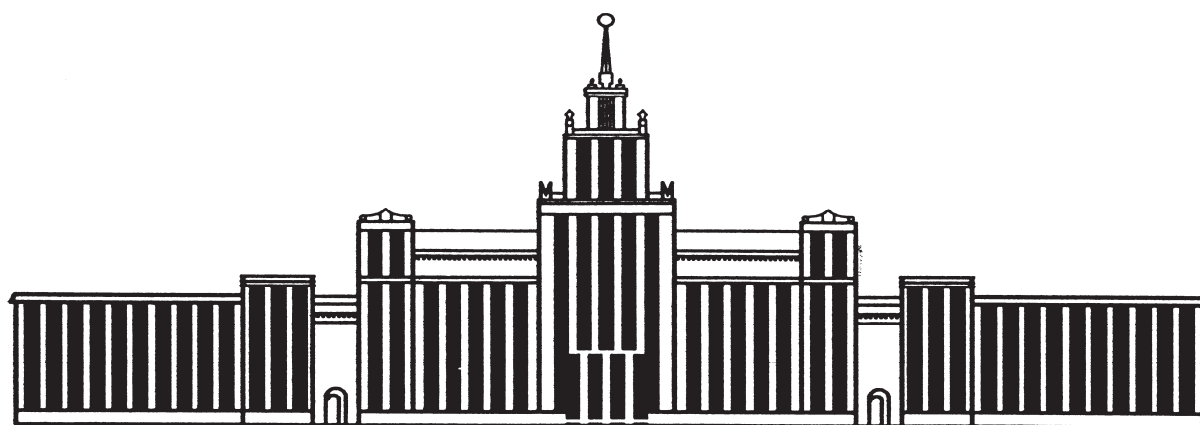

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

628.3(07)
Б433

М.Ю. Белканова, В.В. Авдин, Т.Н. Рожкова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**

Учебное пособие

Челябинск
2015

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра водоснабжения и водоотведения

628.3(07)
Б433

М.Ю. Белканова, В.В. Авдин, Т.Н. Рожкова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2015

УДК 628.33(075.8) + 628.34(075.8)
Б433

*Одобрено
учебно-методической комиссией
архитектурно-строительного факультета*

*Рецензенты:
Н.И. Ходоровская, А.В. Батист*

Белканова, М.Ю.

Б433 Физико-химические основы очистки природных и сточных вод: учебное пособие / М.Ю. Белканова, В.В. Авдин, Т.Н. Рожкова. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – 145 с.

В учебном пособии рассмотрены физические и физико-химические явления и химические процессы, составляющие теоретическую основу очистки природных и сточных вод.

Представленные в пособии лабораторные работы позволят закрепить теоретические знания, получить навыки практической работы в лаборатории для решения технологических задач по очистке природных и сточных вод.

Предназначено для бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям 08.03.01. и 08.04.01. «Строительство», профиль подготовки «Водоснабжение и водоотведение», 05.03.06. и 05.04.06. «Экология и природопользование», 18.03.02. и 18.04.02. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

УДК 628.33(075.8) + 628.34(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2015

1. ФАЗОВО-ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ПРИМЕСЕЙ И ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДЫ

Объектом изучения специалистов по водоснабжению и водоотведению является природные воды, сточные воды, очищенные природные и сточные воды. Как описать эти системы с точки зрения физической химии, науки, возникшей на стыке химии и физики? Воспользуемся некоторыми понятиями термодинамики для описания природной и/или сточной воды.

Термодинамическая система – материальное тело или группа тел, отделённых от окружающей среды реальной или воображаемой границей (поверхностью раздела). Описать свойства системы можно с помощью набора из n **термодинамических параметров**, т.е. физических величин, которые можно количественно измерить. Например, давление, температура, объём, число молей, плотность, теплоёмкость, теплопроводность, электропроводность и т.д.

Независимые термодинамические параметры называются **параметрами состояния**. Именно они определяют термодинамическое состояние системы. При изменении хотя бы одного термодинамического параметра система (здесь и далее мы будем иметь в виду термодинамическую систему) переходит в другое термодинамическое состояние.

Термодинамическая система гомогенная (однородная, однофазная), если все её термодинамические параметры в каждой точке объёма имеют одинаковое значение или непрерывно и монотонно изменяются от точки к точке объёма. Например, капля воды – термодинамическая система, отделённая от окружающей среды реальной границей.

Термодинамическая система гетерогенная (неоднородная, многофазная), если она состоит из нескольких макроскопических областей, отделённых друг от друга видимыми поверхностями раздела (**межфазные поверхности**). На этих поверхностях многие термодинамические параметры меняются скачкообразно. Области гетерогенной системы, характеризующиеся одинаковыми значениями термодинамических параметров, образуют фазу системы. Например, туман – это гетерогенная система: совокупность капелек воды образуют жидкую фазу, воздух между ними – воздушная фаза.

Многие реальные тела и системы представляют собой многофазные системы, в которых по крайней мере одна из фаз находится в виде пузырьков, мельчайших твердых частиц, капель, волокон, пленок и т.д. с четко выраженными поверхностями раздела этих микроскопических фаз. Такие системы называются дисперсными.

Дисперсные системы – двух- или многофазные системы, в которых по крайней мере одна из фаз находится в дисперсном состоянии, т.е. в виде

весьма малых частиц, обладающих свойствами, близкими к свойствам соответствующих макроскопических фаз. Дисперсная система состоит из частиц **дисперсной фазы** и окружающей их **дисперсионной среды**.

Природные и сточные воды являются сложными многокомпонентными системами, содержат, в общем случае, примеси в растворенном и нерастворенном состоянии. Таким образом, природные и сточные воды можно рассматривать как гетерогенные дисперсные системы, в которых вода является дисперсионной средой, а примеси присутствуют в дисперсном или растворенном состоянии.

1.1. Классификация дисперсных систем

В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды В. Освальд выделил 9 видов двухфазных дисперсных систем (табл. 1). Для удобства их обозначают дробью: в числителе указывается агрегатное состояние дисперсной фазы, а в знаменателе – дисперсионной среды.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Агрегатное состояние дисперсионной среды	Дисперсные системы для дисперсных фаз		
	твёрдых	жидких	Газовых
жидкое	$\frac{T}{Ж}$ (золи, суспензии, гели, пасты)	$\frac{Ж}{Ж}$ (эмульсии, кремы)	$\frac{Г}{Ж}$ (газовые эмульсии, пены)
твёрдое	$\frac{T}{T}$ (твёрдые золи, сплавы)	$\frac{Ж}{T}$ (твёрдые эмульсии, пористые тела)	$\frac{Г}{T}$ (твёрдые пены, пористые тела)
газообразное	$\frac{T}{Г}$ (дым, пыль, порошки)	$\frac{Ж}{Г}$ (туман, капли)	маловероятны, образуются за счёт флуктуации плотности

Очевидно, что область интереса читателей, занимающихся очисткой природных и сточных вод, сосредоточена на системах с жидкой дисперсионной средой (первая строка табл. 1). Большинство реальных систем, конечно,

имеют более двух фаз. Например, вода с примесями твердых взвешенных частиц и капель масла может быть описана так: $\frac{T, Ж}{Ж}$.

Л.А. Кульский [1] предложил систематизировать примеси воды по их фазово-дисперсному состоянию (табл. 2).

Гетерогенные системы (I и II группы примесей воды) существуют, если примеси нерастворимы в воде. III и IV группы веществ объединяют растворимые примеси воды (в молекулярной и ионной форме соответственно). Если в воде присутствуют примеси только III и IV группы, то такие системы будут гомогенными (однородными, однофазными).

Таблица 2

Классификация примесей по фазово-дисперсному состоянию [1]

Группа примесей	Размер частиц, м	Дисперсность, м ⁻¹	Характеристика примесей
Гетерогенные системы			
I – взвеси (взвешенные вещества)	10 ⁻⁵ ... 10 ⁻⁷	<10 ⁷	Суспензии и эмульсии, микроорганизмы и планктон
II – коллоидные растворы	10 ⁻⁷ ... 10 ⁻⁸	10 ⁷ ... 10 ⁸	Коллоиды и высокомолекулярные соединения, вирусы
Гомогенные системы			
III – молекулярные растворы	10 ⁻⁸ ... 10 ⁻⁹	10 ⁸ ... 10 ⁹	Растворенные газы; органические вещества в молекулярной форме
IV – ионные растворы	<10 ⁻⁹	>10 ⁹	Соли, основания, кислоты

Некоторые авторы классифицируют гетерогенные системы более подробно (табл.3):

Таблица 3

Классификация дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы [2]

Класс	Размеры частиц, м	D, м ⁻¹
Высокодисперсные (коллоидные)	10 ⁻⁹ ... 10 ⁻⁷	10 ⁷ ... 10 ⁹
Среднедисперсные (микроретерогенные)	10 ⁻⁷ ... 10 ⁻⁵	10 ⁷ ... 10 ⁵
Грубодисперсные	>10 ⁻⁵	<10 ⁵

К дисперсным системам могут быть отнесены, очевидно, только гетерогенные системы. Нижний предел размеров дисперсных систем – порядка 10^{-8} – обусловлен следующим: радиус молекулы воды составляет 0,28 нм, одна молекула воды не может образовать отдельной жидкой, твердой или газообразной фазы, необходимо десятки и сотни молекул для формирования агрегата и образования фазы. Таким образом, в истинных растворах (молекулярных и ионных) поверхность раздела фаз в обычном смысле отсутствует.

В зависимости от интенсивности сил взаимодействия между веществом дисперсной фазы и дисперсионной среды различают два основных класса дисперсных систем: лиофильные и лиофобные.

Леофильные дисперсные системы отличаются интенсивным взаимодействием частиц со средой за счет молекулярных сил, в результате вокруг частиц формируются сольватные слои, состоящие из молекул дисперсионной среды. Это приводит к высокой термодинамической устойчивости лиофильных систем. В таких системах диспергирование происходит самопроизвольно. В случае, если дисперсионной средой является вода, то лиофильная дисперсная система называется **гидрофильной**. На гидрофильных поверхностях преобладают ненасыщенные атомные, ионные или полярные связи, что и обуславливает их взаимодействие с молекулами воды или их ассоциатами. Примеры лиофильных коллоидов: глины, мыла, желатина, агар-агар, крахмал, агрегаты высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот) [3]. Леофильные коллоиды практически не коагулируют даже при высоких концентрациях электролитов.

Леофобные коллоидные системы отличаются высокой энергией связи внутри дисперсной фазы по сравнению с энергией взаимодействия между частицей и средой. Диспергирование осуществляется за счет внешних (физических или химических) сил. При этом образуются термодинамически неустойчивые коллоидные растворы, стабильные в течение определенного времени. В случае, если дисперсионной средой является вода, то лиофобная дисперсная система называется **гидрофобной**. На гидрофобных поверхностях преобладают насыщенные связи, поэтому они слабо взаимодействуют с водой. Некоторые лиофобные коллоиды могут сохранять устойчивость очень долго (например, красный золь золота), а другие – быстро теряют устойчивость после образования под действием внешних сил (например, суспензии грубодисперсных частиц, золи гидроксидов металлов, концентрированные золи сульфидов металлов) [3]. Золи кремниевой кислоты, гидроокиси железа, алюминия, хрома и др. занимают промежуточное место между лиофильными к лиофобными коллоидами.

Важнейшей характеристикой дисперсных систем может быть размер частиц дисперсной фазы. Для описания размеров частиц используют следующие показатели:

- Линейный размер частиц (ℓ) или некоторый эффективный радиус, т.е. радиус воображаемой сферической частицы, обладающей той же плотностью и площадью поверхности, что и реальная частица.
- Дисперсность – величина, обратная линейному размеру частицы.

$$D = \frac{1}{\ell}.$$

- Удельная поверхность – это площадь поверхности частицы, отнесенная к единице объёма (или массы).

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{V} \text{ или } S_{\text{уд}} = \frac{S}{m}$$

В истинных растворах поверхность раздела в обычном смысле отсутствует. Удельная поверхность грубодисперсных систем невелика. Коллоидные системы занимают особое положение среди дисперсных систем, т.к. площадь поверхности раздела фаз резко возрастает с увеличением степени дисперсности. Чем меньше размер частиц дисперсной фазы, тем выше удельная площадь поверхности дисперсной фазы. Следовательно, для коллоидных систем явления, происходящие на поверхности раздела фаз, будут иметь огромное значение. Свойства и особенности дисперсных систем, а также явления на поверхностях раздела фаз изучает наука коллоидная химия. Она находится на стыке физических и химических дисциплин и имеет большое значение для различных отраслей, включая охрану окружающей среды, очистку природных и сточных вод.

1.2. Краткая характеристика примесей и загрязнений воды

Согласно табл. 2, **первая группа веществ** – это нерастворимые примеси с размером частиц $10^{-5} \dots 10^{-7}$ м. Эти примеси обуславливают мутность воды, иногда и цветность воды [1]. Гетерогенные системы, образованные примесями первой группы, в зависимости от агрегатного состояния частиц дисперсной фазы, называют суспензиями, эмульсиями или пенами.

Суспензиями в химии обычно принято называть микрогетерогенные системы (с дисперсностью $10^5 \dots 10^7 \text{ м}^{-1}$) твёрдой дисперсной фазой и жидкой

дисперсионной средой. Суспензии с размером частиц порядка нескольких микрометров проявляют свойства, схожие с коллоидными системами.

Эмульсии – это гетерогенные дисперсные системы, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда являются взаимно несмешивающимися жидкостями. Условно называют одну из них «масло», другую – «вода», т.е. одна фаза – неполярная жидкость, например, толуол, нефтепродукты и т.д., а другая – полярная жидкость, например, вода и ее растворы.

Прямая эмульсия – это эмульсия, образованная каплями «масла» в «воде». Например, сточные воды, содержащие нефтепродукты.

Обратная эмульсия – это эмульсия, образованная каплями «воды» в дисперсионной среде «масла».

Пены – это гетерогенные дисперсные системы, в которых частицами дисперсной фазы являются пузырьки газа, окруженные жидкой дисперсионной средой. Пены часто образуются в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) в природных и сточных водах.

С точки зрения происхождения примесей первой группы, это могут быть вещества как органического, так и неорганического происхождения: глинистые вещества, карбонатные породы, мелкий песок, ил, планктон, волокна, взвесь органических веществ и т.д.

Вещества первой группы удерживаются во взвешенном состоянии благодаря динамическим силам потока воды. В состоянии покоя вещества первой группы будут седиментировать (седиментация – оседание или всплывание частиц дисперсной фазы) независимо друг от друга или агрегируя (агрегация – увеличение размеров частиц дисперсной фазы).

В зависимости от свойств частиц дисперсной фазы в результате седиментации образуется рыхлый или плотный осадок.

Вторая группа веществ (по Л.А. Кульскому [1]) – это коллоидные примеси с размером $10^{-7} \dots 10^{-8}$ м и высокомолекулярные вещества. В природных водах такие размеры имеют минеральные и органоминеральные частицы почв и грунтов, нерастворимые формы гумусовых веществ, придающие воде окраску, вирусы. Частицы коллоидной степени дисперсности содержатся и в сточных водах различных производств – нефтехимических, целлюлозно-бумажных, пищевых и т.д.

Присутствие примесей второй группы создает существенные трудности для очистки воды, т.к. они способны образовывать с водой сравнительно устойчивые коллоидные системы, которые требуется разрушить, коагулировать.

Частицы третьей и четвертой группы образуют с водой гомогенные системы.

К третьей группе веществ относятся неэлектролиты (или слабые электролиты) органического и неорганического происхождения, растворенные в воде газы. Это продукты жизнедеятельности и отмирания плесневых грибов, актиномицетов, бактерий, водорослей; фенолы, спирты, альдегиды и др. вещества, попадающие в воду со сточными водами [1].

Для удаления веществ третьей группы необходимо использовать сорбцию, окисление, мембранную сепарацию, в некоторых случаях экстракцию. Растворенные в воде газы удаляют дегазацией, аэрированием.

К четвертой группе относят вещества ионной степени дисперсности – электролиты, диссоциирующие в воде с образованием ионов. В природных водах – это прежде всего так называемые главные ионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-), соли железа и марганца и т.д. Ионный состав сточных вод определяется производственными процессами.

Методы удаления ионных примесей направлены на переводение их в малорастворимые слабодиссоциированные соединения при помощи реагентов-осадителей. Также применимы ионный обмен и мембранная сепарация, экстракция ионов, термические способы (испарение, вымораживание) [1].

Природные и сточные воды, как и большинство дисперсных систем, содержат частицы разного размера, такие системы называют **полидисперсными**. Важнейшей характеристикой полидисперсной системы является функция распределения частиц по размеру, которая показывает отношение числа частиц с данным размером к общему числу частиц в системе.

Частицы дисперсной фазы могут быть:

- трехмерные (например, капли, пузырьки), т.е. их размеры во всех трех измерениях приблизительно равны;
- двумерные (волокна, капилляры, поры);
- одномерные (мембраны, плёнки).

Таким образом, природные и сточные воды в общем случае следует рассматривать как многокомпонентные гетерогенные полидисперсные системы.

1.3. Молекулярно-кинетические свойства водных дисперсий

Тепловое (броуновское) движение. Частицы дисперсной фазы испытывают удары молекул дисперсионной среды, находящихся в непрерывном и хаотическом движении, и вследствие этого сами перемещаются в пространстве. Перемещение является результатом усредненного действия всех ударов и происходит со скоростью, гораздо меньшей, чем скорость движения молекул.

Броуновское движение испытывают частицы разных размеров. При этом мелкие частицы перемещаются в различных направлениях. Частицы крупные

(3–5 мкм) обладают большей массой, удары молекул дисперсионной среды на них в большей степени взаимно компенсируются, поэтому они совершают лишь небольшие колебательные движения со скоростью долей миллиметра в секунду [4]. Частицы диаметром более 5 мкм (грубодисперсные) практически не подвержены броуновскому движению.

Диффузия есть следствие теплового движения. Диффузия – самопроизвольное выравнивание концентрации частиц по объёму системы под влиянием теплового движения. Скорость диффузии подчиняется закону Фика:

$$- \Delta m = DS \frac{\Delta c}{\Delta X} \Delta \tau,$$

где Δm – количество продиффундировавшего вещества; S – площадь; $\frac{\Delta c}{\Delta X}$ – градиент концентрации вещества; D – коэффициент диффузии, численно равный количеству вещества, продиффундировавшего за единицу времени через единицу площади сечения при единичном градиенте концентрации.

Знак «–» перед количеством продиффундировавшего вещества указывает на то, что процесс идет в направлении уменьшения концентрации вещества.

Для молекул и ионов неорганических веществ в водной среде величина коэффициента диффузии равна приблизительно $1 \cdot 10^{-9}$ м²/с, а для коллоидных частиц она ниже на 2 – 4 порядка. Скорость диффузии молекул высокомолекулярных веществ при одинаковых условиях близка к скорости диффузии коллоидных частиц [4].

Очевидно, что грубодисперсные частицы, не подверженные броуновскому движению, не диффундируют.

Вязкость можно определить как количественную меру внутреннего трения жидкости, приводящего к сопротивлению течению. Течение дисперсных систем отличается от течения истинных растворов, поскольку частицы твердой фазы искривляют пути движения отдельных молекул жидкости. Вследствие этого у дисперсных систем наблюдается ранняя турбулентность при меньших, чем для истинных растворов, числах Рейнольдса. Частицы твердого вещества сужают также пространство, занятое жидкостью, и увеличивают градиент скорости в поперечном сечении потока. Поэтому вязкость дисперсной системы всегда выше вязкости среды [4].

