в процесі лабораторних досліджень з хлоридною або сульфатною кислотами з утворенням хлоридних або сульфатнокислих солей лужних і лужноземельних металів.

Розрізняють такі форми лужності води: гідрогенкарбонатна, карбонатна, гідратна, фосфатна, силікатна, гуматна – залежно від аніонів слабких кислот, які обумовлюють лужність.

Лужність природних вод, рН яких зазвичай < 8,35, залежить від присутності у воді гідрогенкарбонатів, карбонатів, іноді і гуматів. Лужність інших форм з'являється в процесах оброблення води. Оскільки в природних водах майже завжди концентрація гідрогенкарбонатів переважає над концентрацією інших аніонів слабких кислот, то лужність зазвичай збігається з концентрацією гідрогенкарбонатів і загальною лужністю приймають рівною карбонатній жорсткості.

Вміст органічних речовин.

Вміст органічних речовин у воді оцінюють за методиками визначення окисності води, вмісту органічного карбону, біохімічної потреби у кисні, а також поглинання в ультрафіолетовій області.

Величину, що характеризує вміст у воді органічних і мінеральних речовин, які окиснюються одним з сильних хімічних окисників за певних умов, називають **окисністю**. Існує кілька видів окисності води: перманганатна, біхроматна, йодатна, церієва (методики визначення двох останніх застосовують рідко). Окисність виражають в міліграмах кисню, еквівалентного кількості реагенту, що витрачений на окиснення органічних речовин, які містяться в 1 дм³ води.

Окисники можуть діяти і на неорганічні домішки, наприклад, на іони Fe²⁺, S²⁻, NO₂⁻, але співвідношення між цими іонами і органічними домішками в поверхневих водах істотно зрушено в бік органічних домішок, тобто «органіки» у вирішальній мірі більше. У підземних водах (артезіанських) це співвідношення – зворотне, тобто органічних домішок набагато менше, ніж зазначених іонів; практично їх зовсім немає. До того ж неорганічні домішки можна визначати безпосередньо індивідуально. Якщо вміст зазначених відновників сумарно менше 0,1 ммоль/дм³, то ними можна знехтувати, в інших випадках потрібно вносити відповідні поправки.

Для природних мало забруднених вод рекомендовано визначати перманганатну окисність (перманганатний індекс); в більш забруднених водах визначають, як правило, біхроматну окисність.

Окисність перманганатну вимірюють в мг О/дм³, якщо враховують масу іону кисню в складі калію перманганату, що витрачено на окиснення «органіки», або в мг KMnO₄/дм³, якщо оцінюють кількість калію перманганату, який витрачено на окиснення «органіки». Класифікацію води за перманганатною окисністю наведено в табл. 2.10.

Таблиця 2.10 – Класифікація води залежно від перманганатної окисності

Величина окисності	Одиниця вимірювання, мг О/дм ³
дуже мала	до 4
мала	4...8
середня	8...12
висока	12...20
дуже висока	понад 20

Окисність біхроматна, яку також називають хімічною потребою в кисні (ХПК), – показник, що дає більш правильне уявлення про вміст у воді органічних речовин, оскільки під час визначення ХПК окиснюється близько 90 % органічних домішок, а в процесі визначення перманганатної окисності – 30...50 %.

В англійській літературі ХПК позначають терміном COD (Chemical Oxygen Demand), в німецькій літературі – CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf).

Біхроматна окисність перевищує в 2...2,6 рази перманганатну, а різниця між ними дає змогу судити про стійкість органічних домішок до дії окисників. Окисність чистих підземних вод становить зазвичай 1...3 мг О/дм³, в той час як в водах поверхневих джерел окисність підвищується до 10...12 мг О/дм³. Класифікацію води за біхроматною окисністю наведено в табл. 2.12.

Біохімічна потреба в кисні (БПК) – показник, який визначають у разі окиснення «органіки» природних вод не хімічними речовинами, а біохімічними впливами в аеробних умовах. Найчастіше визначають біохімічне споживання кисню за п'ять діб – БПК₅, і, як правило, цей показник в поверхневих водах знаходиться в межах 0,5...4,0 мг О₂/дм³.

В процесі визначення БПК₅ (температура води 20 °С, рН = 6...8, забезпечений достатній доступ кисню до проби води) окиснюється приблизно 70 % органічних речовин, за 10...20 діб – відповідно 90 і 99 % (як правило, але не завжди). Тому, коли визначають повну біохімічну потребу в кисні (БПК_{повн}), мають на увазі, що процес окиснення триває 15...20, в рідкісних випадках – до 35 діб. Класифікацію води за БПК₅ наведено в табл. 2.11.

Таблиця 2.11 – Класифікація води залежно від ХПК та БПК₅

Ступінь забруднення (клас чистоти)	ХПК, мг О/дм ³	БПК ₅ , мг О ₂ /дм ³
дуже чиста	1	0,5...1
чиста	2	1...1,9
помірно забруднена	3	2...2,9
забруднена	4	3...3,9
брудна	5...15	4...10
дуже брудна	понад 15	понад 10

Загальний органічний карбон. Вміст загального органічного карбону (ТОС, Total Organic Carbon) – досить надійний показник вмісту у воді органічних речовин, в середньому чисельно рівний 50 % маси органічних речовин. У природних поверхневих водах значення органічного карбону можуть коливатися від 1 до 20 і навіть до кількох сотень мг/дм³ (в болотистих водах).

Величина рН – один з найважливіших показників якості води для визначення її стабільності, накипувотворюючих і корозійних властивостей, прогнозування хімічних і біологічних процесів, що відбуваються в природних водах. Залежно від рН воду раціонально поділяти на сім груп (табл. 2.12).

Таблиця 2.12 – Класифікація води залежно від значення рН

Група води	Значення рН
сильно кисла	до 3
кисла	3...5
слабо кисла	5...6,5
нейтральна	6,5...7,5
слабо лужна	7,5...8,5
лужна	8,5...9,5
сильно лужна	понад 9,5

2.3.3 Санітарно-бактеріологічні показники якості природних вод

До санітарно-бактеріологічних показників належать колі-індекс (coli-index), що характеризує ступінь бактеріального забруднення води, колі-титр та мікробне число.

Колі-індекс – кількісний показник фекального забруднення води або харчових продуктів. Визначається числом мікробів – нормальних позильців кишечника людини (переважно кишкової палички – *Escherichia coli*) в 1 дм³ або 1 кг субстрату. За цим показником води поділяють на хороші (до 3), задовільні (3...10), слабо забруднені (10...1000), забруднені (1000...10000), сильно забруднені (понад 10000).

Колі-титр – об’єм води, в якому міститься одна кишкова паличка.

Мікробне число – загальна кількість бактерій в 1 см³ води.

2.3.4 Інтегральні показники якості природних вод

Інтегральні показники якості вод також називають індексами якості.

Урахування узагальнених показників якості вод корисне під час порівняння стану водного об’єкта в різні часові періоди і у разі порівняння різних об’єктів.

Гідробіологічний показник якості води – індекс сапробності. Всі мікроорганізми, які можуть бути показниками забруднення води, ділять на катаробів та сапробів. Катароби – мікроорганізми, які населяють чисті ключові води. Сапроби – мікроорганізми, що знаходяться у всіх прісних водах з різною забрудненістю.

Залежно від місця проживання всі водні організми ділять на дві основні групи: що живуть в товщі води і на дні басейну. Першу групу поділяють на планктон, нектон і нейстон, друга група – бентос.

Планктон істинний – водорості, веслоногі, ракоподібні, коловертки та ін.

Планктон помилковий – мертві організми, деревина, вугілля, уривки тканин, шкіри та ін.

Нектон – риби, дельфіни, головоногі молюски та ін.

Нейстон – джгутикові і найпростіші (живуть в тонкому поверхневому шарі води).

Бентос – різні організми, які прикріплені, закопані або вільно лежать на дні.

Сапробність – комплекс фізіологічних властивостей даного організму, що обумовлює його здатність розвиватися у воді, забрудненій органічними речовинами з деяким ступенем розкладання. Індекс сапробності розраховують виходячи з індивідуальних характеристик сапробності видів, представлених в різних водних співтовариствах

Кожному виду досліджуваних організмів присвоєно деяке умовне чисельне значення індивідуального індексу сапробності, що відображає сукупність його фізіолого-біохімічних властивостей, які обумовлюють здатність жити у воді з тим або іншим вмістом органічних речовин. Залежно від значення індексу сапробності (S) води поділяють на класи чистоти, які наведено в табл. 2.13.

Таблиця 2.13 – Класифікація води залежно від значення індексу сапробності

Індекс сапробності	Номер класу чистоти	Характеристика класу чистоти
менше 0,5	1	Дуже чиста
0,5...1,5	2	Чиста
1,5...2,5	3	Помірно забруднена
2,5...3,5	4	Важко забруднена
3,5...4,0	5	Дуже забруднена
більше 4	6	Дуже брудна

Гідрохімічний індекс забруднення води визначають за формулою:

$$ІЗВ = \frac{\sum_{i=1}^N C_N / ГДК_N}{N}, \quad (2.12)$$

де C_N – фактична середня концентрація N домішки за контрольований період, мг/дм³;

ГДК_N – границя допустимої концентрації N домішки, мг/дм³;

N – кількість домішок; повинні аналізуватися не менше семи домішок, які в певному джерелі води вважають найзначнішими за санітарно-токсикологічною ознакою.

У числі семи показників обов'язково потрібно вказувати: значення розчиненого кисню, рН та БПК₅. Залежно від значення гідрохімічного індексу забруднення води поділяють на класи чистоти, які наведено в табл. 2.14.

Таблиця 2.14 – Класифікація води залежно від значення гідрохімічного індексу забруднення (ІЗВ)

ІЗВ	Клас якості води	Характеристика води
менше 0,2	I	Дуже чиста
0,2...1,0	II	Чиста
1,0...2,0	III	Помірно забруднена
2,0...4,0	IV	Забруднена
4,0...6,0	V	Брудна
6,0...10,0	VI	Дуже брудна
більше 10	VII	Надзвичайно брудна

Окисно-відновний потенціал (міра хімічної активності) Eh разом з рН, температурою і вмістом солей у воді характеризує стан стабільності води. Зокрема цей потенціал необхідно враховувати в процесі визначення стабільності феруму у воді. Eh в природних водах коливається в основному від мінус 0,5 до +0,7 В, але в деяких глибоких зонах Земної кори може досягати значень мінус 0,6 В (сірководневі гарячі води) і +1,2 В (перегріті води сучасного вулканізму).

Підземні води класифікують:

➤ Eh > + (0,1...1,15) В – окисне середовище; у воді присутні розчинений кисень, Fe³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Mo²⁺ та ін.

➤ Eh = 0,0...+0,1 В – перехідне окисно-відновне середовище, характеризують нестійким геохімічним режимом і перемінним вмістом кисню і гідрогену сульфідів, а також слабким окисненням і слабким відновленням різних металів;

➤ Eh < 0,0 – відновне середовище; в воді присутні гідрогену сульфід і метали Fe²⁺, Mn²⁺, Mo²⁺ та ін.

Знаючи значення рН і Eh, можна за діаграмою Пурбе встановити умови існування з'єднань і елементів Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, FeCO₃, FeS, (FeOH)²⁺.

2.4 Вимоги до якості води

Залежно від того, у яких конкретних виробництвах і технологічних процесах та для одержання яких саме продуктів використовують природну чи оборотну воду, до неї висувають певні вимоги за хімічним складом, фізичними і санітарно-бактеріологічними показниками. Наприклад, якщо вода є теплоносієм, то основними вимогами до неї є відсутність солей, що зумовлюють карбонатну жорсткість, та розчинених кисню і карбону(IV) оксиду. Наявність магнію та кальцію гідрогенкарбонатів призведуть до утворення накипу, а розчинені гази – до корозії апаратури. У технологіях чистих речовин і реактивів вода повинна бути демінералізованою, а у фармакологічних – ще й знезараженою, стерилізованою. Багатотоннажні виробництва (виробництво мінеральних добрив, солей, кислот тощо) використовують освітлену воду, до якої особливих вимог щодо її хімічного складу не висувають. Воду для процесів збагачення твердофазної сировини зазвичай використовують без попереднього підготування.

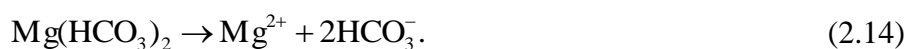
Виходячи з вищесказаного якості води виробничого призначення повинна відповідати таким загальним вимогам.

1. Вода, яку використовують для виробничих цілей, не повинна призводити до утворення відкладень суспензії в трубопроводах і холодильниках. Відкладення призводять до зменшення коефіцієнтів теплопередачі, звужують поперечний переріз потоку, збільшують опір руху води і в цілому знижують ефективність охолодження і техніко-економічні показники роботи системи охолодження. Необхідно нормувати не тільки кількість суспензії, але і її гранулометричний склад. Загальні вимоги до гранулометричного складу і кількості суспензії повинні бути ув'язані

зі швидкостями руху води в системі. Причому для систем різного виробничого призначення існують свої специфічні вимоги.

2. Вода, яку використовують для виробничих цілей, не повинна призводити до біологічних обростань в системі, тобто утворення та розвитку в трубопроводах і холодильниках живих мікроорганізмів, мікродоростей, черепашок, мідій і т.д. В оборотних і прямоточних системах охолодження цьому сприяє температура води до 45...50 °С. Біологічні обростання утворюють відкладення в елементах систем водопостачання, інтенсифікують процес випадання суспензії, змінюють властивості води і засмічують трубопроводи і холодильники, знижують ефективність роботи охолоджувальних пристроїв оборотної води і в цілому системи промислового водопостачання.

3. Вода, яку використовують для виробничих цілей, не повинна викликати відкладень накипу. Утворення накипу є наслідком високої температури води. Для оборотних систем охолодження-нагрівання вода, що містить кальцію і магнію гідрогенкарбонати, призводить до дисоціації цих солей в технологічних агрегатах:



У свою чергу іон HCO_3^- дисоціює з утворенням:



У разі нагрівання, а потім охолодження води у відкритих охолоджувачах карбону(IV) оксид йде з системи. Внаслідок карбоновокислотна рівновага порушується, виникає надлишок іонів CO_3^{2-} . За наявності у воді іонів кальцію Ca^{2+} і магнію Mg^{2+} утворюються нерозчинні сполуки, які випадають в осад:



Як показує практика, шар накипу в системах охолодження складається на 70...80 % з CaCO_3 і на 20...30 % з MgCO_3 і SiO_2 . За відсутності вільних іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} у воді і наявності вільної карбонової кислоти вода стає агресивною відносно бетону, відбувається його руйнування внаслідок вилугування іонів кальцію і магнію, що входять до складу бетону.

Наявність суспензії і біологічних обростань збільшує інтенсивність накипоутворення. Тому за значного накипоутворення доцільно спочатку забезпечити максимальне зниження концентрації суспензії у воді і усунути причини біологічних обростань, а вже потім розробляти заходи боротьби з утворенням накипу.

4. Вода, яку використовують для виробничих цілей, не повинна викликати інтенсивну корозію трубопроводів і обладнання. Швидкість корозії збільшується за низьких рН, підвищеного солевмісту і зменшення жорсткості води, збільшення концентрації хлоридів і сульфатів, кисню, а також інших агресивних газів CO_2 , H_2S і з підвищенням температури і тиску води.

5. Вода, яку використовують для виробничих цілей, не повинна погіршувати умови виробництва і якість продукції, повинна бути кондиційною, тобто відповідати технологічним вимогам, а її використання не повинно призводити до несприятливих наслідків, вказаних вище.

Дуже важливою класифікацією оборотної води, яка використовується для цілей охолодження, є класифікація за її здатністю утворювати накип в системах водопостачання у разі чергування циклів «нагрівання – охолодження». З цього погляду воду для виробничих цілей поділяють на:

– термостабільну, що не дає накипу під час багаторазового нагрівання до 40...50 °С. Зазвичай це вода з карбонатною жорсткістю $J_K < 3,5$ мг-екв/дм³;

– умовно термостабільну, яка не утворює накип під час перших циклів «нагрівання – охолодження», а в процесі наступних циклів відрізняється інтенсивним накипоформуванням. Для такої води характерна карбонатна жорсткість $3,5 \geq Ж_{\text{к}} \leq 5,5$ мг-екв/дм³;

– нетермостабільну, яка під час перших циклів «нагрівання – охолодження» інтенсивно утворює накип навіть за наявності у воді вільної карбонової кислоти. Для такої води характерна висока карбонатна жорсткість $Ж_{\text{к}} > 5,5$ мг-екв/дм³.

Якщо якість води для виробничих цілей не відповідає поставленим вимогам, проводять відповідне її очищення або водопідготовлення в різні способи, що забезпечує виконання цих вимог до якості води.

Контрольні запитання до розділу 2

1. Наведіть класифікацію природних вод.
2. Вкажіть чинники, що впливають на склад природних вод.
3. Підземні води: характеристика та класифікація.
4. Поверхневі води: загальна характеристика та класифікація; чинники, що визначають склад поверхневих вод.
5. Атмосферні води та їх характеристика.
6. Природні та стічні води – багатокомпонентні динамічні системи.
7. Охарактеризуйте класифікаційну систему С.О. Щукарьова.
8. Охарактеризуйте класифікаційну систему О.О. Альокіна.
9. Охарактеризуйте класифікаційну систему Л.А. Кульського.
10. Охарактеризуйте класифікаційну систему О.І. Перельмана.
11. Охарактеризуйте класифікаційну систему фірми «Rohm & Haas» (США).
12. Які гази присутні в природних водах?
13. Чим обумовлена наявність завислих речовин у природних водах?
14. Які джерела потрапляння органічних речовин у воду?
15. Охарактеризуйте іонний склад природних вод.
16. Значення знаходження біогенних домішок у воді.
17. Опишіть кругообіг води у природі.
18. Охарактеризуйте процеси, що відбуваються в природних водах.
19. Кислотно-основна рівновага в природних водах.
20. Окисно-відновні процеси у гідросфері.
21. Вкажіть фізичні показники якості води.
22. Вкажіть хімічні показники якості води.
23. Санітарно-бактеріологічні показники якості води.
24. Інтегральні показники якості природних вод.
25. Вимоги до якості води.

3 МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

3.1 Вибір методів видалення домішок

Методи видалення домішок із води наведено у класифікації вод за матеріалами фірми «Rohm & Haas» (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Методи видалення домішок

Фазова характеристика	Гетерогенні системи		Гомогенні системи	
	I	II	III	IV
Група				

Фізико-хімічна характеристика	Грубодисперсні домішки: суспензії, емульсії, планктон, патогенні мікроорганізми	Домішки колоїдного ступеня дисперсності: органічні та неорганічні речовини, віруси, бактерії	Домішки молекулярного ступеня дисперсності: гази, органічні речовини (солі, кислоти, луги, які не перейшли в іонний стан)	Домішки іонного ступеня дисперсності: солі, кислоти, основи	
Поперечний розмір частинки, м	$> 10^{-7}$	$10^{-7} \dots 10^{-8}$	$10^{-8} \dots 10^{-9}$	$< 10^{-9}$	
Методи видалення домішок з води	Фільтрація (механічний розподіл)	Ультрафільтрація	Гіперфільтрація (зворотний осмос)		
		Коагуляція	Десорбція газів і речовин, евапорація важколетких речовин	Перехід іонів у малорозчинні сполуки	
		Окиснення хлором, озonom, калію перманганатом			
		Адсорбція на гідроксидах і дисперсних мінералах	Адсорбція на активному вугіллі та інших матеріалах	Фіксація на твердій фазі іонів	
	Агрегація за допомогою флокулянтів (аніонних і катіонних)		Асоціація молекул	Моляризація та комплексоутворення	
	Флотація	Електрофоретичні методи	Екстракція органічними розчинниками	Сепарація іонів за різного фазового стану води	
	Електроліз синьо-зелених водоростей		Біохімічний розпад	Використання рухливості іонів в електричному полі	
	Бактерицидний вплив	Вируліцидний вплив			
Сили, що утримують домішки у воді	Гідродинамічні	Електростатичні	Ван-дер-Ваальсові	Іонні сили розчинів	

Технології очищення води від домішок кожної групи ґрунтуються на процесах, що відбуваються під дією сил, які найефективніше впливають на певну дисперсну систему. Так, для видалення суспензій, які є кінетично нестійкими системами, використовують гравітаційні та адгезійні сили.

Під час видалення колоїдних і високомолекулярних речовин, агрегативно нестійких у водних розчинах, використовують адгезійні і адсорбційні сили.

Для видалення домішок, які знаходяться у стані молекулярних розчинів, застосовують процеси, які призводять до асоціації молекул внаслідок впливу сил міжмолекулярної взаємодії з переходом цих домішок в іншу форму.

Для видалення з води електролітів використовують сили хімічних зв'язків, які характерні для іонних процесів.

Домішки *першої групи* – це грубодисперсні домішки: суспензії, емульсії, планктон, патогенні мікроорганізми. Такі домішки потрапляють у водойми в процесі розмивання порід,

змивання ґрунту, зі стічними водами. Найчастіше ці домішки є частинками глини, піску, ґрунту, мулу, а також емульсіями мінеральних мастил, нафтопродуктами і т.д. На поверхні частинок можуть сорбуватися патогенні бактерії, віруси, радіоактивні речовини. Домішки цієї групи ефективно видаляють з води під дією гравітаційних сил, сил прилипання, під час спільного осадження, тобто під час застосування як безреагентних, так і реагентних методів:

- механічне розділення в гравітаційному полі або під дією відцентрових сил;
- фільтрація через пористі насадки і дрібні сітки;
- адгезія на високодисперсних і зернистих матеріалах, а також на алюмінію або феруму гідроксидах та глинистих мінералах;
- агрегація флокулянтами;
- флотажія домішок та ін.;
- для патогенних мікроорганізмів – бактерицидний вплив.

Домішки **другої групи** – це домішки колоїдного ступеня дисперсності – колоїдні компоненти ґрунту, гумінові і фульвокислоти, які вимиваються з лісових, торф'яних і болотистих ґрунтів і надають воді бурого забарвлення; високомолекулярні сполуки природного походження та ті, що потрапляють у водойми зі стічними водами; віруси та інші мікроорганізми колоїдного ступеня дисперсності.

Стійкість колоїдних частинок у воді пояснюють наявністю частинок з однаковим за знаком електричним зарядом. Величина електричного заряду (ξ -потенціалу) перешкоджає укрупненню частинок внаслідок дії сил тяжіння.

Укрупнення частинок цієї групи відбувається внаслідок нейтралізації заряду частинок у разі введення речовин, що утворюють у воді колоїдні частинки протилежного знаку, або введення нейтральних частинок, що зменшують відстань між центрами частинок.

Сконцентровані колоїдні частинки утворюють фільтруючий шар, який затримує дрібні частинки з групи грубодисперсних і дуже дрібні з групи колоїдно-дисперсних внаслідок високої абсорбційної спроможності свіжоутворених колоїдів.

Домішки цієї групи видаляють з води за допомогою коагуляції, ультрафільтрації, адсорбції та електрофоретичними методами.

Для усунення мікрогетерофазних домішок II групи найтиповіші такі процеси:

- окиснення органічних колоїдних речовин і високомолекулярних сполук;
- адгезія і адсорбція їх на алюмінію або феруму гідроксидах;
- агрегація флокулянтами катіонного типу та ін.;
- для вірусів – віруліцидний вплив.

Домішки **третьої групи** – це домішки молекулярного ступеня дисперсності: гази, органічні речовини, солі, кислоти, луги, які не перейшли до іонного стану. Ці домішки видаляють з води за допомогою гіперфільтрації, десорбції, евапорації, адсорбції, екстракції, біохімічного розпаду.

Для молекулярно-розчинених речовин, що входять в III групу, застосовують такі процеси:

- десорбція летких з'єднань;
- окиснення органічних речовин;
- адсорбція на активованому вугіллі та інших сорбентах;
- екстракція органічними розчинниками;
- відгонка парою (евапорація) та ін.

Домішки **четвертої групи** – це домішки іонного ступеня дисперсності. Вони утворюються в результаті дисоціації у воді солей, кислот і лугів. Домішки цієї групи видаляють з води під час введення спеціальних хімічних речовин і утворення малорозчинних або малодисоційованих з'єднань. Крім того, їх видаляють іонообмінною сорбцією, електродіалізом, зворотним осмосом, випарюванням.

Для видалення електролітів характерно:

- переведення в малодисоційовані (нейтралізація, комплексоутворення) або малорозчинні сполуки;

- фіксація на твердій фазі іонів (Н-катіонування, Na-катіонування, НОН-іонування);
- сепарація зміною фазового стану води з переведенням її в газоподібний стан (дистиляція) або в тверду фазу (виморожування, гідратозв'язування);
- перерозділення іонів у рідкій фазі (екстракція, зворотний осмос);
- рухливість іонів в електричному полі і ін.

Метод оброблення води, склад і розрахункові параметри очисних споруд і розрахункові дози реагентів потрібно встановлювати залежно від якості води в джерелі водопостачання, її призначення, продуктивності станції і місцевих особливостей, а також на основі даних технологічних досліджень та експлуатації споруд, що працюють в аналогічних умовах.

3.2 Класифікація технологічних схем водопідготовки

Поєднання необхідних технологічних процесів і споруд складає технологічну схему поліпшення якості води. Технологічні схеми, що використовують в процесі водопідготовки, можна класифікувати за такими ознаками:

- використанням реагенту (реагентні та безреагентні);
- ефектом освітлення;
- числом технологічних процесів і числом ступенів кожного з них;
- характером руху оброблюваної води (напірні та безнапірні).

Реагентні та безреагентні технологічні схеми застосовують в процесі підготовки води для господарсько-питних цілей і потреб промисловості. Процеси оброблення води із використанням реагентів відбуваються інтенсивніше і ефективніше. Безреагентні технологічні схеми (з гідроциклонами, акустичними, наливними і повільними фільтрами), як правило, застосовують для водопостачання невеликих водоспоживачів за кольоровості вихідної води до 50 град.

За ефектом освітлення розрізняють:

- технологічні схеми для повного або глибокого освітлення води;
- для неповного або грубого освітлення.

У першому варіанті очищена вода відповідає вимогам питної води. У другому варіанті вміст суспензії в очищеній воді набагато більший – 50...100 мг/дм³. Як правило, грубоосвітлену воду використовують для охолодження різноманітного виробничого устаткування.

За числом технологічних процесів і числом ступенів кожного з них технологічні схеми підрозділяють на одно-, двох- і багатоступінчасті.

В одноступінчастих схемах процеси здійснюють послідовно й одноразово (в один ступінь). Двоступінчасті схеми застосовують в тому випадку, коли один з основних технологічних процесів здійснюють двічі.

За характером руху оброблюваної води технологічні схеми підрозділяють на самопливні (безнапірні) і напірні. На міському і великому промисловому водоочисному комплексах рух вихідної води спорудами здійснюється самопливом. При цьому рівень води в кожній наступній споруді нижче рівня попередньої. Різниця рівнів визначає напір, необхідний для подолання гідравлічних опорів усередині споруди й у комунікаціях від однієї споруди до іншої.

У напірних спорудах закритого типу вода циркулює під тиском, створюваним насосною станцією.

3.3 Етапи водопідготовки

Постійне зростання рівня забруднення природних вод та зменшення запасів чистих прісних вод, у тому числі і підземних, зумовлює підвищену увагу до вдосконалення методів і процесів не тільки підготовки до її використання в технологічних процесах, але і очищення стічних вод, які скидають у природні водойми.

Загалом підготовки води охоплює такі стадії:

- освітлення;
- знезараження;
- знесолення;
- дегазація;
- стабілізація.

Методи підготовки води на цих стадіях можна підрозділити на такі групи:

1. фізичні (гравітаційні (відстоювання), відцентрові, термічні, криогенні, мембранні, проціджування, фільтрування, безреагентна флотація);
2. фізико-хімічні (коагуляція, флотація, іонний обмін, екстракція, сорбція, дистиляція, зворотний осмос, електрохімічні методи);
3. хімічні (нейтралізація, аерація, барботування, озонування, хлорування);
4. біологічні (біологічне розкладання, біологічне окиснення);

За своєю суттю ці методи можуть бути:

- регенеративні;
- деструктивні.

Перші передбачають витягання з води всіх цінних речовин і наступне їх перероблення. Другі – руйнування забруднюючих речовин шляхом їх окиснення або відновлення, в результаті утворюються гази або осади.

Найрозповсюдженішими методами очищення природних вод від мінеральних домішок є дистиляція, іонний обмін, методи мембранної фільтрації (баромембранні процеси), електричні та реагентні методи. Менш значущі через їх рідке практичне застосування, а також і менш економічні – це заморожування, вакуумне заморожування та стиснення пари.

Контрольні запитання до розділу 3

1. Дайте характеристику першої групи домішок і методів їхнього видалення.
2. Наведіть характеристику другої групи домішок і методів їхнього видалення.
3. Дайте характеристику третьої групи домішок і методів їхнього видалення.
4. Дайте характеристику четвертої групи домішок і методів їхнього видалення.
5. Назвіть основні технологічні процеси для поліпшення якості води.
6. Які класифікації технологічних схем водопідготовки Ви знаєте?
7. Що потрібно знати для розроблення технологічної схеми?
8. Охарактеризуйте основні етапи водопідготовки.
9. Вкажіть переваги та недоліки реагентних та безреагентних методів очищення води.
10. Охарактеризуйте регенеративні та деструктивні методи очищення води.

4 ОСВІТЛЕННЯ ВОДИ

Освітлення води полягає у вилученні дисперсних завислих і колоїдних частинок. Завислі частинки утворюють суспензії, які залежно від розмірів поділяють на грубі (> 100 мкм), тонкі (0,5...100 мкм) і каламутні (0,1...0,5 мкм).

4.1 Видалення завислих частинок

До фізичних методів видалення завислих частинок належать проціджування, гравітаційні (відстоювання) методи, відцентрові методи, фільтрування, безреагентна флотація, мікрофільтрування.

4.1.1 Проціджування

Важливою і обов'язковою мірою очищення і підготовки води для подальшого очищення є видалення із стічних вод крупних забруднень. Для цього у складі всіх очисних

споруд проектують решітки. Їх виконують з металевих стрижнів, розташованих паралельно один до одного і утворюючих площину з прозорами, через яку воду проціджують.

Товщина стрижнів – 6...10 мм. Ширину отворів між стрижнями зазвичай приймають 16 мм. Швидкість руху води в отворах решітки приймають рівною 0,8...1,0 м/с.

Для видалення дрібних завислих речовин, а також цінних продуктів застосовують сита, які можуть бути двох типів: барабанні або дискові. Сито барабанного типу є сітчастим барабаном з отворами 0,5...1,0 мм. Під час обертання барабану стічна вода фільтрується через його зовнішню або внутрішню поверхню залежно від місця підведення води (ззовні або всередину). Затримувані домішки змивають з сітки водою і відводять в жолоб. Продуктивність сита залежить від діаметра барабана і його довжини, а також від властивостей домішок. Сита застосовують у текстильній, целюлозно-паперовій і шкіряній промисловості.

4.1.2 Відстоювання

Відстоювання застосовують для осадження із стічних вод грубодисперсних домішок. Осадження відбувається під дією сили тяжіння. Для проведення процесу використовують піскоуловлювачі, відстійники та освітлювачі. В освітлювачах одночасно з відстоюванням відбувається фільтрація стічних вод через шар завислих частинок.

Як правило, стічні води містять завислі частинки різної форми і розміру. Такі води є полідисперсними гетерогенними агрегативно нестійкими системами. В процесі осадження розмір, щільність і форма частинок, а також фізичні властивості системи змінюються.

Крім того, у разі злиття різних за хімічним складом стічних вод можуть утворюватися тверді речовини, в тому числі і коагулянти. Ці явища також впливають на форму і розміри частинок. Все це ускладнює встановлення дійсних закономірностей процесу осадження.

Піскоуловлювачі. Їх застосовують для попереднього видалення мінеральних і органічних забруднень (0,20...0,25 мм) зі стічних та природних вод. Конструкцію піскоуловлювача вибирають залежно від кількості стічних вод, концентрації завислих речовин. Найчастіше використовують горизонтальні піскоуловлювачі.

Відстійники. Розрізняють відстійники: горизонтальні, вертикальні, радіальні, тонкошарові (трубчасті, пластинчасті).

Горизонтальні відстійники (рис. 4.1.а) є прямокутними резервуарами, що мають два або більше одночасно працюючих відділення. Вода рухається з одного кінця відстійника до іншого. Глибина відстійників становить 1,5...4,0 м, довжина – 8...12 м, а ширина коридору – 3...6 м. Рівномірного розподілу води досягають за допомогою поперечного лотка. Горизонтальні відстійники рекомендується застосовувати за витрат стічних вод понад 15000 м³/добу.

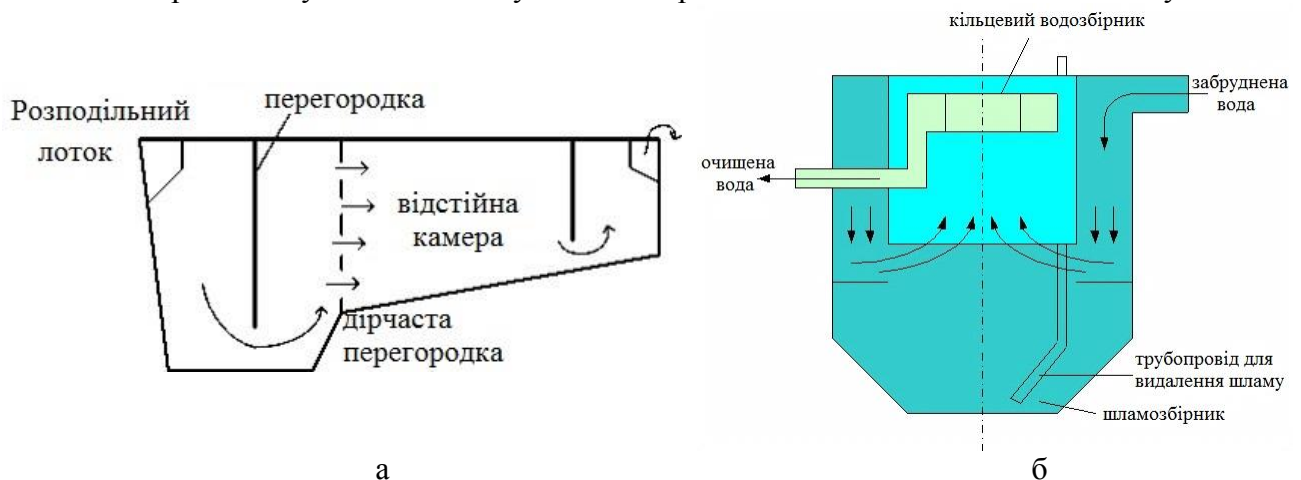


Рис. 4.1 – Схеми відстійників

а – горизонтальний відстійник; б – вертикальний відстійник

Ефективність відстоювання досягає 60 %. Горизонтальну швидкість руху води в відстійнику приймають не більше 0,01 м/с. Тривалість відстоювання – 1...3 год.

Вертикальний відстійник є циліндричним (або квадратним у плані) резервуаром з конічним днищем (рис. 4.1.б). Стічну воду підводять центральною трубою. Після надходження всередину відстійника вода рухається знизу вгору до жолобу. Для кращого її розподілу і запобігання утворення мулу трубу роблять з розтрубом і розподільним щитом. Отже, осадження відбувається у висхідному потоці, швидкість якого становить 0,5...0,6 м/с. Висота зони осадження – 4...5 м. Кожна частинка рухається з водою вгору зі швидкістю V і під дією сили тяжіння вниз V_{oc} . Тому різні частинки будуть займати різне положення у відстійнику. За $V_{oc} > V$ частинки будуть швидко осідати, за $V_{oc} < V$ – нестися вгору. Ефективність осадження у вертикальних відстійниках нижче на 10...20 %, ніж у горизонтальних.

Радіальні відстійники є круглими в плані резервуарами. Вода в них рухається від центру до периферії, де спостерігається мінімальна швидкість. Такі відстійники застосовують за витрат стічних вод понад 20000 м³/добу. Глибина проточної частини відстійника 1,5...5,0 м, а відношення діаметра до глибини від 6 до 30. Зазвичай використовують відстійники діаметром 16...60 м. Ефективність осадження їх становить 60 %.

Тонкошарові відстійники рекомендують для ефективного виділення тонкодисперсних домішок. Їх застосовують для освітлення слабо концентрованих виробничих стічних вод, що містять тонкодисперговані нерозчинні домішки, переважно невеликої щільності, або в якості другого ступеня в процесі оброблення концентрованих виробничих стоків, особливо що містять полідисперсні системи забруднень. Мала глибина відстійників (0,2...0,3 м) забезпечує освітлення води протягом 4...10 хв., що дає змогу значно зменшити їх габарити порівняно з габаритами відстійників інших типів і розміщувати в закритих приміщеннях. Тонкошарові відстійники у загальному випадку є резервуарами глибиною 0,2...0,3 м з пластинчастими (пластинчасті відстійники) або трубчастими вставками (трубчасті відстійники).

Робочими елементами трубчастих відстійників є трубки діаметром 25...50 мм і довжиною 0,6...1,0 м. Трубки можна встановлювати з малим (до 5 °) і великим (45...60 °) нахилом. Трубчастий відстійник з невеликим нахилом працює періодично. Такі відстійники використовують для освітлення стічних вод з невеликим вмістом завислих частинок за витрат 100...10000 м³/добу. Ефективність очищення становить 80...85 %. В трубчастих відстійниках з великим нахилом вода проходить знизу вгору, а осад безперервно сповзає по дну трубок в шламовий простір. Безперервне видалення осаду виключає необхідність промивання трубок.

Пластинчасті відстійники мають в корпусі ряд паралельно встановлених похилих пластин. Вода рухається між пластинами, а осад сповзає вниз, в шламоприймач. Відстійники можуть бути прототечійними, в яких напрямки руху води і осаду збігаються; протитечійними – вода і осад рухаються назустріч один одному; перехресними, в яких вода рухається перпендикулярно руху осаду. Найпоширеніші протитечійні відстійники.

4.1.3 Відцентрові методи

Відцентрові методи (різновид гравітаційних) базуються на одночасній дії сил земного тяжіння і відцентрової сили. При цьому тверді частинки сепаруються з потоку води під дією відцентрових сил (доцентрового прискорення). Ці сили виникають в закручених потоках рідини внаслідок тангенціального її введення в циліндричний апарат, а також обертання циліндричних поверхонь, з якими контактує вода, як, наприклад, в центрифугах.

Реалізується такий метод в апаратах, званих гідроциклонами (рис. 4.2). Для очищення стічних вод використовують напірні і відкриті (низьконапірні) гідроциклони.

Напірні гідроциклони застосовують для осадження твердих домішок, а відкриті – для видалення обложників і спливаючих домішок. Гідроциклони мають верхню циліндричну частину з патрубками введення та виведення потоку і нижню конічну частину з патрубком виведення згущеної суспензії важких частинок. Забруднену воду подають під тиском через бічний патрубок, розташований відносно корпусу дотично. При цьому здійснюють так зване тангенціальне введення потоку в апарат. Відтак рідина набуває обертового руху, внаслідок чого виникає відцентрова сила. Під її дією важкі частинки відкидаються відцентровою силою до

стінок, де вони стикаються між собою і ущільнюються, а надалі за спіралеподібною траєкторією біля стінки переміщуються у нижню частину гідроциклону і виводяться через шламовий патрубок. Дрібніші, легші частинки, завислі в основній частині рідини, рухаються у внутрішньому спіральному потоці, піднімаються центральним патрубком в камеру зливу і відводяться з неї у вигляді потоку тонкої суспензії.

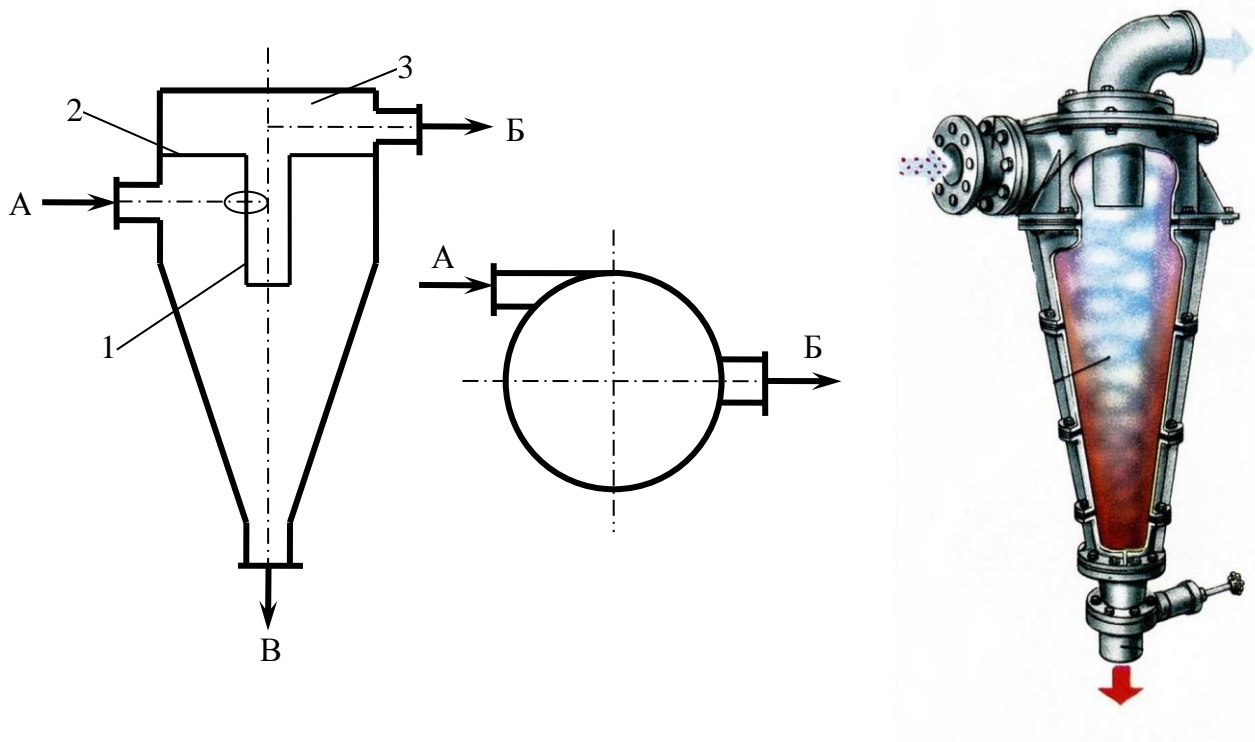


Рис. 4.6 – Схема гідроциклону

1 – центральний патрубок; 2 – перетин; 3 – камера зливу; А – вхід суспензії; Б – вихід рідини; В – вихід ущільненої суспензії важкої фракції

Відцентрові сили є значно більшими, ніж гравітаційні, тому гідроциклони є ефективнішими порівняно з гравітаційними відстійниками. Вони характеризуються вищими продуктивністю та інтенсивністю роботи, мають менші розміри, прості за пристроєм, компактні, їх легко обслуговувати. Ефективність гідроциклонів становить близько 70 %.

4.1.4 Фільтрування

Фільтрування застосовують для видалення зі стічних вод тонкодиспергованих твердих або рідких речовин, видалення яких відстоюванням ускладнене. Фільтрування проводять за допомогою пористих перегородок чи зернистого шару, через які пропускають рідину і затримують дисперговану фазу.

Під час фільтрування через фільтрувальні перегородки процес йде під дією гідростатичного тиску стовпа рідини, підвищеного тиску над перегородкою або вакууму після перегородки. Вибір перегородок залежить від властивостей стічної води, температури, тиску фільтрування та конструкції фільтра.

Фільтрувальні перегородки, що затримують частинки, повинні мати мінімальний гідравлічний опір, достатню механічну міцність, хімічну стійкість і не повинні набухати і руйнуватися в процесі фільтрування. В якості перегородок використовують металеві перфоровані сітки з нержавіючої сталі, алюмінію, нікелю, міді, латуні та ін., а також різноманітні тканинні перегородки (азбест, скляні, бавовняні, вовняні, з штучного і

синтетичного волокна). Для хімічно агресивних стічних вод найпридатніші металеві перегородки.

За механізмом затримування завислих частинок розрізняють два види фільтрування за допомогою зернистого шару:

1) фільтрування через плівку (осад) забруднень, що утворюється на поверхні зерен завантаження;

2) фільтрування без утворення плівки забруднень.

Вода, яка містить завислі частинки, рухаючись через зернисте завантаження, що затримує завислі частинки, освітлюється. Ефективність процесу залежить від фізико-хімічних властивостей домішок, фільтруючого завантаження і гідродинамічних факторів. В товщині завантаження відбувається накопичення забруднень, зменшується вільний об'єм пор і зростає гідравлічний опір завантаження, що призводить до зростання втрат напору в завантаженні. У загальному вигляді процес фільтрації можна умовно розбити на кілька стадій:

- перенесення частинок з потоку води на поверхню фільтруючого матеріалу;
- закріплення частинок на зернах і в щілинах між ними;
- відрив закріплених частинок з переходом їх назад в потік води.

Витяг домішок з води і закріплення їх на зернах завантаження відбувається під дією сил адгезії. Осад, що формується на частинках завантаження, має неміцну структуру, яка під впливом гідродинамічних сил може руйнуватися. Деяка частина раніше прилиплих частинок відривається від зерен завантаження у вигляді дрібних пластівців і переноситься в наступні шари завантаження (процес суфозії), де знову затримується в порових каналах. Отже, процес освітлення води потрібно розглядати як сумарний результат процесів адгезії і суфозії. Освітлення в кожному елементарному шарі завантаження відбувається до тих пір, поки інтенсивність прилипання частинок перевищує інтенсивність відриву. У міру насичення верхніх шарів завантаження процес фільтрації переходить на розташовані нижче, зона фільтрації як би сходить у напрямку потоку від області, де фільтруючий матеріал вже насичений забрудненням і переважає процес суфозії, до області свіжого завантаження. Потім настає момент, коли весь шар завантаження фільтра виявляється насиченим забрудненнями води, і необхідний ступінь освітлення води не забезпечується та концентрація суспензії на виході завантаження починає зростати. Час, протягом якого досягається освітлення води до заданого ступеня, називають часом захисної дії завантаження. У разі його досягнення або у разі досягнення граничної втрати напору освітлювальний фільтр необхідно перевести в режим розпушуючого промивання, коли завантаження промивають зворотним струмом води, а забруднення скидаються в дренаж.

Фільтри з зернистим шаром поділяють за низкою основних ознак (рис. 4.3).

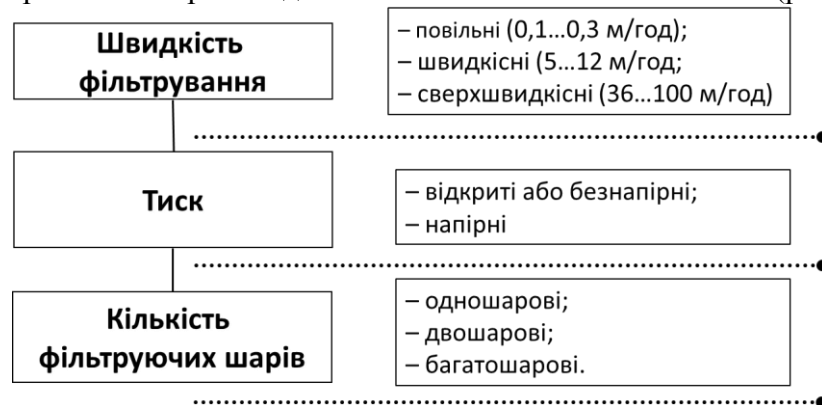


Рис. 4.3 – Класифікація фільтрів із зернистим шаром

Висота шару в відкритих фільтрах 1...2 м, в закритих – 0,5...1,0 м. Напір води в закритих фільтрах створюють насосами.

Повільні фільтри використовують для фільтрування некоагульованих стічних вод. Вони є бетонними або цегляними резервуарами з дренажним пристроєм, на якому розташований зернистий шар. Швидкість фільтрації залежить від концентрації завислих частинок і становить

0,1...0,3 м/год. Перевага фільтрів – високий ступінь очищення стічних вод. Недоліки – великі розміри, висока вартість і складне очищення від осаду.

Швидкісні фільтри підрозділяють на горизонтальні і вертикальні; на одношарові, двошарові і багатошарові; на одно-, дво- і трикамерні; на одно- і двопотоківі.

В одношарових фільтрах фільтруючий шар складається з одного і того ж матеріалу (дрібний гравій, кварцовий пісок, активоване вугілля, антрацит, напівспалений доломітовий вапняк), в багатошарових – з різних матеріалів. У фільтр засипають нижній шар кварцового піску з розміром зерен 0,65...0,75 мм і верхній шар антрациту з розміром зерен 1,0...1,25 мм. На поверхні шару великих зерен антрациту плівка не утворюється, завислі домішки проникають всередину шару – в пори і відкладаються на поверхні зерен. Завислі речовини, які пройшли шар антрациту, затримуються нижнім шаром піску. Під час розпушуючого промивання фільтра шари піску і антрациту не переміщується, оскільки щільність антрациту вдвічі менше щільності кварцового піску.

Швидкість протікання води через фільтруючий шар залежить від кількох факторів: природи фільтруючого матеріалу, характеру забруднень води, товщини фільтруючого шару, температури води (наприклад, для піщаного фільтра встановлено: у разі збільшення температури води від 20 до 60 °С швидкість фільтрування можна збільшити вдвічі – за тієї ж ефективності фільтрування).

У схемах оброблення води найпоширеніші вертикальні напірні освітлювальні фільтри. Вони бувають однокамерні та двокамерні. Двокамерний освітлювальний фільтр по висоті розділений плоским днищем на дві камери. У фільтрі розташовані шари фільтруючого матеріалу. Стічну воду в фільтр подають вглиб фільтра, де вона проходить через фільтруючий матеріал і дренаж і видаляється з фільтра. Після засмічення фільтруючого матеріалу проводять промивання подачею промивних вод знизу догори. Загальна висота шару завантаження 1,5...2,0 м, швидкість фільтрації – 12...20 м/год.

Вибір типу фільтра для очищення води залежить від витрати води, концентрації забруднень і ступеня їх дисперсності, фізико-хімічних властивостей твердої і рідкої фаз і від необхідного ступеня очищення.

Для фільтрування використовують різні за конструкцією фільтри. Основні вимоги до них: висока ефективність виділення домішок і максимальна швидкість фільтрування. У процесах очищення води, як правило, доводиться мати справу з великою кількістю води, тому застосовують фільтри, для роботи яких не вимагається високих тисків. Виходячи з цього, найчастіше використовують фільтри з сітчастими елементами (мікрофільтри і барабанні сітки) і фільтри з фільтруючим зернистим шаром.

Мікрофільтри. Процес мікрофільтрації полягає в проціджуванні стічної води через сітки з отворами розміром від 40 до 70 мкм. Барабанні сітки мають осередки розміром від 0,3 до 0,5 мм. За концентрації завислих частинок 15...20 мг/дм³ ефективність очищення становить 50...60 % залежно від складу і властивостей вод, розміру частинок і режиму роботи мікрофільтрів (гідравлічного навантаження, втрат напору, інтенсивності промивки та ін.).

Останнім часом використовують керамічні мікрофільтри у вигляді пластин (дисків) або трубок, які одержують спіканням дисперсних порошоків алюмінію та цирконію оксидів. Неорганічні мікрофільтри одержують також в спосіб золь-гель-технології (в процесі гідролізу відповідних алкоксидів металів та нанесенням утворених золів на пористу керамічну підкладку та термообробленням за 400...800 °С).

Магнітні фільтри забезпечують ступінь очищення води близько 80 %. Такі фільтри застосовують для видалення дрібних феромагнітних частинок (0,5...5 мкм) з рідин. Крім магнітних частинок, фільтри вловлюють абразивні частинки, пісок і інші забруднення, чому сприяє ефект електризації немагнітних частинок. Магнітні фільтри можуть бути забезпечені постійним магнітом або електромагнітом, їх продуктивність до 60 м³/год.

Під час проходження води ламінарним потоком через магнітне поле феромагнітні частинки розміром 0,5...1 мкм намагнічуються і утворюють агломерати розміром до 50 мкм, які видаляються фільтруванням, або осідають під дією гравітаційного поля.

Можливе використання завантаження у вигляді кульок, які є центрами утворення агломератів. В процесі зворотного промивання фільтр регенерують. Ступінь очищення залежить від напруженості магнітного поля, швидкості течії рідини, її в'язкості, розташування силових полів щодо направлення потоку рідини.

4.1.5 Флотація

Метод флотації відносять до фізико-хімічних методів видалення завислих частинок.

Флотація ґрунтується на різній змочуваності мінералів водою: незмочувана (гідрофобна) частинка виштовхується на поверхню води (спливає), а змочувана (гідрофільна) – затримується в об'ємі рідини, а потім осідає. Чим менше частинки, тим більше відношення їх поверхні до об'єму (і маси) і тим сильніше позначається змочування. У гідрофобних частинок погана адгезія до води, і вони можуть прилипати до бульбашок повітря.

Утворений агломерат – тверда частинка – бульбашка має значно меншу щільність, ніж щільність рідини, а тим більше твердої частинки, тому він буде швидко підніматися вгору. Саме тому необхідно застосування інтенсивного барботування повітря. Піднімаючись вгору, бульбашки повітря прилипають до гідрофобних частинок. Чим більша гідрофобність частинок, тим більше периметр прилипання бульбашок повітря до частинки і тим більша ймовірність її спливання. Частинки, які спливали разом з бульбашками повітря, утворюють на поверхні рідини піну.

Ефективність флотації значно зростає, якщо в пульпу вводити спеціальні реагенти, які називають флотореагентами. Залежно від виконуваних функцій їх поділяють на:

- піноутворювачі;
- колектори;
- депресори;
- активатори.

Піноутворювачі додають для збільшення стійкості і стабільності піни; вони знижують поверхневий натяг води і утворюють адсорбційні плівки на поверхні бульбашок (соснове масло, деревний дьоготь, деякі фракції кам'яновугільної смоли).

Колектори збільшують гідрофобність твердих частинок внаслідок того, що селективно сорбуються на поверхні частинок і утворюють гідрофобний шар (плівку). Тому такі частинки краще прилипають до бульбашок повітря і легше спливають (переважно органічні сполуки залежно від природи завислих часток, наприклад, газойль, гас).

Депресори забезпечують краще змочування гідрофільних часток, що сприяє швидкому їх осіданню, тобто вони пригнічують здатність до спливання. Потім ці частинки піддають повторній флотації, застосовуючи **активатори** (наприклад, сульфатна кислота), які руйнують дію депресорів.

Оптимальні умови флотації створюють також регулюванням величини рН водної пульпи, в яку вводять речовини-регулятори (вапно, кальцинована сода, сульфатна кислота).

Для ефективної флотації найважливішим процесом є насичення суспензії бульбашками повітря. Для цього застосовують такі методи:

1. Флотацію з виділенням повітря з розчину під час створення розрідження (здійснюють у вакуумних, напірних і аероліфтних установках).
2. Флотацію з механічним диспергуванням повітря (імпелерні, безнапірні і пневматичні установки).
3. Флотацію з диспергуванням повітря через пористі матеріали.
4. Електрофлотацію.

Найчастіше застосовують комбінований метод, в якому поєднують імпелерне та пневматичне диспергування повітря. Його здійснюють в пневмомеханічних флотаційних машинах, принципова схема яких зображена на рис. 4.4.

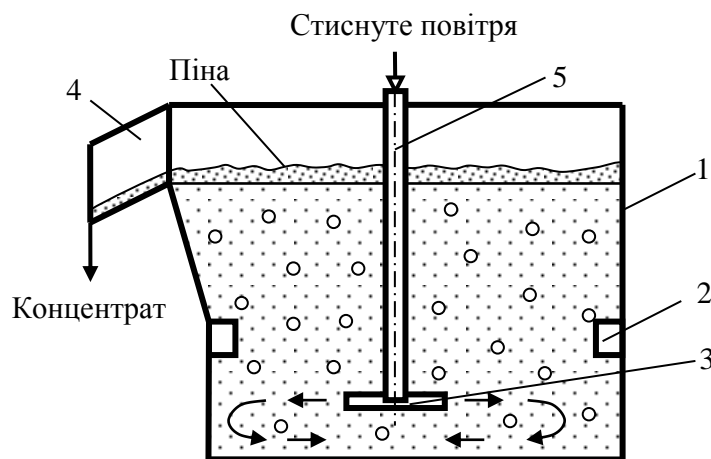


Рис. 4.4 – Принципова схема пневмомеханічної флотомашини: 1 – камера (корпус); 2 – стабілізатори; 3 – імпелер; 4 – переливний поріг; 5 – порожнистий вал

Через обертовий порожнистий вал з імпелером подають стиснене повітря. Повітря диспергується в об'ємі суспензії, яка надходить в камеру флотомашини, внаслідок обертання імпелеру і підвищеного тиску.

Перемішування і циркуляція пульпи в камері здійснюються дією механічного імпелера і барботування повітря. Це сприяє газонаповненню пульпи, а отже поліпшенню флотації. На поверхні пульпи утворюється піна, яку відводять через переливний поріг самопливом або за допомогою механічних скребоків.

Під час електрофлотації внаслідок електродних процесів у водному середовищі генеруються гази (на катоді водень, на аноді – кисень), які, піднімаючись у стані дуже маленьких бульбашок через шар води, флотують тверді частинки. Ефективність електрофлотації становить 94,5...97,5 %.

Перевагами електрофлотації є безперервність процесу, широкий діапазон застосування, невеликі капітальні та експлуатаційні витрати, проста апаратура, селективність виділення домішок, велика швидкість процесу порівняно з відстоюванням, а також можливість отримання шламу більш низької вологості, високий ступінь очищення, можливість рекуперації речовин, що виділяються. Часто електрофлотацію комбінують з коагуляцією і флокуляцією.

Флотацію використовують в різноманітних схемах підготовки води:

- для очищення стічних вод від твердих завислих частинок, нафтопродуктів, мастил, жирів (у виробництвах органічних продуктів, целюлози, шкіряної, текстильної, харчової, парфумерної продукції);

- для видалення активного мулу після вторинних відстійників;

- для дезактивації радіоактивних вод, які містять ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{95}Nb , ^{134}Cs ;

- доочищення вод від іонів металів;

- в технології підготовки питної води з поверхневих джерел.

Хімічні методи видалення завислих частинок практично не застосовують.

4.2 Методи видалення колоїдно-дисперсних домішок

Води, що містять колоїдно-дисперсні системи, очищують фізичними, фізико-хімічними та хімічними методами.

4.2.1 Фізичні методи видалення колоїдно-дисперсних домішок

До фізичних методів відносять мікрофільтрацію, центрифугування і електрофільтрацію.

Процес центрифугування здійснюють в полі відцентрових сил, під дією яких суспензія розділяється на осад і очищену воду, яка називається фугатом.

У спрощеному вигляді центрифуга є пустотілим ротором, який швидко обертається навколо осі. Суспензію завантажують в ротор періодично або безперервно. Продукти поділу виводять з ротора також періодично або безперервно.

У практиці центрифугування застосовують два способи розділення рідких неоднорідних систем: відцентрове фільтрування та відцентрове осадження. У першому випадку центрифуги виготовляють з перфорованим ротором, на внутрішній стінці (обичайці) якого покладена фільтрувальна перегородка; їх називають фільтруючими центрифугами, у другому – з відстійним ротором, який має суцільну обичайку; такі центрифуги називають відстійними. Виготовляють також комбіновані відстійно-фільтруючі центрифуги, в яких поєднують обидва принципи розділення.

Окремо, за технологічним призначенням, виділяють сепаруючі центрифуги, які призначені для розділення емульсій.

Центрифугування застосовують для розділення дрібнодисперсних забруднень, якщо для їх виділення не можуть бути застосовані реагенти, а також під час локального очищення промислових стічних вод у випадку можливого використання осаду. Зазвичай використовують відстійні центрифуги безперервної і періодичної дії.

Для розділення емульсій і тонких суспензій з низькою концентрацією твердої фази, а також для освітлення останніх застосовують центрифуги з великим числом оборотів, які називаються зверхцентрифугами.

Розрізняють два основних типи зверхцентрифуг:

- 1) рідинні сепаратори з барабаном невеликої висоти, що працюють за 5000...10000 об/хв;
- 2) трубчасті зверхцентрифуги з трубчастим барабаном, що працюють за 14000...45000 об/хв.

У зверхцентрифугах зручно обробляти рідини, що вимагають герметизації апаратури, а також проводити процес за практично сталої температури (підвищеної або зниженої), оскільки поверхня теплообміну у зверхцентрифуг незначна.

Під час вибору зверхцентрифуг слід враховувати концентрацію твердої фази в суспензії, а також здатність суспензії розділитися, яка характеризується швидкістю осадження частинок дисперсної фази під дією сили тяжіння.

Електрофільтрацію здійснюють в електричному полі. При цьому фільтр, що виготовлений з іонообмінного матеріалу, а також колоїдні частинки поляризуються. Унаслідок такої поляризації частинки рухаються до протилежно зарядженої поверхні фільтра, де розряджаються та укрупнюються в агрегати. Після знімання електричного поля утворені агрегати змивають з поверхні потоком води, а фільтр регенерують.

4.2.2 Коагуляція та флокуляція

Коагуляція та флокуляція – це хімічні методи видалення колоїдно-дисперсних домішок.

Сьогодні – це один з найрозповсюдженіших методів очищення питної води. Його також широко застосовують для очищення стічних вод. В деяких країнах, таких як Норвегія, коагуляцію використовують для очищення понад 70 % стічних вод.

Коагуляція – це злипання частинок колоїдної системи у разі їх зіткнення в процесах теплового руху, перемішування або спрямованого переміщення в зовнішньому силовому полі. Внаслідок коагуляції утворюються агрегати – великі (вторинні) частинки, що складаються зі скупчення дрібних (первинних). Коагуляція супроводжується прогресуючим укрупненням частинок і зменшенням їх загального числа в об'ємі дисперсійного середовища (в нашому випадку – рідини).

Реагенти, що застосовуються для коагуляції, називають коагулянтами, а хімічні речовини, що викликають коагуляцію колоїдних домішок води – коагуляторами.

Існують чотири механізми коагуляції:

- стиснення подвійного електричного шару;
- нейтралізація заряду;

- утворення мостиків;
- хімічне зв'язування.

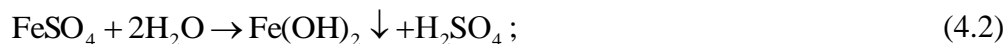
Переважно в процесі очищення води застосовують процес коагуляції, який ґрунтується на принципі взаємного коагулювання колоїдів (нейтралізації заряду), який полягає в тому, що до колоїдного розчину, частинки якого мають, наприклад, негативний заряд, додають інший колоїдний розчин з позитивно зарядженими частинками. При цьому протилежні заряди колоїдних частинок нейтралізуються з подальшою агломерацією окремих частинок і утворенням твердої макрофази. Оскільки колоїдно-дисперсні домішки природних вод (силікатні, гумінові кислоти, тощо) характеризуються негативним знаком, для їх коагуляції застосовують колоїдні розчини, які мають позитивний заряд, наприклад, солі алюмінію і феруму: $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$. Позитивно заряджені колоїдні розчини утворюють важкорозчинні у воді основні солі та гідроксиди металів ($Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$). Виникнення позитивного заряду цих колоїдів пояснюють віддаванням ними в розчин в процесі дисоціації негативно заряджених іонів гідроксилу.

В процесі коагуляції позитивно заряджений колоїдний розчин вводять не в готовому вигляді, а одержують безпосередньо в оброблюваній воді. Так, у разі додавання до води феруму сульфату, він, як сильний електроліт, повністю дисоціює за реакцією:

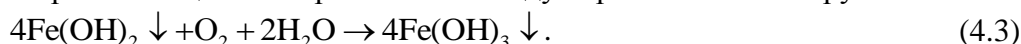


Іони Fe^{2+} , як катіони слабких основ, піддаються двоступінчастому гідролізу:

– на першій стадії внаслідок гідролізу $FeSO_4$ відбувається утворення осаду $Fe(OH)_2$ зеленого кольору:



– на другій стадії, в лужному середовищі, $Fe(OH)_2$ окиснюється розчиненим у воді киснем з утворенням мікропластівців важкорозчинного осаду коричневого кольору:



В процесі коагуляції утворюються великі пластівці (флокули) розміром 1...3 мм, що мають високу сорбційну здатність витягати домішки з води. Коагулюючий $Fe(OH)_3$ сорбується на поверхні домішок і водночас утворює «клеєві містки», що зв'язують частинки домішок між собою в комплекси (рис. 4.5).

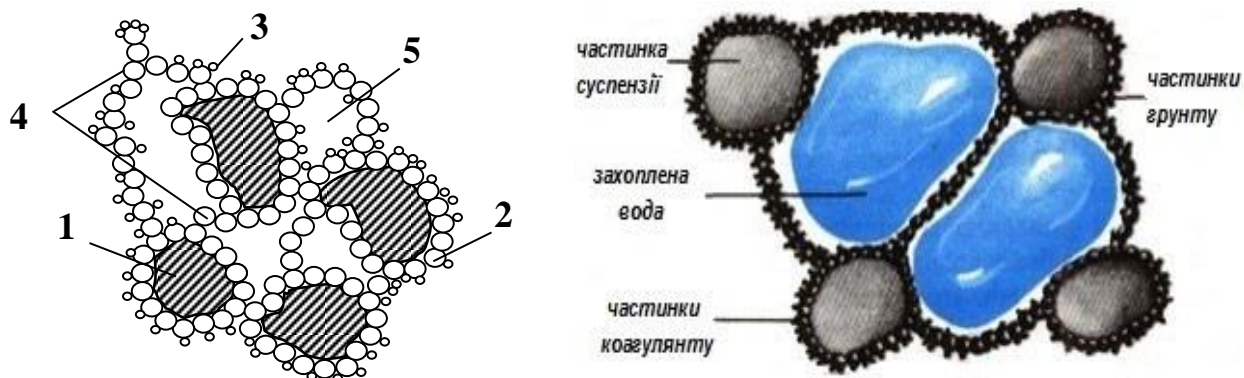
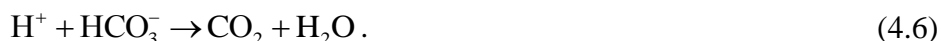
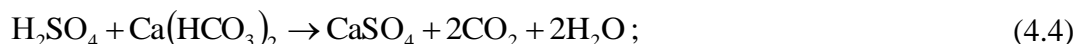


Рис. 4.5 – Схема утворення флокул

1 – частинки суспензії; 2 – частинки коагулянту ($Fe(OH)_3$); 3 – органічні речовини; 4 – «клеєві містки»; 5 – захоплена вода

Органічні речовини сорбуються на поверхні $Fe(OH)_3$. Оскільки проміжки між частинками заповнені водою, то утворені пластівці мають пухку структуру, їх виділяють з води в процесі освітлення.

Наведені реакції гідролізу можуть відбуватися тільки за умови, що сульфатна кислота, яка утворюється при цьому, буде частково нейтралізована кальцієм та магнієм гідрогенкарбонатами, що містяться у воді, а у разі їх відсутності або нестачі – додаються у воду лужні реагенти (вапно, сода):



Залежно від умов за яких відбувається процес коагуляції, розмір утворених частинок, може бути дуже різним: від ледь помітних до великих пластівців розміром в кілька міліметрів.

Процес утворення коагуляту, який отримав назву флокуляції, відбувається не миттєво, а потребує для свого завершення певного проміжку часу. Встановлено, що в процесі укрупнення колоїдні частинки проходять стадії «прихованої», а потім «явної» коагуляції, супроводжувані утворенням пластівців і осадженням їх в осад. Пластівці, що утворилися безпосередньо після присадки коагулянту і невидимі неозброєним оком, поступово з'єднуються в більші комплекси, відбувається помутніння води, яке з плином часу посилюється, після чого утворюються ще більш пухкі пластівці, які осідають на дно і захоплюють з собою всі грубодисперсні забруднення. Поступове осадження пластівців супроводжується підвищенням прозорості води.

На ефективність очищення стічних вод коагуляцією впливають такі чинники:

1. Кількість та склад домішок.

Механізм впливу може бути обумовлений процесами сорбції, комплексоутворення, хімічної взаємодії і т.д. Неорганічні домішки, які мають загальний іон з коагулянтом, прискорюють гідроліз солі металу і утворення малорозчинних продуктів гідролізу. Якщо домішки не мають загальних іонів з коагулянтом, то швидкість зменшується. Органічні речовини адсорбуються на поверхні частинок малорозчинних продуктів гідролізу та утворюють плівки, які гальмують їх агрегування, що призводить до підвищення дисперсності осаду.

2. Концентрація колоїдних міцел.

Зі збільшенням концентрації збільшується швидкість коагуляції. За низької концентрації недостатньо центрів зародкоутворення, тому процес коагуляції відбувається незадовільно. Для зменшення витрати коагулянту і підвищення ефективності в воду додають невеликі кількості дрібнодисперсних порошоків (магнезит, крейда), які є центрами зародкоутворення. В результаті виходять великі пластівці, які добре відділяються від води.

3. Температура.

Зі збільшенням температури пришвидшується гідроліз солі металу, яку використовують як коагулянт. За низьких температур утворюються дрібні пластівці, які повільно осідають, збільшується доза коагулянту і знижується ефективність очищення води.

4. Перемішування.

Зі збільшенням інтенсивності перемішування зростає ймовірність зіткнення частинок малорозчинних продуктів гідролізу, зменшується тривалість індукційного періоду. Однак є оптимальна швидкість перемішування, за якої тривалість індукційного періоду не змінюється. Аморфні та дрібнокристалічні структури, які утворюються в процесі коагуляції, формуються у великі агрегати. Механічне перемішування цих агрегатів приводить до їхнього руйнування.

5. Інші фактори.

На процес очищення стічних вод впливають електричні і магнітні поля, ультразвукові коливання. Накладення електричних та магнітних полів приводить до зниження стійкості колоїдної системи. Ці чинники прискорюють процеси зародкоутворення.

Оптимальна доза коагулянту, тобто мінімальна його кількість, за якої досягається швидке і повне освітлення і зниження окисності води, залежить від фізико-хімічних властивостей домішок води, а також від температури і способу здійснення коагуляції (перемішування) та визначається за формулою:

$$D_k = 4\sqrt{M}, \quad (4.7)$$

де М – вміст у воді завислих частинок (каламутність), мг/дм³.

Утворені в результаті коагуляції осади є пластівцями розміром від кількох мкм до декількох мм, вологість яких 96...99,9 %. Щільність пластівців осаду 1,01...1,03 т/м³. Для висококонцентрованих та інтенсивне забарвлених вод витрата коагулянту досягає 1...4 кг/м³. Об'єм осаду, що виходить в результаті коагуляції, досягає 10...20 % об'єму оброблюваної стічної води (в середньому 5 %).

Для інтенсифікації процесу коагуляції використовують флокулянти. Флокулянти – речовини, що прискорюють злипання агрегативно нестійких частинок і тим самим інтенсифікують процес утворення пластівців і збільшення їх розмірів, отже, використання флокулянтів дає змогу знизити дозу коагулянту і зменшити тривалість процесу.

Коагулянти та флокулянти. В останні роки на ринку з'явилося багато різних коагулянтів і флокулянтів, при цьому не існує строгого поділу на коагулянти і флокулянти. У загальному вигляді до коагулянтів, що призводять до агрегації частинок, відносять низькомолекулярні неорганічні й органічні електроліти, до флокулянтів – неорганічні або органічні високомолекулярні сполуки, що сприяють утворенню агрегатів за рахунок об'єднання декількох частинок через макромолекули абсорбованого або хімічно зв'язаного полімеру. Ключовою відмінною ознакою є молекулярна вага. З хімічного погляду, що відображає фізико-хімічні взаємодії в процесах освітлення і знебарвлення води, флокулянти обумовлюють агрегацію частинок внаслідок хімічної взаємодії на відміну від коагулянтів, які впливають на електрокінетичний потенціал частинок. За кордоном, як правило, немає поділу на коагулянти і флокулянти, а всі хімічні реагенти, які беруть участь в агрегації і седиментації домішок води, називають флокулянтами.

Коагулянти і флокулянти ділять на органічні і неорганічні. Найпоширеніші в країнах СНД – неорганічні коагулянти – солі алюмінію, феруму та їх суміші, значно рідше застосовують солі титану, цинку, магнію. Органічні коагулянти – низькомолекулярні водорозчинні полімери (епіхлоргідрин-діметиламін ЕПМ-ДМА, полідіалілдіметиламоній хлорид поліДАДМАХ).

Загальна формула неорганічних коагулянтів така:



де $a + b + c + d = 2 \dots 6$;

К – катіон (калій, натрій, амоній);

Me – іон металу (ферум, алюміній), $x = 1 \dots 2$.