Вязкость зелей, содержащих заряженные частицы, зависит, кроме всего прочего, от степени дисперсности частиц и от величины их заряда. Увеличение гидрофобных свойств поверхности коллоидных частиц (например, за счет покрытия их силиконовой смазкой) приводит к уменьшению эффектив-

ного объема частиц и величины их заряда и тем самым понижает вязкость суспензий [4].

Вязкость растворов высокомолекулярных веществ из-за их склонности к образованию крупных агрегатов значительно выше вязкости коллоидных растворов той же концентрации.

Устойчивость дисперсных систем. Выделяют два типа устойчивости дисперсных систем: агрегативная и кинетическая.

Агрегативная устойчивость – это способность системы сохранять размер частиц дисперсной фазы. Такая устойчивость объясняется наличием вокруг частиц двойного электрического слоя ионов и сольватных оболочек.

Кинетическая (седиментационная) устойчивость – устойчивость частиц дисперсной фазы к действию сил тяжести. На каждую частицу дисперсной фазы действуют силы тяжести, вызывающие седиментацию (т.е. осаждение), и силы диффузии, препятствующие ей. Соотношение сил зависит от степени дисперсности частицы.

В суспензиях диффузия отсутствует, поэтому они являются кинетически неустойчивыми системами: их частицы осаждаются в течение сравнительно небольшого отрезка времени. Истинные растворы, напротив, относятся к абсолютно кинетически устойчивым системам. Коллоидные растворы занимают промежуточное положение по устойчивости: между силами тяжести и диффузии устанавливается равновесие, характеризующееся постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении снизу вверх. Практически все золи обнаруживают одинаковую концентрацию дисперсной фазы по высоте слоя [4].

Растворы высокомолекулярных веществ, как правило, кинетически устойчивы, что объясняется малой плотностью растворенного вещества.

2. УДАЛЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Для очистки природных и сточных вод обычно используют физико-химические, химические и биологические методы очистки, в результате которых последовательно удаляются взвешенные, коллоидные и, наконец, растворенные вещества – органические и неорганические. После очистки иногда требуется некоторая коррекция отдельных свойств воды. Последовательность процессов диктуется качеством исходной воды и видом ее дальнейшего использования [1].

В последнее время всё более широкое распространение получают физико-химические методы очистки, такие как мембранное разделение, сорбция, флотация и др. Они могут применяться как самостоятельно, так и в сочетании с другими методами. Их актуальность особенно возросла, т.к. основным принципом защиты водоёмов от загрязнения стало создание систем водного хозяйства промышленных предприятий без сброса или с минимальным сбросом сточных вод в водоёмы, а также максимальное извлечение из сточных вод полезных продуктов для их утилизации или повторного использования.

В отличие от биологических методов, физико-химические методы очистки обеспечивают устойчивую работу сооружений при низкой температуре жидкости, изменении гидравлических и органических нагрузок, изменении рН, требуют значительно меньшей продолжительности обработки жидкости.

Достоинством физико-химической группы методов является оперативный запуск подобных сооружений после их монтажа или перерывов в работе, они быстро восстанавливают требуемые параметры процессов очистки сточных вод и обработки осадков.

Выбор методов очистки воды зависит от фазово-дисперсного состояния примесей [1].

Удаление взвешенных частиц происходит при отстаивании жидкости. Частицы примесей, имеющие плотность большую, чем плотность жидкости, оседают, а частицы с меньшей плотностью (по сравнению с дисперсионной средой), напротив, всплывают (флотируют). Еще один метод удаления взвешенных частиц – фильтрование с использованием фильтров различной конструкции.

Введение специальных реагентов позволяет эффективно удалять не только взвешенные, но и коллоидные частицы в результате процессов коагуляции и флотации.

2.1. Отстаивание

Основным уравнением скорости осаждения (гидравлической крупности) взвешенных частиц в воде при $Re \leq 2$ является формула Стокса

$$u_0 = \frac{1}{18} \cdot \frac{\rho_1 - \rho}{\mu} g d^2,$$

где u_0 – гидравлическая крупность, м/с; d – диаметр шарообразной частицы, м; ρ_1 – плотность частицы, кг/м³; ρ – плотность жидкости, кг/м³; μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с; g – ускорение свободного падения, м/с².

Формула Стокса верна при некоторых допущениях. Во-первых, частицы должны иметь форму шара. Поскольку взвешенные частицы далеки от шарообразной формы, вводится понятие «эквивалентный диаметр», который равен диаметру воображаемой шарообразной частицы, имеющей одинаковую с данной частицей гидравлическую крупность. Во-вторых, процесс осаждения должен происходить в монодисперсной агрегативно-устойчивой системе, когда частицы имеют одинаковые размеры и при осаждении не меняют своей формы и размеров. Реальный процесс отстаивания происходит в полидисперсной агрегативно-неустойчивой системе с большим диапазоном размеров частиц, которые в процессе осаждения агломерируются, изменяют свою форму, размеры и плотность, вследствие чего меняется скорость их осаждения. Кинетику отстаивания примесей определяют экспериментальным путём для сточных вод определённого состава. Характеристику отстаивания выражают в виде зависимости эффекта отстаивания от продолжительности отстаивания, либо эффекта отстаивания от гидравлической крупности.

Эффект осаждения зависит от высоты слоя. В реальных условиях высота слоя составляет 2–4 м, в лабораторной практике принято проводить эксперименты при высоте слоя жидкости 500 мм, принимаемой за эталон. Для агрегативно-устойчивых частиц существует соотношение, позволяющее пересчитывать время T , необходимое для получения заданного эффекта очистки в реальных отстойниках, имеющих высоту H при продолжительности отстаивания t в эталонной высоте h в лабораторных экспериментах:

$$\frac{T}{H} = \frac{t}{h}.$$

Для реальных сточных вод зависимость времени отстаивания от высоты слоя не прямолинейна из-за агломерации взвешенных частиц. Для реальных вод используется соотношение:

$$\frac{T}{H} = \left(\frac{t}{h} \right)^n,$$

где n – коэффициент, учитывающий влияние агломерации. Для хорошо сформированных скоагулированных хлопьев в сточных водах $n = 0,5$; для сточных вод газоочисток $n = 0,45$; для городских сточных вод при концентрации взвешенных веществ до 400 мг/л $n = 0,25$, при 600 мг/л $n = 0,3$, для шахтных вод $n = 0,35$; для шерстомойных сточных вод $n = 0,19 \div 0,44$, в зависимости от количества жира и ПАВ в сточной воде. Зависимость содержания взвешенных веществ от времени отстаивания приведена на рис. 1.

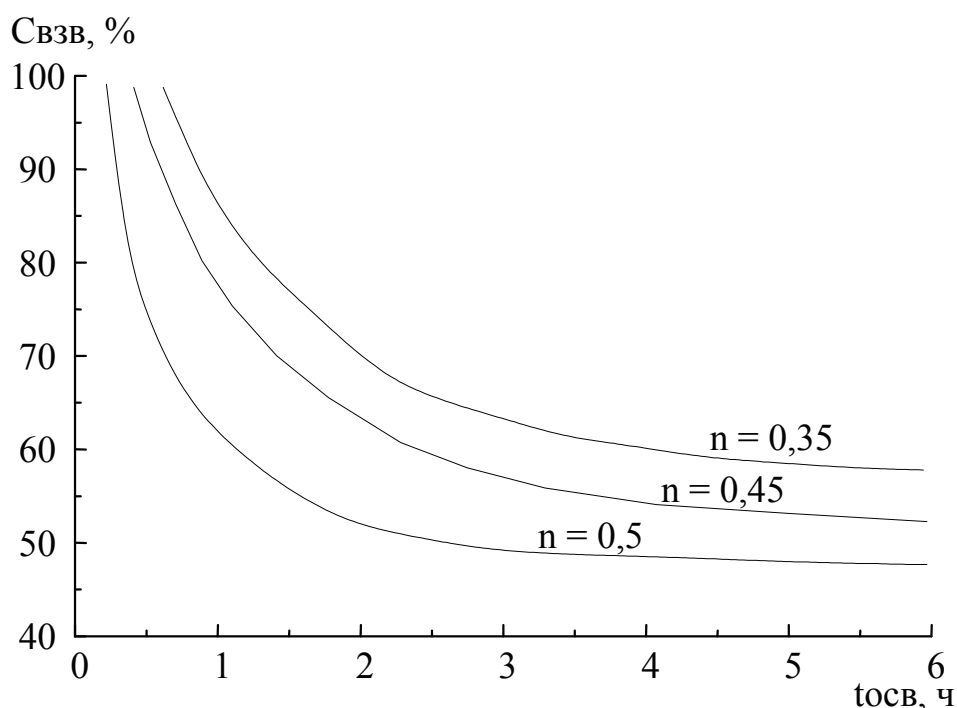


Рис. 1. Кинетика отстаивания сточных вод для различных коэффициентов агломерации

Агломерация частиц является свидетельством стеснённого осаждения, отсутствие агломерации – свободного осаждения.

Свободным осаждением взвешенных веществ в неподвижной жидкости называется такой режим осаждения, при котором частицы не оказывают влияния друг на друга, т. е. каждая осаждается независимо от остальных. Этот режим осаждения возможен при малых концентрациях взвешенных веществ, т. е. когда дисперсная фаза составляет не более 5 % или при полной инертности поверхности частиц (например, микросферы пластмассы, стекла, металла и пр.). При увеличении концентрации взвешенных веществ и при наличии на поверхности центров, взаимодействующих с молекулами воды, пограничные слои отдельных веществ начинают оказывать влияние на соседние

вещества. В результате возрастает сопротивление частиц движению, а скорость оседания замедляется. Этот тип осаждения называется **стеснённым**. При ещё большей концентрации взвешенных веществ они могут последние могут иметь непосредственный контакт друг с другом. В этом случае скорость движения веществ еще более замедляется [5].

Свободное осаждение сохраняется при объёмной концентрации осаждающихся частиц до 1 %. При таких концентрациях наблюдается ламинарный режим движения частиц в жидкости. Нарушают ламинарность увеличение скорости потока, изменение температуры, возникающие в условиях реального отстойника завихрения потока и пр.

Реальные частицы как правило имеют не только неправильную форму, но и разные свойства поверхности. Поверхность может быть **гидрофильной**, то есть хорошо взаимодействующей с водой (например, поверхность песка или частиц глины) или **гидрофобной**, то есть плохо взаимодействующей с водой (например, поверхность частиц пластмасс или других органических соединений). Для того, чтобы описать осаждение реальных частиц вводят понятие **эквивалентный диаметр**. Это диаметр такой воображаемой сферической частицы, которая имеет ту же **гидравлическую крупность**, что и данная реальная частица. Гидравлическая крупность – это скорость осаждения частицы, мм/с, в режиме свободного осаждения при температуре 10 °С. Её определяют, как правило, экспериментально, либо зная свойства смеси вычисляют по специальным методикам [6].

Независимо от того, какое содержание взвешенных частиц в воде, какая у них гидравлическая крупность и наблюдается свободное или стеснённое осаждение, образующийся осадок является сырым и в нём происходит дальнейшее уплотнение. Осадки уплотняются как под действием силы тяжести, так и за счёт агрегации и образования химических связей между частицами. Процесс уплотнения осадка характеризуют понятием **илового индекса**. Это тот объём, который занимает осадок после 30 минутного отстаивания в пересчёте на 1 грамм сухого вещества. При определении илового индекса осадок тщательно взбалтывают, наливают в мерный цилиндр на 100 мл, отстаивают 30 минут и определяют объём, занимаемый осадком в миллилитрах (V). Затем эту же пробу фильтруют, высушивают при 105 °С в сушильном шкафу, доводя до сухого состояния, определяют массу сухого вещества в осадке (m). Объём осадка V делят на массу m и получают значение илового индекса.

Иловым индексом характеризуют все виды осадков, но наиболее важно его значение для характеристики активного ила. Для городских сточных вод хорошо осаждающийся и агрегирующий ил имеет значение илового индекса 50–60 мл/г. Такие значения свидетельствуют о превосходной работе очи-

точную влажность поверхности и обуславливают способность таких веществ взаимодействовать с молекулами воды и полярными растворёнными веществами даже после прокаливании до очень высоких температур (до 800–1000 °С).

2.2. Коагуляция и флокуляция

Примеси воды, находящиеся в нерастворенном состоянии, удаляют с помощью седиментации, фильтрования, флотации или центрифугирования. Однако, в случае коллоидной степени дисперсности частиц (дисперсность выше 10^7 м^{-1} , см. п. 1.1) седиментация происходит очень медленно: на оседание частицы диаметром 10^{-8} м в столбе воды высотой 1 м потребуется ориентировочно 20 (!) лет [7]. Механическое задержание на фильтрах частиц таких размеров также неэффективно: они легко проходят через фильтровальные материалы и загрузки.

Эффективная очистка воды от частиц коллоидной степени дисперсности возможна, если нарушить агрегативную устойчивость системы (см. п. 1.3.) с помощью специальных реагентов. Реагентные способы очистки воды с помощью коагулянтов и флокулянтов получили названия, соответственно, коагуляция и флокуляция.

Коагуляция (от лат «coagulare» – «собирать вместе») – процесс слипания (агрегации) частиц с образованием более крупных агрегатов (коагулятов) [3]. Коагуляция приводит к разрушению коллоидной системы в результате нарушения сначала агрегативной, а затем и кинетической её устойчивости.

Флокуляция – процесс агрегации частиц под действием полимеров с образованием крупных хлопьев (флокул) [3].

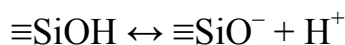
Флокуляция – это дестабилизация гидрофобной коллоидной системы благодаря образованию связей между коллоидными частицами с использованием длинноцепочечных полимеров [8].

Таким образом, коагуляция и флокуляция связаны с нарушением агрегативной, а затем и седиментационной устойчивости коллоидных систем. Для понимания процессов коагуляции необходимо сначала рассмотреть строение коллоидной частицы и формирование двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз.

2.2.1. Строение коллоидной частицы

На поверхности частицы дисперсной фазы образуется заряд за счет следующих процессов [3]:

1) Диссоциация поверхностных групп. Например, на гидратированной поверхности кремнезема (общая формула SiO_2) возможна диссоциация поверхностной ОН-группы по кислотному механизму:



2) Адсорбция из раствора ионов, входящих в состав кристаллической решетки, или сходных с ними. Так образуется заряд ионных кристаллов, например, заряд на поверхности иодида серебра за счет адсорбции ионов серебра или иодид-анионов из раствора.

3) Адсорбция ионогенных поверхностно-активных веществ.

4) Изоморфное замещение. Например, заряд большинства глин формируется за счет замещения ионов Si^{4+} на ион Al^{3+} или Ca^{2+} с образованием дефицита положительного заряда на частице.

Важно, что регулируя содержание соответствующих ионов в растворе, можно регулировать знак и в определенных пределах величину поверхностного заряда частицы. Так, частица кремнезема в присутствии достаточного количества катионов гидроксония (низкий рН среды) может приобретать положительный заряд:



Ионы, образовавшиеся на поверхности нейтральной частицы (ядра) в результате протекания процессов 1) – 4), придают ей заряд. На поверхности ядра коллоидной частицы возникает потенциал, отличный от нуля, – **поверхностный потенциал** (Φ). Строение коллоидной частицы кремнезема представлено на рис. 2.

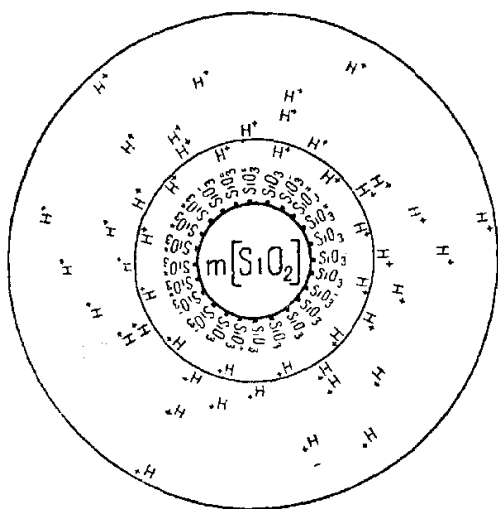


Рис. 2. Строение коллоидной частицы кремнезема

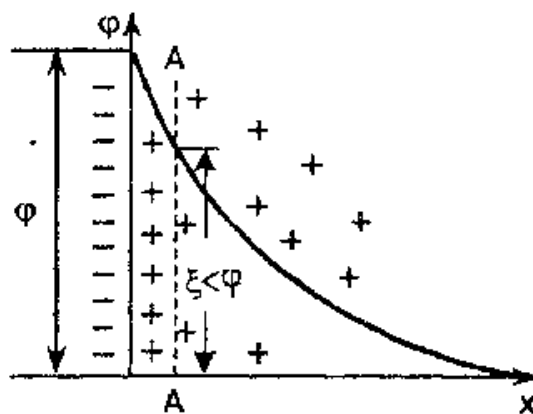


Рис. 3. Строение ДЭС (А–А – граница скольжения)

Ионы, придающие заряд поверхности ядра коллоидной частицы, получили название **потенциалопределяющие ионы**. Знак заряда частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. Суммарный заряд её компенсируют **противоионы**, подходящие к заряженной поверхности из раствора. Таким образом, формируется **двойной электрический слой (ДЭС)** – тонкий поверхностный слой, образующийся на границе раздела двух фаз из пространственно разделенных зарядов противоположного знака (см. рис. 2). ДЭС рассматривается как единая электронейтральная система: заряд твердой поверхности внутренней обкладки ДЭС равен суммарному заряду противоионов. В образовании ДЭС могут участвовать не только ионы, но и полярные молекулы [9].

Согласно обобщенной модели Штерна [10] ионная обкладка ДЭС состоит из двух слоёв:

1. Плотный **адсорбционный слой** (толщина $10^{-9} - 10^{-10}$ м). В адсорбционном слое наблюдается линейное падение потенциала, а его структура подобна плоскому конденсатору: два слоя зарядов как две плоские пластины конденсатора взаимодействуют за счет сил электростатического притяжения.

2. Остальные противоионы образуют около частицы в растворе **диффузный слой** (толщина $10^{-10} - 10^{-5}$ м), в котором ионы находятся под действием двух сил: силы электростатического притяжения потенциалопределяющими ионами, и силы диффузии, стремящейся распределить их равномерно в объеме. Структура диффузного слоя подобна плоскому конденсатору, одна из обкладок которого размыта вследствие теплового движения ионов. Падение потенциала в нем нелинейное.

Строение и размеры ДЭС определяются концентрацией электролита в дисперсионной среде. С увеличением концентрации диффузия противоионов от поверхности твердого тела в объем раствора ослабевает, в результате чего размеры диффузного слоя и величина падения потенциала в нем сокращаются.

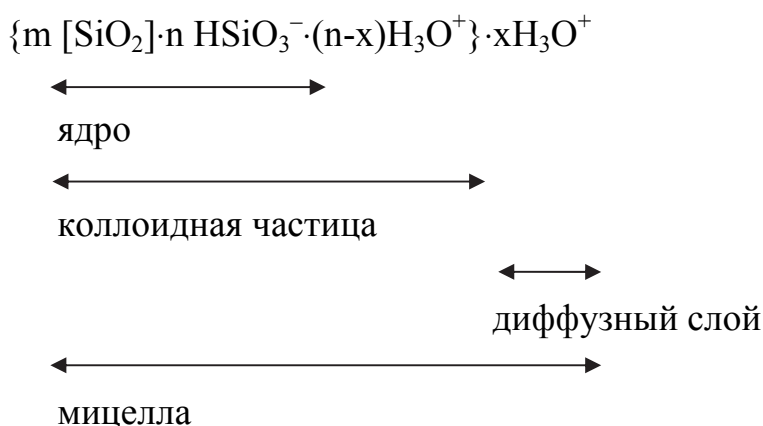
Диффузионный слой компенсирует заряд гранулы в покое. Однако существует броуновское движение, в результате которого частица перемещается, диффузионный слой вокруг неё деформируется, происходит разрыв ДЭС по границе скольжения. Граница скольжения проходит обычно по диффузному слою, и часть его ионов остается в дисперсионной среде. Заряд потенциалопределяющих ионов в таком случае полностью не компенсируется. Потенциал, возникающий на границе скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется **электрокинетический** или **ξ -потенциал** (дзета-потенциал). Название потенциала происходит от того, что его наличие и величина определяет возможность электрокинетических явлений (электроос-

мос, электрофорез и др.). Высокие значения дзета-потенциала приводят к устойчивости коллоидных систем.