Приклади коагулянтів: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $[Fe(OH)_a(SO_4)_c]_n$ – феруму поліоксисульфат, $[Fe(OH)_aCl_b]_n$ – феруму поліоксихлорид, $NaAl(OH)_4$ – натрію алюмінат.

Солі феруму, як коагулянти, мають ряд переваг перед солями алюмінію:

- краща дія за низьких температур води;
- ширший діапазон оптимальних значень рН середовища;
- велика міцність і гідравлічна крупність пластівців;
- можливість використання для вод з ширшим діапазоном сольового складу;
- здатність усувати шкідливі запахи і присмаки, обумовлені присутністю гідрогену сульфіду.

Недоліки солей феруму:

- в процесі реакції катіонів феруму з деякими органічними сполуками утворюються сильно забарвлені розчинні комплекси;
- сильні кислотні властивості, що підсилюють корозію апаратури;
- менш розвинена поверхня пластівців.

Номенклатура і види реагентів визначаються сировинною базою і історичними традиціями. Значна, а в деяких випадках вирішальна роль належить нормативній базі в галузі водопостачання (і особистості керівника).

Останнім часом посилюються вимоги до питної води після оброблення за залишковим алюмінієм, тому здійснюють перехід до алюмінію поліоксихлориду (РАС). Його виробляє концерн «Kemira» (заводи у Фінляндії, Швеції, Польщі, Данії, Австрії), в Україні – Пологівський хімічний завод «Коагулянт».

Як флокулянти використовують синтетичні органічні полімери. Вони мають різну силу аніонного, неіонного або катіонного заряду і молекулярну масу від 3000000 до 20000000. Флокулянти здатні різко збільшити швидкість формування пластівців, міцність пластівців і зробити їх набагато важчими. Тому ефективність осадження може бути збільшена в 5...10 разів.

Коагулянти вводять в оброблювану воду у вигляді 1...10 % розчинів, а флокулянти – у вигляді 0,1...1 % розчинів.

Коагулянти змішують з оброблюваною стічною водою в змішувачах, тривалість перебування води в яких становить 1...2 хв.

Після змішування води з коагулянтами починається процес утворення пластівців, що відбувається в спеціальних камерах.

Останні розробки в сфері коагулянтів можна розділити на два напрямки.

1. Використання ефективніших коагулянтів, які мають вищу валентність (солі титану, цирконію).

2. Нове покоління коагулянтів з адсорбційними властивостями. Традиційні коагулянти не можуть видалити істинні розчини органічних речовин, тому використовують коагулянти подвійної дії, наприклад, хітозан, цеоліти, насіння морінги. Насіння морінги також має антимікробні властивості і здатне видаляти важкі метали.

Широко застосовують особливу групу природних мінералів – цеоліти (від грец. Zeo – кипіти і lithos – камінь), що відносяться до алюмосилікатів лужних або лужноземельних металів.

Всього в природі виявлено 39 видів цеолітів, що мають властивість спучуватися і виділяти воду в процесі нагрівання. Найчастіше до складу силікатів цеолітів входять кальцій і натрій, рідше – барій, стронцій, калій і дуже рідко – магній і манган. Загальна властивість – здатність поступово без руйнування і зміни кристалічної решітки віддавати воду в процесі нагрівання і потім знову поглинати її під час охолодження, а також обмінюватися катіонами з навколишнім розчином. Адсорбційні порожнини природних цеолітів, в яких знаходиться вода, з'єднуються між собою і зовнішнім простором входами-вікнами. Через них можуть проникати тільки ті молекули, діаметр яких за найменшою віссю молекули (критичний діаметр) поступається діаметру вхідного вікна. Тому цеоліти іноді називають молекулярними ситами. Їх можна застосовувати для розділення молекул різного розміру.

Синтетичні цеоліти виробляють з 1948 року і створюють направлено, з наперед заданими властивостями. Одержують їх кристалізацією суміші натрію силікату і алюмінату за 80...100 °С. До утворених кристалітів (розміром 1...15 мкм) додають 15...20 % пластичної глини, і суміш формують у вигляді гранул діаметром 2...4 мм. Деякі марки штучних цеолітів поставляються компанією «GRACE Davison» США; є також виробництво в м. Ворсі, Німеччина.

Електрична коагуляція – це фізико-хімічний метод очищення води або стоків від дрібнодисперсних і колоїдних частинок у разі використання розчинних анодів з металів (алюмінію, заліза). Під дією струму розчиняється метал, після чого в воду переходять іони Fe^{3+} і Al^{3+} , які зустрічаються з гідроксильними групами і утворюють гідроксиди металів у вигляді пластівців, тобто починається процес інтенсивної коагуляції. Електрокоагуляцію застосовують в системах локального очищення стоків від мастил, нафтопродуктів, сполук хрому та інших важких металів. Недолік цього методу – витрата металу і електроенергії.

Контрольні запитання до розділу 4

1. За допомогою яких пристроїв проводять механічне очищення води?
2. Наведіть основні переваги та недоліки горизонтальних, вертикальних та радіальних відстійників.

3. Коли використовують тонкошарове відстоювання?
4. Чім відрізняються тонкошарові відстійники від звичайних?
5. Поясніть сутність відцентрових методів видалення завислих частинок та їх реалізацію у гідроциклонах.
6. Назвіть вимоги до фільтруючих перегородок, їх види та принцип вибору.
7. Наведіть класифікацію зернистих фільтрів за основними ознаками.
8. Поясніть механізм процесу фільтрування.
9. Охарактеризуйте процеси фільтрації у фільтруючому шарі.
10. Перелічіть основні структурно-механічні та технологічні показники фільтруючого завантаження.
11. Перелічіть природні та штучні види фільтруючого завантаження.
12. Назвіть критерії вибору фільтруючих матеріалів.
13. Назвіть область застосування флотаційних методів очищення води.
14. У чому полягає сутність флотації?
15. Вкажіть фактори, від яких залежить ефективність флотації.
16. Охарактеризуйте види флотореагентів та принципи їх дії.
17. Вкажіть основні типи флотаційних апаратів.
18. Назвіть переваги та недоліки електрофлотації.
19. Центрифугування: класифікація центрифуг, принцип дії, область застосування.
20. Вкажіть сутність процесу коагуляції та область використання.
21. Назвіть основні механізми коагуляції.
22. Вкажіть, які коагулянти використовують в процесах водопідготовки та водоочищення.
23. Назвіть переваги та недоліки солей феруму як коагулянтів.
24. Вкажіть вплив різних чинників на процес коагуляції.
25. Назвіть основні тенденції та напрямки у сфері розвитку та удосконалення технології коагуляційного очищення води.

5 ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ

Все сирі води містять мікроорганізми: бактерії, морські водорості, гриби, віруси, вищі організми. Мікроорганізми можуть привести до захворювань людей, або різко погіршити якість продукції. Деякі види бактерій зумовлюють біокорозію металів. Мікроорганізми можуть розцінюватися як колоїдні речовини, що видаляються попереднім обробленням. Однак, на відміну від неживих частинок, вони сприятливо розвиваються і здатні відтворювати і формувати біоплівку. Біоплівка видаляється важко, оскільки вона захищає мікроорганізми від діючих на них сил, а також від хімічних реагентів. Крім того, в повному обсязі видалена біоплівка призводить до швидкого самовідтворення.

Класифікацію методів знезараження води наведено на рис. 5.1.

5.1 Хімічні методи знезараження води

Для знезараження води найчастіше застосовують хімічні методи, які передбачають додавання до води хлору, озону та інших сильних окисників.

5.1.1 Хлорування

Хлор використовують як дезінфікуючий засіб для водопровідної, промислової води, а також для стічних вод завдяки його здатності швидко дезактивувати більшість патогенних мікроорганізмів. Ефективність хлору залежить від його концентрації, часу взаємодії і рН води. Хлор зазвичай доступний у вигляді газу, натрію і кальцію гіпохлоритів (NaClO , Ca(OCl)_2),

$\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), хлору(IV) оксиду. У воді вони миттєво гідролізуються з утворенням гіпохлоритної кислоти:

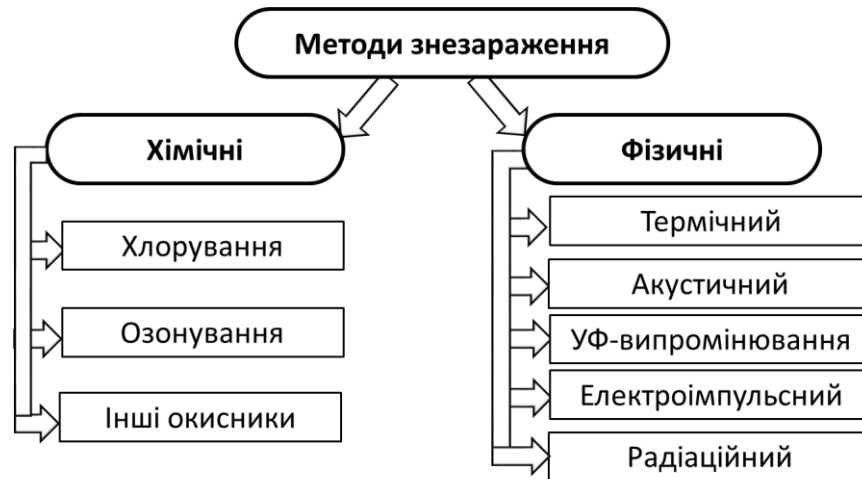
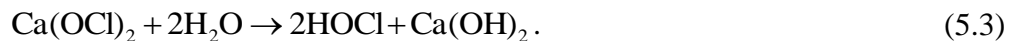


Рис. 5.1 – Методи знезараження води

Останнім часом різко змінилося уявлення про хімізм процесу хлорування води. Раніше вважалося, що гіпохлоритна кислота, як нестійке з'єднання, розкладається з виділенням атомарного оксигену:



Отже знезаражуючий ефект хлорування пояснювали окисною дією атомарного оксигену, що руйнує речовину бактерій. Зараз встановлено, що бактерицидний ефект мало залежить від дії атомарного оксигену.

Вважають, що гіпохлоритна кислота дисоціює у воді за рівнянням:



За $\text{pH} = 5 \dots 6$ хлор присутній у воді переважно у стані гіпохлоритної кислоти. Зі збільшенням значення $\text{pH} > 6$ концентрація гіпохлорит-іонів поступово зростає та досягає 21 % за $\text{pH} = 7$; 75 % за $\text{pH} = 8$ та 97 % за $\text{pH} = 9$.

Сума Cl_2 , NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, HOCl та OCl^- називається вільним активним хлором або вільним залишковим хлором, вираженим в $\text{мг/дм}^3 \text{Cl}_2$.

Активний хлор – це хлорвмісні речовини, які здатні витіснити еквівалентну кількість йоду з водних розчинів калію йодиду.

Бактерицидна ефективність вільного залишкового хлору безпосередньо пов'язана з концентрацією HOCl , що не дисоціює. Гіпохлоритна кислота в 100 разів ефективніша, ніж іон гіпохлориту. Частка HOCl , яка не піддалася дисоціації, збільшується зі зменшенням pH і зі зменшенням температури.

Частина гіпохлоритної кислоти покроково реагує з нітрогеном амоніаку та утворює монохлорамін, дихлорамін і трихлорамін за реакціями:



Ці реакції залежать від pH середовища і відношення маси хлору до маси нітрогену.

Хлораміни називають об'єднаним активним хлором або об'єднаним залишковим хлором. Вони також мають бактерицидний ефект, хоча нижчий ніж у гіпохлоритної кислоти. Суму вільного та об'єданого активного (залишкового) хлору називають повним залишковим хлором.

Інша частина гіпохлоритної кислоти перетворюється в неактивний хлор за реакціями з нітритами, ціанідами, феруму та мангану сульфідами.

Однак хлор здатний реагувати з органічними сполуками, які практично завжди присутні у поверхневих природних водах. Утворені хлорпохідні речовини є значно шкідливішими, ніж їх незаміщені попередники. Вони, наприклад, можуть викликати онкологічні захворювання. Тому хлорування питної води можна застосовувати лише для знезараження підземних вод, які не містять органічних сполук.

Залишковий вільний хлор може бути зменшений до безпечних значень активованим вугіллям або хімічними реактивами.

Шар активованого вугілля дуже ефективний для видалення хлору з води відповідно до такої реакції:



Найпоширенішим реагентом для видалення вільного хлору є натрію метабісульфіт.

У разі розчинення у воді натрію метабісульфіту формується натрію бісульфіт:



Натрію бісульфіт взаємодіє з гіпохлоритною кислотою за реакцією:



Можливе використання для хлорування води електролітичного натрію гіпохлориту. В цьому випадку електролізні установки забезпечують безперервне виробництво натрію гіпохлориту зі звичайного натрію хлориду.

5.1.2 Озонування

Озонування води все частіше знаходить застосування в процесах знезараження питної води і стічних вод, дозволяючи одночасно досягти знезараження, знебарвлення, окиснення феруму та мангану, усунення присмаку і запаху води внаслідок досить високої окисної здатності озону.

Озон швидко розкладається в повітрі і, особливо, в воді. Розчинність озону у воді залежить від величини рН і кількості речовин, розчинених у воді; невеликий вміст кислот і нейтральних сполук посилює розчинність озону, а наявність лугів знижує її.

Доза озону залежить від призначення озонованої води. Якщо озон вводять тільки для знезараження в фільтровану воду (після її попереднього коагулювання і освітлення), то дозу озону беруть 1...3 мг/дм³, для підземної води – 0,75...1 мг/дм³, у разі введення озону для знебарвлення та знезараження забрудненої води доза озону може доходити до 5 мг/дм³. Тривалість контакту води, яку знезаражують, з озоном – 8...12 хв.

Внаслідок високого окисного потенціалу бактерицидна дія озону, введеного в воду, сильніша, ніж у інших хімічних агентів. Тому озон повністю забезпечує знезараження води від бактерій, якщо вода попередньо освітлена або якщо каламутність природної води нижче 3 мг/дм³.

За підвищеного бактеріального забруднення вододжерела або за наявності в ньому патогенних мікроорганізмів, ентеровірусів і цист лямблій, стійких до дії традиційного хлорування, озон особливо ефективний.

Слід зазначити відмінності в дії озону на бактерії, що містяться у воді, порівняно з дією хлору. Зі збільшенням інтенсивності хлорування поступово збільшується число відмираючих бактерій. Тим часом озонування викликає раптову різку і повну бактерицидну дію, відповідну певній критичній дозі озону.

Озон діє не тільки на окисно-відновну систему бактерій, але і безпосередньо на протоплазму, тоді як хлор – тільки на ферменти мікробіальної клітини. Для руйнування вірусу

поліомієліту необхідно піддавати воду впливу хлором протягом 1,5...3 годин за доз окисника 0,5...1 мг/дм³. У той же час озон руйнує ці віруси за 2 хв за концентрації його у воді 0,05...0,45 мг/дм³. Це безпосередньо пов'язано зі здатністю озону в процесі розкладання утворювати радикали HO[•] та HO₂[•]. Через їхні малі розміри вони мають виняткову здатність проникати крізь мембрани в клітини мікроорганізмів, знищуючи ДНК і РНК клітин.

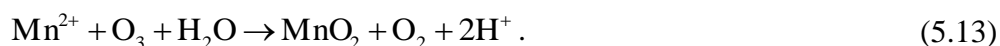
Озон має високу ефективність також у знищенні спорових бактерій, цист і багатьох інших патогенних мікроорганізмів. Дія озону на спорові бактерії в 300...600 разів сильніша, ніж хлору. Озон адсорбує і окиснює гумінові кислоти, що викликають кольоровість води. Відсутність у воді хімічних речовин, які швидко реагують з озоном, дає змогу провести ефективне руйнування E.coli за концентрації розчиненого озону 0,01...0,04 мг/дм³.

Результатом численних досліджень встановлено: залишковий озон в кількості 0,4...1,0 мг/дм³, що зберігається протягом 4...6 хв, забезпечує знищення хвороботворних вірусів, і в більшості випадків такого впливу цілком достатньо, щоб зняти всі мікробіальні забруднення.

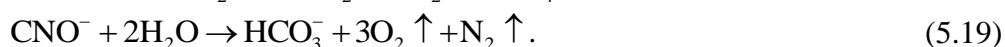
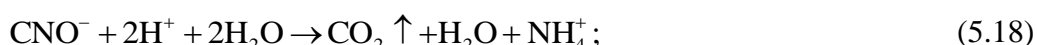
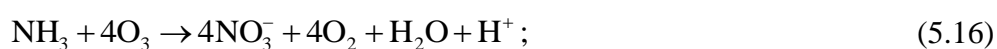
Порівняно із застосуванням хлору, що підвищує токсичність очищеної води, визначеної за гідробіонтами, застосування озону сприяє зниженню токсичності.

З гігієнічного погляду озонування – один з кращих способів знезараження питної води. За високого ступеня знезараження воно забезпечує її найкращі органолептичні показники і відсутність високотоксичних і канцерогенних продуктів в очищеній воді.

Озон може бути застосований для видалення з води феруму та мангану в тих випадках, коли знеферумнення і деманганация води у звичайний спосіб неможливі. Це відбувається, якщо ферум або манган містяться у воді у вигляді органічних комплексних сполук або колоїдних частинок. Озонування води викликає окиснення цих сполук і осадження сполук феруму та мангану.



Особливо ефективний озон у випадку очищення води, забрудненої фенольними сполуками, гідрогену сульфідом, сульфурними і ціаністими сполуками та іншими речовинами, що викликають неприємний запах води:



Найбільш економічний промисловий метод одержання озону – пропускання повітря або кисню через генератор озону (озонатор), де відбувається електричний високовольтний розряд (5000...25000 В). Генератор озону складається з двох електродів: у вигляді двох паралельних пластин або у вигляді двох концентричних трубок, розташованих на невеликій відстані одна від одної. Продуктивність апаратів і питома витрата електроенергії залежать від вмісту вологи у повітрі, що подається в озонатор, температури, вмісту кисню, конструкції озонатора. Тому повітря перед подачею в генератор озону пропускають через фільтр і осушують силікагелем або алюмінію оксидом (Al₂O₃). У генераторі під дією тихого електричного розряду виходить озон, але не в чистому вигляді, а в суміші з повітрям. Концентрація озону в цій озono-повітряній суміші коливається в межах значень від 2 до 12 г/м³. Значення концентрації залежить від конструкції озонатора. Оскільки електричний розряд супроводжується виділенням теплоти, в апаратах передбачають водяне охолодження електродів. Оскільки озон – дуже токсичний газ (ГДК в повітрі зони – 0,0001 г/м³), схеми процесів озонування води передбачають його повне використання і рекуперацию. Крім того, до складу озонаторного обладнання, як правило, входить спеціальний дегазатор (деструктор) озону.

Озонування є єдиним сучасним методом оброблення води, який дійсно універсальний, оскільки проявляє свою дію одночасно в бактеріологічному, фізичному і органолептичному відношенні. З хімічного погляду мінеральні речовини, які розчинені у воді і визначають її якісний склад, після озонування не змінюються.

Оброблення води надмірною кількістю озону не тягне жодних небажаних наслідків: надмірний озон, будучи нестійким, протягом декількох хвилин перетворюється в кисень. Хлор, на відміну від озону, дає з деякими речовинами складні сполуки, що викликають появу різких запахів. Типовий приклад – хлорування води, що має домішки фенолів. В цьому випадку хлорована вода набуває вельми неприємні присмак і запах, навіть якщо феноли присутні в незначній (1 : 100 000) пропорції.

Метод озонування технічно складний, вимагає великих витрат електроенергії і використання складної апаратури, для якої потрібно висококваліфіковане обслуговування.

Необхідно враховувати деякі особливості озонування. Перш за все, потрібно пам'ятати про швидке руйнування озону, тобто відсутність такої тривалої дії, як у хлору.

Озонування може викликати (особливо у висококольорових вод і вод з великою кількістю органіки) утворення додаткових осадів, тому потрібно передбачати після озонування фільтрування води через активоване вугілля. В результаті озонування утворюються побічні продукти такі як: альдегіди, кетони, органічні кислоти, бромати (в присутності бромідів), пероксиди та інші сполуки. Деякі речовини стійкі до озону. Цей недолік долається введенням в воду гідрогену пероксиду за технологією фірми «Дегремон» (Франція) в трикамерному реакторі.

Недоліком процесу озонування є швидке розкладання залишкового озону в очищеній воді. У трубопроводах централізованого водопостачання попередньо оброблена вода втрачає свої властивості. У разі тривалого транспортування озон розкладається і у воді виявляють різні мікроорганізми, що пояснюють недостатньою післядією озону і реактивацією частини пошкоджених мікроорганізмів. Для підтримування бактерицидної стабільності використовують метод мікрохлорування.

5.1.3 Використання інших окисників для знезараження води

Інші неорганічні окисники (KMnO_4 , MnO_2 (піролюзит, є каталізатором окисних процесів), H_2O_2) характеризують досить високою бактерицидною дією, але в промисловому водопідготовленні практично не використовують через високу вартість або токсичність.

Калію перманганат (KMnO_4) добре окиснює органічні сполуки (толуол, етилбензол, ізопропілбензол) і неорганічні сполуки (гідразин, гідроксиламін).

Мангану(IV) оксид (MnO_2) є каталізатором для окиснення багатьох органічних речовин (фенолів, формальдегіду, сульфурвмісних сполук) у разі використання в якості окисника озону, кисню повітря, гідрогену пероксиду.

Гідрогену пероксид використовують для окиснення нітритів, альдегідів, фенолів, ціанідів, відходів, що містять сульфур, активних барвників; токсичний.

5.2 Фізичні методи знезараження води

До фізичних методів знезараження належать такі методи: термічний, акустичний (ультразвуковий), електроімпульсний, радіаційний та опромінення ультрафіолетовим світлом.

Електроімпульсний спосіб є досить новим способом знезараження води. Він ґрунтується на використанні імпульсних електричних зарядів (ІЕР). Суть методу полягає у виникненні електрогідралічного удару (ефект Л.А. Юткіна). Вода, оброблена ІЕР, набуває бактерицидні властивості, які зберігаються до 4 місяців. Головний недолік методу – висока енергоємність і отже дорожнеча.

Для **радіаційного знезараження** використовують гамма-випромінювання ізотопу Co^{60} . Метод не знайшов широкого використання у промисловості.

Термічний метод полягає в кип'ятінні води. Він є дуже енергоємним і не забезпечує повного знезараження.

5.2.1 Акустичний метод знезараження води

Акустичний метод характеризується високою ефективністю. У випадку реалізації цього методу у воді спеціальними пристроями генеруються ультразвукові коливання, що викликають утворення мікроскопічних бульбашок, які швидко руйнуються (лопаються). Це явище називають кавітацією. Газ, що знаходиться всередині таких пустот, має настільки високий тиск і температуру, що в момент їх руйнування відбувається світіння бульбашок (звукोलюмінесценція). В результаті створення великого перепаду тиску, що доходить до десятків тисяч атмосфер, відбувається пошкодження клітинної оболонки і, як наслідок, загибель шкідливого мікроорганізму. Перевагою використання ультразвуку є його нечутливість до каламутності і кольоровості води, характеру і кількості мікроорганізмів, а також наявності у воді розчинених речовин. Недолік – дорогий спосіб.

5.2.2 Знезараження води в спосіб ультрафіолетового опромінювання

Ультрафіолетовим називають електромагнітне випромінювання в межах діапазону хвиль понад 10 до 400 нм. Для знезараження використовують «ближню область»: 200...400 нм (довжина хвиль природного ультрафіолетового випромінювання біля поверхні Землі більше 290 нм). Найбільшу бактерицидну дію має електромагнітне випромінювання на довжині хвилі 200...315 нм з максимальним проявленням в області 260 ± 10 нм. У сучасних УФ-пристроях застосовують випромінювання з довжиною хвилі 253,7 нм.

Метод УФ-дезінфекції відомий з 1910 р., коли було побудовано перші станції для оброблення артезіанської води у Франції і Німеччині. Бактерицидну дію ультрафіолетових променів пояснюють фотохімічними реакціями в структурі молекули ДНК і РНК, що відбуваються під їх впливом. Результатом є незворотні пошкодження ДНК і РНК. Крім того, дія ультрафіолетового випромінювання викликає порушення в структурі мембран і клітинних стінок мікроорганізмів. Все це в кінцевому підсумку призводить до їх загибелі.

УФ-стерилізатор є металевим корпусом, всередині якого знаходиться бактерицидна лампа. Її, в свою чергу, вміщують в захисну кварцову трубку. Вода омиває кварцову трубку, обробляється ультрафіолетом і відповідно знезаражується. В одній установці може бути кілька ламп.

Знезараження УФ-випромінюванням рекомендується застосовувати для оброблення води, яка відповідає таким вимогам:

- каламутність – не більше 2 мг/дм^3 ;
- кольоровість – не більше 20 градусів платино-кобальтової шкали;
- вміст феруму (Fe) – не більше $0,3 \text{ мг/дм}^3$;
- колі-індекс – не більше 10000 шт./дм^3 .

Досвід застосування ультрафіолету показує: якщо в установці доза опромінення забезпечується не нижче певного значення, то гарантується стійкий ефект знезараження. У світовій практиці вимоги до мінімальної дози опромінення варіюються в межах від 16 до 40 мДж/см^2 .

Переваги знезараження води в спосіб УФ-опромінювання такі:

1. Найменш «штучний» спосіб.
2. Універсальність і ефективність ураження різних мікроорганізмів – УФ-промені знищують не тільки вегетативні, але і спороутворюючі бактерії, які під час хлорування звичайними нормативними дозами хлору зберігають життєздатність.
3. Зберігається фізико-хімічний склад оброблюваної води.
4. Відсутність обмеження за верхньої межі дози.

5. Не потрібно організувати спеціальну систему безпеки, як під час хлорування і озонування.

6. Відсутні вторинні продукти.

7. Не потрібно створювати реагентне господарство.

8. Обладнання працює без спеціального обслуговуючого персоналу.

Отже, в співвідношенні «якість знезараження – ціна» метод краще інших.

Але цей метод знезараження має деякі недоліки:

1. Падіння ефективності у випадку оброблення погано очищеної води (каламутна, кольорова вода погано «просвічується»).

2. Необхідність періодичного відмивання ламп від нальотів осадів у разі оброблення каламутної і жорсткої води.

3. Відсутня післядія, тобто можливе вторинне (після оброблення УФ-опромінюванням) зараження води.

Контрольні запитання до розділу 5

1. Опишіть знезараження води хлоруванням.

2. Вкажіть чинники, що впливають на ефективність хлору.

3. Назвіть види реагентів для хлорування води.

4. Наведіть фізико-хімічні основи хлорування.

5. Назвіть область застосування хлорування.

6. Вкажіть переваги та недоліки хлорування.

7. Опишіть знезараження води озонуванням.

8. Вкажіть чинники, що визначають дозу озону.

9. Наведіть фізико-хімічні основи озонування.

10. Опишіть одержання озону на станціях очищення води.

11. Яке використання інших окисників для знезараження води (KMnO_4 , MnO_2 , H_2O_2)?

12. Охарактеризуйте знезараження води ультрафіолетовим опромінюванням.

13. Опишіть знезаражуючу дію ультрафіолетового випромінювання, механізм впливу на мікроорганізми.

14. Вкажіть недоліки, переваги та область застосування ультрафіолетового випромінювання.

15. Наведіть сутність акустичного методу знезараження води.

16. Наведіть недоліки, переваги та область застосування акустичного методу знезараження води.

17. Термічний, радіаційний та електроімпульсний методи знезараження води: сутність, недоліки та переваги, застосування.

6 ЗНЕСОЛЕННЯ ВОДИ

Знесолення полягає у видаленні з води розчинених речовин, перш за все, неорганічних солей. Знесолення може бути повним, якщо видаляються всі розчинені солі, або частковим: з води виводяться лише деякі розчинені сполуки або іони. До часткового знесолення належить, наприклад, зм'якшення води, в процесі якого видаляють солі жорсткості.

Класифікацію методів знесолення води наведено на рис. 6.1.

6.1 Реагентні методи зм'якшення води

Реагентні методи полягають в осадженні малорозчинних сполук кальцію і магнію у разі додавання до води специфічних реагентів. Залежно від того, які саме речовини застосовують, реагентні способи поділяють на вапняний, содовий, фосфатний, натронний, барієвий, оксалатний.

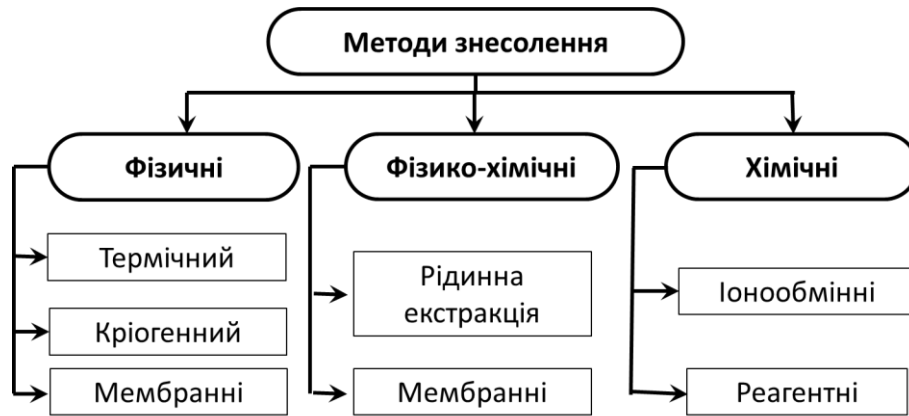


Рис. 6.1 – Класифікація методів знесолення води

6.1.1 Зм'якшення води вапнуванням

Призначенням вапнування вихідної води є:

- зниження гідрогенкарбонатної лужності вихідної води;
- декарбонізація (видалення з води вільної карбонової кислоти);
- часткове зм'якшення і зниження солемісту;
- концентрація грубодисперсних домішок (ГДД), сполук феруму та силікатної кислоти початкової води.

В процесі вапнування в оброблювану воду подається вапняне молоко, в якому вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ перевищує розчинність на 10...20 %. Додавання до природної води гашеного вапна у вигляді суспензії супроводжується дисоціацією його молекул за реакцією:



Унаслідок цього у розчині підвищується концентрація іонів OH^- та Ca^{2+} . Збагачення води іонами OH^- призводить:

а) до переведення гідрогенкарбонатних іонів в карбонатні за реакцією:



б) до зв'язування розчиненої у воді вільної карбонової кислоти з утворенням карбонатних іонів за реакцією:



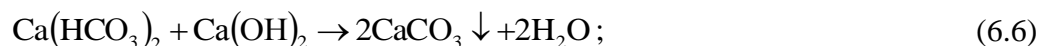
Збільшення в розчині концентрації карбонат-іонів і наявність в ньому іонів кальцію призводять до перевищення добутку розчинності і виділенню в осад майже нерозчинного у воді кальцію карбонату за реакцією:

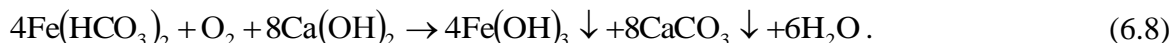


Внаслідок дозування вапна в кількості, більшій, ніж це необхідно для осадження іонів кальцію і зв'язування вільної карбонової кислоти, у воді з'являється надмірна концентрація іонів OH^- , внаслідок чого досягається добуток розчинності і для магнію гідроксиду і випадання останнього в осад. Присутні в природній воді іони Mg^{2+} з іонами OH^- утворюють малорозчинне з'єднання – магнію гідроксид за реакцією:

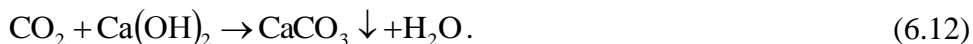
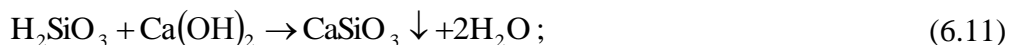
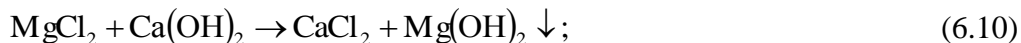


Отже в процесі вапнування відбуваються такі реакції з утворенням важкорозчинних сполук CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$:





Якщо доза вапна перевищує необхідну для переведення всіх форм карбонової кислоти в карбонат-іони, буде утворюватися магнію гідроксид за реакціями:



Реакція (6.12) показує, як відбувається декарбонізація (видалення з вихідної води вільної карбонової кислоти); реакції (6.6...6.8) ілюструють зниження лужності і, одночасно, карбонатної жорсткості води; реакції (6.9, 6.10) показують, що, незважаючи на видалення іонів магнію, величина некарбонатної жорсткості води практично не змінюється (вона вся стає кальцієвою).

Слід мати на увазі, що в процесі вапнування іони натрію і аніони сильних кислот не беруть участі в реакціях, і їх концентрації практично не змінюються.

Загальний солеміст води в результаті вапнування зменшується внаслідок зниження жорсткості та лужності. Утворені в процесі вапнування води важкорозчинні кальцію карбонат і магнію гідроксид випадають у вигляді осаду (шламу). При цьому концентрація іонів кальцію і магнію зменшується, отже знижується значення жорсткості води.

Іноді застосовують вапнування з магnezіальним знесиленням, під час якого сполуки силіцію видаляють з води, що обробляють, в процесі сорбції їх магнію гідроксидом. Основним є метод знесилення магнію оксидом MgO . Найбільш ефективно знесилення відбувається в інтервалі величини $\text{pH} = 10,1 \dots 10,3$.

6.1.2 Зм'якшення води содуванням

Содовий метод ґрунтується на обробленні води кальцинованою содою, внаслідок чого усувається як тимчасова, так і стала жорсткість:

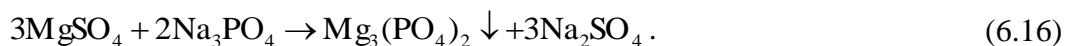
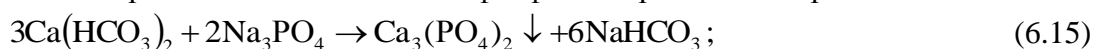


З метою економії реагенту високої вартості – кальцинованої соди, на практиці зазвичай застосовують комбінований вапняно-содовий спосіб зм'якшення, який передбачає почергове додавання реагентів: спочатку – гашене вапно, а потім – кальциновану соду.

В процесі вапнування з содуванням знижується кальцієва жорсткість води, знижується частина магнієвої жорсткості. Остаточна кальцієва жорсткість дорівнює її некарбонатній складовій, а остаточний вміст магнієвої жорсткості залежить від режиму вапнування.

6.1.3 Інші реагенти для зм'якшення води

Фосфатний метод застосовують для повнішого усунення катіонів кальцію та магнію внаслідок значної меншої розчинності відповідних фосфатів порівняно із карбонатами:

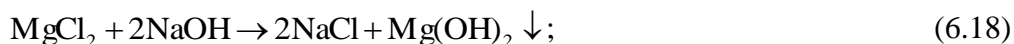
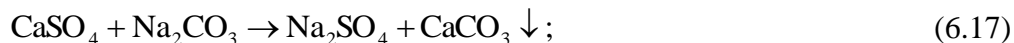


Оскільки вартість натрію фосфату є значно вищою, ніж кальцинованої соди, то його застосовують лише для усунення залишкової жорсткості води після її зм'якшення вапняно-содовим способом.

Натронний спосіб передбачає осадження нерозчинних кальцію і магнію гідроксидів в

процесі оброблення води розчином натрію гідроксиду. Однак через значну вартості реагенту цей спосіб застосовують рідко.

Содово-натронний спосіб ґрунтується на обробленні води содою та натрію гідроксидом за реакціями:

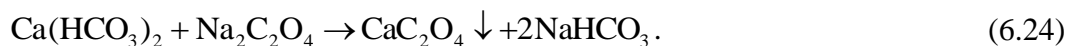


Барієвий метод зм'якшення води застосовують в поєднанні з іншими методами. Спочатку вводять барієвмісні реагенти ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , BaAl_2O_4) для усунення сульфатної жорсткості, потім воду обробляють вапном і содою для дозм'якшення:



Через високу вартість реагентів барієвий метод застосовують рідко, для питної води він непридатний через токсичність.

Оксалатний метод ґрунтується на застосуванні натрію оксалату:



Метод відрізняється простотою технологічного і апаратного оформлення, але через високу вартість реагенту його застосовують для зм'якшення невеликих кількостей води.

6.1.4 Апарати для реагентного зм'якшення і освітлення води

Утворення осаду в процесі зм'якшення води реагентними методами відбувається в дві стадії. Перша стадія – процес утворення малорозчинних сполук CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ відбувається практично миттєво. Друга стадія – процес кристалізації утворених осадів і агломерація їх в пластівці – значно триваліша за часом. Загальний час зм'якшення визначається інтенсивністю перебігу другої стадії.

Конструкція промислових освітлювачів (рис. 6.2) передбачає здійснення двох описаних процесів.

Для першого процесу необхідно інтенсивне перемішування, для другого – створення зон руху оброблюваної води зі швидкістю, меншою, ніж швидкість вільного осадження пластівців.

Застосовуються освітлювачі марки ВТИ (63, 100, 160, 250, 400, 630, 1000 м³/год).

Підігріта вихідна вода подається у відділювач повітря, де звільняється від бульбашок повітря. З відділювача повітря опускною трубою через тангенціально спрямоване введення з регулюючим пристроєм вода надходить в змішувач води і реагентів. Вапняне молоко, розчин коагулянту і розчин флокулянту (ПАА) надходять в змішувач радіально спрямованими трубопроводами. Вапняне молоко вводиться вище вихідної води, розчин коагулянту вводиться вище патрубку вапняного молока, а ПАА значно вище коагулянту – в верхню частину камери змішувача.

Патрубки подачі води і реагентів мають тангенціальне підведення для організації обертального руху потоку з метою кращого перемішування води і реагентів.

Розміри камери змішувача і швидкість руху води дають змогу завершити хімічну взаємодію реагентів з розчиненими у воді реагентами до виходу з камери.

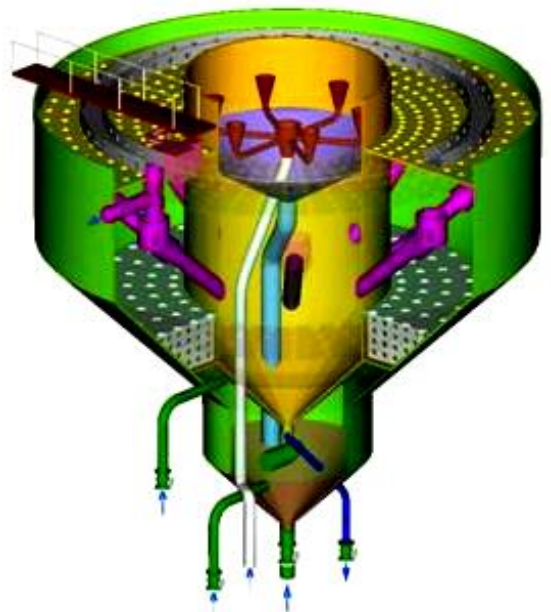
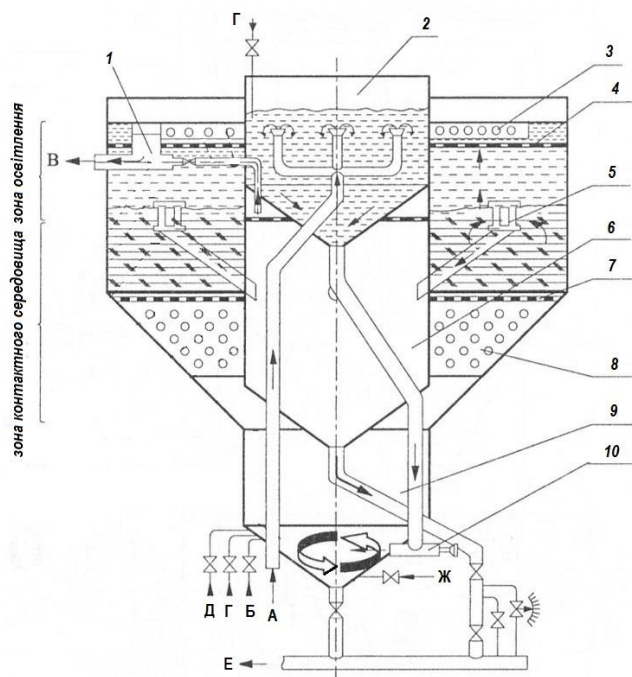


Рис. 6.2 – Схема освітлювача ВТИ для вапнування води

А – вхід води; Б – вхід вапняного молока; В – вихід зм'якшеної води; Г – вхід коагулянту; Д – вхід флокулянту; Е – вихід шламу; Г, Ж – промивні води освітлювальних фільтрів; 1 – розподільний пристрій; 2 – відділювач повітря; 3 – кільцевий жолоб; 4 – верхня горизонтальна решітка; 5 – шламоприймальні вікна; 6 – шламоущільнювач; 7 – нижня горизонтальна решітка; 8 – вертикальна перегородка; 9 – змішувач; 10 – регулюючий пристрій

Під час виходу із зони змішувача починається активне виділення продуктів хімічної взаємодії, формування центрів кристалізації, наростання на останніх пластівців важкорозчинних сполук (зона контактеного середовища). Контактне середовище утворює своєрідний шламовий фільтр (шар), сформований з великих частинок, що знаходяться в завислому стані. Висхідний потік дрібніших частинок агрегується на частинках шламового шару, ще збільшуючи їх. Процес укрупнення завершується на рівні шламоприймальних вікон. Висота завислого шару (шламового фільтру) зазвичай 3...4 м. Для попередження руйнування утворених пластівців обертальний рух води в міру її підйому гаситься горизонтальною і вертикальними перегородками. Шламоприймальні вікна визначають верхню межу завислого шламу.

Шлам, утворений в зоні контактеного середовища, безперервно видаляється разом з водою в шламоущільнювач через шламоприймальні вікна або шламоприймальні труби. Після зони контактеного середовища основний потік проходить зону освітлення, де швидкість оброблюваної води знижується внаслідок дренажу її частини в шламоущільнювач.

Далі потік освітленої води проходить через верхню розподільну решітку і зливається через отвори в приймальний кільцевий жолоб, звідки вода відводиться в бак вапнованої води. Шлам осідає в нижній частині шламоущільнювача і трубопроводами видаляється під час продування.

6.2 Метод іонного обміну

Іонний обмін є процесом взаємодії розчину з твердою фазою (іонітом), здатної обмінювати іони, які містяться в ній, на еквівалентну кількість інших іонів, що знаходяться у вихідній воді та мають заряд того ж знаку.

У науковому сенсі явище іонного обміну було виявлено в ґрунтах в 1850 р. Справжнє розуміння іонного обміну стало можливим після розроблення теорії електролітичної дисоціації.

Перший синтетичний іоніт був розроблений в 1903 році Гармсом та Рюмпером, які збиралися виділяти золото з морської води.

Іонообмінні смоли на основі стиролдивінілбензолу, найпоширеніші сьогодні, були отримані в 1944 р. Алеліо. Повсюдному впровадженню на той момент гелевих іонообмінних смол перешкоджав недолік – висока забрудненість і низька стійкість. Проблема була частково вирішена в 1957 році – одержано макропористі смоли. Найпотужніший поштовх був зроблений в 60-і роки, коли почався бурхливий розвиток ядерної галузі.

Сьогодні іоніти й іонообмінні процеси використовують в гідрометалургії, хімічній промисловості, харчовій та фармацевтичній промисловості, медицині, біохімії, біотехнології, ядерній промисловості. Основною областю використання є водопідготовка (зм'якшення і демінералізація води) та очищення стічних вод промислових підприємств. Найбільші споживачі такої води – електроенергетика, виробництво напоїв, виробництво напівпровідників і мікроелектроніки, фармацевтичні виробництва.

Іонний обмін є різновидом сорбційних процесів і має деяку схожість з адсорбцією: тверде тіло також поглинає розчинену речовину. Відмінність від адсорбції: іонний обмін – це стехіометричне заміщення; адсорбція – це поглинання. На практиці майже завжди іонний обмін супроводжується адсорбцією, а типові адсорбенти (активоване вугілля) матимуть іонообмінні властивості.

6.2.1 Будова та класифікація іонітів

Іоніти – тверді, практично нерозчинні природні, штучні чи синтетичні поліелектроліти. Складаються з каркаса, що несе позитивний або негативний заряд, і рухливих протиіонів, які компенсують своїми зарядами заряд каркаса і можуть стехіометрично обмінюватися на іони того ж заряду, що містяться у водному розчині.

За знаком заряду іонів, якими обмінюються, іоніти поділяють на катіоніти, аніоніти і амфоліти. За хімічною природою каркаса – на неорганічні, органічні та мінерально-органічні.

Неорганічні природні іоніти можуть бути кристалічними і шаруватими. Найхарактерніші природні неорганічні іоніти – цеоліти. До них також можна віднести глини, слюду, оксиди графіту, солі полікислот титану, ванадію та ін. Природні іоніти є переважно катіонітами. Аніонітів відомо небагато: апатит, меркарбід $[C_6Hg_6O_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$, цирконію гідроксид. Є і амфотерні іоніти, які, залежно від кислотності середовища і умов утворення, мають катіонні або аніонні властивості.

В технології водопідготовки найпоширеніші полімерні органічні іоніти – іонообмінні смоли.

Макромолекула такого іоніту складається з гнучких полімерних вуглеводневих ланцюгів, скріплених (зшитих) поперечними зв'язками – вуглеводневими містками. Макромолекула є тривимірною сіткою (полімерною матрицею), в окремих вузлах якої зафіксовано заряджені функціональні групи з нейтралізуючими їх іонами з зарядами протилежного знаку – протиіонами.

Найпоширеніші матриці зшиті дивінілбензолом:

1. Стиролдивінілбензолна (СДВБ).
2. Акрілдивінілбензолна (АДВБ).

Також використовують фенолформальдегідні, вінілпіридинові, поліалкіламініні, поліакріламініні матриці.

Полімерні матриці можуть синтезуватися за двома механізмами:

1. Полімеризація (СДВБ, АДВБ).
2. Поліконденсація (поліетиленполіамініні смоли ПЕПА).

Гранули, одержані полімеризацією, мають форму майже ідеальних кульок. Гранули поліконденсаційних смол – неправильної форми. Розміри гранул коливаються від десятка мікрометрів до 1...2 мм. Гранули сферичної форми мають кращі властивості, оскільки в цьому випадку забезпечується найменший опір шару іоніту потоку рідини, яку оброблюють в

фільтрі, зменшуються втрати іоніту і полегшується можливість здійснення протитечійних процесів у фільтрі.

За структурою полімерного каркаса іоніти поділяють на дві групи: гелеві (непористі) і макропористі. Гелеві одержують в процесі простої полімеризації або поліконденсації, а макропористі – під час додавання інертних пороутворювачів. Гелеві іоніти проявляють іонообмінні властивості тільки в набряклому стані, в цих умовах їх об'єм збільшується в 1,5...3 рази. У разі малого поглинання рідини, що залежить від кількості містків («зшивок»), які має іоніт, він не виявляє іонообмінні властивості відносно іонів великих розмірів.

Сітка звичайного гелевого іоніту неоднорідна, причому у поліконденсаційних іонітів – значно. Неоднорідність сітки є недоліком, що виявляють в процесі сорбції великих, особливо високомолекулярних органічних, іонів і з'єднань. Вони «заплутуються» в дрібніших осередках («порах») сітки і загороджують проходи в більші осередки, перешкоджаючи сорбції інших, навіть дрібніших, іонів і молекул. Десорбція великих іонів з іоніту утруднена. Це як раз той випадок, коли кажуть про «отруєння» іоніту, особливо аніоніту, органічними домішками води («органікою»).

Питома площа поверхні пор у гелевих іонітів становить не більше 5 м² в 1 г іоніту, а розмір осередків (умовно – пор) – 50...200 нм.

В останні роки більше виробляють макропористі іоніти, які мало набухають, але, внаслідок спочатку розвиненої поверхні пор, дуже активні в сорбційних і обмінних реакціях. Питома площа поверхні пор макропористих іонітів становить 20...130 м² в 1 г іоніту. Середній діаметр пор – 1500...2500 нм. Макропористі іоніти відрізняються також підвищеною жорсткістю і міцністю. Іонообмін в макропористих іонітах проходить швидше, ніж в гелевих. Шлях в порах, який повинен пройти іон до зустрічі з активною групою матриці, приблизно дорівнює: в макропористих іонітах – до 100 мкм, в гелевих – до 500 мкм.

До матриці іонообмінної смоли прикріплені групи, що несуть заряд – фіксовані іони (функціональні групи):

– в катіонітах: $-\text{SO}_3^-$; $-\text{COO}^-$; $-\text{PO}_3^{2-}$; $-\text{AsO}_3^{2-}$;

– в аніонітах: $-\text{NH}_3^+$; $=\text{NH}_2^+$; (4 зв'язка) N^+ ; (4 зв'язка) P^+ ; $\equiv \text{S}^+$.

Залежно від величини константи дисоціації функціональних груп катіоніти поділяють на сильнокислотні і слабокислотні, аніоніти – на сильноосновні і слабоосновні (рис. 6.4).

6.2.2 Властивості іонітів

1. Гранулометричний склад – відносний вміст гранул різних розмірів. Серед іонітів розрізняють полідисперсні і монодисперсні смоли. Застосування монодисперсних смол дає змогу одержувати воду найвищої якості за найменших експлуатаційних витрат, оскільки такі іоніти мають найкращу кінетику, високу механічну міцність, краще регенеруються.

З технологічного та економічного погляду оптимальний гранулометричний склад іонітів:

➤ 0,3...1,3 мм – гранули полімеризаційних іонітів із середнім розміром 0,5 ... 0,6 мм;

➤ 0,4...2,0 мм – гранули поліконденсаційних іонітів із середнім розміром 0,7 ... 0,8 мм.

2. Механічну міцність зерен іонітів характеризують двома поняттями: міцність на стирання і міцність на роздавлювання.

Для гранульованих іонітів (гранулятив) вважають хорошим показником стирання 2...3 % (кращі сорти іонітів – 0,5 %).

Міцність на роздавлювання за робочих умов фільтрування проявляється під час стиснення зерен від потоку води. Цей показник має лише умовне значення, оскільки в реальних умовах фільтрування тиск води не перевищує 0,6 МПа (пробний тиск – 0,9 МПа). Для порівняння: зерно іоніту не роздавлюється навіть за 1,0 МПа (якщо наступити на зерно, то для нього не буде ніяких наслідків).

3. Осмотична міцність. Дія осмотичних сил проявляється у разі змінювання ступеня набухання іонітів. У випадку збільшення ступеня набухання зерен їх розмір збільшується, у

випадку зменшення набухання – зерно зменшується. Почергові розтягування і стиснення структури зерна супроводжуються розривами ланцюгів матриці в місцях найбільших напруг. Мікроскопічні розриви поступово перетворюються в тріщини, а потім – призводять до розтріскування зерен та утворення осколків.

Іоніти гелевої структури за осмотичною міцністю гірше макропористих іонітів, осмотична міцність яких збільшується з ростом кількості «зшивок».

Повністю запобігти впливу осмотичних сил на зерно іоніту не можна. Але потрібно уникати умов, коли зерно особливо відчуває дію осмотичних сил. Так, не слід допускати висихання іонітів, що поставляються виробниками у вологому (набряклому) стані. Повітряно-сухі іоніти, щоб уникнути швидкого набухання (осмотичного удару), потрібно спочатку замочувати не у воді, а в концентрованому (20...25 %) розчині хлориду натрію, при цьому концентрація солі буде порівнянна з концентрацією функціональних груп іоніту.

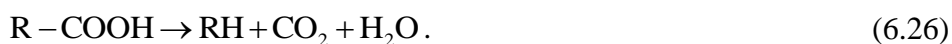
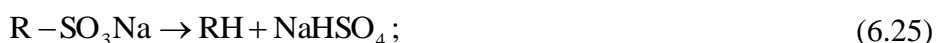
4. Хімічну стійкість іонітів оцінюють за їх розчинністю у воді і водних розчинах реагентів. У кислотних і лужних регенераційних розчинах органічні іоніти мають задовільну хімічну стійкість.

Окисники – кисень, хлор, озон, гідрогену пероксид – руйнівні діють на іоніти, причому ферум та інші важкі метали в цих окисних процесах є каталізаторами. В результаті окиснення послаблюються зв'язки між групами в матриці, і виникають розриви сітки полімеру іоніту. У міру зменшення ступеня зшивання іоніт стає м'якшим і може перетворитися в гель. Оптимальний ступінь зшивання становить 8 % ДВБ.

Застосування для зм'якшення та демінералізації води природних неорганічних матеріалів, що мають малу іонообмінну здатність, є більше історичним інтересом саме тому, що вони (цеоліти, глауконіт) легко розкладаються в регенераційних розчинах.

5. Термічна стійкість. За температур, що перевищують допустимі, може відбуватися розкладання і гідроліз функціональних груп іонітів. Сильнокислотні сульфогрупи термічно стабільні до температури 180 °С, сильноосновні аніоніти – до 40 °С, слабоосновні – до 75 °С.

У водних розчинах термічному руйнуванню піддаються полярні зв'язки функціонально активних груп за реакціями:



Це призводить до поступової втрати іонообмінних властивостей.

Катіоніти, як правило, більш термостійкі, ніж аніоніти, а сольові форми іонітів стійкіші, ніж їх водневі і гідроксильні форми (різниця температур початку розкладання доходить до 50 °С).

Для більшості сульфокатіонітів допустимі температури (в насипних фільтрах) становлять 80...90 °С, у деяких катіонітів – до 120 °С, для аніонітів – 35...50 °С; в наливних фільтрах: сульфокатіоніти – 120...130 °С, аніоніти – 100...110 °С.

6. Іонообмінні властивості. Повну обмінну ємність (ПОЄ) визначають повним насиченням іонообмінної смоли з якого-небудь протиіону. Повна обмінна ємність – це загальна кількість іонообмінних груп в одиниці об'єму вологого або одиниці маси сухого іоніту. Повна обмінна ємність не залежить від концентрації і природи іонів, які обмінюються, стала для цього іоніту, але змінюється під термічним, хімічним та іонізуючим впливом.

Робоча обмінна ємність (РОЄ) – частина повної обмінної ємності, яка може бути використана в робочих умовах (ємність, відновлювана в процесі регенерації). Робоча обмінна ємність залежить від таких чинників:

- природи іоніту;
- гранулометричної характеристики іоніту;
- якості вихідної води, наявності у вихідній воді феруму, мангану, органічних домішок;
- значення рН вихідної води, її температури і температури регенераційних розчинів;
- природи регенеранту, його чистоти, концентрації, питомої витрати;
- висоти шару іоніту;

– питомої витрати відмивної води та ін. чинників.

Іоніти внаслідок наявності розвиненої структури пор є гарними сорбентами, а іонообмінні фільтри затримують велику частину грубодисперсних і колоїдно-дисперсних частинок: глину, пісок, кальцію карбонат, феруму та алюмінію гідроксиди, сполуки силіцію, мікроорганізми, масла, жири та ін. Всі ці речовини обволікають зерна іонітів, заповнюють пори і в такий спосіб блокують іонообмінні центри іонітів, наслідком чого стають зменшення продуктивності фільтрів і збільшення втрат тиску.

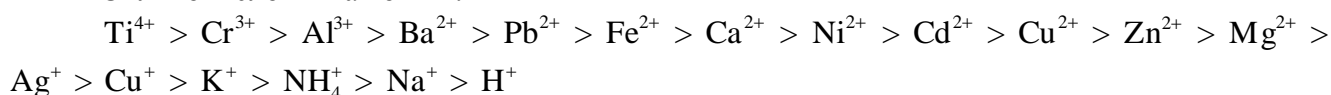
Якщо на іоніт потрапляють нерозчинні форми феруму ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ або колоїдні форми), вони діють, як завислі домішки. Якщо ферум міститься в розчиненому вигляді, то, відповідно до низки селективності катіонітів, Fe^{2+} в процесі зм'якшення води затримується раніше і краще іонів кальцію і магнію і гірше (важче) вимивається з іоніту під час його регенерації натрію хлоридом. Якщо ферум присутній у вихідній воді у вигляді гуматів, труднощі виникають в роботі аніонітних фільтрів, де ці сполуки поглинаються і погано вимиваються в процесі регенерації. Ферум потрапляє у воду не тільки в природних умовах, а і внаслідок корозії апаратів і трубопроводів водопідготовки. І в цих випадках ферум може знаходитися в іонній, колоїдній та грубодисперсній формах. Аналогічні відомості можуть бути наведені і відносно мангану.

Небезпеку алюмінію для іонітів має сенс враховувати, якщо в якості попереднього очищення води передбачають коагулювання солями алюмінію. Тоді теж – у випадку порушення технологічного режиму коагулювання – можливе потрапляння розчинних і нерозчинних сполук алюмінію на іоніти.

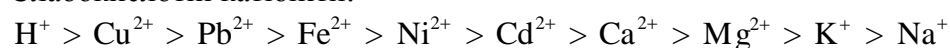
Органічні речовини вихідної води адсорбуються аніонітами, знижуючи тим самим обмінну ємність аніонітів за іонами солей.

7. Селективність називають здатність вибірково сорбувати з розчинів деякі іони або групи іонів. Селективність іонітів визначається типом іоногенних груп, кількістю зшивок, розміром пор іоніту і складом розчину, що знаходиться в контакті з іонітом. Виходячи з теоретичних уявлень і ґрунтуючись на емпіричних даних отримано ряди селективності для різних типів іонообмінних смол:

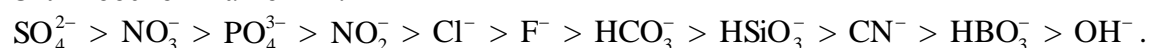
Сильнокислотні катіоніти:



Слабокислотні катіоніти:



Сильноосновні аніоніти:



6.2.3 Кінетика іонного обміну

Реакція іонного обміну відбувається внаслідок різниці хімічних потенціалів іонів, які обмінюються (А і В). У загальному вигляді цю реакцію можна представити так:



Ключовими особливостями іонообмінних процесів є:

1. Стехіометричність. Обмін протиіонів на іони того ж заряду, що знаходяться в розчині, відбувається строго відповідно до принципу еквівалентності.

2. Оборотноість. Іонообмінні реакції відбуваються до стану рівноваги, після досягнення якого іонна форма іонообмінної смоли може бути відрегенована, тобто переведена у вихідну.

3. Багатостадійність. Стадії іонного обміну такі:

- перенесення іонів розчину до поверхні гранули іоніту;
- дифузія іонів всередині гранули;
- здійснення реакції іонного обміну;

- дифузія протиіону, якій витісняється з гранули, зсередини до поверхні гранули;
- перенесення протиіону від поверхні гранули іоніту в об'єм розчину.

Загальна швидкість всього іонообмінного процесу визначається найповільнішою з послідовних стадій, зазвичай – дифузією іонів всередині зерна.

Розрізняють:

1. Взаємодифузію іонів А і В всередині зерна іоніту – внутрішньо дифузійну або гелеву кінетику.
2. Взаємодифузію іонів А і В у дифузійному шарі, прилеглому до зерна – зовнішньо дифузійну або плівкову кінетику.

Схильність до гелевої кінетики мають системи з вищою концентрацією фіксованих іонів, з меншим ступенем зшивання, з меншим розміром зерен, з меншою концентрацією розчину і з більш слабким перемішуванням розчину.

У разі гелевої кінетики швидкість іонного обміну може бути збільшена, якщо зменшити розміри зерен і підвищити температуру, взяти іоніт з меншим ступенем зшивання або збільшеним набряканням.

У разі плівкової кінетики швидкість обміну збільшиться зі збільшенням концентрації розчину, швидкості перемішування, а також у випадку зв'язування протиіону, який переходить у розчин, наприклад, внаслідок утворення комплексу або асоціації.

6.2.4 Динаміка іонного обміну

Більшість методів, в яких використовують іонообмінні смоли у промисловому масштабі, пов'язані із застосуванням сорбційних колон, заповнених іонообмінним матеріалом. Ці процеси полягають в тому, що в колону подають розчин, наприклад, воду, з якої повинні бути видалені іони певного виду. Процес в колоні залежить від властивостей іоніту (стану насичення, ємності, розмірів зерен, ступеня зшивання та ін.), складу вихідного розчину, розмірів колони і від виробничих умов – швидкості протікання розчину і температури.

Протікаючи через колону зверху вниз, розчин буде весь час стикатися з новими шарами невикористаної іонообмінної смоли. Згодом верхні шари іоніту віддадуть всі іони А і втратять працездатність – виснажаться (рис. 6.3.а). Внаслідок цього перехідна зона, в якій відбувається іонний обмін, звана фронтом сорбції, буде все далі і далі переміщатися вниз по колоні. З колони буде витікати розчин АХ доти, поки перехідна зона не досягне нижнього кінця колони. Після цього настане проскакування іонів В і іоніт повинен бути відрегенований, тобто переведений в початкову форму. Якщо пропускання розчину продовжити, то іони В повністю витиснуть з розчину іони А. В результаті іоніт по всій довжині колони прийде в стан рівноваги з розчином ВХ, який буде проходити через колону без зміни складу.

Поглинаючи здатність іоніту до проскакування іонів В називають ємністю до проскакування, яка завжди менше його повної обмінної ємності. Наближення ємності до проскакування до повної обмінної ємності свідчить про максимально повне використання іоніту і оцінюється за ступенем використання іоніту – відношенням ємності до проскакування до повної обмінної ємності. Ступінь використання іоніту залежить від розмірів колони і ширини перехідної зони, інакше кажучи, від гостроти фронту сорбції іонів В. На гостроту фронту найбільше впливає іонообмінна рівновага. Швидкість переміщення фронту переважно залежить від швидкості потоку і концентрації вихідного розчину. Однак всі заходи, що вживаються для уповільнення переміщення фронту за однакового поперечного перерізу колони, пов'язані з великими витратами часу.

Іонообмінні процеси в динаміці прийнято наводити у вигляді вихідних кривих іонного обміну (рис. 6.3.б) – залежності концентрацій обмінюваного іону від часу або об'єму вихідного розчину, пропущеного через колону, – питомого об'єму.

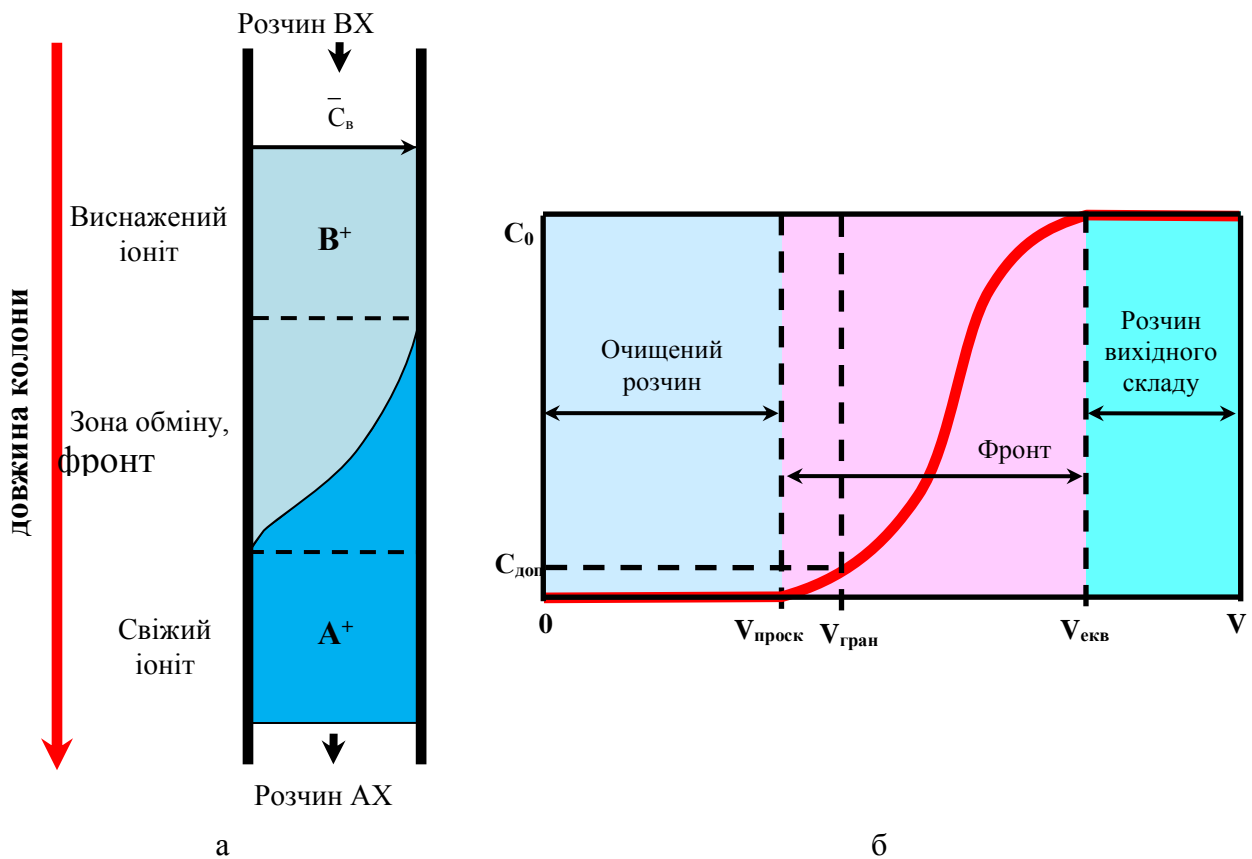


Рис. 6.3 – Динаміка іонного обміну: а – схема іонообмінного процесу в колоні; б – вихідна крива іонного обміну

До певного об'єму ($V_{\text{проск}}$ – об'єм проскакування) іони В у фільтраті відсутні – спостерігається повне заміщення іонів В на іони А. Починаючи з $V_{\text{проск}}$ концентрація іонів В у фільтраті починає рости, досягаючи свого допустимого значення – $C_{\text{доп}}$. Об'єм розчину, який може бути очищений до цього моменту, відповідає $V_{\text{гран}}$, а площа, обмежена знизу ділянкою вихідної кривої, а праворуч прямий $C = f(V_{\text{пред}})$, відповідає величині робочої динамічної обмінної ємності (РДОЄ). Якщо пропускання розчину через колону продовжити, то концентрація іонів В у розчині перевищить бажану і поступово зрівняється з C_0 за величини еквівалентного об'єму. Площа, обмежена знизу вихідної кривої, а праворуч $C = f(V_{\text{екв}})$, відповідає величині повної динамічної обмінної ємності (ПДОЄ), яка завжди менше повної обмінної ємності іоніту.

За величиною РДОЄ можна визначити максимальний об'єм води, який може очистити фільтр і після досягнення якого необхідно буде провести регенерацію. Цю величину називають тривалістю фільтроциклу.

6.2.5 Основні іонообмінні процеси і технології

Більшість іонообмінних процесів включають 4 основних стадії:

1. Робочий цикл;
2. Зворотне промивання, яке необхідне для розпушування шару іоніту і видалення механічних домішок, затриманих в шарі; після цього іоніту дають самочинно осісти;
3. Регенерація – процес переведення іоніту в вихідну форму шляхом пропускання через його шар регенераційних розчинів;
4. Пряме промивання для видалення з колони залишку регенераційних розчинів.

На сьогодні існують дві основні технології – прямотечійна і протитечійна, що

відрізняються напрямками руху води, яку очищають, і регенераційних розчинів.

Історично сталося так, що майже всі конструкції іонообмінних фільтрів – паралельнотечійні (прямотечійні), тобто вода, що обробляється, і регенеруючий розчин рухаються у фільтрі в одному напрямку – зверху вниз.

В міру просування регенераційного розчину зверху вниз через шар іоніту концентраційний напір – різниця концентрацій між раніше затриманими іонами (наприклад, кальцієм і магнієм) і іонами регенераційного розчину, які витісняють їх (наприклад, натрію), – становиться все менш та менш.

Наприкінці «слабкий» регенераційний розчин зустрічається з шаром іоніту, який містить деяку, хоч і невелику, кількість іонів, які потрібно витіснити із іоніту. Витіснення не відбувається. В результаті наступний потік очищеної води не досягає необхідної якості.

Ця особливість технології іонного обміну, а також властивості іонітів та регенерантів визначають принципові недоліки іонообмінної технології очищення води: великі витрати реагентів, води для відмивання іоніту від залишків регенераційного розчину та велика кількість стічних вод, якість яких не відповідає вимогам нормативних документів.

Вихід з положення був знайдений технологами, які запропонували двоступеневе – для натрій-катіонування та тріступеневе – для демінералізації іонуванням – фільтрування.

У випадку сучасного та економічного протитечійного фільтрування подача регенераційного розчину та води, що обробляється, відбувається у різних напрямках.

Переваги протитечійного фільтрування були відомі давно, але промислове застосування воно знайшло лише з появою спеціальних конструкцій фільтрів та розвинутого виробництва різноманітних високоефективних іонітів.

В процесі протитечійної технології іонування найкраще відрегенований катіоніт розташований у тому шарі, який знаходиться на виході з фільтра. Вода, що обробляється, проходить шари іоніту зі все більшою глибиною регенерації, тобто концентраційний напір зберігається по всьому шляху води.

Отже забезпечується висока якість зм'якшення і демінералізації, найповніше використовується робоча обмінна ємність іоніту, зменшується витрата реагентів, води на власні потреби та стічних вод.

В наш час відомо декілька конструкцій протитечійного фільтрування, які принципово розрізняються за напрямками потоків: потік води – знизу вгору, регенерація – зверху вниз; потік води – зверху вниз, регенерація – знизу вгору.

Однією із перших запатентованих протитечійних технологій (60-ті роки ХХ століття) була технологія Швебебет (з нім.: Schwebbett – завислий, плаваючий шар) фірми «Байер АГ». Різновиди: Ліфтбет, Рінзбет, Мультистеп. Вода, що обробляється, у фільтрі прямує знизу вгору, регенераційний розчин – зверху вниз.

Ці технології мають принципові недоліки:

– шар іоніту дуже чутливий до змінювання витрати води та перерв у роботі: спостерігається внутрішньосхарове перемішування, що зменшує ефект протитечійного іонування (потрібна посилена регенерація);

– необхідно регулярно проводити промивання для розпушування, оскільки дрібні частинки і забруднення, що накопичуються у верхній частині шару, можуть бути віднесені під час робочого циклу у наступний фільтр або споживачу, якщо попередньо не розпушити та не відмити шар іоніту;

– розпушування вимушено проводять в спеціальній ємності, тобто неминує збільшення капітальних витрат; за бажання здійснювати в одному фільтрі і катіонування, і аніонування – двохарове фільтрування – необхідно секціонувати фільтр розподільними тарілками. Отже ще збільшуються капітальні витрати.

Технологія АПКОРЕ (з англ.: UP.CO.RE. – UPflow COurtercurrent REgeneration – протитечійна регенерація висхідним потоком) фірми Dow Chemical Co. («Дау Кемікал Компані») за голландським патентом передбачає рух води, що обробляється, зверху вниз, а регенераційного розчину – знизу вгору.

Технологія має всі переваги протитечійних технологій і водночас позбавлена недоліків, описаних вище.

Оскільки під час робочого циклу вода рухається зверху вниз (30...40 м/год), шар іоніту залишається затиснутим за будь-яких коливань навантаження, навіть за повного припинення подання води. Отже добре відрегенований шар іоніту в нижній частині фільтру не руйнується.

Перед поданням у фільтр регенераційного розчину шар іоніту протягом 3...5 хв великим потоком води зі швидкістю близько 30 м/год піднімається вгору – до зіткнення з інертним матеріалом (рис. 6.8). Наявність такого матеріалу – одна із принципових особливостей технології.

Верхній дренажно-розподільний пристрій прикрито і немовби занурено у шар плаваючого шару інертного матеріалу. Через цей шар вільно проходять вода, завислі домішки, дрібні частинки іоніту, а цілі гранули іоніту, які у відсутності інерту потік міг би знести із фільтру, затримуються.

Регенераційний розчин двох різних концентрацій пропускається знизу вгору протягом 30...40 хв з такою швидкістю (близько 10 м/год), що піднятий в попередні операції шар іоніту залишається притиснутим до шару інертного матеріалу.

Ці дві операції, крім своїх прямих функцій, відмінюють необхідність промивання для розпушування.

Наступні етапи регенерації: відмивання іоніту знизу вгору від залишків регенераційного розчину зі швидкістю близько 10 м/год протягом 30 хв; осадження шару іоніту протягом 5...10 хв; відмивання іоніту зверху вниз зі швидкістю 20...30 м/год протягом 30...40 хв.

Вельми важлива особливість технології АПКОРЕ – можливість здійснення пошарового завантаження аніонітів в одному фільтрі без будь-яких розподільних пристроїв. За рахунок спеціального підбору слабоосновного і сильноосновного аніонітів з відповідними значеннями щільності шар слабоосновного аніоніту завжди зберігає своє положення над шаром сильноосновного аніоніту, захищає останній від отруєння органічними речовинами.

Простота технології, універсальність конструкції дають змогу використовувати стандартні паралельнотечійні фільтри для протитечійного фільтрування, замінюючи тільки внутрішні дренажно-розподільні пристрої.