При повышении температуры и разбавлении величина ξ -потенциала возрастает из-за расширения диффузного слоя. Однако, при высоких температурах и сильном разбавлении происходит десорбция потенциалопределяющих ионов, снижение заряда частицы, падение ξ -потенциала. В результате зависимости ξ -потенциала от температуры и разбавления носят экстремальный характер.

При добавлении в коллоидную систему индифферентных электролитов (т.е. электролитов, ионы которых не способны к избирательной адсорбции на поверхности частицы) уменьшается толщина диффузного слоя, противоионы из него переходят в область плотного слоя. Это приводит к снижению ξ -потенциала вплоть до нулевого значения (**изоэлектрическая точка**) и коагуляции коллоидных частиц.

На основании модели Штерна может быть предложена структурная формула мицеллы – частицы дисперсной фазы (латинское слово «micella» является уменьшительной формой от «mica» – крошка, крупица) [9]. В качестве примера рассмотрим упрощенно структурную формулу мицеллы диоксида кремния:



Ядро мицеллы образует диоксид кремния с диссоциированными поверхностными группами. Силикат-анионы являются потенциалобразующими и придают поверхности отрицательный заряд. В качестве противоионов выступают протоны. Часть из них образует плотный адсорбционный слой, а остальные – диффузионный. Коллоидная частица в структурной формуле заключена в фигурные скобки.

Факторы, снижающие устойчивость дисперсной системы:

1. Силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Ван-дер-ваальсовы силы – это короткодействующие силы, обусловленные дипольным взаимодействием. Постоянные диполи – это полярные группы (или молекулы), т.е. группы, не

имеющие заряда, но с асимметричным распределением заряда внутри группы (или молекулы). Непостоянные диполи образуют неполярные группы и молекулы из-за движения электронов в них (мгновенные дипольные моменты). Выделяют три типа ван-дер-ваальсовых взаимодействий:

- Ориентационные силы – силы межмолекулярного притяжения между постоянными диполями
- Индукционные силы – силы межмолекулярного притяжения между постоянным диполем и неполярной группой.
- Дисперсионные силы (силы Лондона) – силы межмолекулярного притяжения между двумя неполярными группами.

2. Присутствие в дисперсионной среде электролитов, снижающих поверхностный заряд коллоидной частицы и электрокинетический потенциал. Все электролиты вызывают коагуляцию при увеличении концентрации их в растворе до некоторого критического значения, которое называется порогом коагуляции. Эта величина имеет свои значения для каждого электролита, зависит от заряда ионов электролита (при переходе от одно- к трёхзарядным ионам электролита коагулирующая способность его увеличивается в несколько сот раз) и зависит от размеров ионов.

Факторы, обеспечивающие устойчивость дисперсных систем:

1. Образование ДЭС. Одноименный заряд препятствует слипанию коллоидных частиц. Чем больше величина электрокинетического потенциала, тем выше устойчивость коллоидной системы.

2. Адсорбция ПАВ на поверхности коллоидной частицы. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны самопроизвольно адсорбироваться на поверхности коллоидной частицы, снижая поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Адсорбция ПАВ приводит к снижению свободной поверхностной энергии и одновременно вызывает снижение прочности твёрдого тела (эффект Ребиндера). Вокруг гидрофильных групп молекул ПАВ ориентируются молекулы воды, формируя защитный адсорбционно-сольватный барьер. Это препятствует нарушению агрегативной устойчивости коллоидной системы. Такое явление получило название коллоидной защиты.

3. Вязкость дисперсионной среды. Высокая вязкость препятствует агрегации и седиментации частиц дисперсной фазы. Вязкость понижается с увеличением температуры.

4. Энтропийный фактор, который проявляется в диффузионном движении коллоидных частиц.

Таким образом, устойчивость коллоидной системы или склонность к ее разрушению определяется балансом сил. Теория устойчивости гидрофобных коллоидов была развита Дерягиным (1937–1941 г.) совместно с Ландау. Не-

сколько позже аналогичная теоретическая разработка, приводящая к тем же результатам, была осуществлена независимым путем Фервеем и Овербеком. Поэтому современная теория устойчивости обозначается в литературе как теория ДЛФО (DLVO).

Согласно этой теории процесс коагуляции есть результат совместного действия ван-дер-ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами из-за наличия ДЭС. Т.е. теория ДЛФО учитывает только два фактора. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися телами возникает либо положительное «расклинивающее» давление, препятствующее их соединению, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами.

Энергетическая компонента $U_{\text{отт}}$, отвечающая за силы отталкивания, убывает экспоненциально с увеличением расстояния h . Притяжение за счёт сил дисперсионного взаимодействия сравнительно медленно ослабевает с увеличением расстояния. Энергетическая компонента, отвечающая за силы притяжения, носит степенной характер, т.е. $U_{\text{прит}}$ убывает пропорционально $1/h^m$. Результирующая энергия взаимодействия U складывается из суммы $U_{\text{отт}}$ и $U_{\text{прит}}$ (рис. 4).

При $h \rightarrow 0$ $U_{\text{отт}}$ стремится к постоянной величине, тогда как $U_{\text{прит}}$ – стремится к бесконечности:

$$\lim_{h \rightarrow 0} e^{-h} = 1,$$
$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^m} = \infty.$$

Следовательно, на малых расстояниях преобладает притяжение. На больших расстояниях тоже преобладает притяжение, поскольку степенная функция убывает медленнее, чем экспоненциальная. На средних расстояниях может преобладать отталкивание. Поэтому на кривой $U=f(h)$ будет потенциальный барьер и два минимума (две потенциальных «ямы»). Возможность сближения частиц определяется высотой барьера и глубиной ям.

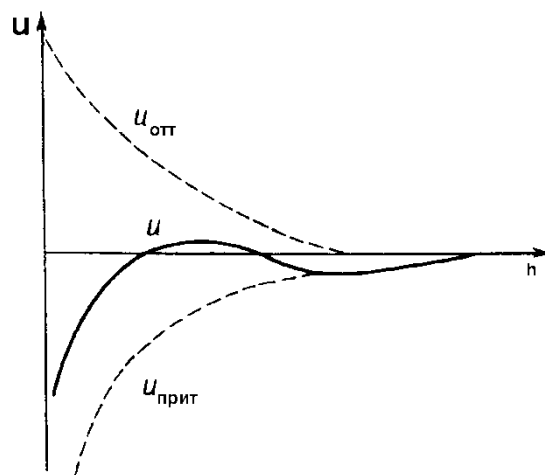


Рис. 4. Кривые потенциальной энергии притяжения и отталкивания и их результирующая

Рассмотрим следующие случаи.

I. Если высота барьера, а также глубина второго (дальнего) минимума невелики ($\approx kT$), частицы сближаются за счет кинетической энергии до наименьшего возможного расстояния (порядка единиц ангстрем) с уменьшением U системы на глубину первого минимума.

Элементарный акт коагуляции происходит, таким образом, в результате ближнего взаимодействия частиц. Такие системы неустойчивы и коагуляция идет в большинстве случаев необратимо, поскольку глубина первого минимума обычно много больше kT . Снижение высоты барьера, может быть вызвано либо увеличением концентрации, либо уменьшением потенциала ϕ в результате специфической адсорбции. Глубина второго минимума увеличивается с ростом концентрации.

II. Если высота барьера велика ($\gg kT$), а глубина второго минимума мала ($\ll kT$), частицы не могут преодолеть барьера и расходятся без взаимодействия. Это — случай агрегативно устойчивой системы.

III. Если глубина второго минимума достаточно велика ($\gg kT$), то, независимо от высоты барьера, происходит так называемое дальнейшее взаимодействие двух частиц, фиксируемых на расстоянии H , порядка 10^{-7} м, отвечающем второму минимуму.

При этом устанавливается своеобразная гибкая связь — две частицы не могут ни разойтись, ни приблизиться вплотную и продолжают существовать в виде «пары», совершающей совместное броуновское движение, а также колебания вдоль связи с переходом на высшие уровни в пологой потенциальной яме. К этой паре могут присоединяться (также на дальних расстояниях) другие частицы с образованием тройников и более сложных структур.

Рассмотренное дальнейшее взаимодействие принципиально отличается от ближнего (случай I), во-первых, тем, что частицы, связанные на столь больших расстояниях, сохраняют свою индивидуальность и система в целом сохраняет свою дисперсность, тогда как при ближнем взаимодействии частицы с течением времени срастаются.

Второе различие, связанное с небольшой глубиной второго минимума (обычно $1 < U < 10$ кТ), заключается в том, что агрегаты, образованные при дальнем взаимодействии, могут сравнительно легко распадаться (при $E_{\text{кин}} > U$).

Таким образом, существование второго минимума, предсказанное теорией ДЛФО, приводит к весьма важному следствию: образованию систем золь – гель, обладающих относительной устойчивостью и обратимостью. Интерес к этим системам, все возрастающий в последнее время, объясняется тем, что фиксация частиц во втором минимуме может привести при достаточной концентрации дисперсной фазы к превращению золя в полностью структурированную систему.

Установлено также, что во многих случаях образуются периодические коллоидные структуры, обладающие дальним порядком и представляющие собой квазикристаллические образования; они могут служить не только моделями, но и реальной основой для организованных биологических структур. Например, периодические коллоидные структуры образуются при высоких концентрациях золь гидроксиди железа.

2.2.2. Механизм очистки воды коагулянтами и флокулянтами

Если коагуляция происходит при взаимодействии одинаковых по природе и знаку заряда поверхности частиц, то это случай **гомокоагуляции**. Однако в природе и различных отраслях технологии чаще встречаются полидисперсные системы с частицами дисперсной фазы, отличающимися по химической природе, заряду поверхности. Коагуляцию разнородных частиц называют **гетерокоагуляцией**. Примерами процессов, где встречается гетерокоагуляция, являются образование донных отложений в водоёмах, образование осадков при очистке природных и сточных вод, крашение, флотация и т.д. Частным случаем гетерокоагуляции является **взаимная коагуляция** – агрегация разноименно заряженных частиц.

В случае взаимной коагуляции взаимодействия разноименно заряженных поверхностей при всех расстояниях между частицами становятся силами притяжения. Эти силы складываются с силами молекулярного притяжения и приводят к быстрой коагуляции при любых концентрациях электролита. Явление взаимной коагуляции широко используется при очистке природных и

промышленных сточных вод коагулянтами. Обработка воды коагулянтами – солями алюминия и железа – вызывает быструю коагуляцию взвешенных и коллоидных отрицательно заряженных глинистых частиц, микрофлоры и др. в результате взаимодействия с положительно заряженными зольми гидроксидов алюминия или железа [3].

В общем случае, дестабилизация коллоидных систем происходит по механизму нейтрализации заряда или по механизму адсорбции.

Механизм нейтрализации. В водных средах гидрофобные коллоидные частицы обычно заряжены отрицательно. Добавление в такую коллоидную систему катионов уменьшает дзета-потенциал и, следовательно, толщину двойного слоя, окружающего коллоидную частицу. Снижение дзета-потенциала приводит к тому, чтодвигающиеся частицы могут сталкиваться друг с другом благодаря броуновскому движению, движению жидкости, в которой они содержатся и относительному движению частиц под действием силы тяжести. Силы Ван-дер-Ваальса и явление поверхностной адсорбции снова становятся преобладающими. Наступает агрегация, а затем и седиментация частиц дисперсной фазы.

Такой механизм нейтрализации заряда обратим. Существует предельная концентрация катионов, которая позволяет осуществить дестабилизацию. Если содержание добавленных катионов превысит критическую концентрацию, может возникнуть новый ионный дисбаланс между частицей и раствором, приводящий к формированию нового двойного слоя и восстановлению стабилизации дисперсной системы (**явление перезарядки**).

Эффективность нейтрализации заряда с помощью электролита растет с ростом его (электролита) заряда (**правило Шульце-Гарди**). Например, для ионов металлов в общем случае можно записать:



Это объясняет использование двух- и трёхвалентных электролитов для разрушения коллоидных систем.

Механизм адсорбции. Такой механизм реализуется, если коагулянт является полимером (органическим или неорганическим), на поверхности которого имеются так называемые активные адсорбционные центры – группы атомов с нескомпенсированными силами, способные к взаимодействию с коллоидной частицей (например, такие полярные группы как гидроксильная –ОН, карбоксильная –СООН, оксосвязь –О–, аминогруппа –NH₂ и т.д.). На поверхности коллоидной частицы, в свою очередь, также имеются доступные реакционные центры. Адсорбция происходит на поверхности частиц, в результате две контактирующие частицы связываются друг с другом под дей-

ствием сил Ван-дер-Ваальса или в результате образования водородных связей. Адсорбция имеет необратимый механизм, который проходит в два этапа. Сначала, в течение нескольких секунд протекает большинство реакций. После относительно длительного второго этапа достигается баланс, который определяется количеством доступных центров на поверхности частицы. Когда все адсорбционные центры заняты, ни одна молекула не может прикрепиться к поверхности частицы [8]. Коагуляция на основе этого механизма в общем случае приводит к большей степени агрегации частиц, чем коагуляция по механизму только электрической нейтрализации.

Адсорбция является комплексным механизмом и определяется множеством параметров:

1. Свойства коагулянта:

- структура молекулярной цепи;
- плотность ионного заряда;
- молекулярный вес.

2. Свойства коллоидной системы:

- число доступных адсорбционных центров;
- заряд поверхности;
- концентрация частиц.

3. Свойства водной среды

- рН;
- электропроводность;
- наличие примесей;
- перемешивание;
- температура.

Многокомпонентность такой системы и многофакторность процессов коагуляции и флокуляции объясняют трудности, встречающиеся в настоящее время в понимании и моделировании этого явления. Экспериментальные (практические) подходы остаются незаменимыми.

Поскольку точный расчёт доз реагентов и самого процесса коагуляции практически невозможен, то для практических целей дозы коагулянта и флокулянта, дозу извести и другие параметры коагуляции определяют путём проведения пробных экспериментов на одинаковых пробах воды. Такой предварительный эксперимент получил название **пробное коагулирование**. Для исходной воды предварительно определяют основные показатели качества. Для природной воды этими показателями являются щёлочность, рН, мутность и цветность. Мутность и цветность служат укрупнёнными показателями загрязнённости природной воды, а щёлочность и рН служат для опре-

деления необходимости подщелачивания и ориентировочного расчёта дозы извести.

2.2.2.1 Коагулянты и их гидролиз

В практике очистки питьевых и сточных вод в качестве неорганических коагулянтов обычно используют соли алюминия и железа.

В таблице 4 представлены виды и состав неорганических коагулянтов.

Таблица 4

Неорганические коагулянты [4]

Коагулянт	Формула
Сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
Алюминат натрия	$NaAlO_2$
Оксихлорид алюминия (полихлорид алюминия, гидроксихлорид алюминия)	$Al_2(OH)_nCl_{(6-n)}$
Квасцы алюмокалиевые	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Квасцы аммиачные	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Хлорное железо	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
Железный купорос	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Хлорированный железный купорос	$Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3$
Сернокислая окись железа	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$

Наибольшее применение в отечественной практике водоподготовки получил сульфат алюминия, который производят обработкой серной кислотой сырой или обожженной глины (каолин, бокситы, нефелин, и др.). Сульфат алюминия применяют для очистки цветных и мутных вод в интервале значений pH 5–7,5. Особенно эффективно применение сульфата алюминия для обработки вод с повышенным содержанием гуминовых и дубильных веществ, при этом попутно с обесцвечиванием воды значительно снижается ее окисляемость [4]. К достоинствам сульфата алюминия относят также хорошую растворимость, отсутствие особых требований к обращению с сухим и растворенным реагентом, сравнительно низкую стоимость. Существенным недостатком использования сульфата алюминия является относительно невысокое содержание в нем окиси алюминия, в связи с чем увеличиваются транспортные расходы.

В настоящее время активно используется оксихлорид алюминия, который чаще всего получают при обработке свежесажженной гидроокиси алюминия или окиси алюминия соляной кислотой. В зависимости от принятого способа и режима производства число n в формуле $Al_2(OH)_nCl_{(6-n)}$ может меняться от

1 до 5, а доля гидроксильных групп от общего числа анионов находится в пределах 60–80 %. Использование гидроксохлорида алюминия в качестве коагулянта имеет следующие преимущества: улучшается хлопьеобразование, ускоряется осаждение коагулированной взвеси, уменьшается расход коагулянта, расширяется зона оптимальных значений рН коагуляции (особенно в сторону кислой среды), возможно использование при низкой щелочности природной воды, уменьшается количество остаточного алюминия в очищенной воде. При хранении оксихлорид алюминия не слёживается. При использовании оксихлорида алюминия солесодержание воды увеличивается меньше, чем при использовании сульфата алюминия, что особенно важно при водоподготовке для нужд теплоэнергетики и некоторых других производств [4].

Коагуляция может быть достигнута и при использовании низкомолекулярных полимеров (M_r от 20 тыс до 1 млн) с высоким катионным зарядом. Когда такой тип полимера вступает во взаимодействие с анионными частицами, их цепи могут быть полностью адсорбированы на части поверхности коллоидных частиц так, что образуются области катионной природы. Адсорбция ионогенных групп полимеров, противоположных по заряду, приводит к понижению поверхностного потенциала коллоидных частиц. Становясь настоящими диполями, эти частицы притягивают друг друга и слипаются. Далее под действием сил Ван-дер-Ваальса происходит разрушение коллоидного раствора.

Для обработки сточных жидкостей предложены различные глины, алюминий содержащие отходы производства, пасты и смеси [4].

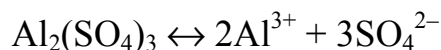
Коагулянты на основе солей железа в целом получили меньшее распространение, несмотря на лучшее их действие при низких температурах воды. Они не применяются для питьевого водоснабжения, поскольку отмечается повышение цветности воды при их использовании, корродирующее действие на аппаратуру, необходимость добавления извести или хлора для окисления железа (II) в железо (III) при использовании солей двухвалентного железа [4]. Хлорное железо получают, в частности, обработкой хлором железного лома, анодным растворением железа. Железный купорос – продукт травления металлов. Недостатком железного купороса является необходимость перевода Fe (II) в Fe (III), например, в процессе предварительного хлорирования. Часть хлора при этом расходуется на побочные реакции (окисление органических примесей воды и образование сложных соединений с железом).

В настоящее время для очистки природных вод разрабатываются композиционные (смешанные) реагентов, которые выполняли бы функции коагулянта, флокулянта, осадителя и адсорбента и обладали бы синергетическим эффектом [11]. Композиционные реагенты готовят из неорганических коагу-

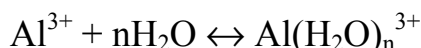
лянтов железа и алюминия, органических флокулянтов различной природы и свойств, активных добавок минерального и органического происхождения.

При введении в воду солей железа и алюминия происходит ряд химических процессов. Рассмотрим их на примере сульфата алюминия.

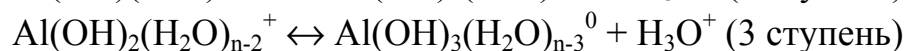
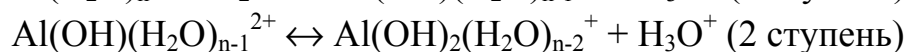
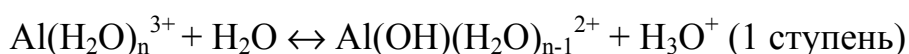
1. Электролитическая диссоциация



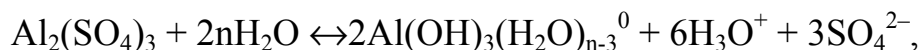
2. Гидратация иона алюминия:



3. Гидролиз гидратированного иона алюминия



Таким образом, суммарная реакция взаимодействия сульфата алюминия с водой будет выглядеть следующим образом:



то есть на 1 моль сульфата выделится 6 молей ионов водорода (оксония). Ионы водорода в природной воде будут взаимодействовать с бикарбонат-ионами:



Следовательно, один грамм-эквивалент сульфата алюминия будет равен $M_r(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)/6$. Молярная масса сульфата алюминия равна 342 г/моль, следовательно, эквивалентная – 57 г/г-экв, то есть 57 г сульфата алюминия составляет его 1 г-экв.

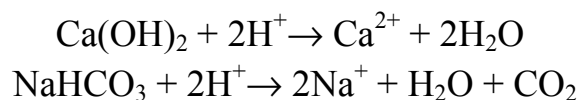
Сульфат алюминия – это кислотный реагент (с учетом гидролиза). Согласно закону эквивалентов, 1 г-экв вступает в реакцию с 1 г-экв. Таким образом, для нейтрализации ионов водорода, выделившихся при введении в воду 57 мг сульфата алюминия, требуется щёлочность 1 мг-экв.

Образующийся при $\text{pH} > 4,5$ гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами. При $\text{pH} > 8,5$ происходит его растворение с образованием растворимых алюминатов:



Оптимальное значение pH гидролиза сульфата алюминия 6,5–7,5 (изоэлектрическая точка золя).

Если естественная щелочность воды недостаточна, то для связывания H_3O^+ и полноты гидролиза коагулянта дополнительно вводят известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) или соду (Na_2CO_3):



Необходимость подщелачивания проверяется расчетом по формуле, приведенной в [12]:

$$D_{\text{щ}} = K_{\text{щ}} \left(\frac{D_{\text{к}}}{e_{\text{к}}} - \text{Щ}_0 \right) + 1$$

где $D_{\text{щ}}$ – доза подщелачивающего реагента, мг/л; $D_{\text{к}}$ – максимальная в период подщелачивания доза безводного коагулянта, мг/л; $e_{\text{к}}$ – эквивалентная масса безводного коагулянта, мг/мг-экв, принимаемая для сульфата алюминия 57, для хлорида железа (III) – 54, для сульфата железа (III) – 67; $K_{\text{щ}}$ – эквивалент подщелачивающего реагента, мг/мг-экв, равный для извести (по CaO) – 28, для соды (по Na_2CO_3) – 53 мг/мг-экв; Щ_0 – минимальная щёлочность воды, мг-экв/л, принимается по данным анализа природной воды.

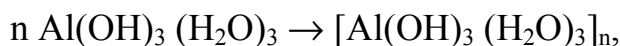
4. Полимеризация и образование зародышей хлопьев коагулянта.

Частицы, образующиеся при гидролизе, взаимодействуют друг с другом, образуя оловые связи, т.е. связи с участием ОН-группы:



По прочности они находятся между валентными и координационными. Трехслойный аквагидроксикомплекс вместе с гидратной оболочкой – это мицелла размером около $2 \cdot 10^{-9}$ м.

В общем процесс полимеризации упрощенно можно записать:



где n – степень полимеризации, составляет от 100 до 10 000.

Частицы, образовавшиеся на стадии полимеризации, являются зародышами хлопьев коагулянта. Коллоидный раствор (золь) гидроксида алюминия имеет положительный заряд из-за адсорбции катионов алюминия на коллоидной частице. Противоионами являются анионы раствора, например, сульфат-анионы.

На положительно заряженные частицы коагулянта начинают адсорбироваться отрицательно заряженные коллоидные примеси воды: в мутной воде это коллоидные частицы алюмосиликатов (глинистые), кремниевой кислоты, органоминеральных комплексов почвы, в цветной – гумусовые соединения.

Скоагулировавшие частицы гидроксида алюминия имеют очень развитую поверхность и поэтому являются прекрасными адсорбентами для коллоидных примесей, содержащихся в воде. Максимальная адсорбция коллоидных частиц примесей воды происходит в начальный период формирования коагеля.

5. Агрегация с последующей седиментацией. Зародыши хлопьев взаимодействуют друг с другом, образуя хлопья (агрегаты). При агрегации происходит сорбция частиц загрязнений, которые помещаются внутрь агрегата и т.о. изолируются от очищаемой воды. Чем быстрее растут хлопья, чем больше их масса и размер, тем интенсивнее идет седиментация, тем выше степень осветления воды.

Сорбционная активность коагулянта по отношению к высокодисперсным частицам связана с небольшими размерами зародышей коагуляции: избыток поверхностной энергии приводит к высокой активности дисперсионных взаимодействий. Для такого взаимодействия природа загрязнений (гидрофильные/ гидрофобные) не имеет большого значения, поэтому при коагуляции адсорбируются и органические, и неорганические частицы.

Сорбционная активность коагулянта в отношении растворенных веществ связана с наличием на поверхности большого числа сорбционных центров (концевые ОН-группы). Сорбционная активность коагулянта в отношении минеральных соединений выше, чем органических, что обусловлено высокой полярностью ОН-групп.

2.2.2.2 Интенсификация коагуляции. Флокуляция

Завершающий этап коагуляции – процесс агрегации хлопьев, завершающийся разрушением коллоидной системы – протекает достаточно медленно. Этот существенный с точки зрения технологии очистки воды недостаток устраняется различными методами интенсификации коагуляции [4]. К таким следует отнести:

1. Подбор рационального режима добавления коагулянта, его перемешивания. Так, например, обеспечение быстрого и равномерного смешения коагулянта с очищаемой водой достигается в смесителях, а хлопьеобразование осуществляется в специальных камерах, где скорость потока воды существенно замедляется для создания благоприятных условий агрегации и препят-

ствия их разрушению. В ряде случаев используется дробное коагулирование: например, коагулянт непрерывно вводится 2 часа, затем осуществляется двухчасовой перерыв в подаче, после подача коагулянта возобновляется. Реализация дробного коагулирования возможна при относительно низких значениях цветности и мутности в водоисточнике и позволяет существенно сэкономить коагулянт.

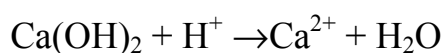
2. Применение замутнителей. Этот метод актуален при очистке маломутных вод. В таких водах степень пресыщения воды малорастворимыми продуктами гидролиза коагулянта оказывается недостаточным, и возникновение зародышей твердой фазы не происходит. Т.е. агрегационная устойчивость коллоидной системы природных вод нарушается, но она остается устойчивой к действию сил тяжести.

Требования к замутнителям: высокая степень дисперсности, достаточная сорбционная емкость по отношению к примесям воды, наличие заряда, противоположного по знаку заряду продуктов гидролиза коагулянта. Наиболее распространенный замутнитель – глины, например, монтмориллонит (бентонит), палыгорскит. Особенно актуально использование промывных вод фильтров, так как позволяет не только решать проблему утилизации промывных вод, но и существенно экономить коагулянт.

3. Физические методы интенсификации (наложение электрического и магнитного поля, воздействие ультразвуком и т.д.). Такие методы представляют интерес для очистки некоторых сточных вод. Например, магнитное воздействие позволяет повысить качество очистки производственных стоков, содержащих ферромагнитные примеси. Методы этой группы не получили широкого распространения.

4. Регулирование значения pH. Полнота гидролиза коагулянта (см. реакции гидролиза на примере сульфата алюминия) достигается при связывании протонов. Если щелочного резерва природных вод недостаточно, то следует специально вводить щелочной реагент – гашеную или негашеную известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaO соответственно), кальцинированную соду (Na_2CO_3), карбонат кальция (CaCO_3) или едкий натр (NaOH).

Наибольшее распространение получила известь, получаемая обжигом известняков, мела и доломитов. В зависимости от содержания окиси магния известь делят на кальциевую (менее 7 % MgO) и магнезиальную (более 7 % MgO). Кроме оксидов кальция и магния в извести имеются примеси глины и песка. Чаще известь используют в гашеном виде (так называемое «известковое молоко»). В основе использования извести лежит реакция



5. Использование флокулянтов. Флокуляция является наиболее эффективным способом интенсификации процесса коагуляции.

Флокуляция – это агрегация частиц под действием флокулянтов с образованием крупных хлопьев – флокул. Одно из отличий от коагуляции состоит в том, что взаимодействие коллоидных частиц при коагуляции происходит непосредственно, а при флокуляции – через полимерные молекулы адсорбированного флокулянта, микрохлопья, образованные коагулянтом, «сшиваются» с образованием вторичных коагуляционных структур – флокул. Применение флокулянтов позволяет значительно ускорить осаждение хлопьев коагулированной взвеси, сократить потребность в коагулянтах, повысить барьерную роль очистных сооружений водоподготовки. Не следует, однако, забывать, что содержание всех реагентов, вносимых при водоподготовке, строго нормируется [13]. Помимо очистки природных вод, флокулянты широко применяются при обработке сточных вод, осадков природных и сточных вод. В частности, кондиционирование осадков флокулянтами позволяет значительно повысить водоотдающую способность осадков.

Флокулянты – высокомолекулярные соединения (полимеры) неорганического или органического происхождения. Из неорганических ранее активно использовалась кремнекислота, которая в процессе приготовления образует полимерные соединения [4]. Однако в настоящее время в качестве флокулянтов преимущественно используют органические полимеры, чаще синтетического происхождения, реже – природного (например, полиальгинаты натрия, полученные из водорослей; крахмал, целлюлоза и их производные). Флокулянты имеют молекулярные массы от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов.

Большинство флокулянтов относятся к полиэлектролитам, т.е. в водной среде происходит диссоциация функциональных групп с образованием анионов (анионные флокулянты) или катионов (катионные флокулянты). Катионные флокулянты адсорбируются преимущественно по катионообменному механизму на межслойной и наружной поверхностях глинистых частиц, а анионные – на положительно заряженных участках коллоидных частиц [4]. Недиссоциированные группы полимера могут образовывать водородные связи с гидроксильными группами на поверхности алюмосиликатов. Примеры флокулянтов представлены на рис. 5.

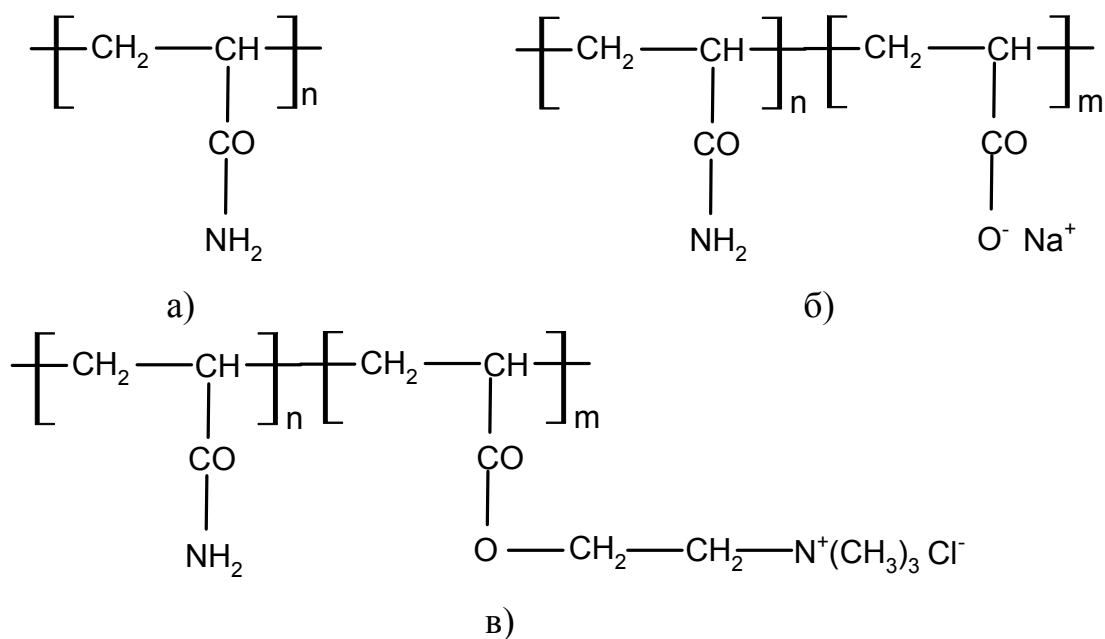


Рис. 5. Структурные формулы флокулянтов: а) полиакриламид (неионный флокулянт); б) полиакриламид с карбоксильными группами (анионный флокулянт); в) сополимер акриламида и диметиламиноэтилакрилата в четвертичной форме (катионный флокулянт)

Действие флокулянтов подчиняется следующим закономерностям [4]:

1. Пересыщение поверхности частиц молекулами полимера приводит к ухудшению флокуляции, т.к. в этом случае свободные концы макромолекул могут адсорбироваться на одной и той же коллоидной частице, образуя петли. Число мостиковых связей между соседними частицами уменьшается. Возможным негативным следствием пересыщения является стабилизирующее (защитное) действие флокулянта на коллоидные системы, которое объясняется следующими соображениями. Большие размеры молекул флокулянта, несущих собственные сольватные оболочки, создают на поверхности частиц адсорбционно-сольватные слои значительной протяжённости и плотности. Адсорбционно-сольватные слои не успевают «выдавиться» за короткое время столкновения частиц, образуя, таким образом, структурно-механический барьер.

2. Интенсивное перемешивание разрушает полимерные связи и ухудшает осаждение флокул.

3. Полимерные мостики возникают даже тогда, когда флокулирующие частица заряжены противоположно.

2.3. Флотация

Флотация – метод очистки, основанный на разности удельных масс взвешенных частиц (или капель жидкости), в которой они суспензированы. Оп-

тимальная крупность извлекаемых частиц составляет $10^{-3} - 10^{-1}$ см. Высокодисперсные примеси флотироваться очень плохо и ухудшают извлечение крупных частиц.

Явление флотации обусловлено адгезией пузырька воздуха на флотирующей частице. Флотация возможна в т.н. трехкомпонентных системах, где в жидкой дисперсионной среде находятся частицы дисперсной фазы в газообразном агрегатном состоянии (пузырьки воздуха), а также в виде твердых и/или жидких частиц. Для понимания явлений, происходящих в трехкомпонентных системах, необходимо иметь представления о понятии поверхностного натяжения.

2.3.1 Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение возникает вследствие внутреннего давления, стягивающего молекулы внутрь фазы и направленного перпендикулярно поверхности [14]. Рассмотрим образование избытка поверхностной энергии (рис. 6). В глубине жидкости молекула А окружена со всех сторон такими же молекулами. Воздействие «соседей» на молекулу А взаимно компенсируется. Молекула Б на поверхности одновременно контактирует с молекулами жидкости и газа. За счет внутреннего давления со стороны жидкости на молекулу Б действует сила, стягивающая ее внутрь жидкости. Со стороны газа эта стягивающая сила не скомпенсирована. В отсутствие компенсирующего эффекта поверхность раздела фаз стремится к сокращению или натяжению. Для всех молекул поверхностного слоя толщиной 1 нм нереализованная способность к взаимодействию со стороны газовой фазы будет характеризовать свободную поверхностную энергию.

Таким образом, поверхность раздела фаз обладает избытком нескомпенсированной энергии. Удельная свободная поверхностная энергия составляет энергетический аспект поверхностного натяжения.

Нескомпенсированное межмолекулярное взаимодействие на границе раздела фаз и между молекулами внутри жидкости приводит к возникновению тангенциальной силы. Такая сила в расчете на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости, определяет силовой аспект поверхностного натяжения. Эта сила, направленная тангенциально к поверхности жидкости, эквивалентна поверхностному натяжению.

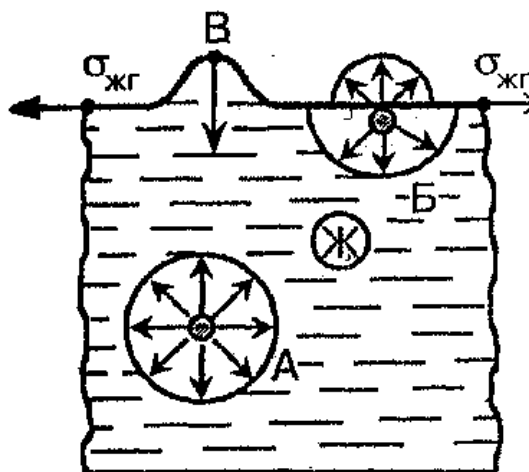


Рис. 6. Схема образования поверхностной энергии

Поверхностное натяжение (обозначается σ , «сигма») – работа, затрачиваемая на создание единицы площади поверхности раздела фаз или сила, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз.

$$\sigma = \frac{\text{энергия}}{\text{площадь}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{сила}}{\text{длина контура}}$$

Поверхностное натяжение зависит от следующих факторов:

1. Физическая природа жидкости. Чем сильнее взаимодействие в жидкой фазе (чем полярнее жидкость), тем больше поверхностное натяжение.

2. Температура. С увеличением температуры взаимодействие между частицами падает, поверхностное натяжение уменьшается. Когда воздействие на молекулы в поверхностном слое со стороны молекул пара будет таким же, как со стороны жидкости, поверхностное натяжение станет равным нулю, межмолекулярные взаимодействия будут скомпенсированы. Граница раздела между фазами исчезнет, и система превратится в гомогенную. При оценке значений поверхностного натяжения надо указывать температуру.

3. Концентрация растворенного вещества. Для растворов величина поверхностного натяжения всегда различна. Так, растворенные поверхностно-активные вещества снижают поверхностное натяжение воды.

2.3.2. Явление смачивания

Рассмотрим трехфазную систему: на поверхность твёрдого тела нанесена капля жидкости. В такой системе присутствуют три различные поверхности раздела фаз: между твёрдым телом и газом, жидкостью и газом и между

жидкостью и твердым телом с натяжениями $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ЖГ}$, $\sigma_{ТЖ}$ соответственно. Линию пересечения всех трёх поверхностей раздела называют линией смачивания, замкнутая линия смачивания образует периметр смачивания.

При контакте жидкости с твердым телом происходит адгезия жидкости.

Адгезия – прилипание, которое возникает в результате притяжения между молекулами разнородных конденсированных фаз. Силы адгезии растягивают каплю жидкости.

Когезия – притяжение между молекулами одной конденсированной фазы. Силы когезии стягивают каплю в сферу.

Положение капли жидкости на твердой поверхности при контактном смачивании определяется значениями поверхностных натяжений $\sigma_{ЖГ}$, $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$. (рис. 7).



Рис. 7. Смачивание гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностей водой

Равновесие капли определяется одновременным воздействием этих трёх поверхностных натяжений, которые по периметру смачивания показываются в виде векторов.

Поверхностное натяжение на границе жидкости и газа действует под определённым углом к площади контакта, этот угол называют краевой угол смачивания (обозначается θ). Вершина этого угла лежит в точке контакта трёх фаз, а его значения всегда отсчитывают в сторону жидкой фазы. Рассмотрим систему в условиях равновесия. Для установления связи между углом смачивания и поверхностными натяжениями спроецируем поверхностное натяжение $\sigma_{ЖГ}$ на ось, которая соответствует направлению поверхностных натяжений $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$. Тогда по условию равновесия:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{(\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ})}{\sigma_{ЖГ}}$$

Смачивание твердого вещества жидкостью определяется величиной краевого угла контакта θ между поверхностью твердого вещества и пузырьком газа (рис. 7). Возможны следующие варианты:

1. Если $\theta = 0$, то твердое тело смачивается водой и адгезия его с воздухом невозможна.