Спеціально для технології АПКОРЕ фірма Dow Chemical Co. («Дау Кемікал Компані») розробила і постачає на ринок серію іонообмінних смол з чудовими гранулометричними (монодисперсними), фізико-механічними та кінетичними властивостями. Зокрема, не менше 90 % гранул іоніту мають розміри не більше $\pm 10\%$ середніх значень розмірів, що особливо значимо у випадку двошарового завантаження фільтрів.

Тенденція заміщення гетеродисперсних іонітів монодисперсними сьогодні переважає. Провідні світові фірми («Байер», «П'юролайт», «Ром і Хаас», «Дау Кемікал Компані»), які виробляють іоніти, розширюють випуск монодисперсних іонітів.

Отже, властивості протитечійних технологій забезпечують такі показники порівняно з паралельнотечійною технологією:

- зменшення у 1,5...2,5 рази кількості фільтрів, які експлуатують (швидкість фільтрування води – до 40...50 м/год);
- зменшення витрати реагентів приблизно в два та більше разів (питома витрата кислоти – 1,3...1,6 моль/моль, лугу – 1,4...1,5 моль/моль, натрію хлориду – 1,2...1,3 моль/моль);
- збільшення майже в два рази робочої обмінної ємності фільтру за рахунок властивостей іонітів і можливості майже повністю заповнювати фільтр іонітом;
- зменшення витрати води на власні потреби приблизно вдвічі і, отже, зменшення у два рази кількості стічних вод;
- нормативна якість очищеної води, яку одержують в процесі одноступеневого фільтрування, не гірше (іноді і краще), ніж в процесі двоступеневого фільтрування.

Переваги протитечійних технологій проявляються повною мірою тільки у разі використання гранулометрично однорідних (моносферних) іонітів, які виготовляють всі провідні фірми («Дау Кемікал», «П'юролайт», «Ром і Хаас», «Байер» та ін.). В Україні такі іоніти поки не виробляють.

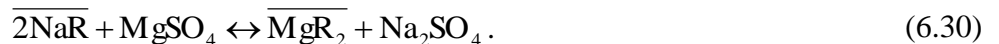
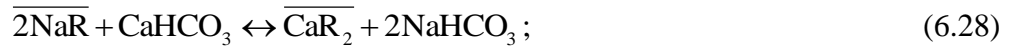
В конструкціях іонообмінних побутових фільтрів протитечійну технологію зазвичай не

використовують. Тому проблеми протитечійної технології для таких фільтрів значення не мають, оскільки:

- діаметри фільтрів настільки малі, що ефект нерівномірного розділення потоку води за горизонтальним перерізом не відчувається;
- іони в побутових фільтрах не завжди регенерують, а іноді використовують до вичерпання їх обмінної ємності;
- майже завжди вихідна вода іонообмінних фільтрів – з малим вмістом завислих та органічних домішок.

Існують такі основні методи іонообмінного оброблення води:

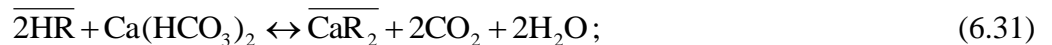
Na-катіонування ґрунтується на пропусканні оброблюваної води через Na-форму сильнокислотного катіоніту, при цьому відбуваються такі реакції:



Регенерацію Na-катіоніту досягають фільтруванням через нього зі швидкістю 3...4 м³/год 5...8 % розчину NaCl. Na-катіонування застосовують для зм'якшення води. Жорсткість води знижується в процесі одноступеневого натрій-катіонування до 0,05...0,1 мг-екв/дм³, в процесі двоступеневого – до 0,01 мг-екв/дм³. Утворені під час регенерації з'єднання CaCl₂ та MgCl₂ легко видаляються з регенераційних розчинів.

Суттєвим недоліком іонообмінних процесів зм'якшення води є утворення високомінералізованих стічних вод, які згодом змішуються з природними водами та збільшують їх солевміст.

H-катіонування. Цей метод ґрунтується на пропусканні оброблюваної води через катіоніт, регенований сульфатною кислотою. В процесі іонного обміну відбуваються такі реакції:

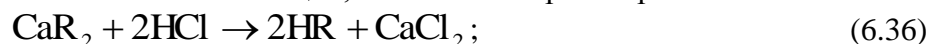


В процесі H-катіонування води значно знижується рН фільтрату за рахунок кислот, що утворюються внаслідок процесу. Карбону(IV) оксид, що виділяється під час реакцій зм'якшення, можна видалити дегазацією. Регенерація H-катіоніту в цьому випадку проводиться 4...6 % розчином кислоти (HCl, H₂SO₄).

H-катіонування з «голодною» регенерацією фільтрів. В цьому процесі граничні витрати кислоти дорівнюють теоретичним граничним витратам (для H₂SO₄ – 49 г/екв). Усі іони гідрогену регенераційного розчину при цьому затримуються повністю катіонітом, внаслідок чого регенераційні та відмивні води, що скидаються, не містять кислоти.

На відміну від звичайних H-катіонітних фільтрів, у яких весь шар катіоніту в процесі регенерації переводиться в H-форму, в процесі «голодного» режиму регенерується, тобто переходить в H-форму тільки верхній шар, а нижній шар залишається у сольових формах і містить катіони кальцію, магнію і натрію. У верхньому шарі катіоніту перебігають усі реакції H-катіонування.

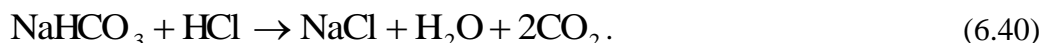
У нижче розташованих, не регенованих шарах катіоніту іони гідрогену мінеральних кислот, що утворилися, обмінюються на іони кальцію, магнію та натрію за рівняннями:



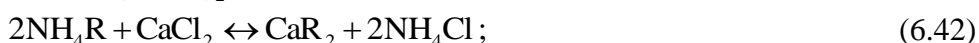
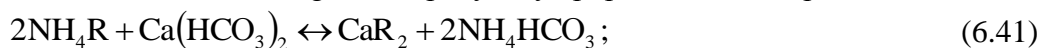


Тобто проходить нейтралізація кислотності води, і при цьому відновлюється її некарбонатна жорсткість. Зона шару, яка містить іони H^+ , рухається поступово донизу.

Паралельне Н-Na-катіонування. Усі технологічні схеми Н-Na-катіонування води переслідують мету зм'якшувати воду та водночас знижувати лужність та солеміст, а також видалити карбонову кислоту, що утворюється. Цю схему застосовують тоді, коли необхідне глибоке зниження лужності (до 0,3...0,4 мг-екв/дм³). Внаслідок змішування потоків Н-катіонованої води, яка містить сильні кислоти (H_2SO_4 , HCl), з Na-катіонованою водою, що містить NaHCO_3 , відбуваються такі реакції нейтралізації:



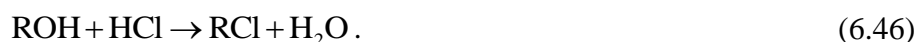
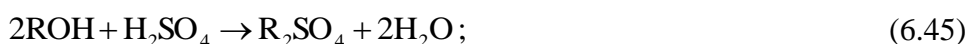
NH_4 -катіонування. В процесі NH_4 -катіонування оброблювана вода фільтрується крізь шар катіоніту, відрегенованого солями амонію (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Іон амонію, який міститься у катіоніті, обмінюється на катіони Ca^{2+} та Mg^{2+} , які присутні у природній воді, за реакціями:



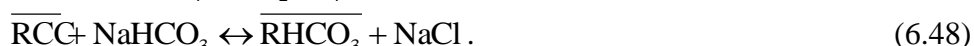
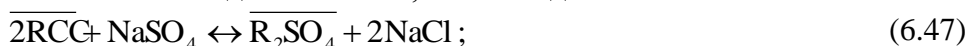
Унаслідок цього вода зм'якшується, а лужність її має таку саму величину, як і початкова вода.

В процесі нагрівання такої води у котлах солі амонію розкладаються, амоніак і карбону(IV) оксид несуться з парою, а в розчині залишаються кислоти. Тому застосовують схеми паралельного або спільного NH_4 -катіонування та Na-катіонування.

Н-ОН-іонування. В цьому процесі воду звільняють від катіонів і аніонів, тобто здійснюють повне знесолення води. Під час пропускання води попередньо через Н-катіонітні фільтри катіони, що у ній містяться, обмінюються на іони гідрогену. В аніонітних фільтрах, що регеновані лужними реагентами, аніони кислот Н-катіонованої води затримуються аніонітом. Взаємодія Н-катіонованої води з аніонітом (регенованим розчином NaOH) відбувається за реакціями:



Na-Cl-іонування. Оброблення води в цей спосіб ґрунтується на застосуванні катіоніту у Na-формі та іоніту у Cl-формі; регенерація обох іонітів проводиться розчином NaCl . Cl-іонування здійснюється після попереднього Na-катіонування. Під час пропускання Na-катіонованої води крізь сильноосновний катіоніт у Cl-формі відбуваються реакції обміну аніонів, які містяться у Na-катіонованій воді на іони Cl^- , які знаходяться в аніоніті:



Внаслідок сорбції іона HCO_3^- знижується лужність води.

Також використовують спеціальні іонообмінні процеси і технології:

1. Очищення води від нітратів здійснюють за допомогою сильноосновних аніонітів в хлоридній формі:



Важливою особливістю цього процесу є конкурентна сорбція нітратів, сульфатів та гідрогенкарбонатів. Селективність сильноосновних аніонітів відносно сульфатів значно вища, ніж до нітратів. Це приводить до зниження ємності за нітратами, в результаті чого концентрація

останніх у фільтраті може перевищити їх у вихідній воді. Для подолання цих ефектів синтезовано спеціальні нітрат-селективні аніони, використання яких дає змогу ефективно очищувати воду від нітратів навіть за достатньо високих концентрацій сульфатів, а також знижує витрату регенераційного розчину.

2. Видалення природних органічних домішок. В технологіях підготовки питної води природні органічні речовини здатні взаємодіяти з окисними дезінфектантами, озоном і хлором, внаслідок чого утворюються токсичні побічні продукти дезінфекції, в тому числі тригалогенметани. В промислових технологіях знесолення води природні органічні речовини приводять до поступового зниження ємності іонообмінних смол внаслідок незворотного блокування функціональних груп.

Для очищення природної води від органічних речовин використовують спеціальні смоли-органопоглиначі – сильно- і слабоосновні макропористі аніони. Ці смоли сорбують природні органічні речовини за рахунок іонообмінного механізму та гідрофобної взаємодії з матрицею аніоніту.

3. Очищення води від токсичних домішок металів. Природні води можуть містити катіони плумбуму, ніколу, кобальту, хрому, кадмію та токсичні домішки інших металів. Для їх видалення, а також для очищення стічних вод хімічних, металургічних та гальванічних виробництв від цих же домішок використовують хелатоутворюючі іонообмінні смоли з імінодіацетатними функціональними групами, а також вінілпіридинові іоніти:



Регенерацію відпрацьованих іонітів здійснюють у дві стадії: переведення у форму вільної кислоти з використанням хлоридної кислоти з наступним переведенням іоніту у кальцієву форму за допомогою кальцію гідроксиду.

4. Видалення домішок арсену з води. Сьогодні наявність домішок арсену у природних водах, які використовують як джерела питного водопостачання, є найсерйознішою проблемою у світовому масштабі. Оскільки у більшості країн норматив на вміст арсену в питній воді був зменшений до 10 мкг/дм³, на муніципальних станціях водопідготовки гостро стоїть проблема глибокого видалення його домішок.

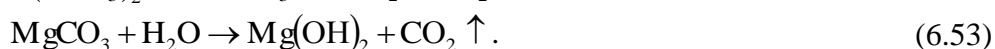
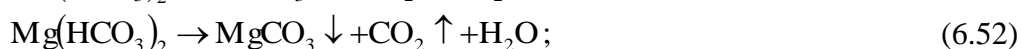
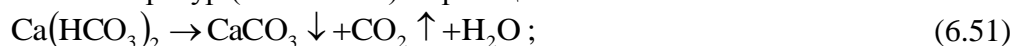
Традиційні іонообмінні смоли мають середню селективність відносно сполук арсену(V), однак погано сорбують арсен(III). Оскільки у природних водах арсен зустрічається зазвичай у вигляді суміші цих двох валентних форм, виникає необхідність у пошуку нових рішень, які здатні забезпечити глибоке очищення води від арсеніт- і арсенат-іонів.

У 2003 році розроблено хіміко-термічний метод одержання полімерно-неорганічних сорбентів, які містять тверду неорганічну фазу, на основі сильнокислотних макропористих катіонітів. Внутрішній об'єм пор катіоніту рівномірно заповнюється субмікронними частинками феруму гідроксиду (FeOOH).

Внаслідок поєднання полімерного та неорганічного компонентів матеріал має високу селективність відносно аніонних домішок природної води у широкому діапазоні рН, а також зберігає механічну міцність та еластичність, які властиві стиролдивінілбензойним сополімерам.

6.3 Термічні та кріогенні методи знесолення води

Термічний метод зм'якшення (окремий випадок знесолення) води застосовують для усунення тимчасової жорсткості. Він полягає в осадженні нерозчинних середніх і основних солей під дією підвищених температур (кип'ятіння) за реакціями:



В теперішній час цей метод використовують не часто, оскільки утворені солі, які осідають на теплообмінних поверхнях, різко погіршують теплопередачу від нагріваючого середовища до води. Крім того, цей метод досить енергоємний. Термічне зм'якшення доцільно

здійснювати тоді, коли воду попередньо обробляють в полі електромагнітних сил, внаслідок чого осад утворюється не на гріючій поверхні, а в об'ємі води у вигляді дрібнодисперсних частинок, які видаляють фільтруванням.

Термічний спосіб повного знесолення води (дистиляції) полягає у видаленні з води всіх розчинних речовин.

Під час застосування термічного метода дистиляції воду випаровують з подальшою конденсацією пари. Для випаровування використовують тепло, що утворюється в процесі згорання палива, теплової конденсації пари, енергію сонячних променів та інше. Нагріваючись, оброблювана вода розділяється на дві фази: рідку і газоподібну – і в такому стані подається на дистиляцію. Дистиляцію води проводять в випарних апаратах різної конструкції. Недоліком методу є висока енергоємність процесів.

Кріогенні методи знесолення води здійснюють виморожуванням і кристалізацією газогідратів.

Виморожування ґрунтується на різній температурі замерзання водних розчинів і води як розчинника. За температури, нижчої температури замерзання, вода утворює кристали льоду. В процесі зростання кристала сторонні речовини виштовхуються до межі розділу фаз рідина – кристал. Внаслідок цього утворені кристали практично позбавлені домішок. Між кристалами льоду залишається рідина – водний розчин солі (розсіл), температура замерзання якого нижча. Щільність розсолу більше щільності льоду, внаслідок чого ці фази розшаровуються. Після видалення і промивання лід розтоплюють, одержуючи чисту знесолену воду.

Кристалізація газогідратів відбувається за низьких температур і насичення води деякими газами (вуглеводнями, фреонами, метилхлоридом і т.д.). При цьому утворюються тверді гідрати (клатрати), які за зовнішнім виглядом нагадують сніг. Подальші стадії одержання знесоленої води такі ж, як і в процесі виморожування. З підвищенням температури газогідрати розкладаються на воду і газ, який подається на стадію утворення газогідратів.

Кріогенні методи є ефективними, але дорогими, а тому в промислових масштабах не використовують.

Знесолення можна забезпечити за допомогою мембранних методів: нанофільтрацію використовують для безреагентного зм'якшення води і видалення органічних домішок, зворотний осмос – для повного знесолення води. Але ці методи доцільно розглядати спільно з іншими мембранними процесами в окремому розділі.

Контрольні запитання до розділу 6

1. Назвіть методи зм'якшення води.
2. Термічний метод зм'якшення: сутність, застосування, недоліки.
3. Класифікація реагентних методів зм'якшення води.
4. Фізико-хімічні основи та застосування вапнування, содування, фосфатування, натронного, барієвого та оксалатного методів.
5. Поясніть принцип роботи освітлювачів.
6. Що таке іоніти, їх будова? На яких властивостях полімерних матеріалів базується класифікація іонообмінних смол?
7. Що є кількісною характеристикою здатності іонітів до іонного обміну?
8. Назвіть види обмінної ємності.
9. Перелічіть головні властивості іонообмінних смол.
10. Від яких параметрів залежить положення іонообмінної рівноваги, як цю рівновагу зображують графічно?
11. Якими стадіями описують кінетику іонного обміну?
12. Назвіть основні типи іонообмінних процесів і технологій.
13. Охарактеризуйте термічний та кріогенні методи зм'якшення води.

7 МЕМБРАННІ ПРОЦЕСИ

Мембранні процеси розділяють на чотири групи залежно від рушійної сили процесу (рис. 7.1):

1. Градієнт тиску – баромембранні процеси (мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація, гіперфільтрація (зворотний осмос)).

2. Градієнт електричного потенціалу – електромембранні процеси (електродіаліз, електродеіонізація, мембранний електроліз).

3. Градієнт концентрації (різниця концентрацій розчиненої домішки) – дифузійномембранні процеси (мембранна дегазація, діаліз).

4. Градієнт температури – мембранна первапорація і мембранна дистиляція.

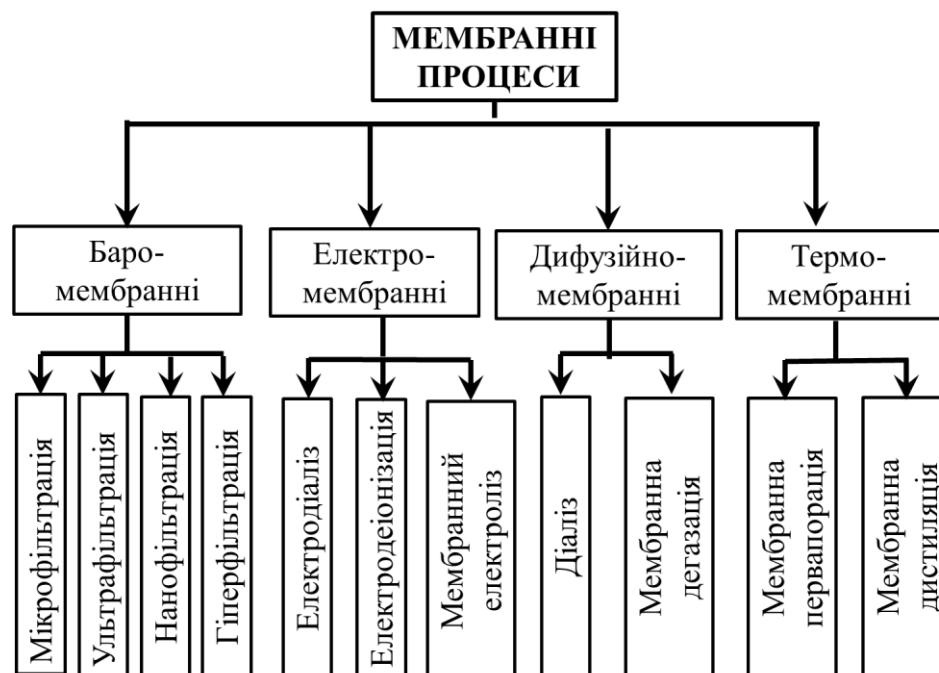


Рис. 7.1 – Класифікація мембранних процесів

Сфера застосування мембранних процесів надзвичайно широка. Основні області застосування мембранних процесів у сучасному водопідготовленні такі:

– очищення води з поверхневих джерел – як в якості передпідготовки для наступного доочищення, так і в якості самостійної технології;

– різноманітні технології очищення стічних вод;

– підготовки питної води з різних джерел;

– підготовки води для харчових виробництв, виробництв безалкогольних та алкогольних напоїв;

– одержання глибокознесоленої води для потреб різних галузей промисловості – енергетики, мікроелектроніки; фармацевтичних виробництв.

7.1 Баромембранні процеси

Серед баромембранних процесів розрізняють мікрофільтрацію, ультрафільтрацію, нанофільтрацію та гіперфільтрацію або зворотний осмос.

Для кожного із цих процесів характерні свої діапазони таких параметрів:

– розмір частинок, що затримуються мембраною;

– молекулярна маса частинок, що затримуються;

- розмір пор мембрани;
- величина робочого тиску;
- питома продуктивність мембран.

7.1.1 Мембрани і мембранні елементи

Мембрана – розділювальна перегородка між фазами, для якої властива напівпроникність – здатність пропускати одні речовини і залишатися непроникною для інших.

Для баромембранних методів характерні два механізми затримання домішок мембраною і перенесення через неї розчинника:

- ситовий (механізм виключення за розміром);
- дифузійний.

Перебіг процесу за тим чи іншим механізмом обумовлено будовою бар'єрного шару мембрани. У разі пористої мембрани має місце ситовий механізм, за якого мембрана затримує частинки домішок, які мають розміри більше діаметра найбільших пор мембрани; в той же час всі частинки менших розмірів вільно проникають через мембрану. Ситовий механізм характерний для мікрофільтрації та ультрафільтрації.

У випадку ситового механізму масоперенесення розчинника через мембрану можна розглядати як протікання рідини через отвори пор під дією різниці тисків, яке описується рівнянням Хагена – Пуазейля для пористих мембран:

$$J = \frac{N \cdot \pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot \delta} \quad (7.1)$$

де J – об'ємний потік через мембрану;

N – число пор на одиницю площі мембрани;

R – радіус пори;

ΔP – різниця тисків по обидві сторони мембрани;

δ – товщина мембрани;

η – в'язкість розчинника.

Для процесів з використанням непористих мембран (нанофільтрація, зворотний осмос) запропоновано механізм розчинення-дифузії, що описує процес перенесення речовини як розчинення кожного компонента суміші в мембрані з подальшою дифузиею розчиненої речовини через мембрану, причому інтенсивність і напрямок перенесення залежить від різниці хімічних потенціалів даного компонента по обидві сторони мембрани. У випадку дифузійного механізму процес перебігає через такі стадії:

1. Адсорбція проникаючого компонента на поверхні мембрани.
2. Розчинення компонента в мембрані.
3. Дифузія компонента в матеріалі мембрани.
4. Виділення компонента на іншій стороні мембрани.
5. Десорбція компонента з поверхні мембрани в об'єм.

В принципі будь-яка стадія може бути лімітуючою, тобто визначати інтенсивність перенесення. Найчастіше це буває третя стадія – дифузія, але іноді треба брати до уваги і другу стадію – розчинення компонента в матеріалі мембрани.

Також баромембранні процеси відрізняють способом організації фільтрації через мембранну перегородку. Існують два типи фільтрації, що розрізняють за напрямом руху потоку води відносно мембрани (рис. 7.2):

- тупикова;
- тангенціальна.

У випадку тупикової фільтрації весь об'єм води, яку очищають, під впливом тиску проходить через мембрану, а домішки затримуються на мембрані і поступово накопичуються на ній в значних кількостях. Така фільтрація характерна для мікрофільтрації та ультрафільтрації.

У разі тангенціальної фільтрації потік води, яку очищають, проходить над мембраною паралельно її поверхні. При цьому під дією прикладеного тиску частина води проходить через

мембрану, створюючи потік очищеної води, – перміату, а залишок води з усім об'ємом затриманих домішок створює потік концентрату. Тангенціальна фільтрація характерна для нанофільтрації та зворотного осмосу.

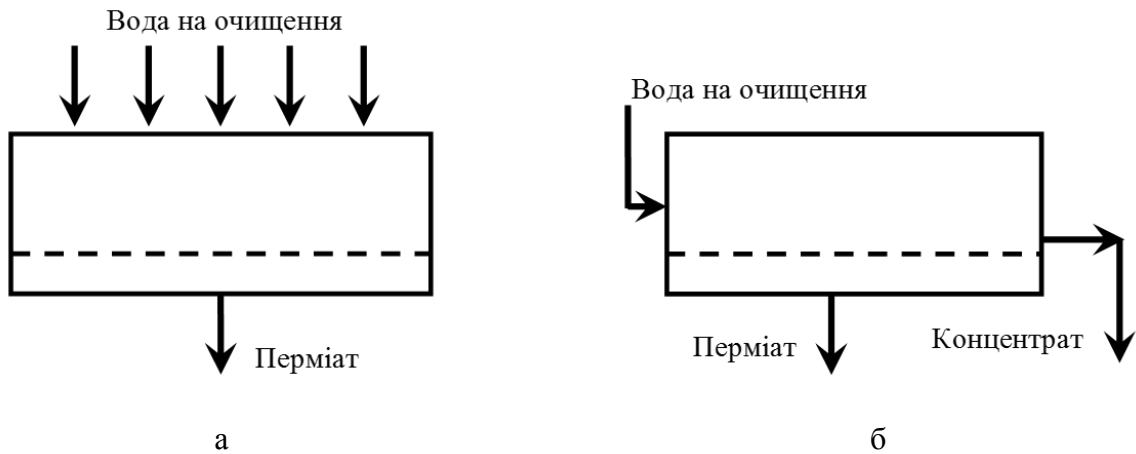


Рис. 7.2 – Схеми напрямку руху потоку води відносно мембрани: а – тупикова; б – тангенціальна

За будовою мембранного полотна існуючі мембрани поділяють на 3 типи:

- ізотропні (симетричні);
- анізотропні (асиметричні);
- композитні.

Ізотропні характеризують сталим перетином пор по всій їх глибині, причому пори утворені частинками або волокнами матеріалу мембрани і можуть мати циліндричну або невизначену форму.

Анізотропним мембранам властива поступова зміна діаметру пор – діаметр пор поступово зростає від тонкого робочого шару (5...10 % від загальної товщини) робочого шару до підтримуючого шару мембранного полотна, і саме робочий шар визначає властивості мембрани, а підтримуючий шар виконує лише функцію опори для робочого шару.

Ізотропні і анізотропні мембрани виготовлені з одного матеріалу.

Композитна мембрана складається з декількох шарів, виготовлених з різних матеріалів.

Композитна мембрана, як правило, є ультратонким шаром (УТШ) однієї речовини, розташованим на пористому шарі іншої речовини. Можна сказати, що сьогодні майбутнє мембранної технології пов'язують з розвитком композитних мембран, кількість яких вже зараз дуже велика.

Переваги композитних мембран такі:

- розділювальний шар і пориста підкладка одержані з різних матеріалів, звідси широкий вибір варіантів конструювання мембрани;
- одержання шарів окремо полегшує формування оптимальної внутрішньої структури кожного шару;
- поєднання високих масообмінних характеристик розділювального шару з високими фізико-механічними властивостями підкладки різко підвищує технологічні параметри мембран і розширює сферу їх застосування;
- мала витрата дорогих і дефіцитних матеріалів на формування ультратонкого шару знижує вартість мембрани.

Серед полімерних матеріалів для виготовлення мембран найбільшого поширення набули:

- ацетати целюлози – для мембран зворотного осмосу;
- поліетилен і поліпропілен – для підкладки в композитних мембранах або для мембран мікрофільтрації;

- політетрафторетилен (ПТФЕ) – для мембран мікрофільтрації;
- полісульфон (ПС) і поліефірсульфон (ПЕС) – для мембран мікрофільтрації та ультрафільтрації;
- полівініліденфторид (ПВДФ) – для мембран ультрафільтрації;
- ароматичний або аліфатичний поліамід – для виготовлення бар'єрного шару мембран зворотного осмосу.

Як підкладки для композитних мембран використовують тканини, папери, неткані шари з природних і синтетичних волокон, пористі плівки і волокна з пластмас, пористі вироби з металів, скла, кераміки, вже готові різні мікрофільтраційні та ультрафільтраційні мембрани.

Методи формування ультратонкого шару можна розділити на дві групи:

- фізичні (лакування, просочення, нашарування, поливання, напилення, осадження, різні види термооброблення і т.д.);
- хімічні (полімеризація, прищеплена сополімеризація, міжфазна поліконденсація, радіаційне зшивання, плазмова полімеризація і ін.).

Для практичного застосування мембранне полотно оформлюють у вигляді мембранних елементів.

Переважно використовуються 4 основних типи модульних проектів:

1. Трубочасті – тонкостінні трубки діаметром 5...20 мм з полімерів, пористої кераміки, металів. Переваги – можливість очищення розчинів з великою кількістю колоїдів, високомолекулярних речовин, суспензій; недолік – мала площа активної поверхні. Трубочасті модульні проекти можуть бути тупикової і тангенціальної фільтрації. Використовують в процесах мікрофільтрації та ультрафільтрації.

2. Плівкові (пластинчасті) – пакет мембранних елементів, затиснутих між двома цільними плитами.

3. Порожнистоволоконні. Мембранний елемент є корпусом, в який покладено пучки з безлічі порожніх волокон. Використовують в процесах мікрофільтрації та ультрафільтрації.

4. Рулонні (спіральні) – склеєні з трьох сторін прямокутники з композитних мембран (рис. 7.3). Незаклеєною стороною приєднані до перфорованої труби для збирання перміату і скручуються в спіраль. Між пакетами прокладена розділова сітка (спейсер), уздовж якої протікає вода, яку очищують. Сітка турбулізує потік, сприяючи перемішуванню і покращуючи видалення домішок потоком. Усередині пакета також знаходиться спейсер перміату. Конверти мембрани разом зі спейсером згорнуто в тугий рулон і зафіксовано. Недолік – чутливість до наявності механічних домішок.

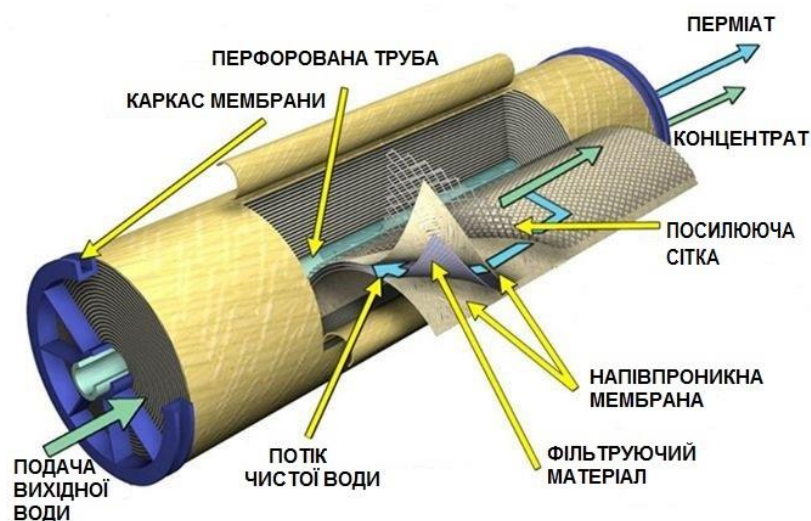


Рис. 7.3 – Рулонний (спіральний) модульний проект

Трубчасту і пластинчасту моделі відносять до початкового періоду мембранної технології. Обидва ці проекти знаходять застосування в харчовій промисловості (наприклад, концентрування молока для виробництва сиру, концентрування томатного соку) і в концентруванні під час оброблення стоків. Ці проекти рідко конкурують зі спіральними і волокнистими моделями під час опріснення і є додатком для очищення води.

7.1.2 Мікрофільтрація та ультрафільтрація

Мікрофільтрація та ультрафільтрація – це процеси мембранного розділення, під час яких відбувається фільтрування рідини під дією різниці тисків до та після мембрани. Мембрани, які використовують в цих методах, є пористими перегородками з певними розмірами пор. Незважаючи на те, що ці технології відносяться до технологій видалення завислих та колоїдно-дисперсних частинок, доцільно їх розглядати спільно з усіма мембранними процесами.

Механізм розділення ґрунтується на «ситовому» ефекті – відбувається селективне видалення всіх частинок з розмірами більше розміру пор мембрани. Частинки, розмір яких перевищує розмір пор мембрани, затримуються мембраною. Більша частина води і частинки, розміри яких менші максимального розміру пор, проходять через мембрану, утворюючи перміат. Сольовий склад води при цьому зберігається незмінним.

Технології мікрофільтрації та ультрафільтрації ґрунтуються на використанні пористих мембран з діаметром пор від 0,1 до 10 мкм у випадку мікрофільтрації та від 0,01 до 0,1 мкм у разі ультрафільтрації. Діаметр пор мембран визначає домішки, які видаляються за допомогою цих технологій.

Так, мікрофільтраційні мембрани затримуються завислі речовини, великі колоїдні частинки і бактерії. При цьому мембрана вільно пропускає віруси, органічні речовини, розчинені іони і гази.

Ультрафільтраційні мембрани затримують всі колоїди, протеїни, мікробіологічні елементи і великі органічні молекули. Всі розчинені солі і невеликі молекули проходять через мембрану.

Мікро- та ультрафільтрація як технології підготовки води мають низку переваг перед традиційною фільтрацією:

- ефективне видалення домішок колоїдного ступеня дисперсності;
- ефективне видалення мікробіологічних домішок;
- відсутність ймовірності проскакування домішок в очищену воду;
- значно менші площі, які займають установки;
- менші витрати води на власні потреби.

Основними типами мембран для мікрофільтрації та ультрафільтрації є неорганічні мембрани з керамічних матеріалів або металів, а також пористі полімерні мембрани з поліетилену та поліпропілену, політетрафторетилену (ПТФЕ), полісульфону (ПС), поліефірсульфону (ПЕС) та полівініліденфториду (ПВДФ).

Найважливішими характеристиками таких мембран є механічна міцність, розміри пор, хімічна стійкість та ступінь змочуваності (показник гідрофобності або гідрофільності).

Механічна міцність, яку характеризують як міцність на розривання або як еластичність мембранного полотна або волокна, є важливим показником, який показує, наскільки легко матеріал мембрани здатний переносити вплив тиску води. Найповнішими на цей час є мембрани з ПВДФ.

Хімічна стійкість матеріалів мембран указує на те, який спектр вод можна оброблювати за допомогою цієї мембрани, а також – наскільки інтенсивно можна проводити хімічні промивання мембран.

Основними показниками хімічної стійкості є інтервал рН і стійкість до впливу активного хлору. Значення цих показників приводять в специфікаціях мембранних елементів.

Показник гідрофобності або гідрофільності матеріалу мембрани вказує на те, як інтенсивно мембрана пропускає воду. Гідрофільні мембрани легко змочується і пропускають

воду, але також легко можуть бути забруднені відкладеннями домішок вихідної води. Гідрофобні мембрани стійкіші до забруднення, але мають меншу питому продуктивність. В останній час для виробництва мембран використовують гідрофілізовані полімери, наприклад, гідрофілізований ПВДФ (H-PVDF).

Найрозповсюдженіші такі форми мембран для мікрофільтрації та ультрафільтрації, як трубки та порожні волокна, описані вище.

Для таких форм мембран можливі два основних варіанта фільтрації:

1) якщо розділювальний шар знаходиться на внутрішній поверхні волокна, то оброблювана вода подається всередину волокна (трубки), а фільтрат відводиться назовні – так званий спосіб фільтрування «зсередини назовні»;

2) якщо розділювальний шар знаходиться на зовнішній поверхні волокна (трубки), то оброблювана вода подається назовні волокна, а фільтрат збирається у внутрішньому каналі – так званий спосіб фільтрування «ззовні всередину».

Переваги способу фільтрування «зсередини назовні»:

– можливість забезпечити високі значення витрати потоку фільтрату під час зворотного промивання, що сприяє ефективному очищенню поверхні від забруднень;

– можливість регулювання швидкості потоку в каналі волокон з метою оптимізації гідродинамічного режиму для зниження утворення осаду на поверхні;

– можливість режиму рециркуляції вод з високим вмістом завислих частинок.

Недоліки такого способу: менша площа фільтрування та знімання фільтрату з одного волокна порівняно зі способом фільтрування «ззовні всередину» і, відповідно, вищі витрати енергії.

Переваги способу фільтрування «ззовні всередину»:

– більша площа фільтрування і, відповідно, вище знімання фільтрату з одного волокна; як наслідок – необхідний менший тиск води, що знижує енергозатрати;

– компактність установок, оскільки мембранні елементи не завжди повинні знаходитися у корпусах (насамперед у випадку безнапірного фільтрування).

Недоліки цього способу фільтрування:

– порівняно низька витрата фільтрату в процесі зворотного промивання, що утруднює якісну регенерацію мембрани і може приводити до скорочення робочого циклу;

– неможливість забезпечити однорідний характер омивання мембран водою, яку очищують, що приводить до нерівномірного відкладення осаду на поверхні і, як наслідок, обмеження граничного вмісту завислих домішок у воді.

За способом організації процесу та забезпечення рушійної сили – різниці тисків – мікрофільтрацію та ультрафільтрацію підрозділяють на занурювальну (вакуумну) і напірну.