2. Если $\theta = 180^\circ$, то твердое тело не смачивается, а контакт его с воздухом максимален. На практике этот случай не встречается, наибольший угол $\theta = 110^\circ$ наблюдается при смачивании ртути.

3. Все обычные примеси воды дают θ между 0 и 110° , и чем этот угол больше, тем адгезия выше. В реальных системах на смачиваемость большое влияние оказывает не только природа частиц, но и их форма.

Эффект смачивания используется при флотации. Флотация основана на различной смачиваемости водой частиц различной природы. Например, частиц загрязнений природных и сточных вод; ценных минералов и пустой породы.

Непременным условием флотации является адгезия пузырька воздуха на частице (рис. 8). Размер пузырька должен быть таким, чтобы плотность комплекса «частица – воздух» оказалась ниже плотности жидкой фазы.

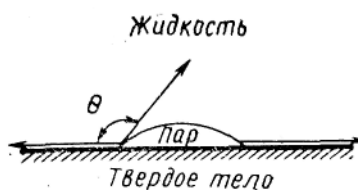


Рис. 8. Адгезия воздуха на твердой частице

В результате действия сил всплывания, гравитации и сопротивления комплексы «частица – воздух» флотируют и образуют концентрированный слой на свободной поверхности жидкости, откуда этот слой затем удаляется. Плотность примесей обычно больше плотности воды, поэтому для осуществления флотации нужно, чтобы адгезия микропузырьков воздуха и частиц была выше смачивающего действия воды на частицы.

Для улучшения процесса флотации добавляют гидрофобизирующие флотореагенты (**реагенты-собиратели**) – вещества, которые придают поверхности дисперсных примесей гидрофобные свойства, т.е. избирательно сорбируются на поверхности частиц, понижают их смачиваемость водой.

В качестве реагентов-собирателей служат ПАВ. Например, для удаления взвешенных веществ с аполярной поверхностью (угля, графита и др.) применяются различные масла, в состав которых входят углеводороды.

Кроме собирателей применяют реагенты-активаторы (усиливают действие собирателей) и реагенты-пенообразователи.

Реагенты-активаторы. Их действие зависит от минерального состава взвешенных веществ и от применяемого реагента-собирателя. Например, ио-

ны кальция – активаторы кварца при флотации его с мылами, но являются подавителями в случае применения КПАВ

Реагенты-пенообразователи – вещества, способные к адсорбции на границе «вода – воздух» и умеренно стабилизирующие пену. Например, одноатомные алифатические спирты C_6-C_8 , крезолы и ксиленолы, монометилловые и монобутиловые эфиры пропиленгликолей и др.

Процесс флотации зависит от следующих факторов [7]:

1. рН раствора. От рН среды зависит степень диссоциации пенообразователей, которые, как правило, являются слабыми кислотами или основаниями или амфолитами. Кроме того, величина и знак заряда извлекаемых частиц часто определяются кислотностью среды.

2. Присутствие электролитов. Сказывается на эффективности флотации коллоидных частиц. Электролиты вызывают уменьшение ξ -потенциала коллоидных примесей, способствуют коагуляции и укрупнению частиц, следовательно, ускоряют флотацию. Добавки электролитов усиливают пенообразование из-за эффекта высаливания (высаливание – понижение растворимости вещества при добавлении хорошо растворимых солей).

3. Скорость продувания воздуха. Нижний предел скорости – скорость, при которой начинают появляться пузырьки (равенство давления газа и гидростатического давления столба жидкости). Верхний предел скорости – скорость, при которой происходит образование слишком высокой концентрации пузырьков, что приводит к их коалесценции. Возникающие при этом крупные пузырьки всплывают на поверхность и разрушают пену, а частицы загрязнений при этом седиментируют.

2.4. Фильтрация

Фильтрация является одним из основных методов кондиционирования воды, позволяющим довести качество ее до требования СанПиН на питьевую воду. В процессе фильтрации из раствора выделяются не только диспергированные частицы, но и коллоиды. В этом существенное отличие метода фильтрации от рассмотренных выше.

Водоочистные сооружения, на которых осуществляется процесс фильтрации, называются фильтрами. Фильтры по виду фильтрующей среды делятся на тканевые или сетчатые, каркасные или намывные (диатомитовые); зернистые (песчаные, антрацитовые и т. п.).

Сущность метода заключается в пропускании жидкости, содержащей примеси, через фильтрующий материал, проницаемый для жидкости и непроницаемый для твердых частиц. При этом процесс сопровождается значительными затратами энергии, за исключением разновидности фильтрации –

процеживания. Допускать большие потери напора в технике водоочистки можно лишь при обработке небольших количеств воды. Это определяет место фильтровальных сооружений в технологической схеме; в большинстве случаев фильтрование является последним этапом осветления воды. Процеживание не требует высоких энергозатрат и его применяют перед подачей воды на фильтры при очистке сточных вод и в начале технологической схемы для извлечения крупных плавающих предметов (фитопланктона и шугольда) при очистке природных вод.

Существует несколько теорий процесса очистки воды фильтрованием. Наибольшее признание, экспериментальное подтверждение и практическое использование получила теория фильтрования малоцентрированных суспензий Д.М. Минца.

При движении воды, содержащей взвешенные частицы, через зернистую загрузку, частицы взвеси задерживаются загрузкой и вода осветляется. Одновременно в толще загрузки накапливается осадок, вследствие чего уменьшается свободный объём пор, увеличивается гидравлическое сопротивление загрузки. Увеличение гидравлического сопротивления приводит к росту потери напора в загрузке.

Осветление воды – основной рабочий процесс фильтров и контактных осветлителей. Изменение гидравлического сопротивления загрузки и прирост потери напора – это сопутствующий процесс. Оба процесса в одинаковой мере должны учитываться при проектировании, расчёте и эксплуатации фильтров.

Закономерности процесса осветления. Извлечение взвешенных частиц из воды и их закрепление на зёрнах фильтрующей загрузки происходит под действием сил прилипания. Осадок, образующийся в загрузке из задержанных частиц, имеет весьма непрочную структуру. Под влиянием гидродинамических сил возникающих при движении воды, эта структура разрушается, и некоторая часть прилипших частиц отрывается от зёрен загрузки в виде мелких хлопьев и проносится в последующие слои загрузки, где вновь задерживается.

Эффект осветления каждым элементарным слоем загрузки следует рассматривать как суммарный результат двух противоположных процессов: изъятия частиц из воды с закреплением на зернах и отрыва прилипших частиц с обратным поступлением в воду (под влиянием гидродинамических сил потока).

Осветление воды в каждом элементарном слое происходит до тех пор, пока интенсивность прилипания частиц превышает интенсивность отрыва частиц. По мере накопления осадка в слое интенсивность отрыва частиц уве-

личивается. Явления прилипания и отрыва частиц определяют ход процесса осветления воды по толщине слоя фильтрующей загрузки и во времени.

График (рис. 9) даёт представление о характерном протекании процесса осветления. На графике показаны кривые изменения концентрации взвеси в воде по высоте загрузки. Каждая кривая относится к определенному моменту времени $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. Кривая 1 характерна для начального периода процесса, после того как первые порции фильтруемой воды пройдут через слой загрузки. К этому моменту времени t_1 количество осадка в загрузке еще настолько мало, что явление отрыва частиц не оказывает влияния на ход процесса. Поэтому кривая 1 показывает, как изменяется концентрация взвеси в воде по высоте загрузки только под действием сил прилипания. Осветление воды происходит в начале процесса в основном на некотором участке загрузки толщиной x_0 (рис. 9). На остальной части толщиной $l - x_0$ концентрация взвеси к моменту времени t изменяется незначительно. Такой характер кривой объясняется наличием в фильтруемой воде частиц, обладающих резко различающейся способностью к прилипанию. После извлечения из воды всех способных к прилипанию частиц (участок x_0) в ней остаются весьма устойчивые частицы, которые очень плохо или совсем не задерживаются при фильтровании (участок $l - x_0$). Степень осветления воды, которая может быть достигнута при фильтровании, зависит от содержания таких частиц в воде, поступающей на фильтры.

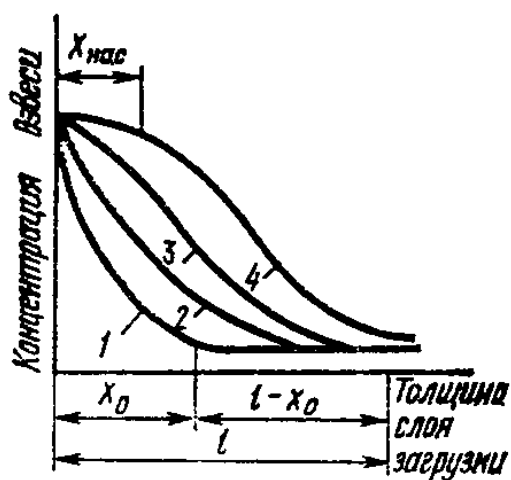


Рис. 9. Кинетика осветления воды при фильтровании. Цифрами обозначены кривые полученные при возрастании времени работы фильтра.



Рис. 10. Изменение во времени количества фильтрата на выходе из фильтра.

С течением времени, по мере накопления осадка в загрузке, явление отрыва ранее прилипших частиц начинает оказывать все более заметное влия-

ние. Вид кривых изменения концентрации взвеси в воде по высоте загрузки меняется (см. рис. 9, кривые 2, 3, 4). Кривые показывают, что роль слоев загрузки, расположенных вблизи её поверхности, в осветлении воды уменьшается. После достаточно продолжительной работы фильтра насыщение этих слоев осадком становится предельным и они перестают осветлять воду. Толщина участка загрузки, который к моменту времени t_4 находится в состоянии предельного насыщения, отмечена на графике (см. рис. 9, кривая 4) через $x_{\text{нас}}$. С уменьшением роли первых слоев возрастает роль ниже расположенных слоев загрузки, а толщина загрузки, необходимая для извлечения из воды массы взвеси, увеличивается. Наконец, наступает такой момент, когда вся имеющаяся толщина загрузки оказывается уже недостаточной для обеспечения требуемой степени осветления воды и концентрация взвеси на выходе из загрузки начинает увеличиваться (см. рис. 9, кривая 4).

Время, в течение которого данная загрузка способна осветлять воду до заданной степени, называется **временем (продолжительностью) защитного действия загрузки**. Пока это время не исчерпано, на выходе из загрузки получается вода требуемого качества. По истечении времени защитного действия качество фильтра начинает быстро ухудшаться (рис. 10).

Основной задачей изучения закономерностей процесса осветления является определение времени защитного действия загрузки. Уменьшение концентрации частиц в элементарном слое загрузки составляет:

$$\Delta C = -(C_2 - C_1) = -\frac{\partial C}{\partial x} \Delta x.$$

Градиент концентрации $\frac{\partial C}{\partial x}$, т. е. изменение её на единицу толщины слоя

выражен частной производной потому, что концентрация частиц в каждом сечении зависит от двух переменных: x – расстояния от поверхности загрузки и t – продолжительности процесса фильтрования. Знак минус в данном уравнении показывает, что концентрация уменьшается с увеличением расстояния x от поверхности загрузки.

Рассматривая эффект осветления воды как суммарный результат двух противоположных процессов – изъятия частиц из воды вследствие их прилипания к зернам загрузки и отрыва ранее прилипших частиц под влиянием гидродинамического воздействия потока, – уменьшение концентрации частиц на участке Δx может быть выражено равенством

$$\Delta C = \Delta C_1 - \Delta C_2,$$

где ΔC_1 – уменьшение концентрации частиц за счёт их прилипания; ΔC_2 – увеличение концентрации за счёт отрыва частиц.

Уменьшение концентрации частиц за счёт их прилипания может быть принято пропорциональным средней концентрации частиц в объеме выделенного слоя – C . Кроме того, оно пропорционально толщине слоя Δx :

$$\Delta C_1 = bC\Delta x,$$

где b – параметр фильтрования, определяющий интенсивность прилипания частиц и зависящий от условий фильтрования.

Увеличение концентрации за счёт отрыва ранее прилипших частиц может быть принято пропорциональным количеству накопившегося к данному моменту времени осадка $\rho\Delta x$. Кроме того, оно обратно пропорционально количеству воды, проходящей через слой на единицу времени:

$$\Delta C_2 = a \frac{\rho\Delta x}{v},$$

где ρ – плотность насыщения загрузки осадком, т. е. количество осадка, накопившееся к данному моменту времени в единице объема элементарного слоя загрузки; a – параметр фильтрования, определяющий интенсивность отрыва частиц и зависящий от условий фильтрования; v – скорость фильтрования.

Подставляя значения ΔC , ΔC_1 и ΔC_2 , получим

$$-\frac{\partial C}{\partial x} = bC - \frac{a}{v}\rho.$$

Данное уравнение является основным уравнением теории, отражающим специфику процесса фильтрования суспензий через зернистую загрузку. В это уравнение входят переменные величины C и ρ , поэтому одного этого уравнения недостаточно для описания процесса.

Вторым уравнением, дополняющим его, является уравнение баланса вещества. Через единицу площади поперечного сечения выделенного слоя за единицу времени проходит объем воды, равный скорости фильтрования v . Следовательно, массовое количество вещества, задерживаемого слоем с единичной площадью за единицу времени, равно

$$\Delta Q = v\Delta C = -v \frac{\Delta C}{\Delta x}.$$

Задерживаемые слоем частицы образуют осадок на зёрнах слоя, накапливающийся в ходе процесса. Количество отложений в слое толщиной Δx составляет $\rho \Delta x$, а скорость накопления отложений в слое, или количество вещества, накапливающегося в нём за единицу времени, равно

$$\Delta Q = \frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta x .$$

Приравнивая последние два выражения, получим

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} .$$

Это дифференциальное уравнение является уравнением баланса вещества. Оно показывает, что количество вещества, извлеченного слоем Δx из воды за единицу времени, равно количеству накопившегося в этом слое вещества за тот же промежуток времени.

Проведя преобразования, получим

$$\frac{\partial^2 y}{\partial X \partial T} + \frac{\partial y}{\partial X} + \frac{\partial y}{\partial T} = 0 .$$

В это преобразованное уравнение, в отличие от исходных, непосредственно не входят параметры фильтрования a и b , которые характеризуют условия протекания процесса. Следовательно, оно является общим для всего многообразия различных форм протекания процесса осветления.

Вместо координаты x в последнее уравнение входит новая безразмерная переменная X . Вместо времени t – новая безразмерная переменная T . Обе новые переменные отличаются от прежних лишь масштабом. Таким образом, пересчётом масштабов длины и времени можно по результатам изучения процесса осветления на модели при определённых значениях параметров фильтрования и скорости фильтрования предсказать, как будет протекать процесс на действующем фильтре при других значениях параметров фильтрования и скорости фильтрования.

Безразмерные переменные X и T устанавливают подобие различных форм протекания процесса осветления и являются критериями подобия. Изменение концентрации взвеси в воде при ее движении через зернистый слой определяется только значением этих критериев т. е.

$$C/C_0 = f(X, T)$$

Для процессов, протекающих подобно этим, масштабные множители могут быть определены методами теории размерностей.

Продолжительность защитного действия загрузки вычисляется по формуле:

$$t_3 = (1 / K) (b/a) (x - X_0/b),$$

где t_3 – продолжительность защитного действия, ч; x – толщина слоя загрузки, м; K и X_0 – константы, значения которых зависят только от требуемого эффекта осветления, то есть от отношения концентрации взвесей после фильтра к их концентрации в исходной воде (C/C_0); b – параметр, характеризующий интенсивность прилипания; b/a – параметр, характеризующий скорость проникновения отложений в глубь загрузки.

Из последнего выражения следует, что продолжительность защитного действия возрастает с увеличением толщины слоя загрузки и уменьшается с увеличением скорости фильтрования и размера зерен загрузки. Данное выражение связывает продолжительность защитного действия с параметрами кинетики процесса фильтрования a и b .

Загрузка фильтров и контактных осветлителей выполняется из неоднородного по размеру зёрен материала. Опыт показывает, что в неоднородных загрузках продолжительность защитного действия зависит от эквивалентного диаметра зерен, значение которого и должно учитываться при расчетах по последней формуле.

Осадок, накапливающийся в зернистой загрузке при фильтровании суспензий, изменяет поперечное сечение и форму поровых каналов, т. е. геометрическую структуру пористой среды. Из теории фильтрования однородных жидкостей известно, что геометрическая структура пористой среды оказывает большое влияние на её гидравлическое сопротивление. Поэтому при накоплении осадка гидравлическое сопротивление зернистого слоя изменяется, и потери напора в нем растут. Для того чтобы установить основные закономерности прироста потери напора, необходимо учесть характер изменения геометрической структуры зернистого слоя при накоплении в нем осадка.

При теоретическом рассмотрении этого вопроса реальный зернистый слой заменяют совокупностью цилиндрических поровых трубок, имитирующих поры, т. е. моделью так называемого «идеального грунта», либо системой геометрически правильных шаров (модель «фиктивного грунта»). Картина заиливания пористой среды сводится обычно к уменьшению проходного сечения поровых каналов. Очевидно, что такие модели геометрической структуры пористой среды и её изменения при накоплении осадка далеки от реальной физической картины явления.

В теории фильтрования однородных жидкостей геометрическую структуру зернистого слоя характеризуют его пористостью и суммарной поверхностью стенок поровых каналов в единице объема слоя. Обе эти величины входят в выражение для гидравлического уклона. При накоплении осадка в слое они изменяются.

Важной характеристикой фильтрования является гидравлический уклон – (потери напора на единицу длины), который равен

$$i = 5,2 \cdot 10^{-3} \eta \nu \omega^2 / n^3,$$

где η – вязкость воды. Па·с; ν – скорость фильтрования; ω – суммарная поверхность стенок поровых каналов в единице объема слоя; n – пористость слоя.

По мере накопления осадка в загрузке фильтра её пористость неуклонно уменьшается. Что касается поверхности поровых каналов, омываемой потоком, то в её изменении имеются две противоположные тенденции. С одной стороны, зёрна фильтрующего слоя постепенно обрастают налипающими частицами взвеси и как бы набухают, что увеличивает поверхность, омываемую потоком. С другой стороны, отложения на каждом зерне, разрастаясь, соединяются между собой. В отдельных участках порового пространства, в которых ранее происходило движение воды, образуется “мертвая” зона, где движение воды не происходит. Это приводит к уменьшению поверхности, омываемой потоком жидкости.

Экспериментальные исследования показывают, что в начале процесса удельная поверхность поровых каналов возрастает, затем уменьшается и с приближением к предельному значению (пористости заиленной загрузки) дальнейшее изменение удельной поверхности прекращается. Предельное значение отношения ω/ω_0 (где ω_0 – поверхность поровых каналов в начальный момент времени), зависит от вида фильтруемой суспензии и изменяется в пределах от 0,8 до 1,2. В среднем оно может быть принято равным единице.

Гидравлический уклон связан со своим начальным значением формулой

$$i = i_0(n_0/n)^3.$$

Удельным объёмом осадка (Δn) называется объём осадка, накопившегося в единице объема загрузки:

$$\Delta n = n - n_0.$$

учитывая этот объём данную формулу можно представить в виде

$$i = i_0[n_0/(n_0 - \Delta n)]^3 \text{ или } i = i_0[1/(1 - V)]^3,$$

где $V = \Delta n/n_0$ – объём осевшей массы частиц в единице объёма порового пространства, m^3 .

Полученное выражение показывает, что при одинаковой начальной пористости загрузок и при одинаковом удельном объёме осадка гидравлический уклон в сечении заиленной загрузки прямо пропорционален начальному гидравлическому уклону.

При эксплуатации фильтров отмечается, что при одинаковом содержании взвеси в фильтруемой воде потери напора в загрузке фильтров иногда растут быстро, а иногда медленно. Это объясняется изменением плотности осадка при варьировании физико-химических свойств фильтруемой воды и взвеси.

Потеря напора в слое однородной зернистой загрузки при фильтровании суспензии

$$H = i_0 \int_0^L \frac{\partial x}{[1 - \rho/(n_0 \gamma)]^3},$$

где L – толщина слоя, m , γ – массовая концентрация частиц в единице объёма осадка, равная $\gamma = \Delta n/\rho$, где ρ – масса осадка в единице объёма зернистого слоя, называемая плотностью насыщения.

Данная формула показывает, какие физические факторы определяют потери напора при фильтровании суспензий. Однако непосредственно её использовать нельзя, так как плотность насыщения ρ изменяется не только по толщине слоя, но и во времени. Отношение плотности насыщения в любой момент времени и в любом сечении загрузки к предельной плотности насыщения зависит только от безразмерных параметров:

$$X = bx, N = at, \text{ т. е. } \rho/\rho_{np} = \Phi(X, T)$$

Заменяя ρ его значениями, получим:

$$i = i_0 \frac{1}{(1 - A\Phi)^3},$$

$$H = i_0 \int_0^L \frac{\partial x}{(1 - A\Phi)^3},$$

$$A = \frac{\rho \cdot p}{n_0 \gamma} = \frac{\Delta n \cdot p}{n_0}.$$

Величина A представляет собой предельно возможную в данных условиях насыщенность порового пространства отложениями или отношение предельного удельного объема осадка к начальной пористости чистой загрузки. Предельная насыщенность порового пространства является самостоятельной физической характеристикой процесса фильтрования, такой же, как параметры фильтрования a и b , встречающиеся в теории кинетики процесса.

Последняя формула указывает на связь между предельной насыщенностью A и гидравлическим уклоном в слое загрузки, который находится в состоянии предельного насыщения. При предельном насыщении $\Phi = 1$:

$$i_{\text{пр}}/i_0 = 1/(1-A)^3.$$

Чем больше предельная насыщенность, тем больше предельный гидравлический уклон, а, следовательно, и гидродинамические силы, которые воздействуют на структуру осадка. Поэтому предельный гидравлический уклон и предельная насыщенность характеризуют прочность осадка.

Потеря напора в слое фильтрующей загрузки толщиной x в момент времени t может быть вычислена, если заменить интеграл суммой

$$H = \sum_{n=1}^n \Delta H = i_0 \sum_{n=1}^n \frac{\Delta x}{(1 - A\Phi)^3}.$$

Прирост потери напора равен разности между потерей напора в заиленной загрузке и начальной потерей в чистой загрузке:

$$h = H - H_0 = i_0 \sum_{n=1}^n \left[\frac{\Delta x}{(1 - A\Phi)^3} - \Delta x \right].$$

Потеря напора в любом фильтрующем слое всегда зависит от толщины слоя. Прирост потери напора в общем случае также зависит от толщины слоя. Но это справедливо только для слоёв небольшой толщины, изменение которой влияет на концентрацию суспензии на выходе из слоя. Если слой имеет достаточно большую толщину, такую, что концентрация суспензии при выходе практически не зависит от толщины слоя, то прирост потери напора будет зависеть только от распределения осадка по толщине, изменяющегося во времени. Такие слои представляют наибольший практический интерес, так как постоянство качества фильтрата в течение рабочего цикла характерно для нормального режима работы фильтровальных сооружений.

Экспериментальные исследования и опыт эксплуатации фильтров показывают, что при постоянной скорости фильтрования и при достаточной тол-

щине загрузки, обеспечивающей стабильное качество фильтрата в течение всего рабочего цикла фильтра, потери напора в загрузке растут во времени по линии, близкой к прямой (рис. 11 и 12).

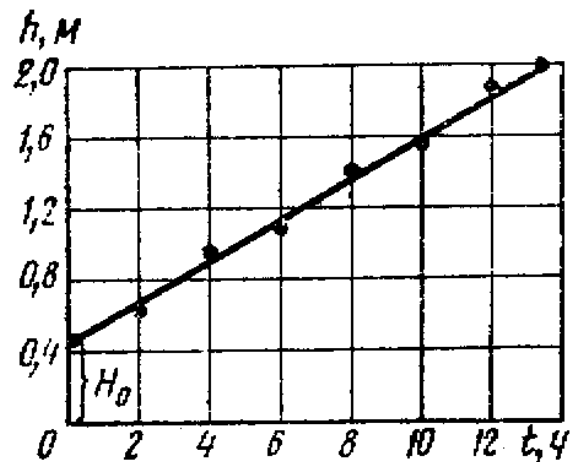
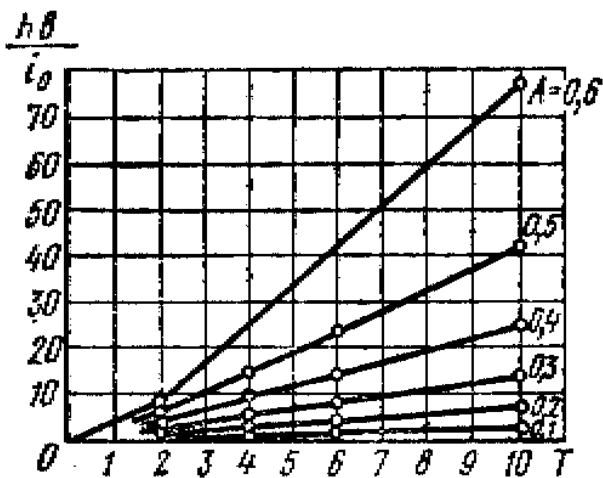


Рис. 11. Обобщённый график прироста потери напора в безразмерных координатах $hb/i_0 - T$

Рис. 12. График прироста потери напора, м, с течением времени.

При линейном приросте потери напора в процессе фильтрования продолжительность фильтрования t_n до момента достижения предельной потери напора равна

$$t_n = (H_{пр} - H_0) / (h/t),$$

где $H_{пр}$ – предельно допустимая потеря напора в загрузке фильтра, определяемая высотной схемой сооружений, м. С учетом последней зависимости имеем

$$t_n = \frac{H_{пр} - H_0}{H_0 F(A)} \frac{b}{a} x.$$

Данные уравнения можно использовать только при однородных по размеру зёрен загрузках. Применительно к неоднородным загрузкам этими уравнениями пользоваться нельзя, приняв в качестве характерного размера зёрен средний или эквивалентный диаметр, т.к. из опыта известно, что темп прироста потери напора существенно зависит от гранулометрического состава загрузки, а не только от её среднего или эквивалентного диаметра. Но в реальных фильтрах мы имеем дело с неоднородными загрузками, фракции которых хотя и перемешаны друг с другом, но так, что средний диаметр зёрен каждого горизонтального слоя постепенно увеличивается от слоя к слою

в направлении от поверхности загрузки к её основанию. Это происходит в результате гидравлической сортировки зерен при промывке в восходящем потоке воды.

Потеря напора в неоднородной загрузке с эквивалентным диаметром $d_{\text{ЭКВ}}$ равна потере напора в однородной загрузке с таким же диаметром, помноженной на квадрат коэффициента неоднородности. Последний определяется отношением эквивалентного диаметра к среднему диаметру зерен первого по движению воды слоя загрузки с толщиной, равной 20% полной высоты загрузки. Следовательно,

$$\frac{h}{t} = \varphi i_0 F(A) \frac{a}{b}$$

$$\text{и } t_n = \frac{H_{\text{пр}} - H_0}{\varphi H_0 F(A)} \frac{b}{a} x,$$

где $\varphi = \left(\frac{d_{\text{ЭКВ}}}{d_{20}} \right)^2$.

Отношение $d_{\text{ЭКВ}} / d_{20}$ зависит не только от гранулометрического состава загрузки, но и от направления движения воды через загрузку. Оно будет больше 1 при движении воды сверху вниз, как в обычных скорых фильтрах, и меньше 1 при движении снизу вверх, как в контактных осветлителях и фильтрах АКХ. В последних двух уравнениях, как и в уравнении для определения времени защитного действия, все параметры фильтрования относятся к эквивалентному диаметру зерен неоднородной загрузки.

Технологическое моделирование процесса фильтрования основано на уравнении баланса вещества, которое устанавливает взаимосвязь эффективности процесса очистки со значениями параметров фильтрования – интенсивностями прилипания и отрыва. Для проведения фильтрационного технологического анализа необходимо иметь установку, схема которой представлена на рис. 13.

Основным элементом установки является фильтровальная колонка, оборудованная пробоотборниками. Для снижения влияния пристеночного эффекта, а также для того, чтобы расход воды, отбираемой пробоотборниками, не был больше допустимого значения, фильтровальная колонка должна иметь диаметр не менее 150–200 мм. Высота колонки принимается равной 2,5–3,0 м, что обеспечивает расположение в ней достаточного слоя фильтрующего материала и образование достаточного пространства над загрузкой для повышения уровня воды при увеличении потери напора в фильтрующем материале.

Пробоотборники устанавливают равномерно по высоте загрузки фильтровальной колонки на расстоянии 15–20 см друг от друга. Пробоотборник, расположенный до входа воды в загрузку, служит для контроля концентрации взвеси в исходной воде. Пробоотборник, расположенный за загрузкой, служит для контроля качества фильтрата. Остальные пробоотборники предназначены для определения изменения концентрации взвеси в толще зернистой загрузки.

Для получения достоверных результатов фильтровальная колонка должна иметь не менее 6 пробоотборников. В ходе проведения опыта обеспечивают непрерывное истечение воды из пробоотборников. Суммарный расход воды из пробоотборников не должен превышать 5% общего расхода воды, проходящей через колонку. Колонка оснащается также двумя пьезометрическими датчиками для определения общей потери напора в толще фильтрующей загрузки.

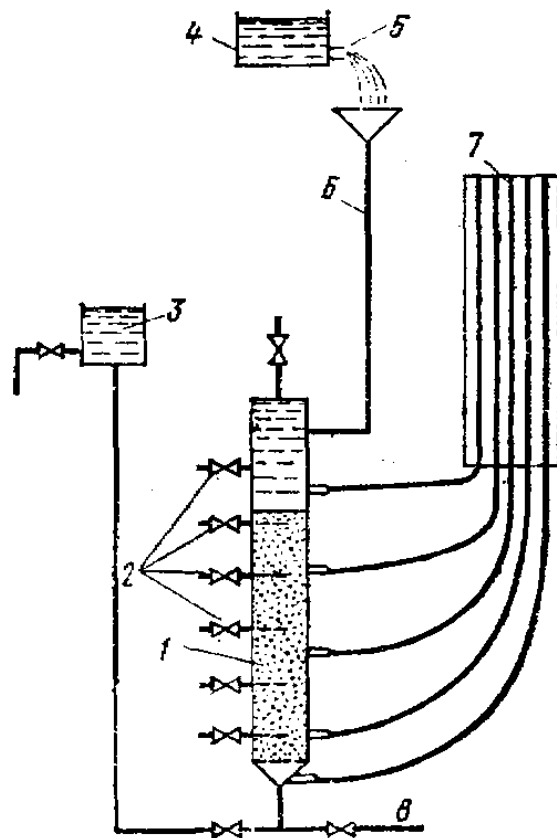


Рис. 13. Установка для определения параметров фильтрации: 1 – колонка; 2 – пробоотборники; 3 – бачок с постоянным уровнем на трубке, отводящей фильтрат; 4 – бачок с постоянным уровнем, подающим исходную воду на модель; 5 – насадка; 6 – подающий шланг; 7 – пьезометры; 8 – подача промывной воды

Фильтровальную колонку загружают возможно более однородным зернистым материалом (песком, антрацитом, керамзитом). Желательно, чтобы средний диаметр зерен загрузки составлял от 0,7 до 1,1 мм. Толщина слоя песка должна быть не менее 1,0–1,2 м.

После заполнения колонки фильтрующий материал уплотняют постукиванием по стенке колонки, пока верхняя поверхность материала не дойдет до метки, соответствующей заданному объёму загрузки, когда пористость загрузки будет равна пористости этого материала в реальном крупномасштабном фильтре. Установка должна работать с постоянной скоростью фильтрации в пределах 5–10 м/ч.

3. УДАЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ

3.1. Мембранная сепарация

Процессы отделения коллоидных и растворённых веществ решаются с помощью физико-химических методов, таких как ректификация, сорбция, экстракция, перегонка и др. Этим методам присущ ряд недостатков, главным образом громоздкое аппаратное оформление и большие энергетические затраты. Один из перспективных методов – использование полупроницаемых мембран, пропускающих одни вещества и задерживающих другие. Основными преимуществами этих методов являются: простота аппаратного оформления, возможность работы при разных температурах, выделение ценных продуктов, одновременная очистка от органических, неорганических и бактериальных загрязнений. Разновидности мембранных методов: обратный осмос, ультрафильтрация, испарение через мембрану, диализ, электродиализ. В любом из этих процессов раствор приводится в соприкосновение с мембраной с одной из её сторон. Под действием каких-либо сил (электрических, гравитационных, электрохимических и др.) и благодаря полупроницаемым свойствам мембран проходящая смесь обогащается одним из компонентов вплоть до полного отделения другого компонента.

Явление осмоса возникает из-за двух явлений: 1) разной проницаемости мембраны по отношению к растворителю и к растворённым веществам, 2) наличия градиента концентраций между двумя пространственно разделёнными зонами с различающимися концентрациями. Если эти зоны, которыми могут быть, например, колена в U-образной трубке, разделить мембраной, то, из-за градиента концентраций растворитель начнёт переходить через мембрану в область с высокой концентрацией растворённого вещества, стремясь уменьшить этот градиент. Поскольку мембрана для растворённого вещества непроницаема, то уравнивание концентраций приведёт к повышению уровня растворителя в области с высокой концентрацией и к понижению в области с низкой концентрацией. Так как эти участки являются сообщающимися сосудами (по воде), то росту разницы в уровнях будет препятствовать рост гидростатического давления, которое будет стремиться уравнивать уровни жидкости в этих «сосудах». Если градиент концентраций достаточно высок, то разница в уровнях будет расти до тех пор, пока не уравновесится гидростатическим давлением (рис. 14). Соответственно, осмотическое давление (π) численно равно гидростатическому давлению, определяемому как произведение плотности жидкости (ρ), ускорения свободного падения (g) и разницы в уровнях жидкости (h): $\pi = \rho gh$.

Вант-Гофф предложил для описания осмотического давления следующее аналитическое выражение

$$\pi = \frac{iRTC}{M},$$

где π – осмотическое давление, кПа; i – коэффициент Вант-Гоффа; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К); T – температура, К; C – концентрация растворенного вещества г/дм³; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Коэффициент Вант-Гоффа равен среднему суммарному числу частиц, образующихся при электролитической диссоциации одной молекулы

$$i = 1 + (v - 1)\alpha,$$

где v – общее число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы; α – степень диссоциации растворенного вещества.

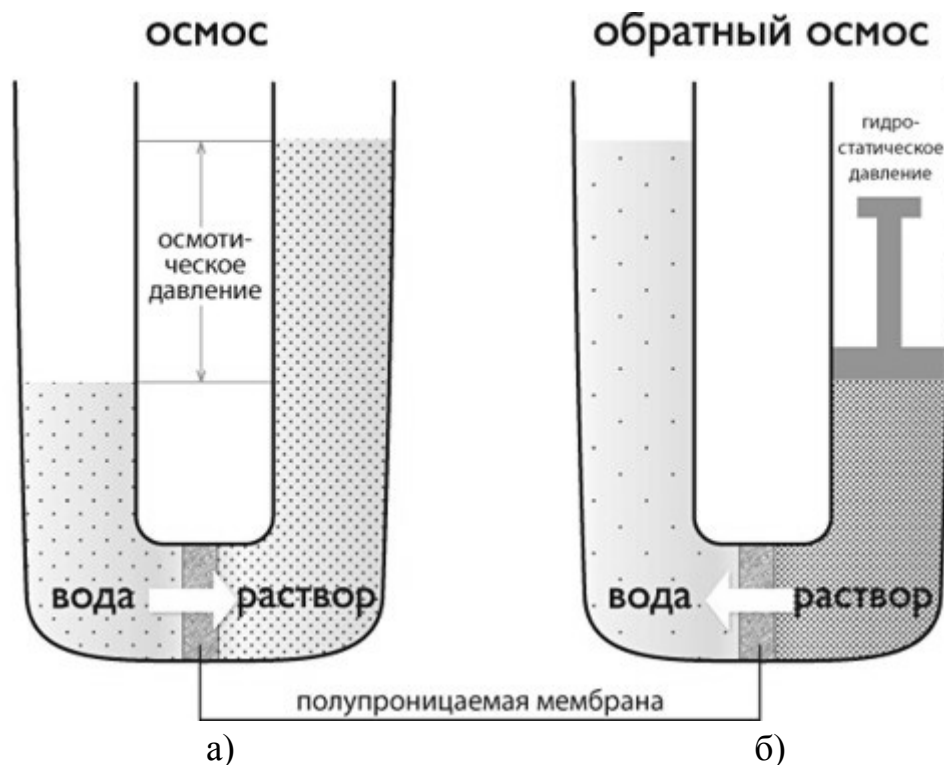


Рис. 14. Схема возникновения осмотического давления (а) и обратного осмоса (б)

Если к колону, в котором находится раствор, приложить давление, равное осмотическому, то уровни сравняются. А если приложить давление выше осмотического, то растворитель начнёт переходить в колону с зоной с низкой концентрацией. Таким образом, раствор начнёт концентрироваться (образу-

ется **концентрат**), а через мембрану будет проходить фильтрат (в теории мембранных процессов фильтрат называют **пермеатом**).

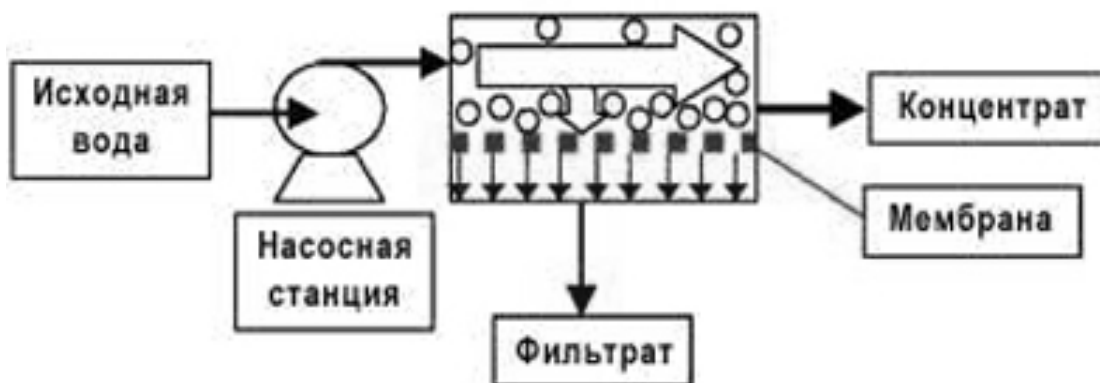


Рис. 15. Общая схема устройства мембранного аппарата

На практике чаще всего используют обратный осмос и ультрафильтрацию. Методы отличаются размерами пор мембран. Установки включают два основных элемента устройства для создания давления (насос) и разделительную ячейку с закреплёнными в ней полупроницаемыми мембранами (рис. 15), в промышленных установках – многосекционный аппарат.

Движущая сила процесса обратного осмоса в случае идеальной полупроницаемой мембраны определяется как $\Delta P = P - \pi_1$, P – избыточное давление над исходным раствором, π_1 – осмотическое давление раствора. На практике мембраны не обладают идеальной полупроницаемостью, некоторое количество растворённого вещества проходит через них. В этом случае движущая сила определяется как $\Delta P = P - (\pi_1 - \pi_2) = P - \Delta\pi$, где π_2 – осмотическое давление фильтрата, прошедшего через мембрану. Рабочее давление в промышленных обратноосмотических установках составляет 5–50 МПа.