Рушійна сила вакуумної фільтрації виникає на мембрані в процесі створення розрядження на лінії фільтрату. Модулі, які для цього використовують, є безкорпусними касетами з блоків порожніх волокон, трубок або плоскорамних елементів, які занурюють в ємності з водою, яку очищують. В процесі фільтрування насос створює вакуум всередині волокон або трубок і відкачує перміат з модулю.

Недоліком цього методу є обмеженість робочого трансмембранного тиску і тому менші значення питомого знімання, але такий спосіб дає змогу обробляти води з високою каламутністю.

В процесі напірного фільтрування воду нагнітають насосом, і саме тиск води, яку очищують, забезпечує перебіг процесу розділення. Приклад принципової технологічної схеми напірної ультрафільтраційної установки наведено на рис. 7.4.

В процесі фільтрації відкладення домішок, які утворюються, будуть приводити до зростання трансмембранного тиску. У разі досягнення певного значення цього показника відбувається промивання мембранного елемента зворотним потоком води.

Отже відновлення властивостей порожнистоволоконних мембран в процесі експлуатації є необхідним етапом роботи установок мікрофільтрації та ультрафільтрації.

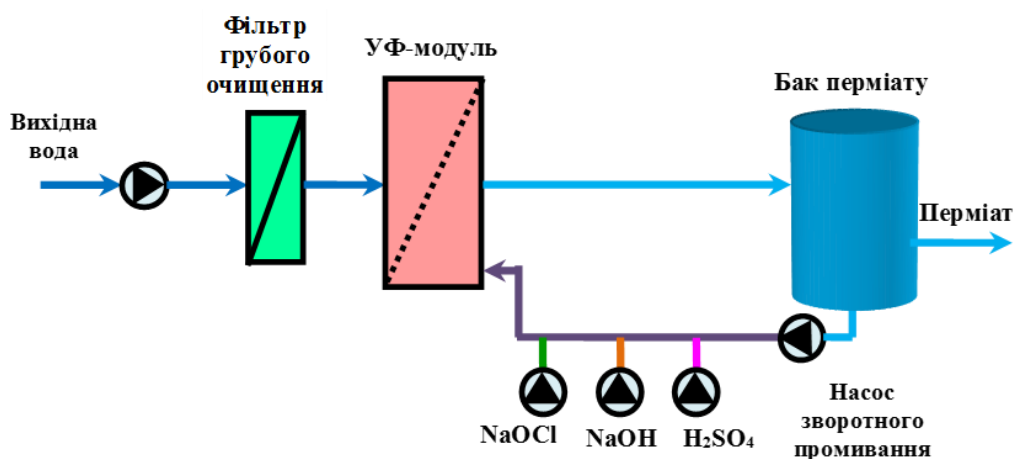


Рис. 7.4 – Принципова технологічна схема ультрафільтрації, яка працює у режимі тупикового фільтрування зі зворотним промиванням фільтратом

Для фізичного усунення домішок з поверхні мембрани використовують зворотне промивання. У випадках, коли зворотне промивання неефективно видаляє домішки, використовують промивання з застосуванням хімічних реагентів, які руйнують або розчинюють домішки, що нагромадилися. Як реагенти зазвичай використовують розчин натрію гідроксиду концентрацією 0,5...2,0 мг/дм³ та розчин хлоридної кислоти концентрацією до 2 мг/дм³.

Область застосування мікрофільтрації та ультрафільтрації достатньо широка і включає переважно такі напрямки:

- очищення вод поверхневих джерел;
- MBR – мембранний біореактор для очищення стічних вод;
- передпідготовки води перед зворотним осмосом та іонним обміном;
- кондиціонування мінеральних і питних вод;
- оброблення господарсько-побутових і промислових стоків.

7.1.3 Зворотний осмос та нанофільтрація

Зворотний осмос є одним з методів мембранного розділення, який застосовують найчастіше. Його широко використовують для знесолення (демінералізації) всіх типів вод в установках різної продуктивності.

Нанофільтрація є мембранним процесом, схожим із зворотним осмосом. Відмінністю є селективність до багато- та однозарядних іонів, а також до органічних речовин. Так, якщо мембрани зворотного осмосу мають високу селективність відносно всіх іонів, то нанофільтраційні мембрани високоселективні відносно іонів кальцію, магнію, сульфат-іонів та інших багатозарядних іонів, однак порівняно проникні для однозарядних іонів – натрію, калію, хлоридів, нітратів і ін.

Отже, зворотний осмос – технологія знесолення води а нанофільтрація – безреагентна технологія зм'якшення води і видалення органічних домішок.

Для зрозуміння перебігу процесу зворотного осмосу необхідно, насамперед, розглянути процес осмосу – довільного проникнення у розчин розчинника крізь напівпроникну мембрану.

Явище осмосу можна спостерігати, якщо чисту воду і розчин помістити в закриту посудину з різних боків від напівпроникної мембрани, яка пропускає тільки молекули води. За таких умов молекули води будуть проникати в розчин, зменшуючи його концентрацію (рис. 7.5.а). В силу замкненості посудини тиск в зоні розчину буде зростати, а в зоні чистої води – знижуватися. Так буде відбуватися до тих пір, поки утворена різниця тисків не компенсує енергетичні вигоди від розведення розчину. Система прийде в стан рівноваги (рис.

7.5.6). Різницю тисків (висот стовпів рідини) в двох зонах називають осмотичним тиском розчину.

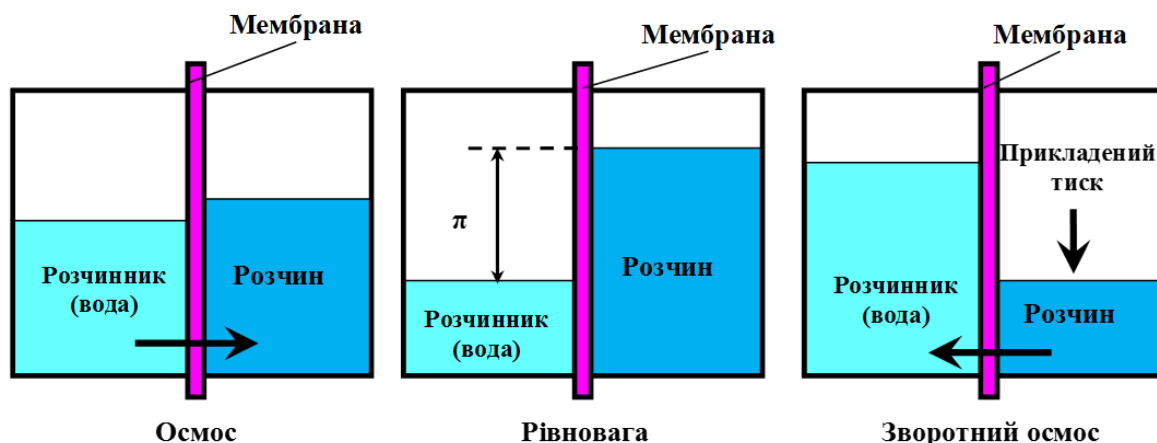


Рис. 7.5 – Схема процесів осмосу та зворотного осмосу

Осмотичний тиск розчину залежить від концентрації розчинених домішок відповідно до рівняння Вант-Гоффа:

$$\pi = \varphi \cdot C \cdot R \cdot T, \quad (7.2)$$

де π – осмотичний тиск розчину;

C – молярна концентрація розчинених домішок;

φ – коефіцієнт осмотичного тиску;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура.

Якщо надлишковий тиск з боку розчину перевищить величину осмотичного, молекули води почнуть переходити із зони розчину в зону чистої води, тобто потік води буде протилежним потоку в процесі осмосу (рис. 7.5.в). Таке явище отримало назву зворотного осмосу.

Рушійною силою процесу зворотного осмосу є різниця прикладеного (робочого) тиску води і різниці осмотичних тисків вихідної води і перміату:

$$\Delta P = P - (\pi - \pi_{\text{перм}}), \quad (7.3)$$

де P – робочий тиск води, яку очищують;

π – осмотичний тиск води, яку очищують;

$\pi_{\text{перм}}$ – осмотичний тиск перміату.

Основними характеристиками мембран є продуктивність і селективність.

Продуктивність (флакс) – питоме знімання перміату з одиниці поверхні мембрани:

$$J_w = \frac{\Delta q}{S \cdot \Delta t} = K_w \cdot \Delta P, \quad (7.4)$$

де J_w – потік води через мембрану;

Δq – об'єм перміату, що пройшов через мембрану площею S за час Δt ;;

K_w – константа проникності, яка враховує всі фактори, що впливають на процес ;

ΔP – різниця тисків відповідно рівнянню (7.3).

Селективність показує ступінь затримання мембраною розчинених домішок:

$$R = 1 - \frac{C_{\text{перм}}}{C_{\text{in}}}, \quad (7.5)$$

де R – потік води через мембрану;

$C_{\text{перм}}$ – концентрація домішок в потоці перміату;

C_{in} – концентрація домішок в потоці води, що очищують.

Крім того важливим є вихід за перміатом (конверсія, гідравлічний ККД, відновлення системи):

$$\alpha_{perm} = \frac{Q_{perm}}{Q_{in}} = \frac{Q_{perm}}{Q_{conc} + Q_{perm}}, \quad (7.6)$$

де α_{perm} – потік води через мембрану;

Q_{in} , Q_{perm} , Q_{conc} – об'ємні потоки води, що очищують, перміату та концентрату відповідно.

Продуктивність і селективність залежать не тільки від самої мембрани, але і від параметрів процесу розподілу:

- тиску;
- температури;
- відновлення;
- солемісту вихідної води.

Вплив цих параметрів на продуктивність та селективність схематично наведено на рис.

7.6.

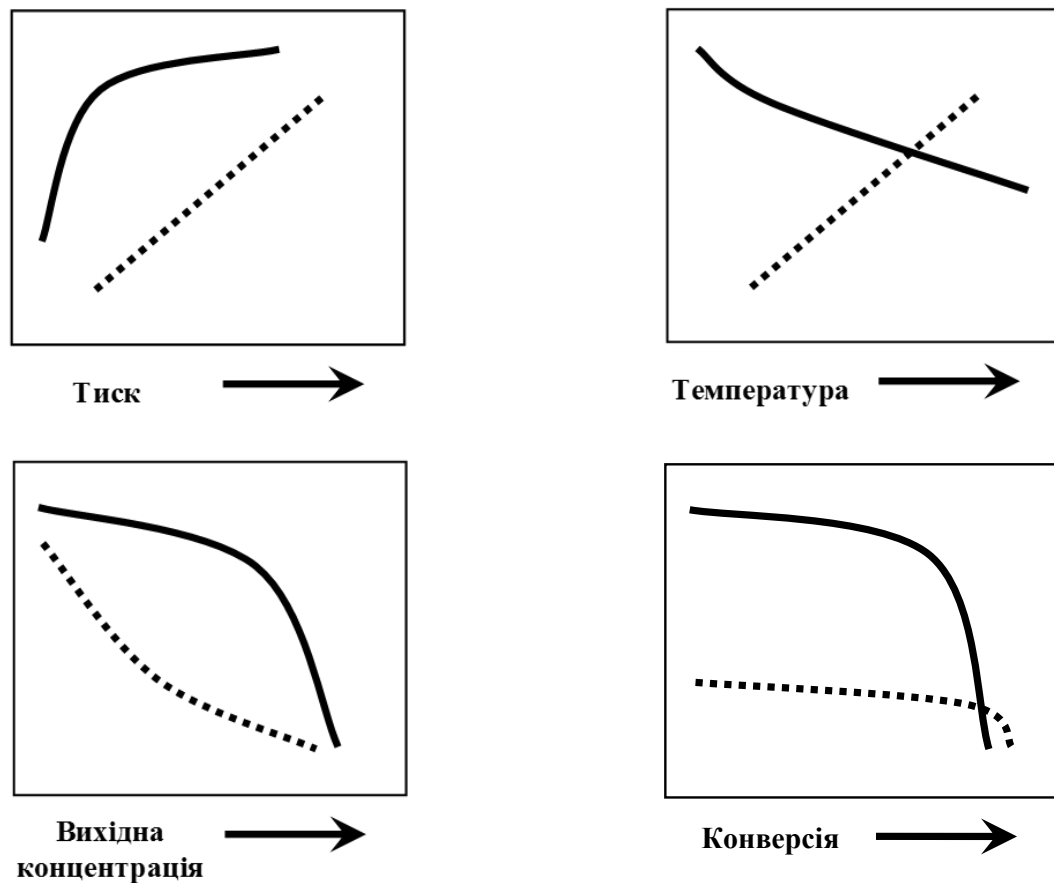


Рис. 7.6 – Вплив параметрів процесу розділення на продуктивність та селективність

————— Селективність Об'ємний потік

У разі збільшення робочого тиску питома продуктивність мембран лінійно зростає відповідно до формули, а селективність зростає завдяки тому, що дифузійне перенесення іонів від тиску не залежить, тоді як через мембрану проходить більше розчинника.

З підвищенням температури підвищується рухливість іонів і молекул, що забезпечує зростання питомої продуктивності мембрани за одночасного зниження її селективності.

У випадку збільшення солевмісту вихідної води зростає осмотичний тиск вихідного розчину і в значно меншій мірі – осмотичний тиск перміату, що призводить до зниження питомої продуктивності мембрани. Також знижується селективність мембрани через зростання дифузійного потоку пропорційно вихідній концентрації.

Підвищення конверсії призводить до збільшення середньої концентрації розчинених речовин, підсилює виразність концентраційної поляризації, через що особливо підвищується концентрація солей над поверхнею мембрани. Все це веде до падіння як селективності, так і питомої продуктивності.

Збільшення конверсії можливо лише до певної межі, поки значення осмотичного тиску концентрату через збільшення його солевмісту не наблизиться до тиску живильної води. Тоді процес перенесення розчинника припиняється. Крім того можливе досягнення концентрацій малорозчинних солей межі розчинення, що призведе до масового забруднення мембран відкладеннями.

Концентраційна поляризація – це зростання концентрацій розчинених речовин в тонкому примембранному шарі порівняно з концентрацією в об'ємі води, яку очищують, внаслідок інтенсивного масопереносу розчинника через мембрану.

Негативний вплив концентраційної поляризації на ефективність баромембранних процесів такий:

1. Пропорційно зростанню концентрації розчинених домішок у тонкому примембранному шарі зростає і осмотичний тиск розчину, що знижує значення різниці тисків – рушійної сили процесу.

2. Зростання концентрації солей близько поверхні мембрани призводить до виникнення перенасиченого розчину, в якому і починається утворення нерозчинних відкладень.

Сучасні зворотноосмотичні і нанофільтраційні мембрани – це або анізотропні мембрани на основі ацетатів целюлози, або тонкоплівкові композитні (ТПК) мембрани, які складаються з трьох шарів (рис. 7.7):

1. Ультратонкий бар'єрний шар (ароматичний поліамідний).
2. Мікропористий проміжний полісульфонний шар.
3. Посилююча поліестерна сітка.

Як видно з рис. 7.7, поверхня мембрани достатньо неоднорідна, оскільки її структура зв'язана з хімічною будовою бар'єрного шару.

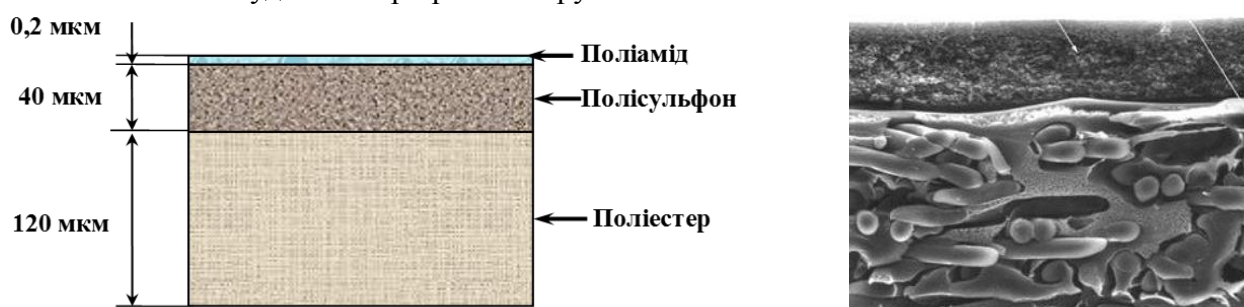


Рис. 7.7 – Структура композитного мембранного полотна та його фотографія

Сучасні нанофільтраційні мембрани за структурою і матеріалом аналогічні зворотноосмотичним, но їх розділювальний шар має менш щільну структуру внаслідок відмінності параметрів виробництва або через використання іншого матеріалу. Так, нанофільтраційна мембрана виробництва FILMTEC має тонкоплівкову композитну структуру з бар'єрним шаром на основі переважно поліаміду або піперазину.

Сучасні композитні поліамідні мембрани здатні витримувати діапазон значень рН 2...12, температуру до 45 °С протягом тривалого часу, здатні забезпечити селективність 99,8 %, витримують робочий тиск до 12 МПа та забезпечують питоме знімання перміату понад 50 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

Найрозповсюдженіший на сьогодні тип мембранного елемента для зворотного осмосу та нанофільтрації – рулонний. В такому елементі процес проводять в тангенціальному режимі. Потік вихідної води рухається вздовж мембранного елемента крізь канал, утворений поверхнею мембрани і сіткою – спейсером вихідної води. Перміат відводиться відповідним каналом в центральну трубу, якою відводиться із елемента.

Зворотноосмотичні мембрани мають спеціалізацію: мембранний елемент готують спеціально для конкретного класу завдань, що забезпечує оптимальні техніко-економічні показники.

Використання рулонних мембранних елементів нанофільтрації та зворотного осмосу, на відміну від мембранних елементів мікрофільтрації та ультрафільтрації, вимагає розміщення елементів в спеціальних корпусах – мембранодержателях. Призначення мембранодержателя – забезпечення підведення вихідної води і відведення перміату та концентрату крізь відповідні штуцери, а також утворення тиску вихідної води, який забезпечує рушійну силу процесу.

Мембранодержателі розрізняють за типорозміром мембранних елементів, що використовуються, за кількістю мембранних елементів (від 1 до 7) за матеріалом (скловолокно, ПВХ, сталь) та за типом підключення.

Мембранний елемент у мембранодержателі є основною частиною системи зворотного осмосу або нанофільтрації. Схематичне зображення найпростішої системи наведено на рис. 7.8.

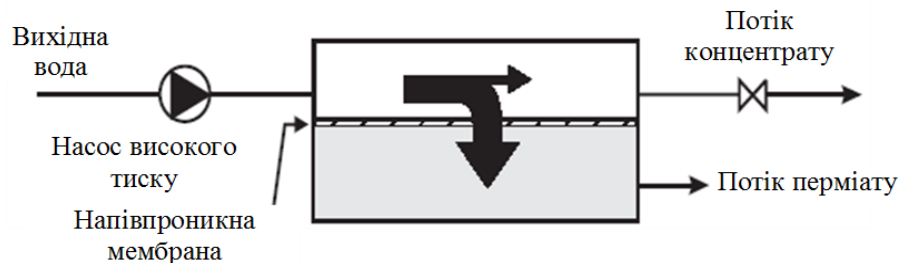


Рис. 7.8 – Принципова схема системи зворотного осмосу і нанофільтрації

Така схема організації процесу має невисокі значення виходу за перміатом. Так, виробниками допускається конверсія 15...19 % на мембранному елементі. Однак таку схему використовують в побутових системах очищення питної води, а також в деяких випадках для опріснення морських вод.

Значно раціональнішою є схема з рециклом концентрату, яка забезпечує значно вищі значення конверсії – в середньому 75 %. Таку схему наведено на рис. 7.9.



Рис. 7.9 – Принципова схема системи зворотного осмосу і нанофільтрації з рециклом концентрату

Крім того, поширені багатостадійні схеми, що працюють за концентратом і перміатом. В цьому випадку система зворотного осмосу умовно поділена на дві стадії. У разі схеми, що працює за концентратом, концентрат першої стадії подають на очищення на другу стадію, а

потоки перміату двох стадій об'єднують і направляють споживачу. Таку схему використовують під час порівняно високої якості води, яку очищують.

Багатостадійні схеми, які працюють за перміатом, використовують для одержання глибоко знесоленої води. У цьому випадку перша стадія працює за схемою з рециклом, перміат першої стадії подається на очищення на другу стадію, а потік концентрату другої стадії може подаватися як рецикл перед першою стадією зворотного осмосу або зливатися в каналізацію.

Сфера використання технологій зворотного осмосу і нанофільтрації надзвичайно широка та включає такі основні області:

- підготовки питної води із води різного складу;
- доочищення питної води в побутових фільтрах;
- підготовки води для харчових виробництв, виробництв безалкогольних та алкогольних напоїв;
- підготовки води для парових котлів різної продуктивності;
- одержання глибокознесоленої води для потреб різних галузей промисловості – енергетики, мікроелектроніки; фармацевтичних виробництв;
- опріснення морської води для одержання питної води або води для технологічного використання.

7.1.4 Забруднення мембран і методи боротьби з ними

7.1.4.1 Забруднення мікро- та ультрафільтраційних мембран

Мікрофільтрація та ультрафільтрація на практиці переважно відбуваються в режимі тупикової фільтрації, який включає стадію фільтрування і стадію промивання – як правило, зворотне та пряме промивання. В процесі експлуатації виникає частка незворотних забруднень, які знижують ефективність роботи мембранного модуля.

У випадку мікрофільтрації та ультрафільтрації забруднення переважно складаються з таких груп:

- мікроорганізми і біоплівка на поверхні мембрани;
- гелеподібні відкладення органічних речовин – найчастіше у поєднанні з біоплівкою;
- різноманітні відкладення, утворені завислими і колоїдними частинками;
- відкладення окиснених форм феруму та мангану, у тому числі в глибині пор мембран;
- у випадку вод високої жорсткості ймовірно локальні відкладення солей кальцію.

Методами усунення цих забруднень є хімічні промивання мембран, а також використання окисників під час роботи установок. Оптимальна періодичність, послідовність і концентрації реагентів для промивань на практиці визначають тільки дослідним шляхом в процесі проведення пілотних випробувань.

Важливим фактором мінімізації забруднень мембран є дотримання вимог до якості води, яку обробляють, що пред'являють виробники мембранних елементів. У загальному вигляді вимоги включають низку показників, наведених в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Вимоги до якості води, яку подають на мікрофільтрацію та ультрафільтрацію

Параметр якості води, яку обробляють	Значення
Мінімальна температура	40 °С
Максимальна концентрація натрію гіпохлориту (короткочасно, для промивання)	2 мг/дм ³
Допустимий інтервал значень рН (для мембран із Н-РVDF)	2...11
Максимальна каламутність води	150 мг/дм ³
Максимальний вміст нафтопродуктів і жирів	2 мг/дм ³
Максимальна окисність води	20 мг О ₂ /дм ³

7.1.4.2 Забруднення мембран нанофільтрації і зворотного осмосу

Зворотний осмос та нанофільтрація зазвичай експлуатуються у безперервному режимі тупикової фільтрації, яка повинна забезпечити видалення концентрованих домішок з поверхні мембрани.

Крім того, в алгоритм експлуатації більшості систем зворотного осмосу і нанофільтрації закладене гідравлічне промивання – подача вихідної води з великою витратою, але під невисоким тиском для інтенсивного промивання каналів мембранного модуля.

Незважаючи на це внаслідок концентраційної поляризації у тонкому примембранному шарі концентрація домішок стане достатньо високою і відбувається утворення відкладень. Крім того, канали, якими рухається вихідна вода, мають малу висоту (близько 0,8 мм), що призводить до дуже швидкого їх забивання завислими частинками.

У загальному вигляді всю сукупність забруднень мембран прийнято називати фоулінгом (англ. *fouling*). Сюди входять:

1. Біофоулінг – відкладення біологічного походження, бактерії, водорості, найпростіші і продукти їх життєдіяльності.

Для запобігання біофоулінгу застосовують знезараження води в процесі передпідготовки в різні способи, а також періодичне оброблення мембранних елементів спеціальними антисептичними реагентами – біоцидами.

2. Колоїдний фоулінг – відкладення завислих частинок і колоїдних домішок, присутніх у водному середовищі.

Для запобігання колоїдного фоулінгу використовують в якості передпідготовки води ультрафільтрації.

3. Органічний фоулінг – відкладення органічних речовин природного і штучного походження.

Для запобігання органічному фоулінгу у комплекс передпідготовки необхідно включити видалення органічних речовин з води за допомогою сорбційних методів, методів окиснення, коагуляції або комбінації цих методів.

4. Неорганічний фоулінг (скейлінг) – відкладення переважно кристалічної структури, утворені умовно нерозчинними та малорозчинними за цих умов неорганічними сполуками.

У випадку неорганічного фоулінгу практикують застосування технології іонного обміну для передпідготовки води, що є достатньо витратним рішенням, або використання антискалтанту.

Антискалтант – хімічні реагенти, що запобігають утворенню різних осадів на поверхні мембрани. Більшість сучасних антискалтантів зазвичай є сумішшю декількох активних компонентів, які виявляють синергетичний ефект, тобто посилення цільового ефекту у випадку спільного використання.

Отже, до води, яку очищують за допомогою систем зворотного осмосу і нанофільтрації, висувають певні вимоги. В загальному вигляді ці вимоги включають низку показників, наведених в табл. 7.2 (на прикладі мембран Filmtec).

Таблиця 7.2 – Вимоги до якості води, яку подають на установки зворотного осмосу

Параметр якості води, яку обробляють	Значення
Залишковий хлор, не більше	0,1 мг/дм ³
Ферум, не більше	0,1 мг/дм ³
Манган, не більше	0,05 мг/дм ³
Силікати, не більше	20 мг/дм ³
Окисність, не більше	4 мг O ₂ /дм ³

Отже, у більшості випадків перед подачею води на системи зворотного осмосу і нанофільтрації необхідне передпідготовка. До технологій передпідготовки висувають головну вимогу – забезпечити достатню якість очищеної води за мінімальних витрат ресурсів і енергії.

Якщо уникнути забруднення мембранного елемента не вдалося, то проводять хімічне промивання спеціальними композиціями реагентів, які включають лужний (натрію гідроксид) або кислотний (лимонна кислота) реагент, хелатоутворюючі сполуки, ПАР та інші компоненти.

Сучасні системи очищення води на основі баромембранних технологій набувають все ширшого розповсюдження внаслідок своїх незаперечних переваг: універсальності, надійності, компактності, простоти обслуговування та автоматизації та ін. Існує багато систем невеликої продуктивності для одержання питної та господарсько-побутової води у власних будинках. Для забезпечення очищеною водою промислових споживачів є системи з продуктивністю 1...40 м³/год. У випадку, коли необхідно забезпечити великі витрати очищеної води, будують цехи очищення води з використанням великої кількості мембранних елементів, які розташовано блоками.

До дифузійномембранних процесів, рушійною силою яких є градієнт концентрацій розчинених речовин по обидві сторони мембрани, відносять діаліз і мембранну дегазацію.

7.2 Дифузійномембранні процеси

7.2.1 Діаліз

Діаліз відбувається з використанням непористих (дифузійних) мембран і застосовується для розділення речовин, що значно відрізняються за молекулярною масою (наприклад, розчини полімерів очищують від низькомолекулярних електролітів та інших з'єднань).

Мембрана розділяє розчин певної речовини і розчинник (рис. 7.10).

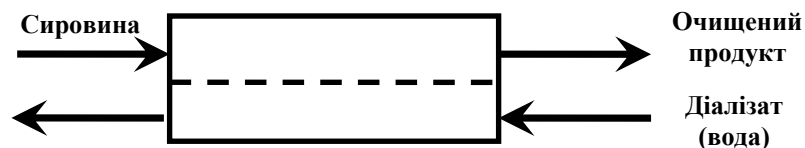


Рис. 7.10 – Принципова схема діалізу

Обидва потоки прокачують уздовж мембрани зазвичай протитечією, хоча є спосіб здійснення діалізу, коли вихідний розчин залишається нерухомим (наприклад, мішечний діаліз).

Основне застосування діалізу – очищення крові від низькомолекулярних токсинів – сечовини, фосфатів, креатиніну та ін. Процес називається гемодіаліз, або штучна нирка. Зрозуміло, що найважливішою обставиною є сумісність крові і матеріалу мембрани. Крім того, необхідно загальмувати осмотичне перенесення, для чого в діалізат вводять ті ж солі, які знаходяться в крові, отримуючи так званий фізіологічний розчин.

Недолік методу – його низька продуктивність і великі об'єми розчинника, які багаторазово замінюються з одного боку мембрани. Діаліз раціонально використовувати в технологічних процесах після ультра- або мікрофільтраційного концентрування розчинів високомолекулярних сполук або колоїдів.

7.2.2 Мембранна дегазація

Мембранна дегазація ґрунтується на використанні спеціальних мембран великої площі (як правило, на основі порожнього волокна), розміщених в напірних корпусах. Газообмін відбувається в мікропорах мембрани, що має величезну поверхню. Завдяки цим факторам досягається компактність установок і знижується ймовірність вторинного механічного і біологічного забруднення води.

Мембранні дегазатори дають змогу видалити розчинені гази з потоку води без його диспергування; власне дегазація відбувається в системі вода – мембрана – газовий потік (рис. 7.11). Незважаючи на те, що мембранні дегазатори в своєму складі мають ультрапористу мембрану, принцип їх роботи відрізняється від інших мембран (ультрафільтраційних, зворотноосмотичних): в мембранах дегазатора відсутній потік рідини крізь пори мембрани. Мембрана є інертною газопроникною стінкою, яка розділяє рідку і газоподібну фази.

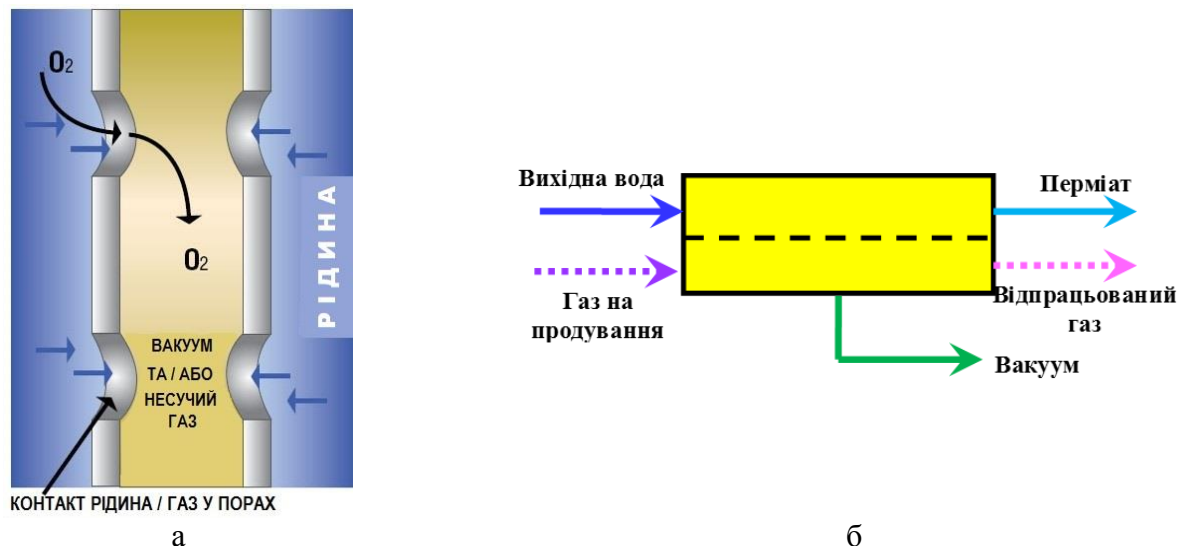


Рис. 7.11 – Принцип роботи мембранного порожнистолоконтурного елемента (а) та схема організації процесу мембранної дегазації (б)

У мембранний модуль подають вихідну (поживну) воду, яка містить розчинений газ. У мембранному модулі вода і газова фаза розділені водонепроникною мембраною. Воду прокачують через модуль за допомогою насоса. З боку газової фази або створюють потік газу компресором, або розрідження – вакуумним насосом, або те та інше одночасно. Отже, контакт води здійснюється з однією поверхнею мембрани, а газу – з іншою.

Ультрапористі мембрани з розміром пор 0,03...0,05 мкм виготовляють з полімеру, наприклад, поліпропілену, що має високу гідрофобність, яка дає змогу ізолювати потік води від газової фази.

Для поліпропіленової мембрани з діаметром пор 0,05 мкм значення тиску пробою становить близько 1,02 МПа. З урахуванням цього факту робочий тиск всіх мембранних дегазаторів знаходиться в межах 0,2...0,4 МПа.

Діаметр порожнистого волокна становить всього 0,3 мм, що забезпечує максимальну серед всіх мембранних апаратів питому поверхню контакту.

Звідси випливають переваги мембранних дегазаторів (контакторів): за надзвичайно високої поверхні масопереносу – відсутність конвективного змішування фаз і необхідності їх подальшого розділення (фази вже розділені мембраною). Саме завдяки цим перевагам технологія мембранної дегазації набула широкого поширення в системах видалення розчиненого кисню і карбону(IV) оксиду в процесі одержання особливо чистої води.

7.3 Термомембранні процеси

Якщо мембрана розділяє дві фази, що мають різну температуру, тепло буде переходити від нагрітої фази до холодної. Але над дзеркалом рідини завжди існує пара цієї рідини, і парціальний тиск пари залежить від температури, леткості. Якщо ми випаровуємо суміш рідин, то склад пари буде відрізнятися від складу рідини залежно від відмінностей в леткості компонентів. На цьому ґрунтується розділення сумішей дистиляцією і ректифікацією.

Якщо ж процес випаровування проводити в поєднанні з мембраною, то виникають нові умови перебігу процесу, що призводять до інших результатів розділення. Розглянемо варіанти таких мембранних процесів.

7.3.1 Мембранна дистиляція

Процес полягає в перенесенні водяної пари через пори гідрофобної мембрани під дією різниці температур по обидві її сторони. Вихідна вода нагрівається на одній поверхні, а пара конденсується на протилежній поверхні мікропористої мембрани. Вода не проникає в пори і в них знаходиться тільки водяна пара, яка дифундує від гарячої поверхні до холодної. Мембранна дистиляція спостерігається вже за різниці температур вище 10 °С.

Встановлено, що оптимальними є пори діаметром 0,2...0,3 мкм. При цьому загальна пористість мембрани повинна бути достатньо високою – 60...70 %.

Селективність процесу розділення цілком визначається різницею в леткості компонентів, як і в звичайній дистиляції; селективність за нелеткими солями становить не менше 99,9 %.

Перевагою мембранної дистиляції перед звичайною є можливість використання низькопотенційного тепла, а також різке збільшення питомої площі випаровування (площа на одиницю об'єму суміші, яку розділяють).

Принципову схему процесу мембранної дистиляції наведено на рис. 7.12.



Рис. 7.12 – Принципову схему процесу мембранної дистиляції

Мембрана дистиляція цікава насамперед як метод очищення і опріснення води, а також концентрування водних технологічних розчинів. Порівняно з баромембранними процесами переваги мембранної дистиляції є також в тому, що вона дає змогу концентрувати розчини багатьох нелетких неорганічних і органічних сполук до концентрацій, практично близьких до межі їх розчинності.

На практиці мембранну дистиляцію застосовують як високоефективний метод:

- одержання чистої і високочистої води з вод різної солоності та забрудненості (в тому числі і з морської води);
- очищення стічних вод, які містять нелеткі неорганічні електроліти та органічні речовини;
- концентрування солей з промислових вод гальванічних і фарбувальних виробництв;
- концентрування розчинів розбавлених нелетких мінеральних кислот і лугів;
- концентрування цукрових і глюкозо-фруктозних сиропів, термолабільних біологічно активних речовин.

Недоліком мембранної дистиляції є її відносно низька продуктивність порівняно з іншими баромембранними методами, а також неможливість її застосування для очищення вод, які містять поверхневоактивні і леткі речовини.