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения, а также фракционирования и концентрирования растворов. Он протекает под действием разности давлений по обе стороны мембраны. Ультрафильтрацию используют для разделения смесей, в которых молекулярная масса растворённых компонентов намного больше молекулярной массы растворителя. Осмотические давления растворов высокомолекулярных соединений малы по сравнению с рабочим давлением жидкости, поэтому ультрафильтрацию обычно проводят при невысоких давлениях порядка 0,3–1 МПа.

Обратный осмос и ультрафильтрация отличаются от обычного фильтрования тем, что при фильтровании продукт откладывается на фильтре в виде осадка, а в мембранных методах образуется насыщенный раствор выделяемого вещества.

Селективность мембран – процент задержания растворённого вещества, вычисляется как отношение концентраций растворённого вещества в разных фазах. Различают наблюдаемую и истинную селективность. **Наблюдаемая селективность** (φ):

$$\varphi = 1 - \frac{c_2}{c_1},$$

где C_1 – концентрация растворенного вещества в объёме разделяемого раствора в некотором произвольном сечении аппарата, C_2 – концентрация растворенного вещества в пермеате в том же сечении.

Понятие истинной селективности возникает из-за того, что в процессе обратного осмоса через мембрану переходит преимущественно вода, а молекулы либо ионы растворенных веществ задерживаются в той или иной степени. Это приводит к повышению их концентрации у поверхности мембраны. Повышение концентрации происходит до тех пор, пока поток растворенного вещества от мембраны в раствор за счет молекулярной или конвективной диффузии не станет равным тому потоку, который подводится из раствора к мембране вместе с потоком раствора, формирующим пермеат. Таким образом, концентрация растворённого вещества у поверхности мембраны (C_3) существенно выше, чем в объёме очищаемой жидкости. Истинная селективность ($\varphi_{и}$) равна:

$$\varphi = 1 - \frac{c_2}{c_3},$$

где C_3 – концентрация растворённого вещества у поверхности мембраны со стороны разделяемого раствора в упомянутом сечении.

Явление повышения концентрации растворённого вещества у поверхности мембраны получило название **концентрационной поляризации** (КП), значение которой равно отношению концентрации растворённого вещества в приповерхностном слое (C_3 , кг/м³ или кмоль/м³) к концентрации в объёме раствора (C_1 , кг/м³ или кмоль/м³):

$$\text{КП} = \frac{c_3}{c_1}$$

В процессах массопереноса через мембрану в общем случае мы встречаемся с тремя видами сопротивлений: сопротивление массопереносу со стороны разделяемой смеси, сопротивление самой мембраны и сопротивление со

стороны пермеата. При обычных условиях проведения обратного осмоса сопротивлением массопереносу со стороны пермеата можно пренебречь, и остается два сопротивления: сопротивление со стороны разделяемого раствора (сопротивление внешней диффузии) и сопротивление мембранной фазы (сопротивление внутренней диффузии). И как раз концентрационная поляризация создает внешнее диффузионное сопротивление. Чем оно больше, тем меньше удельная производительность мембраны и тем ниже наблюдаемая селективность по сравнению с истинной.

Для того, чтобы получить выражение, определяющее значение концентрационной поляризации в обратном осмосе при турбулентном течении разделяемого раствора, необходимо сделать ряд допущений. Пусть все изменение концентрации происходит только в пограничном слое толщиной δ , причём перенос вещества внутри слоя от поверхности мембраны в объём раствора осуществляется путем молекулярной диффузии. Пренебрежем также изменением значений концентраций и потоков вдоль мембраны (в тангенциальном направлении), что справедливо, если расход разделяемого раствора намного больше расхода пермеата. Схема процесса представлена на рис.16.

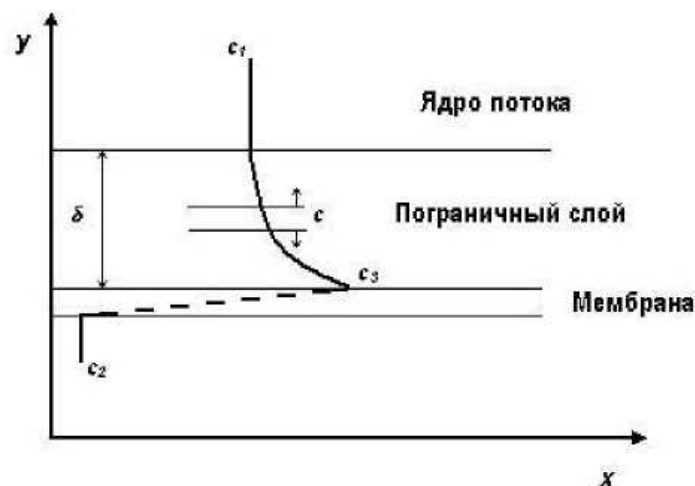


Рис. 16. Схема распределения концентраций у поверхности мембраны в условиях концентрационной поляризации при турбулентном течении разделяемого раствора

Концентрационная поляризация сильно зависит от числа Рейнольдса и от удельной производительности. Турбулизация потока способствует перемешиванию всего объёма разделяемого раствора. Увеличение производительности способствует скоплению растворённых веществ у поверхности. На рис. 17 проиллюстрированы эти влияния.

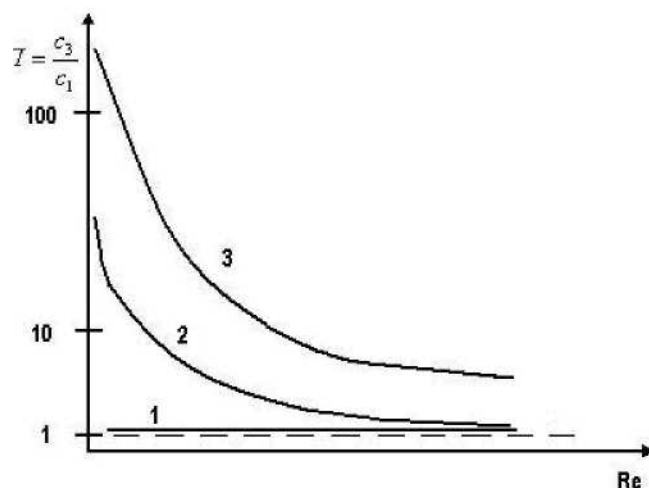


Рис. 17. Зависимость значения КП от числа Рейнольдса при производительности 1 (1), 10–30 (2) и >40 л/м²·ч (3)

Именно концентрационная поляризация создает предел для роста удельной производительности при совершенствовании технологии получения мембран. Бесполезно получать мембраны с производительностью в тысячи литров с квадратного метра в час по сверхчистой воде, поскольку на любом растворе, даже сильно разбавленном, удельная производительность не превысит нескольких десятков литров с квадратного метра в час, ибо из-за высокой КП у поверхности мембраны будут высокие концентрации с большим осмотическим давлением и малой долей свободной воды. Например, мембрана, имевшая удельную производительность на разбавленном растворе сахарозы в лабораторной ячейке со сверхинтенсивным перемешиванием равную 150 л/(м²·ч), в реальных условиях промышленного аппарата дала удельную производительность 30 л/(м²·ч). В силу указанных причин необходимо не только уметь рассчитывать КП, но и знать способы её эффективного снижения. Эти способы связаны с интенсификацией массоотдачи от мембраны в ядро потока разделяемого раствора в напорном канале. Способы, получившие практическое применение, можно подразделить на три группы:

1. Перемешивание
2. Изменение конфигурации межмембранных каналов.
3. Повышение температуры.

Начнем рассмотрение с первой группы. В лабораторных ячейках это перемешивание мешалками. Желательно располагать мешалку как можно ближе к поверхности мембраны. Весьма эффективным оказался способ перемешивания, при котором к мешалке прикрепляется щеточка из мягкого материала, скребущая по поверхности мембраны.

В промышленных условиях самый распространенный способ интенсифицировать перемешивание - это увеличить скорость потока в напорном канале.

Достигается это путем секционирования определенным образом аппаратов в установке или же применением циркуляционного насоса. Скорость можно увеличивать до такой величины, чтобы гидравлическое сопротивление напорного канала не превышало 10–20% от перепада рабочего давления через мембрану. К сожалению, это условие соблюдается почти во всех случаях только в условиях ламинарного потока.

Иногда появляется возможность использовать для улучшения перемешивания естественную конвекцию, возникающую под действием разницы плотностей раствора в объеме и у поверхности мембраны.

Рассмотрим вторую группу методов снижения КП, связанных с изменением конфигурации межмембранных каналов.

Если есть возможность, то следует использовать короткие напорные каналы: при этом КП не успевает развиться до значительной величины. Однако изготовление аппарата с несколькими короткими напорными каналами вместо одного длинного приводит к усложнению конструкции и удорожанию аппарата.

К заметному снижению КП приводит уменьшение высоты напорного канала – при этом поляризационный слой как бы «срезается» потоком раствора. Однако, этот способ сопряжен с ростом гидравлического сопротивления.

Широкое распространение получил способ, когда в каналах размещают различные вставки, улучшающие перемешивание. Например, в аппаратах типа «фильтр-пресс» с плоскими мембранами это сепарирующие сетки, называемые также «турбулизаторами», или в аппаратах с трубчатыми мембранами – лопасти, закручивающие поток.

Однако эффект от сеток невелик, поскольку турбулизация в канале при скоростях, обеспечивающих приемлемое гидравлическое сопротивление, не наступает, а закручивание потока в трубчатых фильтрующих элементах лишает их двух важных достоинств: малого гидравлического сопротивления и возможности механической очистки поверхности мембран от загрязнений.

Реже всего используется третья группа методов снижения КП, связанная с повышением температуры раствора. Повышение температуры уменьшает вязкость и снижает толщину пограничного слоя, что улучшает массообмен. Однако использование аппарата для подогрева лишает обратный осмос важных достоинств: проведения при температуре окружающей среды, отсутствия затрат энергии на подогрев раствора, отсутствие теплообменника.

Однако если на производстве имеется сбросное тепло и теплообменники, использующие для охлаждения водопроводную воду, этот способ снижения КП можно использовать, направив в теплообменники вместо воды разделяемый раствор.

Самые распространенные на практике способы снижения КП в обратном осмосе – это увеличение скорости потока в напорном канале и уменьшение его высоты. Как уже упоминалось, следует обращать внимание, чтобы гидравлическое сопротивление установки не превышало 10–20% от рабочего давления.

Проницаемость – удельная производительность (G) – выражается как количество жидкости, проходящей в единицу времени через единицу рабочей поверхности мембраны. При этом под рабочей поверхностью понимается поверхность, контактирующая с разделяемым раствором (часть общей поверхности мембран находится под герметизирующими прокладками или в области склейки мембранных элементов и не участвует в процессе обратного осмоса). Удельная производительность обычно представляется в следующих размерностях: л/м²·ч, л/м²·сут., кг/м²·ч. Порядок величин в этих размерностях – десятки и сотни.

Основными факторами, влияющими на скорость и селективность процессов обратного осмоса и ультрафильтрации, являются рабочее давление, гидродинамические условия в аппарате, природа и концентрация разделяемого раствора.

В самых первых работах, посвященных **механизму разделения в обратном осмосе**, предполагали, что разделение происходит благодаря тому, что молекулы воды переходят через поры мембраны, а более крупные молекулы растворенных веществ задерживаются мембраной как ситом. Эта гипотеза получила название молекулярно-ситового разделения.

По мере накопления экспериментальных данных выяснилось, что иногда молекулы с меньшим размером задерживаются лучше более крупных. И даже оказалось, что молекулы некоторых полярных низкомолекулярных органических веществ, например, фенола, проходят через ацетатцеллюлозные мембраны лучше, чем значительно меньшие по размеру молекулы самой воды. В результате гипотеза молекулярно-ситового разделения была отвергнута.

После этого был предложен ряд других гипотез и теорий механизма разделения, большинство из которых не выдержало проверку временем. Большое распространение получила теория диффузионного переноса (до сих пор разделяемая некоторыми исследователями), в соответствии с которой и вода, и растворенные вещества переходят через мембрану путем диффузии, при этом скорость диффузионного переноса воды больше, чем растворенных веществ. Чтобы отвергнуть эту теорию достаточно обратить внимание на то, что скорость переноса воды через мембрану в обратном осмосе больше скорости самодиффузии воды. Представляется абсурдным, чтобы вода сама в себе диффундировала медленнее, чем через перегородку-мембрану.

В настоящее время наиболее обоснованной представляется капиллярно - фильтрационная модель селективной проницаемости. Эта модель была предложена Сурираджаном [15] и затем усовершенствована в работах Дытнерского Ю.И. и его сотрудников [16].

На поверхности и внутри пор гидрофильной мембраны, помещенной в водный раствор, образуется слой связанной воды. Вода может связываться с материалом мембраны, например, путём образования водородных связей с гидроксильными или карбоксильными группами ацетатцеллюлозы.

В отличие от других полярных жидкостей вода обладает сеткой направленных водородных межмолекулярных связей. Благодаря этому, изменения во взаимном расположении молекул воды в граничном слое, обусловленные активными центрами на поверхности, распространяются на значительные расстояния от неё, медленно затухая, и могут простираться на десятки и даже сотни Ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Поэтому поры обратноосмотических мембран, имеющие размер порядка $10\text{--}30 \text{ \AA}$, целиком заполнены связанной водой.

Связанная вода по своим свойствам существенно отличается от воды в свободном состоянии. У неё повышаются вязкость и плотность, снижается температура замерзания и уменьшается растворяющая способность. Поэтому для молекул и ионов растворенных веществ эта вода представляет особую фазу, в которую они проникают с некоторым коэффициентом распределения, который может быть значительно меньше единицы.

Степень проникновения ионов в слой связанной воды зависит от свойств мембраны и ионов.

Чем гидрофильнее мембрана, чем больше на ней активных центров, тем толще слой связанной воды, тем значительнее ее свойства отличаются от свойств воды в объёме, тем меньше степень проникновения ионов в мембрану и выше селективность.

Среди свойств ионов определяющим является их гидратирующая способность. Явление гидратации заключается во взаимодействии ионов с молекулами воды в растворе. Различают первичную (ближнюю) и вторичную (дальнюю) гидратации. Первичная заключается в прочном связывании молекул воды ионами вплоть до образования донорно-акцепторных связей. Вторичная представляет собой электростатическое взаимодействие молекул воды с первично гидратированными ионами. Молекулы воды, связанные непосредственно с ионом, образуют первичную гидратную оболочку. Число молекул воды в ней называют координационным числом гидратации.

Чем больше гидратирующая способность иона, тем сильнее связаны с ним молекулы воды, тем прочнее и толще гидратная оболочка, тем труднее иону проникнуть в слой связанной воды.

Таким образом, мембраны с одинаковым размером пор, но изготовленные из разных материалов, будут иметь тем большую селективность, чем более гидрофильна их поверхность, а ионы на одной и той же мембране задерживаются с тем большей селективностью, чем больше их гидратирующая способность.

Молекулы многих полярных органических веществ сами способны связываться с материалом мембраны. И тогда на мембране образуется слой связанной жидкости, состоящий из молекул воды и растворенного вещества. Поэтому селективность большинства мембран по низкомолекулярным полярным органическим веществам обычно низка, а в ряде случаев имеет нулевые и даже отрицательные значения.

Основным фактором, определяющим селективность на растворах низкомолекулярных органических веществ, является полярность вещества – чем она больше, тем меньше селективность. Кроме того, влияют размер молекул, их строение, наличие функциональных групп и т.д. Совокупный учёт всех этих факторов очень сложен. Поэтому до сих пор не разработано простых и надежных методов расчета селективности мембран по органическим веществам, и она нуждается в экспериментальном определении.

Одной из существенных закономерностей при мембранном разделении является то, что добавление к электролиту, хуже задерживаемому мембраной, электролита лучше задерживаемого, приводит к повышению селективности по лучше задерживаемому электролиту. И наоборот, добавление лучше задерживаемого электролита снижает селективность по хуже задерживаемому. На основе этой закономерности удастся объяснить влияние pH на селективность мембран в обратном осмосе.

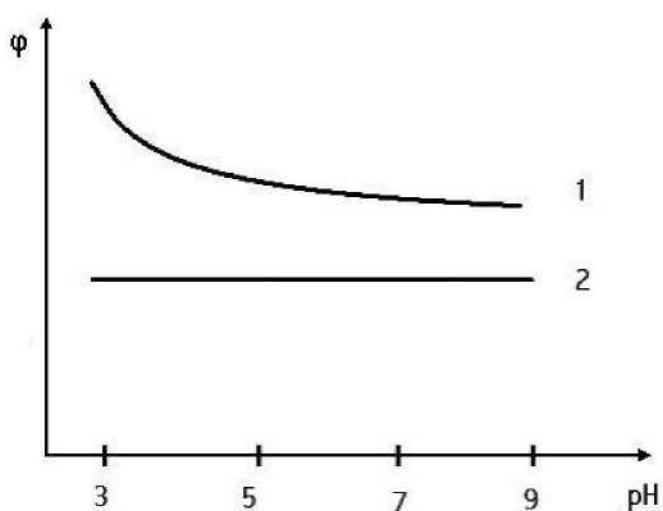


Рис. 18. Зависимость селективности по катиону от pH для низких (1) и высоких (2) концентраций соли

На ацетатцеллюлозных мембранах зависимость селективности по катиону от значения рН, полученная на растворах NaCl и KCl, имеет вид, показанный на рис. 18. При высоких концентрациях (более 0,1 моль/литр) селективность практически не меняется с изменением рН в изученном диапазоне. При низких концентрациях селективность при снижении рН ниже определенного значения, зависящего от концентрации, начинает возрастать.

Полученные результаты объясняются как раз тем, что добавление в систему хуже задерживаемого мембраной катиона, в данном случае H^+ , увеличивает селективность по лучше задерживаемым катионам. При высоких концентрациях соли вклад увеличения концентрации H^+ пренебрежимо мал ввиду относительно малой его концентрации.

Полупроницаемые мембраны являются основной частью любого мембранного аппарата. Их изготавливают из полимерных материалов, пористого стекла, графитов, металлической фольги и др. Наибольшее распространение имеют полимерные мембраны. Эти мембраны называют **мягкими мембранами**, так как они способны сжиматься (в зависимости от приложенного давления – обратимо или необратимо) и соответствующим образом изменять свои характеристики. Металлические, стеклянные, металлоксидные и ряд других неорганических мембран не изменяют своей геометрии при высоких давлениях (и в силу этого допускают эксплуатацию при значительно более высоких удельных производительностях) и поэтому называются **жесткими**. На рис. 19 показана зависимость удельной производительности, а на рис. 20 – селективности от рабочего давления для жестких и мягких полимерных мембран.