7.3.2 Мембранна первапорація

Якщо гарячу рідину (або рідкий розчин) помістити з одного боку суцільної (непористої) мембрани, а з іншого боку створити умови низького парціального тиску пари, то через мембрану під дією градієнта парціального тиску почнеться перенесення речовини. Речовина буде проникати в камеру перміату у вигляді пари, а склад пари буде відрізнятися від складу рідини. На рис. 7.13 наведено схему процесу первапорації, де заштрихованими кружечками показаний менш проникаючий компонент

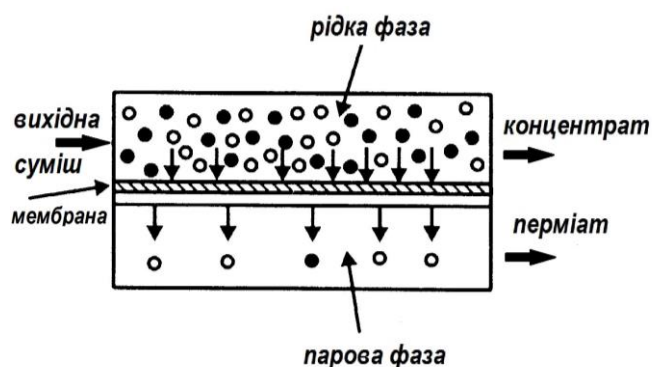


Рис. 7.13 – Принципова схема мембранної первапорації

Незважаючи на те, що рушійною силою є різниця парціальних тисків по обидві сторони мембрани, селективність процесу визначається не відмінностями в леткості, як в мембранній дистиляції, а таким комплексом причин:

- відмінностями в сорбції (розчинності) компонентів на вхідній поверхні мембрани;
- відмінностями в коефіцієнтах дифузії крізь мембрану.

Управляти цими відмінностями можна, підбираючи матеріал мембрани, і тоді селективність процесу може бути змінена з плюса на мінус.

З боку перміату мембрана знаходиться практично у вакуумі, значить, ступінь її набрякання проникаючим компонентом дуже сильно змінюється по товщині – від максимуму до нуля. Так само сильно змінюється і коефіцієнт дифузії. Крім того, коефіцієнт дифузії першого компонента залежить від природи другої речовини у вихідній суміші і від її концентрації. Все це викликає складності розрахунку і прогнозу результатів первапорації, особливо для сумішей органічних речовин.

З огляду на такі особливості первапорації цей процес розділення став надзвичайно ефективним для азеотропних сумішей (коли в процесі дистиляції рідина і пар мають однаковий склад). Суміші органічних розчинників з водою мають азеотропи в діапазоні складів, близьких до чистих розчинників, тут і корисно використовувати первапорацію для залишкової дегідратації.

Найширше первапорацію використовують для очищення стічних вод від органічних речовин (спиртів, ацетону, бензолу, толуолу, хлорпохідних аліфатичних і ароматичних вуглеводів і т.п.) або для видалення домішок води з цих речовин. Крім того, процес часто використовують для розділення неводних сумішей.

7.4 Електро мембранні процеси

Рушійною силою електро мембранних процесів є градієнт електричного потенціалу. Електро мембранні процеси поділяють на електродіаліз, електродеіонізацію та мембранний електроліз. Мембранний електроліз використовують для виробництва хлору та натрію гідроксиду, тому він тут розглядатися не буде.

7.4.1 Електродіаліз

Сутність методу полягає у використанні спрямованого руху іонів під дією електричного поля. Якщо до електродів прикласти напругу, то іони, які знаходяться у розчині, почнуть рухатися відповідно зі знаком їх заряду – негативно заряджені (аніони) до аноду, позитивні (катіони) – до катоду. Якщо розділити електролізер на три відділення, в двох крайніх розмістити електроди (відділення називають електродними камерами) і пропускати електричний струм, то концентрація солей в електродних камерах буде зростати, а в середньому відділенні – зменшуватися.

Для розділення камер такого електролізера-діалізатора використовують іонообмінні мембрани, які мають здатність селективно пропускати іони одного знаку і перешкоджати руху протилежно заряджених іонів.

Перенесення струму в мембрані здійснюється незакріпленими в матриці іонами – протиіонами. Чим більше число рухомих іонів, тобто вище обмінна ємність, тим більше електропровідність мембрани.

Основні електрохімічні характеристики мембран – селективна проникність і електропровідність, які визначаються кількістю іонообмінних груп в матриці і їх природою.

Для підтримування електричного струму в ланцюзі на електродах повинні проходити електрохімічні реакції – на катоді переважно виділення водню, на аноді – виділення кисню:



Відповідно до рівнянь реакцій розчин у анодній камері буде підкислюватися, в катодній камері буде утворюватися луг.

Сьогодні використовують багатокамерні електролізери з великим числом пар катіоно- і аніонообмінних мембран. Такі установки є електролізерами, що складаються з 100...200 гідравлічних камер, які можуть бути з'єднані послідовно або паралельно з горизонтальною або вертикальною циркуляцією води. Селективність мембран створює умови, за яких з непарних камер ні катіони, ні аніони не можуть пройти в сусідні камери, внаслідок того, що знак їх заряду збігається зі знаком відповідно катіонообмінних і аніонообмінних мембран. Тому в парних камерах відбувається процес опріснення, а в непарних, навпаки, концентрація солей, в результаті чого в камерах утворюється розсіл (концентрат). Знесолену воду і концентрований розчин відводять відповідними трубопроводами. Лужний розчин з катодної камери і кислий розчин з анодної камери можна відводити самостійно окремими лініями для подальшого використання або ж, якщо такої необхідності немає, приєднувати до лінії розсолу.

В електродіалізаторах застосовуються хімічно стійкі електроди з платинованого титану, ОРТА (оксидно-рутенієві титанові аноди), рідше – з нержавіючої сталі або графіту.

Недоліком методу електродіалізу є необхідність попереднього очищення води від завислих і колоїдних частинок, які можуть засмічувати іонообмінні мембрани.

В реальних умовах мембрани не мають ідеальної селективності і частково переносять іони обох зарядів.

Крім селективності, іонообмінна мембрана повинна мати загальні властивості: високу електропровідність, хімічну та механічну стійкість в окисних середовищах, стабільність характеристик, великий термін служби.

Щільність струму в електродіалізаторі становить 0,2...1,0 А/дм². Чим більша щільність струму, тим більші витрати електроенергії. У разі різкого збільшення щільності струму може початися перегрівання і навіть пропалення мембран. Допускають максимальну температуру нагрівання не більше 60 °С.

Найдосконаліші мембрани виробляють сьогодні японські фірми «Асахі кемікал» та «Асахі глас» на основі перфторвуглецевих матеріалів з групою –COOH як іоногенною групою, а також фірма «Дюпон» (США).

Електродіаліз отримав дуже широкий розвиток як процес знесолення, опріснення морської води без витрат реагентів на регенерацію іонітів, а також одержання концентратів солей, чистих лугів і кислот. До сих пір процес електродіалізу є конкурентом зворотного осмосу, хоча кожен з них може зайняти певну нішу.

7.4.2 Електродеіонізація

Електродеіонізація – процес безперервної демінералізації води з одночасним використанням іонообмінних смол, іонселективних мембран і постійного електричного поля. Основною рушійною силою процесу є різниця електричних потенціалів по обидві сторони міжмембранного каналу, заповненого іонообмінною смолою. Різниця електричних потенціалів

забезпечує перенесення іонів через іоноселективні мембрани і здійснює необхідну безперервну регенерацію іоніту.

Процес безперервної електродеіонізації включає три стадії, що відбуваються одночасно:

1) іонний обмін, в процесі якого іони солей, кислот і основ, розчинених у воді, проходять через шари іонообмінних смол та сорбуються на зернах катіоніту й аніоніту;

2) безперервне відведення іонів через шари іонітів і іоноселективні мембрани в зону утворення концентрату;

3) безперервна регенерація іоніту іонами гідрогену і гідроксид-іонами, одержаними в процесі електролізу молекул води під впливом постійного електричного струму.

Для реалізації зазначених процесів використовують спеціальні модулі ЕДІ. У таких модулях є два типи проточних каналів: канал демінералізації (D-канал) – канал або камера фільтрату і канали або камери концентрату (С-канали).

Один D-канал, одна катіонітна мембрана, один С-канал і одна аніонітна мембрана разом утворюють ЕДІ-осередок.

ЕДІ-модуль є збіркою ЕДІ-осередків, які працюють паралельно (рис. 7.14).

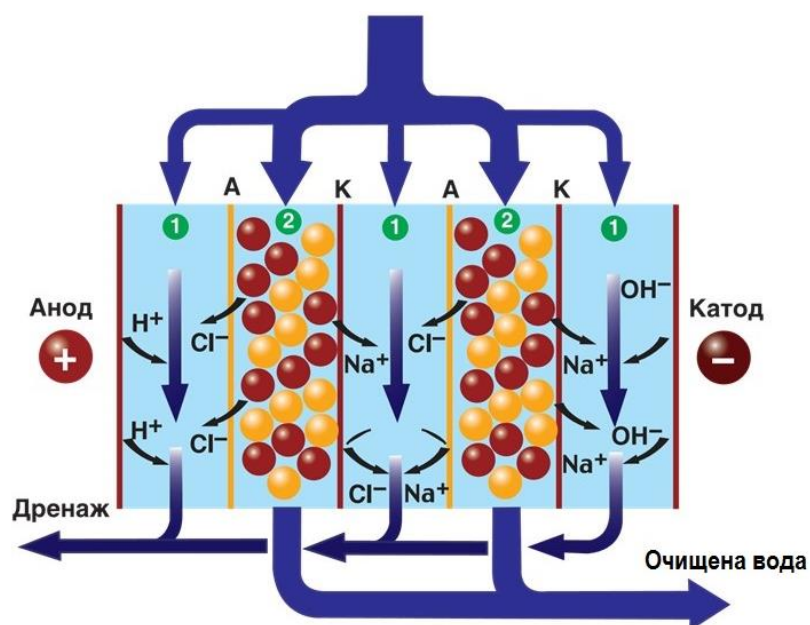


Рис. 7.14 – Схема електродеіонізаційної установки

Вихідна вода надходить в D-канали, заповнені сумішшю катіоніту й аніоніту, які сорбують розчинені катіони і аніони та обмінюють їх на іони гідрогену і гідроксид-іони. На виході з D-каналу виходить глибоко демінералізована вода.

Під дією електричного струму катіони з катіонообмінної смоли і аніони з аніонообмінної смоли рухаються через частинки іонітів, що стикаються, в напрямку відповідних електродів. Іони, які пройшли крізь відповідні мембрани, потрапляють в С-канали, в яких організовується постійний протік води, звідки вони у вигляді концентрату виводяться з модуля. На практиці найчастіше застосовують рулонні ЕДІ-елементи, но є також плоскорамні ЕДІ-елементи. Ступінь очищення залежить від солевмісту вихідної води і може досягати 99,9 %. На відміну від іонообмінної технології демінералізації води електродеіонізація є безреагентною технологією, тому вважається найперспективнішою у виробництві ультрачистої води.

Контрольні запитання до розділу 7

1. Класифікація мембранних процесів залежно від рушійної сили.
2. Які процеси відносять до баромембранних?

3. Вкажіть області застосування мембранних методів підготовки води.
4. Назвіть основні властивості та характеристики мембран.
5. В чому відмінність механізму тупикової фільтрації від тангенціальної?
6. Назвіть основні матеріали, з яких виготовляють сучасні мембрани.
7. Сформулюйте переваги мікро- та ультрафільтрації як технології водопідготовки перед традиційною фільтрацією.
8. Вкажіть види мікро- та ультрафільтрації залежно від способу організації процесу та забезпечення рушійної сили процесу.
9. Поясніть схематично явище осмосу, зворотного осмосу.
10. Дайте характеристику таким показникам, як продуктивність та селективність мембран.
11. Що таке концентраційна поляризація?
12. Вкажіть основні схеми організації процесів зворотного осмосу та нанофільтрації.
13. Що прийнято називати фоулінгом мембран?
14. Що є рушійною силою дифузійномембранних процесів? Їх класифікація.
15. Сутність та область застосування мембранної дегазації та діалізу.
16. Що є рушійною силою термомембранних процесів?
17. Мембрана дистиляція та мембрана первапарація: сутність та область застосування.
18. Класифікація та рушійна сила електромембранних процесів.
19. Електродіаліз та електродеіонізація: сутність, область застосування, апарати для здійснення.

8 ДЕГАЗАЦІЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЯ ВОДИ

8.1 Дегазація води

Дегазацією називають процес вилучення із води розчинених газів. Найчастіше з води усувають карбону(IV) оксид, кисень. В окремих випадках вилучають гідрогену сульфід, метан та інші розчинені гази.

Суть методу дегазації полягає у зменшенні розчинності у воді газів або їх хімічному перетворенні в неагресивні чи нетоксичні сполуки. Класифікацію методів дегазації наведено на рис. 8.1.

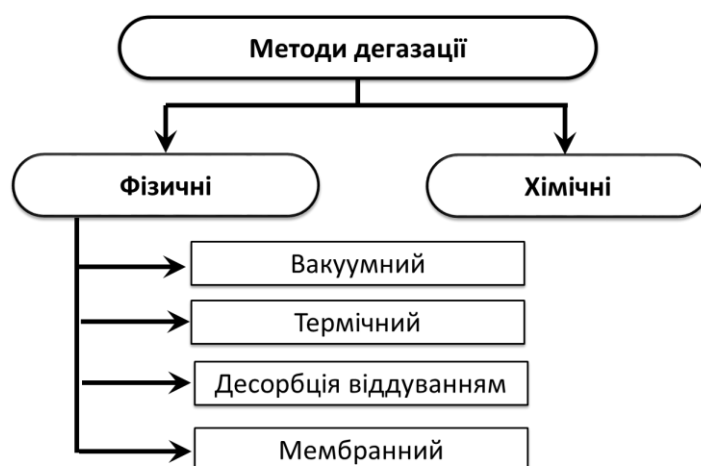


Рис. 8.1 – Класифікація методів дегазації води

Найчастіше застосовують фізичні методи дегазації.

До фізичних методів, застосуванням яких досягається зменшення розчинності газу, належать десорбція віддуванням, термічні, вакуумні та мембранні методи. Можливо

використання комбінації методів, переважно вакуумного та термічного. Мембранну дегазацію розглянуто раніше у розділі 7.2.2.

Десорбція віддуванням полягає в тому, що через воду барботують газ, який не містить тієї речовини, яку вилучають. Так, для десорбції гідрогену сульфід, карбону(IV) оксиду застосовують повітря і процес називають аерацією, а для десорбції кисню – азот. Парціальний тиск газу, який вилучають, у газі, що барботує, дорівнює нулю. Унаслідок цього створюється різниця парціальних тисків – виникає рушійна сила десорбції, відтак розчинений у воді газ переходить у бульбашку газу, який барботує через воду і виводиться із її об'єму. Аерацію води проводять зазвичай у плівкових дегазаторах (декарбонізаторах), заповнених кільцями Рашига. Можливо використання барботажних, пінних та ежекторних дегазаторів. Робота ежекторних апаратів ґрунтується на створенні високошвидкісного потоку в ежекторному пристрої, в якому відбувається вакуумування потоку з наступним підсмоктуванням повітря у воду і його віддуванням. За невеликих габаритів така конструкція забезпечує велику продуктивність та високу ефективність вилучення газів.

Термічна дегазація ґрунтується на зменшенні розчинності газів за підвищених температур. Цей метод дуже широко використовується у практиці, але якщо вода містить деякі агресивні гази, наприклад, кисень, гідрогену сульфід тощо, то одночасно із десорбцією інтенсифікуватимуться корозійні процеси. Вищими показниками за інтенсивністю процесу та ефективністю, порівняно із термічним і особливо десорбцією віддуванням, характеризується вакуумний метод. У разі зменшення тиску над рідиною пропорційно зменшується парціальний тиск розчиненої речовини, що зумовлює виникнення різниці парціальних тисків, тобто збільшення рушійної сили процесу. Газова фаза, яка виділяється з простору над рідиною, є концентрованою за десорбованою речовиною і містить незначну кількість водяної пари. Це зумовлює простоту подальшого технологічного перероблення виділеної сполуки.

Комбіновані методи передбачають здійснення дегазації за одночасного підвищення температури та зменшення тиску. У цьому випадку застосування вакууму сприяє зменшенню температури кипіння води, внаслідок чого зростає парціальний тиск пари над рідиною. При цьому відбувається інтенсивніше й повніше вилучення розчинених газів і досягається глибока дегазація води.

Хімічні методи дегазації ґрунтуються на взаємодії розчинених газів зі спеціально підібраними і введеними у воду реагентами, внаслідок чого утворюються нетоксичні, неагресивні конденсовані речовини.

Для усунення розчиненого кисню застосовують реагенти з відновними властивостями. Найчастіше використовують залізну (сталю) стружку, натрію сульфід та тіосульфат, гідразин і, значно рідше, – сульфур(IV) оксид. Під час взаємодії розчиненого кисню з натрію сульфідом утворюється нешкідливий сульфат за реакцією:



Якщо воду оброблюють сульфур(IV) оксидом, то утворюється сульфатна кислота за реакцією:



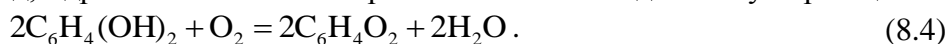
Унаслідок цього кислотність води зростає, що переважно є явищем небажаним.

Гідразин застосовують у вигляді гідразин гідрату або гідразин сульфату:



Реакція із задовільною швидкістю відбувається за підвищених температур у присутності каталізатора.

Перспективними вважаються методи вилучення кисню за допомогою редокс-іонітів – іонообмінних смол, які містять групи типу гідрохінону, пірогалолу, пірокатехіну тощо, які мають відновну здатність. Наприклад, гідрохінон окиснюється розчиненим киснем до хінону за реакцією:



Хімічне вилучення кисню зазвичай здійснюють після попередньої фізичної дегазації води.

Гідрогену сульфід, який характеризується відновними властивостями, видалають за

допомогою речовин, які мають окисну здатність: сульфур(IV) оксид, кисень, озон, калію перманганат. Відповідні окисно-відновні процеси перебігають за такими сумарними реакціями:



Очищення води від гідрогену сульфідів здійснюють також за допомогою речовин, які утворюють малорозчинні сульфідні:



Видалення гідрогену сульфідів біохімічним методом відбувається внаслідок життєдіяльності сульфуробактерій, для яких цей газ є поживною речовиною.

8.2 Стабілізація води

Основні проблеми, що виникають в процесі експлуатації водопровідних систем, – накипування, корозія та мікробіологічні обростання.

Тому стабільність води у разі використання її в якості теплоносія – один з основних показників.

Стабільною називають воду, яка не викликає корозії поверхні металу, з яким вона стикається, і не виділяє на цих поверхнях осадів кальцію карбонату.

Агресивна дія води в процесі очищення пояснюється порушенням в ній карбонатної рівноваги. Вода при цьому стає нестабільною, тобто здатною розчинити захисні плівки на внутрішній поверхні трубопроводів внаслідок появи у воді агресивної карбонової кислоти. У випадку «оголення» поверхні посилюється електрохімічна корозія, якій сприяє присутність розчинених у воді кисню і гідрогену сульфідів. Вода збагачується продуктами корозії, що погіршують її якість. З металів найбільшому руйнуванню піддається залізо.

Порушення стабільності води може бути викликано наявністю розчиненої карбонової кислоти, гідрогену сульфідів або кисню, низьким значенням рН, перенасиченістю води кальцію карбонатом або магнію гідроксидом, підвищеною концентрацією сульфатів та (або) хлоридів.

Оцінка корозійно-небезпечних і накипувальних властивостей води ґрунтується на розгляданні карбонатної рівноваги (розділ 2.2.1), з урахуванням впливу температури води і загальної мінералізації.

8.2.1 Індекси стабільності води

Практично рівновага кальцію гідрогенкарбонату з карбону(IV) оксидом регулюється складними законами, і порушення рівноваги призводить до початку таких хімічних реакцій, як розчинення кальцію карбонату або випадання цієї солі в осад. Щоб підтримати в розчині задану концентрацію кальцію гідрогенкарбонату, у воді повинна міститися в розчиненому стані відповідна кількість рівноважного CO_2 .

Стабільною вважається вода, яка не виділяє і не розчиняє осаду кальцію карбонату. Ця властивість води характеризується показниками стабільності C_1 і C_2 :

$$C_1 = \frac{L_{\text{вих}}}{L_{\text{н}}}, \quad (8.12)$$

де $L_{\text{вих}}$ – лужність вихідної води, ммоль/дм³;

$L_{\text{н}}$ – лужність води після насичення її кальцію карбонатом, ммоль/дм³.

$$C_2 = \frac{pH_{\text{вих}}}{pH_{\text{н}}}, \quad (8.13)$$

де $pH_{\text{вих}}$ – значення рН вихідного розчину;

$pH_{\text{н}}$ – значення рН розчину, насиченого кальцію карбонатом.

За значень C_1 і C_2 , рівних одиниці, вода стабільна. Якщо C_1 і C_2 менше 1, вода агресивна (тенденція до корозії). У випадках, коли C_1 і C_2 більше 1, вода здатна до відкладення кальцію карбонату.

Було запропоновано кілька методів визначення стабільності води: Тільманса, Ланжел'є (діаграма Гувера), Галопе, Франкуїна і Марекко, Леграна і Пуар'є і ін.

З них найбільше поширення отримав метод Ланжел'є (наведений графічно Гувером і згодом модифікований Апельцином).

Індекс Ланжел'є дає змогу судити лише про поведінку води відносно кальцію карбонату, тобто відносно бетону та інших подібних матеріалів. Судити за цим індексом про поведінку води відносно металів неправомірно.

Передбачають стабілізаційне реагентне оброблення води за індексу насичення води кальцію карбонатом (індекс Ланжел'є) менше + 0,3 протягом більше трьох місяців на рік для систем холодного водопостачання.

Індекс Ланжел'є (J), або індекс насичення води кальцію карбонатом, показує переважаючі тенденції води до накипоформування або корозії:

$$J = pH_{\text{вим}} - pH_{\text{н}}, \quad (8.14)$$

де $pH_{\text{вим}}$ – виміряне значення рН вихідного розчину;

$pH_{\text{н}}$ – значення рН розчину, насиченого кальцію карбонатом (при цьому потрібно враховувати поправку на температуру води).

За значення $J = 0$ вода стабільна; за $J < 0$ – вода агресивна (тенденція до корозії, захисна карбонатна плівка не утворюється); за $J > 0$ – можливі карбонатні відкладення.

Для визначення корозійності води відносно сталі (чавуну) використовують індекс Різнера (IP), або індекс стабільності води, який на сьогодні – найбільш представницький з індексів, що враховують карбонатну рівновагу, і дорівнює:

$$IP = 2pH_{\text{н}} - pH_{\text{вим}}. \quad (8.15)$$

Характеристики води за індексом Різнера наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Характеристика води за індексом Різнера

Значення індексу Різнера	Характеристика води
4...5	інтенсивні карбонатні відкладення
5...6	слабкі карбонатні відкладення
6...7	близько до рівноваги або слабка корозія сталі, чавуну
7...9	сильна корозія
більше 9	неприпустима корозія

Індекс Різнера застосовується за вмісту кисню у воді не менше 4...5 мг/дм³, оскільки без розчиненого у воді кисню захисна карбонатна плівка не утворюється.

Індекс Різнера дає лише загальні уявлення про спрямованість корозійних процесів і процесів утворення у воді карбонатних відкладень, але не враховує впливу деяких важливих параметрів, таких, наприклад, як наявність іонів Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , різних забруднень і т.д.

Індекс Ланжел'є більш інформативний під час визначення стабільності води в системах з малою швидкістю потоку, наприклад, у відстійниках, освітлювачах, резервуарах. Індекс Різнера застосовний переважно для систем, де швидкість потоку достатня для запобігання осадженню частинок – не менше 0,5 м/с.

8.2.2 Стабілізаційне оброблення води

Стабілізаційне оброблення води необхідно проводити за негативного індексу стабільності більше 8 місяців на рік і за позитивного індексу стабільності (більше 0,5) – протягом 8...10 місяців.

Параметри, що справляють основний вплив на корозію:

- низьке значення рН, за якого швидкість корозії зростає. Різке зменшення швидкості за $\text{pH} > 10$ пов'язано з утворенням на сталі захисних гідроксидних плівок феруму;
- хлориди і сульфати, які є одним з найважливіших факторів, що визначають інтенсивність локальної корозії металу;
- кисень і карбону(IV) оксид, що збільшують швидкість корозії;
- солеміст – присутність у воді розчинених солей, що сприяє корозії, тобто збільшує питому електропровідність води;
- підвищення температури, яке прискорює корозію;
- наявність водню сульфиду сприяє розвитку корозії, він виникає за певних умов в результаті життєдіяльності сульфатвідновних анаеробних бактерій;
- стан поверхні – оскільки процес корозії включає етап утворення гальванічних елементів, а наявність будь-якої неоднорідності сприяє появі анодів і катодів;
- контакт різних металів призводить до утворення електрохімічної гальванічної пари, де менш благородний метал стає анодом і піддається корозії;
- загальна жорсткість і лужність надають ефект інгібування на процеси корозії.

Абсолютне значення кожного із зазначених параметрів і їх поєднання визначає агресивність води відносно металу.

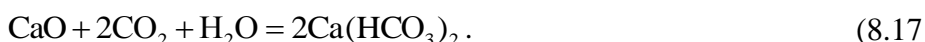
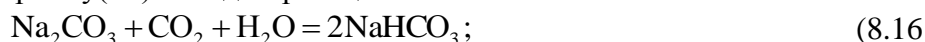
Існують три основних сімейства інгібіторів корозії: цинку хромати, цинку фосфати, ортофосфати.

Змішані склади повинні бути поліфункціональні – так, щоб збільшити зону оптимального рН, уникнути загрози відкладень і уповільнити швидкість корозії.

Стабілізаційне оброблення води за негативного індексу стабільності полягає в її підлугуванні, фільтруванні через мармурову крихту або магномасу або видалення карбону(IV) оксиду аерацією.

Як підлугуючі агенти використовують натрію гідроксид, вапно, кальциновану соду. Зазначені реагенти вводять дозуванням в очищену воду пропорційно витраті води.

Реагенти пов'язують карбону(IV) оксид за реакціями:



Під час фільтрування води через мармурову крихту (CaCO_3), напівобпалений доломіт – магномасу ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) або обпалений магнезит ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgO}$) проводять зв'язування карбонової кислоти з утворенням кальцію і магнію гідрогенкарбонатів.

Стабілізаційне оброблення за позитивного індексу насичення проводять підкисленням сульфатною або хлоридною кислотою, обробленням фосфатами.

Додавання кислоти призводить до переходу карбонатної жорсткості в некарбонатну:



Кислоту необхідно вводити у стехіометричній кількості. У разі її нестачі відбувається випадання осаду, за надлишку – корозія обладнання.

В процесі підкислення додатково до руйнування потенційного накипоутворювача $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ виділяється CO_2 , який стабілізує решту кальцію гідрогенкарбонату.

Процес підкислення небажаний у разі великої лужності додаткової води, оскільки при цьому значно підвищується концентрація сульфатів і виникає небезпека утворення відкладень сульфатів (CaSO_4).

Фосфатування. Фосфати відносять до реагентів, що зв'язують солі жорсткості в малорозчинні сполуки. Найбільш часто в промисловості застосовують тринатрійфосфат, гексаметафосфат і триполіфосфат.

Дія тринатрійфосфату (Na_3PO_4) ґрунтується на переведенні накипу в шлам. Реагент формує у воді малорозчинний кальцію ортофосфат, який, адсорбується на гранях кристалів кальцію карбонату, викликає зміну їх форми і перешкоджає агломерації первинних агрегатів. В результаті замість накипу утворюється пухкий, шлам, який легко видаляється.

Гексаметафосфат ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) має поверхнево-активні властивості і адсорбується на поверхні зародків кристалів кальцію карбонату у вигляді плівки кальцію і натрію гексаметафосфатів. Плівка перешкоджає росту мікрочисталів, тобто гальмує зростання кристалів підвищенням їхньої розчинності.

Триполіфосфат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) у воді розкладається з виділенням тринатрійфосфату.

У випадку додавання фосфатів менше, ніж вміст кальцію, магнію і феруму, утворюються важкорозчинні фосфатні комплекси цих елементів. Вони утворюють щільну плівку, яка запобігає безпосередньому зіткненню води з металом, захищаючи його від корозії.

Додавання комплексонів. Комплексонами називають групу органічних сполук, які здатні утворювати стійкі комплексні сполуки з катіонами металів. Застосування комплексонів для стабілізаційного оброблення води дає змогу вирішити ряд завдань:

- стабілізація насичених розчинів;
- інгібування корозії;
- видалення відкладень накипу і продуктів корозії з поверхні теплообмінного обладнання.

В останні роки широкого поширення набули органічні фосфонати (похідні фосфонові кислоти) і композиції на їх основі.

Інгібування процесу солевідкладення за допомогою фосфонатів ґрунтується на пороговому ефекті: за малих концентрацій фосфонати гальмують процес утворення зародків кристалів карбонатів солей жорсткості і, отже, відбувається стабілізація насичених розчинів солей жорсткості і феруму і запобігання їх розкладанню і утворенню осадів.

Фосфонати ефективні для запобігання осадоутворення таких малорозчинних речовин, як карбонати, сульфати і фосфати кальцію. Граничний ефект змінюється залежно від природи осаду та інгібітора.

Захисна дія фосфонатів як інгібіторів корозії посилюється в присутності іонів металів: цинку, кадмію, мангану, ніколу, кобальту. З'єднання оксиетілдендифосфонової кислоти (ОЕДФ) з цинком (ОЕДФЦ) – активні інгібітори корозії. Механізм захисної дії цього інгібітора пояснюють його адсорбцією на поверхні металу і утворенням захисного шару важкорозчинних змішаних комплексних сполук цинку і феруму з ОЕДФ, а також $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Технологія проведення стабілізаційного оброблення води кислотою, лугом, фосфатами та комплексонами, практично однакова і полягає в пропорційному дозуванні реагентів в оброблювану воду. Витрати рекомендовані розробниками і виробниками реагентів (крім кислотного оброблення) і залежать від складу оброблюваної води, цілей її застосування і виду систем.

Контрольні питання до розділу 8

1. Яка мета проведення дегазації води?
2. Поясніть сутність процесу дегазації.
4. Вкажіть класифікацію методів дегазації води.
5. В чому полягає сутність методу десорбція віддуванням.
6. Які апарати застосовують для реалізації процесу десорбції віддуванням?
7. Охарактеризуйте вакуумний, термічний та комбіновані способи дегазації води. Вкажіть їх сутність, область використання, недоліки та переваги.
8. Опишіть хімічні методи дегазації: реагенти, сутність, область використання.
9. Вкажіть поняття стабільної води, показники стабільності.
10. Наведіть індекси Ланжел'є та Різнера, формули їх визначення.
11. Вкажіть фактори, які впливають на корозію та її основні інгібітори.

12. В чому сутність стабілізаційного оброблення води у разі позитивного індексу стабільності?
13. Опишіть стабілізаційне оброблення води у разі негативного індексу стабільності.
14. Охарактеризуйте фосфатування води: мета та сутність.
15. Охарактеризуйте стабілізаційне оброблення води комплексонами: мета, принцип дії комплексонів, основні реагенти.

9 БІОЛОГІЧНЕ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Біологічне очищення стічних вод ґрунтується на біохімічній деградації органічних забруднень мікроорганізмами в аеробних або анаеробних умовах. Органічні речовини стічних вод беруть участь у конструктивному та енергетичному обміні живої клітини та зазнають складних хімічних та біологічних перетворень. Внаслідок катаболічних процесів відбувається розкладання цих речовин з утворенням простіших органічних низькомолекулярних з'єднань.

Всі мікроорганізми, і особливо бактерії, відрізняються високою інтенсивністю обміну речовин. В значній мірі це пояснюють тим, що інтенсивність метаболізму пропорційна площі поверхні клітини.

Мікроорганізми та найпростіші в процесі своєї життєдіяльності здатні утилізувати більшість найскладніших хімічних з'єднань, таких як вуглеводи, білки, жири, аліфатичні, ароматичні та поліциклічні вуглеводні та їх похідні; з'єднання, які містять нітроген, сульфур, деякі метали, на чому ґрунтується біологічне очищення стічних вод.

В клітинах мікроорганізмів одночасно відбувається безліч реакцій, які каталізуються різноманітними ферментами, що тісно зв'язані між собою та утворюють складні поліферментні системи. Особливістю біологічних ферментативних систем у клітинах є їх здатність до саморегулювання.

На формування біоценозів в очисних спорудах впливають режим роботи та склад хімічних забруднень, які потрапляють зі стічною водою. Зазвичай мікробне населення активної біомаси різноманітне. В процесі очищення промислових стічних вод зі значним вмістом токсичних речовин бактеріальна популяція представлена меншим числом форм, ніж під час очищення побутових стічних вод. Крім того, багато речовин, які містяться у промислових стічних водах, потенційно мутагенні, і тому бактерії очисних споруд дещо відрізняються від відомих форм.

Угруповання мікроорганізмів (активна біомаса) має унікальну властивість адаптуватися до широкого спектру забруднюючих речовин, тому її можна використовувати для очищення стічних вод різного складу.

Активна біомаса, яку використовують для біологічного очищення, може існувати у двох основних формах:

- у вигляді суспензії, частинки (пластівці) якої є угрупованням мікроорганізмів (бактерій, найпростіших і т.д.), що знаходяться у завислому стані завдяки перемішуванню;
- у вигляді біоплівки, яка закріплена на різних нерухомих носіях за допомогою полімерів, які продукуються біомасою.

Якщо носій має можливість рухатися у рідині, то у такому випадку в об'ємі рідини активна біомаса може одночасно знаходитися у двох формах (змішана культура мікроорганізмів).

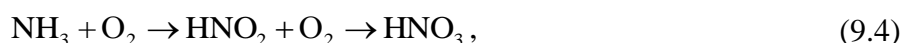
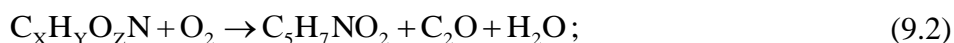
Залежно від умов перебігу процесу та умов існування мікроорганізмів, які визначають ефект очищення, біологічні методи очищення ділять на аеробні та анаеробні.

9.1 Аеробні методи

В аеробних процесах для життєдіяльності мікроорганізмів потрібний кисень. Кількість кисню потрібно підтримувати на рівні, необхідному для перебігу аеробних процесів та відтворення біомаси внаслідок безперервної аерації (подання в стічні води, які містять активну

біомасу, повітря). Крім того, стоки, які очищують, повинні містити біогенні елементи (нітроген, фосфор лужні метали, сульфур, ферум та ін.), які необхідні для підтримання життєздатності живих організмів. В більшості промислових стічних вод таких елементів недостатньо і для біологічного очищення їх необхідно додавати (зазвичай у вигляді мінеральних добрив). Побутові стічні води мають ці елементи у надлишку, тому у разі їх сумісного очищення з промисловими стоками додавати біогенні елементи немає потреби.

Сумарні реакції біохімічного окиснення в аеробних умовах можна схематично навести так:



де $C_xH_yO_zN$ – всі органічні речовини стічних вод;

$C_5H_7NO_2$ – умовна формула клітинної речовини бактерій.

Реакція (9.1) показує характер окиснення речовини для задоволення енергетичних потреб клітини (катаболічний процес), реакція (9.2) – для синтезу клітинної речовини (анаболічний процес).

Витрати кисню на ці реакції складають БПК_{повн} стічної води. Реакції (9.3) і (9.4) характеризують перетворення клітинної речовини в умовах нестачі поживних речовин. Загальна витрата кисню на всі 4 реакції приблизно вдвічі більша, ніж на реакції (9.1) та (9.2).

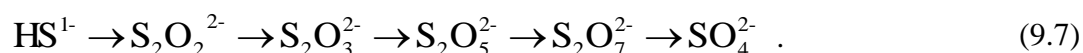
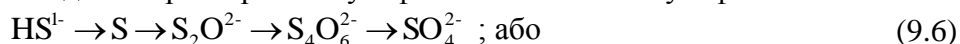
Нітрифікуючі бактерії окиснюють нітроген амонійних сполук спочатку до нітритів, а потім до нітратів. Цей процес називають нітрифікацією і він є кінцевою стадією мінералізації нітрогенвмісних органічних речовин: див. реакцію (9.4). Присутність нітрат-іонів в очищеній воді є одним з показників повноти очищення. Під дією денітрифікуючих бактерій зв'язаний кисень відщеплюється від нітритів і нітратів (денітрифікація). Умови цього процесу – наявність органічних речовин, невеликий доступ кисню, нейтральна або слаболужна реакція.

Денітрифікація в процесі очищення стічних вод відбувається переважно з утворенням молекулярного азоту (рідко утворюється NH_3). Нітрогенвмісні сполуки розкладаються з виділенням нітрогену у вигляді аміаку. Наприклад, карбамід розкладається за схемою:

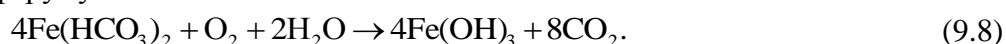


Розкладання органічних сполук може відбуватися через утворення амінокислот, які далі виділяють амоніак під час перебігу різних процесів.

Сірчані і тіонові бактерії, які за сприятливих умов можуть розвиватися у процесі біологічного очищення, окиснюють такі речовини, як сірка, сірководень, тіосульфати, політїонати та ін. Кінцевою стадією перетворень є сульфатна кислота або сульфати:



Феробактерії одержують енергію в процесі окиснення солей двовалентного феруму до сполук тривалентного феруму:



Двовалентний манган окиснюється в чотиривалентний:



За заданого ступеня очищення основними факторами, що впливають на швидкість біохімічних реакцій, є: концентрація потоку, вміст кисню в стічній воді, температура і рН середовища, вміст біогенних елементів, а також важких металів та мінеральних солей.

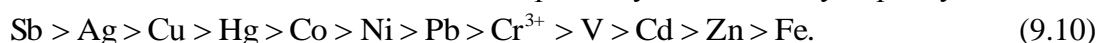
Турбулізація потоку стічної води призводить до збільшення швидкості надходження поживних речовин і кисню до мікроорганізмів, що приводить до збільшення швидкості очищення. Турбулізація забезпечується інтенсивним перемішуванням потоком повітрям або механічними способами. Підвищення температури стічної води збільшує швидкість процесу

очищення в 2...3 рази, але тільки в межах 20...30 °С. При цьому необхідно проводити інтенсивнішу аерацію, оскільки розчинність кисню зі збільшенням температури падає. За більш низьких температур сповільнюється процес адаптації бактерій до нових видів забруднень, погіршуються процеси нітрифікації, флокуляції і осадження активного мулу.

Для нормальної роботи систем аеробного біологічного очищення слід не перевищувати допустимого вмісту у стічних водах речовин, які здатні гальмувати процеси життєдіяльності мікроорганізмів.

Токсичну дію на біологічні процеси справляє низка органічних і неорганічних речовин. Токсична дія може бути і мікробостатичною, якщо затримується ріст та розвиток мікроорганізмів, і мікробіоцидною (вбиваючою). Більшість речовин проявляє ту або іншу дію залежно від концентрації їх у воді, яку очищують.

Солі важких металів сорбуються активним мулом, при цьому знижується біохімічна активність мулу і відбувається його спухання через інтенсивний розвиток нитчастих форм бактерій. За ступенем токсичності важкі метали можна розташувати в такому порядку:



В процесі аерації вода насичується бульбашками повітря, потім кисень з бульбашок абсорбується водою і переноситься до мікроорганізмів. Перенесення кисню з газової фази до клітин відбувається в два етапи. На першому етапі відбувається перенесення кисню з повітряних бульбашок в основну масу рідини, на другому – перенесення абсорбованого кисню з основної маси рідини до клітин під дією турбулентних пульсацій. Швидкість всього процесу лімітується дифузійним опором води в процесі абсорбції кисню.

Найнадійніший спосіб збільшення кількості абсорбованого кисню – підвищення об'ємного коефіцієнта масовіддачі. Це досягається дробленням газових бульбашок і збільшенням газовмісту потоку стічної води. Швидкість споживання кисню мікроорганізмами не перевищує швидкості його абсорбції. Швидкість споживання кисню збільшується зі збільшенням вмісту його у воді, однак тільки до певної межі. Концентрація кисню у воді, за якої швидкість споживання його стає сталою і не залежить від подальшого підвищення концентрації, називається критичною. Критична концентрація менше рівноважної і залежить від природи мікроорганізмів і температури.

Біогенні елементи та мікроелементи є необхідними для успішного перебігу біохімічних реакцій в стічній воді. Основними є N, P і K.

Нестача нітрогену гальмує окиснення органічних забруднювачів і призводить до утворення мулу, що важко осідає. Нестача фосфору призводить до розвитку нитчастих бактерій і, як наслідок, до спухання активного мулу. Вміст біогенних елементів залежить від складу стічних вод і має встановлюватися експериментально. Орієнтовне співвідношення БПК₅ : N : P за тривалості очищення до 3 діб становить 100 : 5 : 1. За тривалості очищення 20 діб це співвідношення треба підтримувати на рівні 200 : 5 : 1.

Важливішим параметром процесу біологічного очищення, який впливає на ступінь очищення і кількість утвореної надлишкової біомаси, є навантаження на активну біомасу кг БПК/кг активної біомаси на добу. Навантаження визначають за показником БПК₅ або БПК_{повн.}. Розрахунок навантаження проводять як на суху беззолну речовину активної біомаси, так і на концентрацію завислих речовин у аеротенку. Для традиційної схеми біологічного очищення цей показник може становити 0,15...0,40 кг БПК/(кг біомаси · добу). Навантаження менш ніж 0,15 кг БПК/(кг біомаси · добу) має місце у випадку тривалої (продовженої) аерації, яка супроводжується частковим окисненням активної біомаси, що зменшує кількість надлишкової біомаси. До високонавантажених відносять споруди біологічного очищення, які працюють з навантаженням 0,4...1,0 кг БПК/(кг біомаси · добу).

Особливості аеробних методів очищення:

1. Необхідне попереднє освітлення (відстоювання).
2. Можна використовувати за невеликих концентрацій забруднюючих речовин (до 100 мг O₂/дм³ за БПК).
3. Температура не вище 30 °С (спеціально не регулюють).

4. Необхідна попередня нейтралізація для лужних стічних вод.
5. Здійснюють безперервну подачу стічних вод на очисні споруди.
6. Забезпечується виконання жорстких вимог до якості очищених стічних вод.
7. Можливе одночасне зниження вмісту нітрогену та фосфору в стічній воді.
8. Утворюється велика кількість надлишкового активного мулу.
9. Висока трудомісткість обслуговування систем аерації, обладнання для зневоднення.
10. Наявність неприємного запаху.
11. Проблема утилізації відходів.

9.2 Анаеробні методи

Анаеробні мікроорганізми живуть у відсутності кисню. В анаеробних процесах біологічне розкладання складних органічних з'єднань відбувається протягом декількох стадій, які перебігають одна за однією. В них задіяні різні групи бактерій, між якими є міцні і складні взаємозв'язки. Під час цього процесу постійно утворюються і зазнають перетворень різні проміжні продукти. Зазвичай в анаеробних процесах біодеградації органічних речовин виділяють чотири стадії:

- гідроліз;
- ацидогенез (утворення органічних кислот, спиртів, етерів);
- ацетатогенез (утворення оцтової кислоти);
- метаногенез (утворення метану).

Токсичні речовини також впливають на процеси анаеробного розкладання, однак внаслідок багатостадійності і більшої тривалості анаеробних процесів порівняно з аеробними інгібуюча дія цих речовин може бути більш вираженою.

Співвідношення БПК₅ : N : P, яке необхідне для нормальної життєдіяльності мікроорганізмів в анаеробних умовах, становить 100 : 0,5 : 0,1.

Перевагою аеробного очищення є висока швидкість процесу і можливість очищення до низьких концентрацій забруднюючих речовин. Однак в аеробних процесах утворюється велика кількість надлишкової біомаси, у разі збільшення концентрації забруднюючих речовин значно збільшуються енергозатрати на аерацію.

Анаеробні процеси використовують для очищення стічних вод з високою концентрацією забруднюючих речовин, вони характеризуються низьким приростом біомаси. Однак залишкова концентрація забруднюючих речовин може бути достатньо високою і не задовольняти вимогам до очищених стічних вод, які відводять у водоприймач.

Біогаз, який утворюється в анаеробних процесах, містить близько 60...70 % метану і близько 30 % карбону(IV) оксиду, в незначній кількості присутні і інші з'єднання (водень, гідрогену сульфід, леткі органічні з'єднання і ін.). Зазвичай фактичний вихід біогазу становить 0,3...0,5 м³/кг зниження ХПК.

Стосовно сильно забруднених стічних вод (підприємства з перероблення молока, хімічного перероблення деревини і ін.) гарні результати дає поєднання обох методів.

Анаеробне оброблення можна використовувати як перший ступінь біологічного очищення висококонцентрованих стічних вод з наступним очищенням та доочищенням стічних вод в аеробних умовах.

Особливості анаеробних методів очищення:

1. Можна використовувати без попереднього освітлення (відстоювання).
2. Доцільно використовувати тільки за високих концентрацій забруднюючих речовин (більше 2000 мг О₂/дм³ за БПК).
3. Температура не нижче 25 °С. Зазвичай проводять у мезофільному (температура 33...37 °С) або термофільному (53...55 °С) режимах.
4. Лужні стічні води обробляють без попередньої нейтралізації.
5. Можна експлуатувати у випадку перерв у постачанні стічних вод.

6. Зазвичай необхідне доочищення для виконання вимог до якості стічних вод, наприклад, аеробним методом.
7. Не спостерігається значне зниження вмісту у воді нітрогену та фосфору.
8. Утворюється дуже мало надлишкового активного мулу.
9. Відносно невелика трудомісткість технічного обслуговування.
10. Проблема запаху не актуальна (використовують закриті ємності та реактори).
11. Одержують біогаз, який використовують як паливо.

9.3 Споруди для біологічного очищення

Очисні споруди біологічного очищення можна розділити на дві групи (рис. 9.1): споруди, в яких очищення відбувається в умовах, близьких до природних; споруди, яких очищення відбувається в штучно утворених умовах.

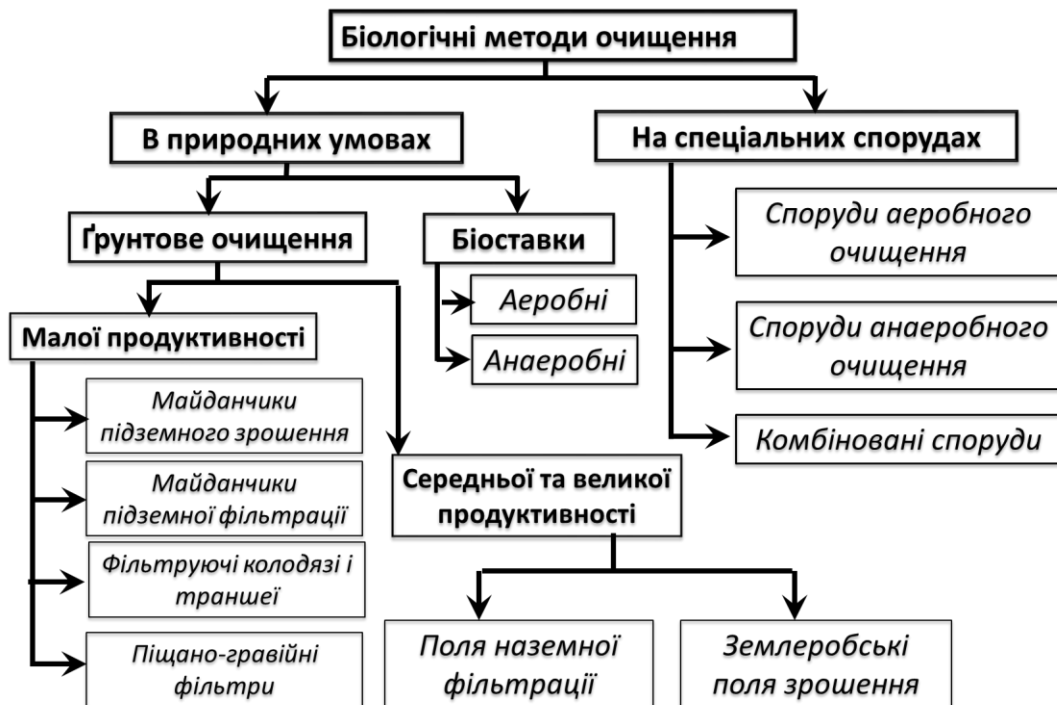


Рис. 9.1 – Класифікація споруд біологічного очищення

До першого типу відносяться споруди, в яких відбувається фільтрування стічних вод, які очищують, через ґрунт (поля зрошення та поля фільтрації), і споруди, які є штучними або природними водоймами (біологічні ставки), в яких вода знаходиться певний час. В таких спорудах мікроорганізми поглинають кисень безпосередньо з повітря.

Поля зрошення – це спеціально підготовлені земельні ділянки, які використовують одночасно для очищення стічних вод та агрокультурних цілей. Очищення стічних вод за цих умов відбувається під дією ґрунтової мікрофлори, сонця, повітря та під впливом життєдіяльності рослин.

Якщо на полях не вирощують сільськогосподарські культури і вони призначені тільки для біологічного очищення стічних вод, то їх називають полями фільтрації. Землеробські поля зрошення після біологічного очищення стічних вод, зволоження і удобрення використовують для вирощування зернових і силосних культур, трав, овочів, а також для посадки дерев і кущів.

Землеробські поля зрошення мають такі переваги:

- знижуються капітальні та експлуатаційні витрати;
- виключене скидання стоків за межі площі, яку зрошують;

- забезпечено одержання високих та стійких врожаїв сільськогосподарських рослин;
- залучаються в сільськогосподарський оборот малопродуктивні землі.

В процесі біологічного очищення стічної води проходять крізь фільтруючий шар ґрунту, в якому затримуються завислі і колоїдні частинки, утворюють в порах ґрунту мікробіальну плівку. Потім утворена плівка адсорбує колоїдні частинки і розчинені у стічних водах речовини. Кисень, який проникає з повітря в пори, окиснює органічні речовини, перетворює їх у мінеральні з'єднання. В глибокі шари ґрунту проникнення кисню ускладнене, тому найінтенсивніше окиснення відбувається у верхніх шарах ґрунту (0,2...0,4 м).

Поля підземної фільтрації (рис. 9.2) застосовують у піщаних і супіщаних ґрунтах, зрошувальні труби необхідно розташувати вище рівня ґрунтових вод не менше ніж на 1 м і за заглиблення їх не більше 1,8 м і не менше 0,5 м від поверхні землі.

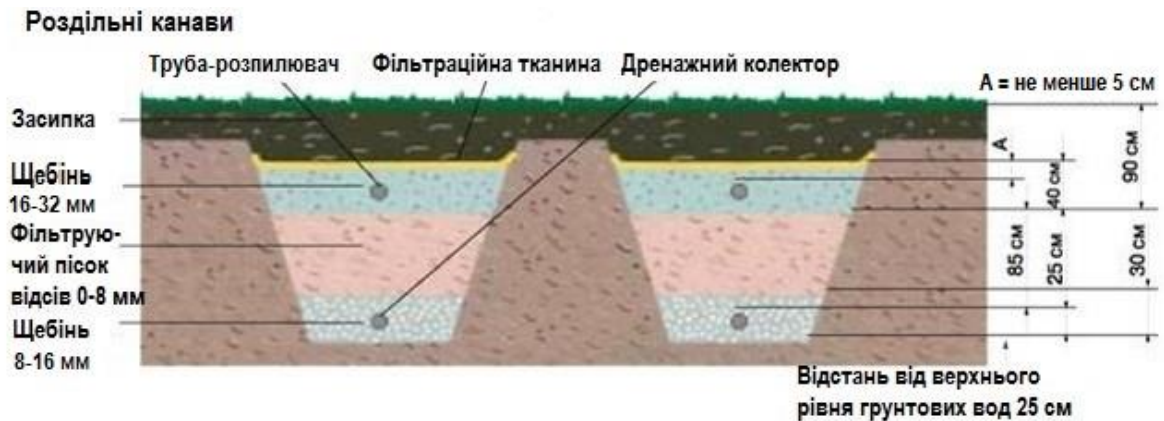


Рис. 9.2 – Схема поля підземної фільтрації з роздільними каналами

Зрошувальні труби рекомендується укласти на шар ґрунту товщиною 20...50 см з гравію, дрібного добре спеченого котельного шлаку, щебню або грубозернистого піску. Перед полями підземної фільтрації передбачають встановлення септиків. Загальна довжина зрошувальних труб визначається за навантаженням; довжину окремих зрошувачів слід приймати не більше 20 м.

Піщано-гравійні фільтри (рис. 9.3) і фільтруючі траншеї (рис. 9.4) за кількості стічних вод не більше 15 м³/добу проектують у водонепроникних і слабофільтруючих ґрунтах; у разі найвищого рівня ґрунтових вод на 1 м нижче лотка відводять дрени. Перед спорудами необхідно передбачати установку септиків.

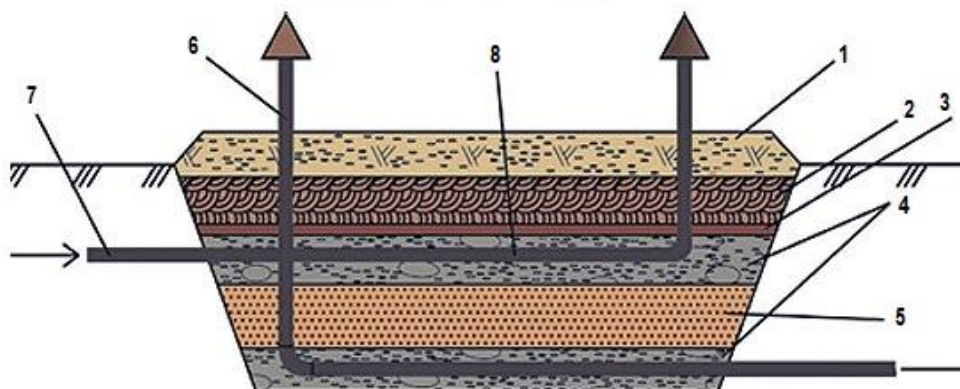


Рис. 9.3 – Схема піщано-гравійного фільтру: 1 – утеплюча засипка; 2 – глиняний замок; 3 – гідроізоляція; 4 – зона зрошення (щебінь); 5 – пісок; 6 – вентиляційний стояк; 7 – підвідний трубопровід; 8 – зрошувальні труби

Розрахункову довжину фільтруючих траншей приймають залежно від витрат стічних вод і навантаження на зрошувальні труби, але не більше 30 м, ширину траншеї знизу – не менше 0,5 м. Піщано-гравійні фільтри проектують в одну або дві сходинки. В якості завантажувального матеріалу одноступінчастих фільтрів приймають крупно- і середньозернистий пісок та інші матеріали. Завантажувальним матеріалом в першому ступені двоступінчастого фільтра можуть бути гравій, щебінь, котельний шлак та інші матеріали.

Фільтруючі колодязі (рис. 9.5) влаштовують тільки в піщаних і супіщаних ґрунтах за кількості стічних вод не більше $1 \text{ м}^3/\text{добу}$. Основа колодязя повинна бути вище рівня ґрунтових вод не менше ніж на 1 м. Перед колодязями необхідно передбачати септики. Фільтруючі колодязі проектують із залізобетонних кілець, цегли посиленого випалу або бутового каменю. Розміри у плані повинні бути не більше $2 \times 2 \text{ м}$, глибина – 2,5 м. Нижче підвідної труби передбачають донний фільтр заввишки до 1 м з гравію, щебню, спеченого шлаку та інших матеріалів – всередині колодязя обсіпання з тих же матеріалів, а у зовнішніх стінок колодязя – отвори для випуску профільтрованої води.

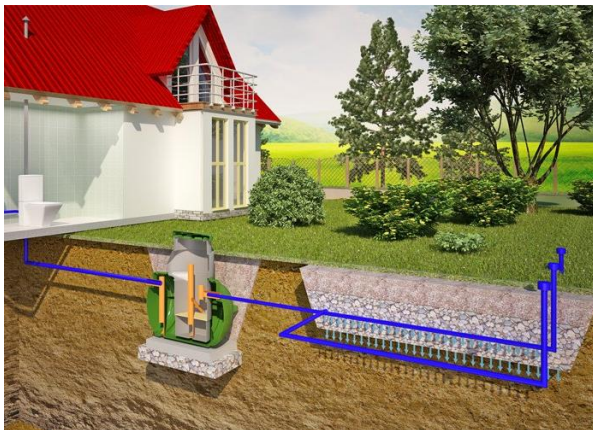


Рис. 9.4 – Схема фільтруючої траншеї

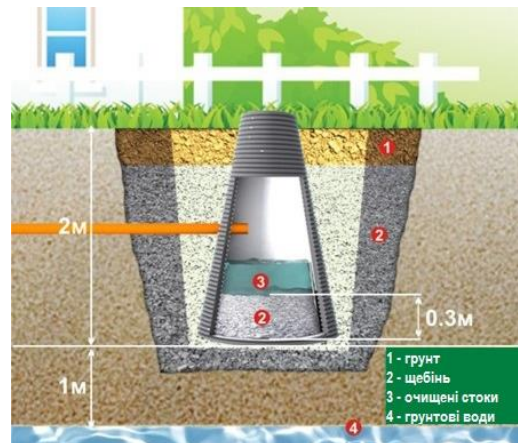


Рис. 9.5 – Схема фільтруючого колодязя

В штучних умовах біологічне очищення здійснюють у таких спорудах, як біофільтри, аеротенки. Біофільтр – резервуар з фільтруючим матеріалом, поверхня якого покрита біологічною плівкою (колонія мікроорганізмів, здатних сорбувати і окиснювати органічні речовини стічних вод). Аеротенк – резервуар, в якому стоки змішуються з активним мулом та очищуються (біоценоз мікроорганізмів, також здатних поглинати органіку зі стоків).

Біологічні фільтри для очищення виробничих стічних вод застосовують як основні споруди за одноступеневою схемою очищення або споруд першого або другого ступеня за двоступеневою схемою біологічного очищення. Біологічні фільтри (рис. 9.6) проектують у вигляді резервуарів з суцільними стінками і подвійним дном: нижнім – суцільним, а верхнім – решітчастим (колосникова решітка) для підтримки завантаження.

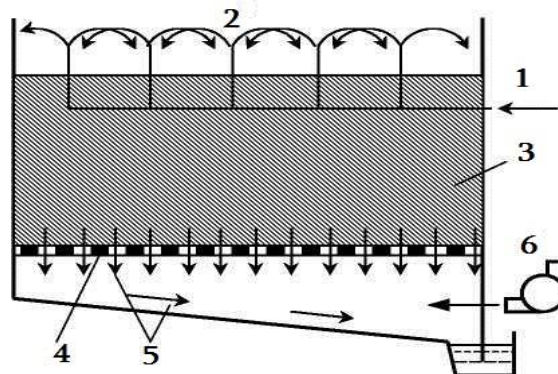


Рис. 9.6 – Схема біофільтра: 1 – подача стічних вод; 2 – водорозподільний пристрій; 3 – фільтрувальне завантаження; 4 – дренажний пристрій; 5 – очищена стічна вода; 6 – пристрій повітря розподільний

Краплинні біофільтри допускається застосовувати в особливих випадках, стічні води попередньо повинні пройти механічне очищення в септиках або в решітках, піскоуловлювачах і двоярусних відстійниках.

В якості завантажувального матеріалу для біофільтрів застосовують щебінь або гальку міцних гірських порід, керамзит, а також пластмаси, здатні витримати температуру від 6 до 30 °С без втрати міцності. Усі застосовувані для завантаження природні і штучні матеріали, за винятком пластмас, повинні витримувати:

- тиск не менше 0,1 МПа за насипної щільності до 1000 кг/м³;
- не менш ніж п'ятикратне просочення насиченим розчином натрію сульфату;
- не менше 10 циклів випробувань на морозостійкість;
- кип'ятіння протягом 1 год у 5 % розчині хлоридної кислоти, маса якої повинна перевищувати масу випробуваного матеріалу в 3 рази.

Після випробувань завантажувальний матеріал не повинен мати помітних пошкоджень і його маса не повинна зменшуватися більше ніж на 10 % від початкової.

Аеротенк є бетонним протитечієм басейном глибиною 3...5 м, шириною 3...12 м і довжиною до 150 м (рис. 9.7). Повітря, що подається через закладені в дні аеротенка пористі пластинки (фільтроси), перемішує попередньо відстояну суміш стічної рідини і активного мулу, постачаючи кисень, потрібний для життєдіяльності бактерій та окиснення органічних забруднень. Активний мул випадає у вторинних відстійниках, звідки знову перекачується в аеротенк, а його приріст (завислі речовини) скидається для оброблення (бродиння) з осадом первинних відстійників. Час перебування стічної рідини в аеротенку 6...12 годин.

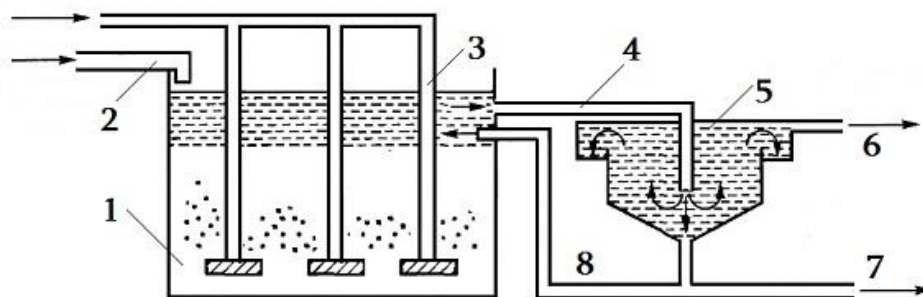


Рис. 9.7 – Схема роботи аеротенка: 1 – аеротенк, 2 – подача стічної води, 3 – подача повітря, 4 – активний мул, 5 – відстійник, 6 – очищений стік, 7 – надлишковий мул, 8 – поворотний мул

Стічні води надходять в аеротенк, як правило, після стадії механічного очищення. Безперервна подача повітря досягається за допомогою пневматичної, механічної або пневмомеханічної аерації. За структурою руху потоків стічної води, що очищується, і активного мулу розрізняють: аеротенки-витиснювачі (вода і поворотний мул подаються зосереджено з однієї з торцевих сторін споруди); аеротенки-змішувачі (подача і випуск стічної води і мулу здійснюється рівномірно вздовж довгих сторін коридору аеротенка); аеротенки з розосередженим впуском води (стічна вода підводиться в декількох точках по довжині аеротенка, а мул подається зосереджено на вхід аеротенка).

Аеротенки-витиснювачі доцільно застосовувати за концентрації забруднень БПК_{повн} води, що надходить до 300 мг/дм³, а аеротенки-змішувачі – до 1000 мг/дм³ за БПК_{повн}. Аеротенки різних типів застосовують для біологічного очищення міських і виробничих стічних вод. Аеротенки, що діють за принципом витиснювачів, застосовують за відсутності залпових надходжень токсичних речовин, а також на другому ступені двоступінчастих схем. Об'єднані споруди типу аеротенків-відстійників (аероакселератори, окситенки, флототенки, аеротенки-освітлювачі та ін.) у разі обґрунтування допускається застосовувати на будь-якій стадії біологічного очищення. Регенерацію активного мулу необхідно передбачати за БПК_{повн} води,

що надходить в аеротенки понад 150 мг/дм^3 , а також за наявності у воді шкідливих виробничих домішок.

Циркуляційні окиснювальні канали (ЦОК) найбільш дешеві і прості з усіх споруд біологічного очищення в штучно створених умовах (рис. 9.8).

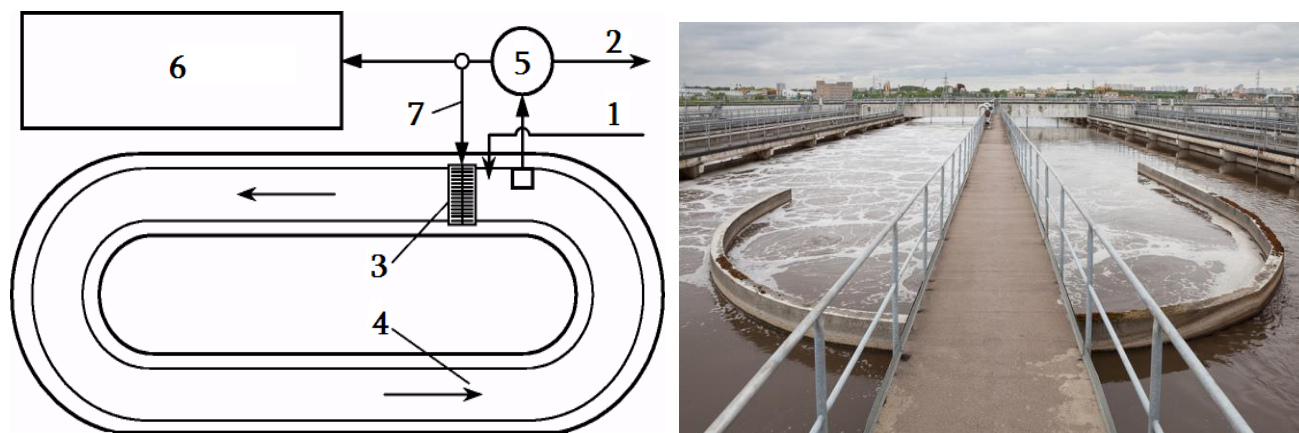


Рис. 9.8 – Схема циркуляційного окиснювального каналу

1 – надходження стічних вод; 2 – відведення очищеної води; 3 – механічний аератор; 4 – канал; 5 – вторинний відстійник; 6 – мулові майданчики; 7 – циркулюючий активний мул

Циркуляційні окиснювальні канали застосовують в районах з розрахунковою температурою не нижче $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ у випадках, коли установки заводського виготовлення застосовувати недоцільно. ЦОК мають замкнуту 0-подібну форму в плані і обладнані механічними аераторами за допомогою яких рідина насичується киснем і приводиться в рух для швидкого перемішування і підтримання активного мулу в завислому стані. Глибина каналу – близько 1 м. ЦОК можуть забезпечити повне біологічне очищення за витрати до $1400 \text{ м}^3/\text{добу}$ з БПК₅ і концентрації завислих речовин в очищених водах до 25 мг/дм^3 . Найчастіше на очисних спорудах будують два ЦОК періодичної дії, з почерговим вимиканням механічного аератора. Перед надходженням в ЦОК стічна вода проходить ґрати, із ЦОК мулова суміш направляється у вертикальний відстійник з середньою тривалістю відстоювання 1,5 год, звідки надлишковий активний мул подається на мулові майданчики, а поворотний мул – знову в ЦОК.

Мембранний біореактор. Однією із технологій очищення стічних вод, які найшвидше впроваджуються і все ще розвиваються, є мембранний біореактор (МБР) – комбінація біологічних і мембранних процесів. МБР дає змогу замінити первинне та вторинне освітлення процесом мембранного розділення і одержати очищену воду кращої якості, ніж у випадку традиційної технології.

Технологія МБР (рис. 9.9) дає змогу одержувати очищену стічну воду для повторного використання з мінімальною собівартістю, що стало головною причиною її широкого розповсюдження там, де необхідна вода для зрошення або охолодження.

Завдяки можливості економії площі і зниження капітальних витрат МБР поступово завойовує світовий ринок водоочищення, оскільки, безумовно, виграє в ефективності та вартості у разі будівництва нових споруд.

Сьогодні ця технологія набуває все більшу популярність в практичному застосуванні, а також є предметом великої кількості дослідницьких робіт.

Тренд фундаментальних досліджень МБР включає вивчення причин і природи процесів утворення відкладень на мембранах, також способів подолання цього явища. В цю групу входять також оптимізаційні дослідження, які присвячені проектуванню і експлуатації систем, властивостям активного мулу, мікробіологічним параметрам, вартісним показникам і моделюванню процесів в цілому.

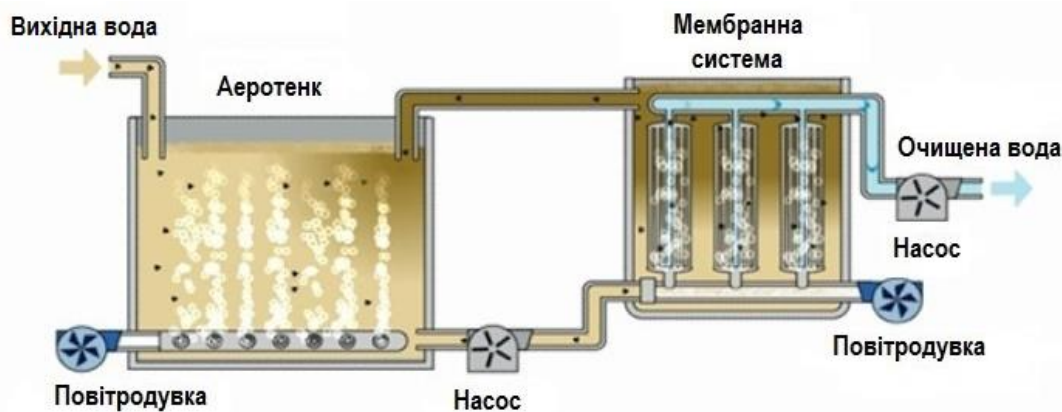


Рис.9.9 – Схема технології мембранного біореактора

Прикладні дослідження мембранного біореактора стосуються насамперед адаптації технології для очищення стічних вод різноманітного походження.

Основними напрямками розвитку цієї технології продовжує залишатися подолання проблем, які обмежують широке впровадження мембранних біореакторів – високе енергоспоживання, складність експлуатації, стратегії очищення і заміни мембранних елементів, робота систем за умов пікових навантажень.

Контрольні запитання до розділу 9

1. Які складні хімічні з'єднання можуть утилізувати мікроорганізми та найпростіші організми?
2. Які дві форми активної біомаси використовують для біологічного очищення?
3. Охарактеризуйте аеробні методи очищення.
4. Охарактеризуйте анаеробні методи очищення.
5. Наведіть переваги і недоліки аеробних методів очищення.
6. Наведіть переваги і недоліки анаеробних методів очищення.
7. Наведіть класифікацію споруд для біологічного очищення.
8. Охарактеризуйте поля зрошення та поля фільтрації.
9. Дайте характеристику піщано-гравійним фільтрам та фільтруючим траншеям.
10. Вкажіть умови влаштування фільтруючих колодязів.
11. Дайте загальну характеристику спеціальним спорудам біологічного очищення.
12. Принцип та умови роботи біологічних фільтрів.
13. Наведіть та охарактеризуйте схему роботи аеротенків.
14. Наведіть класифікацію аеротенків та умови їх застосування.
15. Принцип дії циркуляційно-окиснювальних каналів.
16. Що таке мембранний біореактор?
17. В яких процесах водопідготовки використовують мембранний біореактор?
18. Назвіть основні напрями досліджень мембранного біореактора.
19. Наведіть переваги і недоліки мембранних біореакторів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Физико-химические методы очистки воды. Управление водными ресурсами / [под ред. И.М. Астрелина, Х. Ратнавиры]. – К.: Проект «Водная гармония», 2015 – 614 с.
2. Іванченко Л.В. Хімія і технологія води : навчальний посібник / Л. В. Іванченко, В. Я. Кожухар, В. В. Брем. – Одеса: Екологія, 2017. – 208 с.
3. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. / А.К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
4. Водоподготовка: справочник / под ред. С.Е. Беликова. – М.: Аква-терм, 2007. – 240 с.

5. Тугай А.М. Водопостачання / А.М. Тугай, В.О. Орлов. – Рівне: РДТУ, 2001. – 429 с.
6. Крамаренко Л.В. Технологія очищення природних вод: навчальний посібник / Л.В. Крамаренко. – Харків: ХНАМГ, 2008. – 145 с.
7. Куликов Н.И. Теоретические основы очистки воды: уч. пособие. / Н.И. Куликов, А.Я. Найманов и др. – Макеевка: ДГАСА, 1999. – 277 с.
8. Кожинов В.Ф. Очистка питьевой и технической воды / В.Ф. Кожинов. – М.: ООО «Бастет», 2008. – 304 с.
9. Громогласов А.А. Водоподготовка. Процессы и аппараты / Громогласов А.А., Копылов А.С., Пильщиков А.П.; [под ред. О.И. Мартыновой]. – М.: Энергоиздат, 1990. – 272 с.
10. Журба М.Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений. Т. 1 / М.Г. Журба, Л.И. Соколов, Ж.М. Говорова. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 496 с.
11. Журба М.Г. Водоснабжение. Очистка и кондиционирование природных вод. Т. 2 / М.Г. Журба, Л.И. Соколов, Ж.М. Говорова. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 256 с.
12. Журба М.Г. Водоснабжение. Системы распределения и подачи воды. Т. 3. / М.Г. Журба, Л.И. Соколов, Ж.М. Говорова. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 256 с.
13. Загальна хімічна технологія: [підруч. для студентів вищих навч. закл.] / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2005. – 552 с.
14. Вильсон Е.В. Теоретические основы очистки природных и сточных вод: уч. пособие / Е.В. Вильсон. – Ростов н/Д: РГСИ, 2000. – 115 с.
15. Кульский Л.А. Технология очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – К.: Вища школа, 1986. – 352 с.
16. Кульский Л. А. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод / Л.А. Кульский, В.Ф. Накорчевская – К.: Вища школа. Головное изд-во, 1983. – 240 с.
17. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды / Л.А. Кульский. – К.: Наукова думка, 1991. – 568 с.