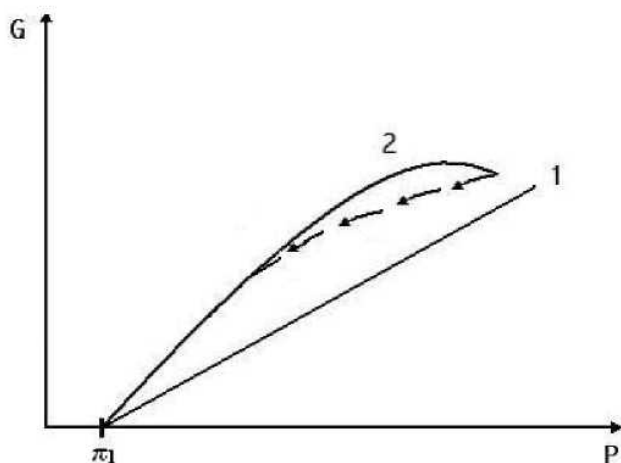


Рис. 19. Зависимость удельной производительности от рабочего давления: 1 – жесткая мембрана; 2 – мягкая (полимерная) мембрана

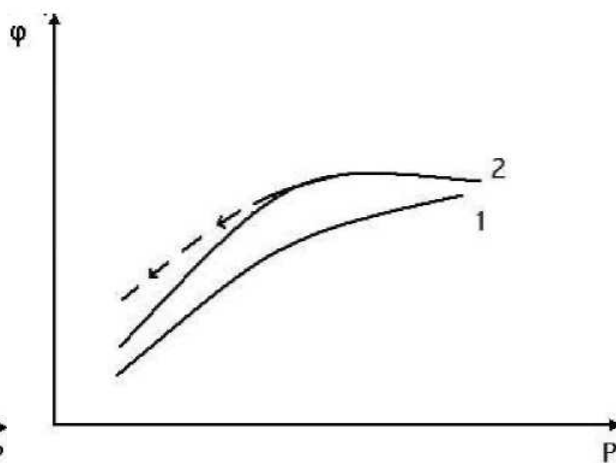


Рис. 20. Зависимость селективности от рабочего давления: 1 – жесткая мембрана; 2 – мягкая (полимерная) мембрана

Удельная производительность и селективность жёстких мембран несколько меньше, чем мягких. Но с ростом рабочего давления эти параметры линейно возрастают. Селективность и производительность полимерной мембраны растут сильнее, но при достижении некоторого критического давления, рост прекращается и наблюдается снижение обеих характеристик. При уменьшении давления после работы при очень высоких давлениях (пунктирная линия) на полимерных мембранах наблюдается гистерезис: кривая селективности располагается выше первоначальной, а производительности – ниже первоначальной. Это связано с необратимым уменьшением размера пор активного слоя – так называемым обжатием (приработкой) мембраны.

При дальнейшей эксплуатации мягкая мембрана изменяет селективность и удельную производительность с ростом давления по пунктирной линии. Но если критических давлений не достичь, то мягкая мембрана будет показывать характеристики согласно первоначальной кривой и приработки происходить не будет. Поэтому новые мембраны первоначально специально подвергают воздействию высоких давлений для осуществления их приработки.

Рост селективности жёстких мембран при высоких давлениях также несколько отклоняется от линейной зависимости. Это происходит из-за существенного роста концентрационной поляризации.

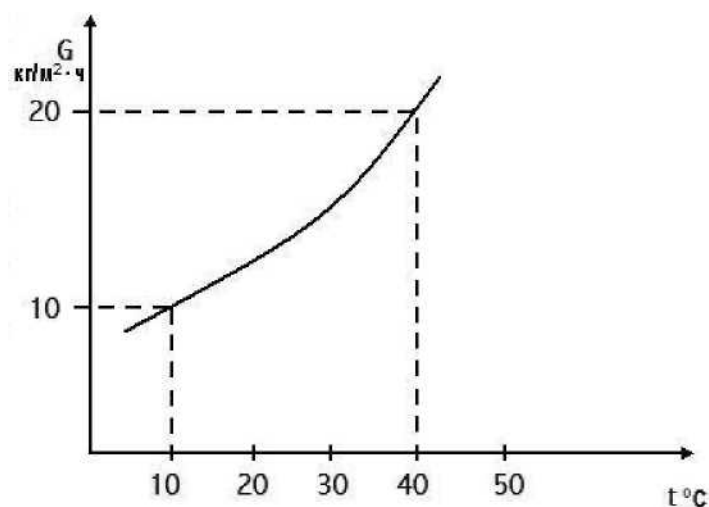


Рис. 21. Зависимость удельной производительности ацетатцеллюлозной мембраны от температуры в рабочем диапазоне температур

С ростом температуры мембраны как правило расширяются, поры у них увеличиваются и, следовательно, удельная производительность возрастает. На рис. 21 показана зависимость от температуры для наиболее распространённого типа мембран – ацетатцеллюлозных – в рабочем диапазоне. Однако, при очень высоких температурах полимер начинает размягчаться и удельная производительность резко падает. На рис. 22 показана зависимость удельной производительности тех же ацетатцеллюлозных мембран от температуры во

всем возможном диапазоне. Очевидно, такого не происходит с жёсткими мембранами. Их удельная производительность растёт незначительно, но во всё возможном диапазоне температур.

Селективность с ростом температуры как для жёстких, так и для мягких мембран всегда снижается. Уменьшение селективности особенно существенно наблюдается для мягких мембран. С ростом концентраций для некоторых электролитов может обнаруживаться минимум селективности при определённой температуре. На рис. 23 показаны зависимости селективности от температуры для раствора хлорида кальция для разных концентраций.

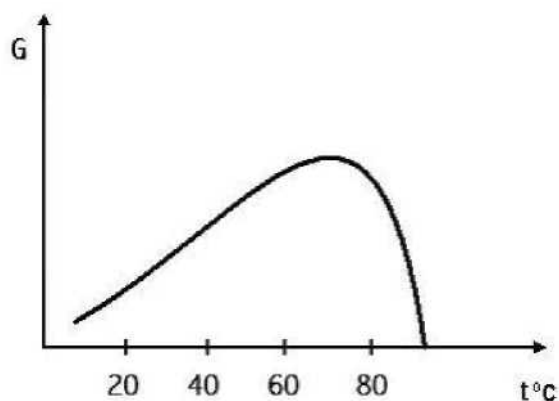


Рис. 22. Зависимость удельной производительности ацетатцеллюлозных мембран от температуры во всём возможном диапазоне

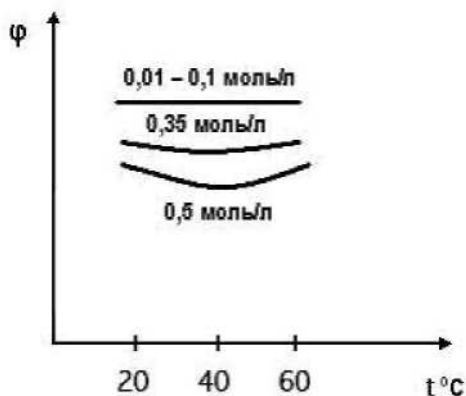


Рис. 23. Зависимость селективности ацетатцеллюлозных мембран от температуры на растворах CaCl₂

При неизменной температуре как селективность, так и удельная производительность мембран обоих типов снижается с ростом концентрации. На рис. 24 показана зависимость удельной производительности, а на рис. 25 – селективности ацетатцеллюлозной мембраны от концентрации хлорида натрия. Наблюдаемое снижение связано с резким возрастанием концентрационной поляризации с ростом концентрации электролита. Однако при сверхмалых концентрациях электролита наоборот, наблюдается рост селективно-

сти при возрастании концентрации. Это связано с тем, что при сверхмалых концентрациях ионы электролита проходят сквозь мембрану за счёт диффузии. На рис. 26 показана зависимость селективности ацетатцеллюлозных мембран по катионам при сверхнизких концентрациях электролита.

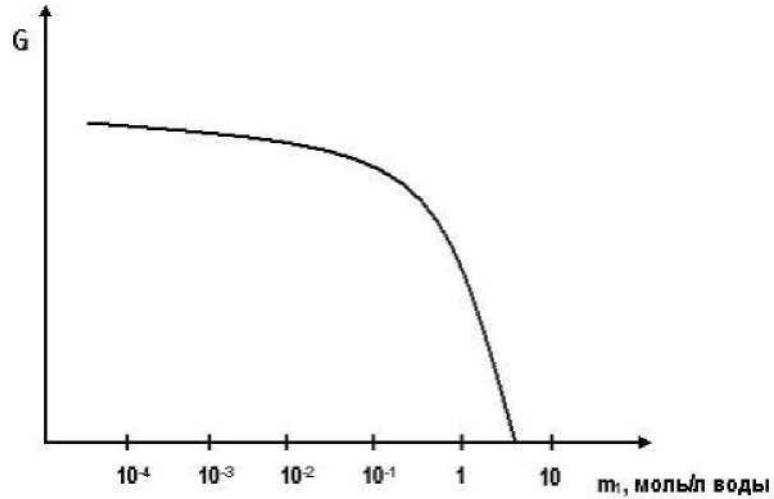


Рис. 24. Зависимость удельной производительности ацетатцеллюлозной мембраны от концентрации NaCl

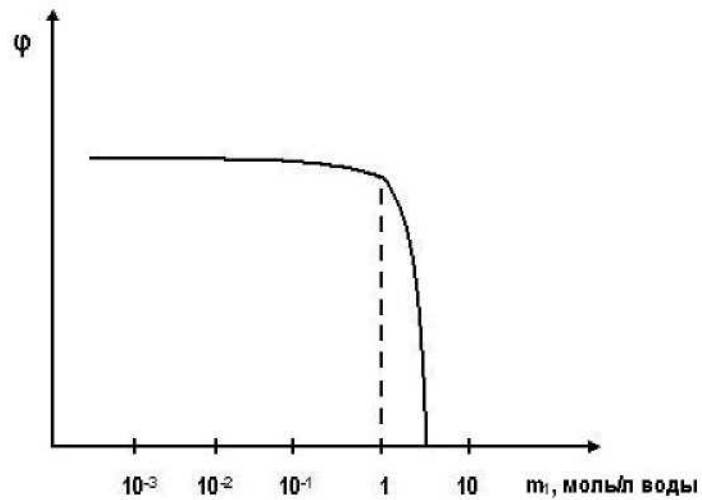


Рис. 25. Зависимость селективности ацетатцеллюлозной мембраны от концентрации NaCl

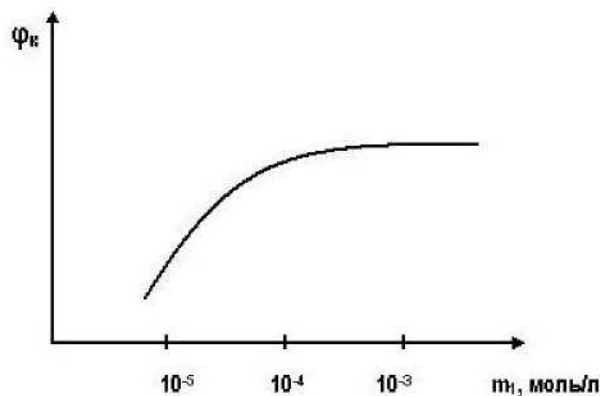


Рис. 26. Зависимость селективности ацетатцеллюлозных мембран по катионам при сверхнизких концентрациях.

Аппараты для обратного осмоса и ультрафильтрации разделяются по способу укладки мембран на четыре основных типа:

- 1) аппараты с плоскокамерными фильтрующими элементами типа «фильтр-пресс»;
- 2) аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами;
- 3) аппараты с рулонными или спиральными фильтрующими элементами;
- 4) аппараты с мембранами в виде волокон (капиллярные фильтрующие элементы).

Аппараты с плоскокамерными фильтрующими элементами типа «фильтр-пресс» (ФП, рис. 27) применяются в установках небольшой производительности. Основой является фильтрующий элемент, состоящий из двух мембран, уложенных по обе стороны плоского пористого материала, выполняющего роль дренажа. Дренажные листы располагаются на расстоянии 0,5–5 мм, образуя межмембранное пространство для потока разделяемого раствора. Пакет фильтрующих элементов зажимается между двумя фланцами и стягивается болтами. Разделяемый раствор последовательно проходит все фильтрующие элементы, концентрируется и удаляется из аппарата. Фильтрат уходит через дренажные слои в радиальном направлении.

Аппараты типа «фильтр-пресс» отличаются простотой изготовления, удобством монтажа и эксплуатации, возможностью быстрой замены мембран. В этих аппаратах разделение производится при довольно высоких скоростях движения раствора. Основной недостаток – невысокая удельная поверхность мембран, что ограничивает их применение для больших объёмов.

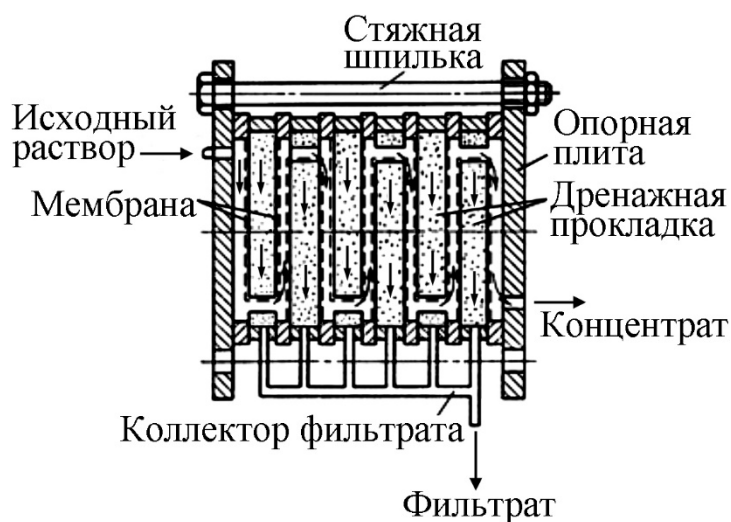


Рис. 27. Схема плоскокамерного аппарата типа «фильтр-пресс»

Аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами (ТФЭ, рис. 28) состоят из полупроницаемой мембраны и дренажного каркаса, выполненного в виде трубки, где мембрана может находиться на её внутренней или наружной поверхности, а также с обеих сторон (комбинированное расположение).

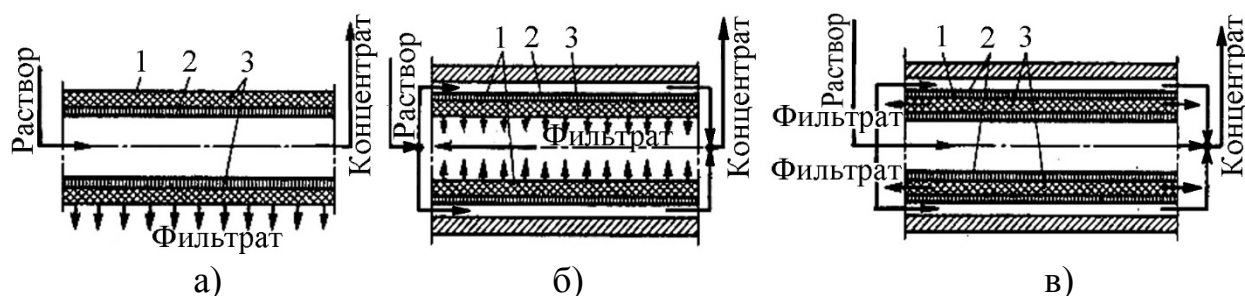


Рис. 28. Мембранные аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами на внутренней поверхности дренажного каркаса (а), на верхней поверхности (б) и комбинированный (в); 1 – пористая керамическая труба (дренажный каркас), 2 – мембрана, 3 – подложка

Основными преимуществами указанных аппаратов являются: малая материалоёмкость, незначительное гидравлическое сопротивление, хорошие гидродинамические условия работы мембраны, лёгкость очистки, механическая прочность, простота конструкций. Недостатки: малая удельная рабочая поверхность, повышенные требования к точности формования внутреннего диаметра, высокое гидравлическое сопротивление в канале отвода фильтрата, более сложная, чем в мембранных фильтр-прессах, замена вышедших из строя мембран, высокая стоимость пористых трубок. Однако приведённые достоинства позволяют применять эти аппараты для обработки сточных вод и опреснения солёных вод с высокой концентрацией солей. Установки из трубчатых элементов проектируются производительностью от десятков лит-

ров до нескольких тысяч кубометров в сутки и имеют небольшой расход электроэнергии.

Аппараты с фильтрующими элементами рулонного типа (РФЭ, рис. 29) выполняют в виде трубы диаметром от 70 до 200 мм, длиной от 1 до 9 м, в которую последовательно вставлено несколько рулонных фильтрующих элементов. Каждый элемент представляет собой прикреплённый к фильтроотводящей трубке и накрученный на неё пакет, состоящий из двух мембран и расположенного между ними дренажного слоя. Для образования межмембранных каналов накручивание пакета производят совместно с сеткой-сепаратором. Исходный раствор движется по межмембранным каналам РФЭ в продольном направлении. Фильтрат по спирально расположенному дренажному слою поступает в фильтроотводящую трубку и выводится из аппарата.

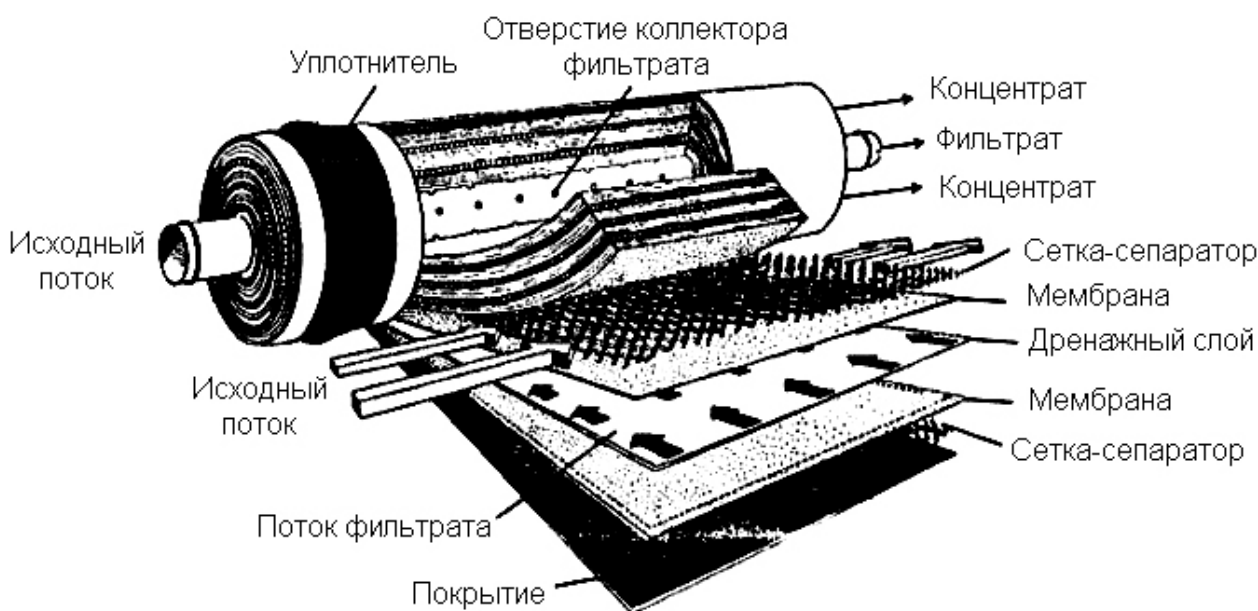


Рис. 29. Рулонный фильтрующий элемент

В аппаратах рулонного типа рабочая площадь мембран в 2–3 раза выше, чем в выше рассмотренных мембранных аппаратах. К достоинствам рулонных аппаратов относятся малая металлоёмкость и возможность механизированной сборки. К недостаткам относится усложнённый монтаж некоторых конструкций, необходимость замены всего пакета при повреждении мембраны, трудность герметизации аппарата. Производительность составляет от 2 до 10 000 м³/сут.

Особое место среди аппаратов обратного осмоса и ультрафильтрации занимают аппараты с фильтрующими элементами в виде полых полупроницаемых волокон (капиллярных фильтрующих элементов) (КФЭ, рис. 30). В этих аппаратах может быть достигнута очень высокая удельная рабочая пло-

щадь за счёт высокой плотности размещения волокон. Волокна имеют наружный диаметр 45–200 мкм и стенки толщиной 10–50 мкм, способные выдержать необходимое рабочее давление. Фильтрат или собирается с наружной поверхности волокон или отводится по капиллярам полых волокон. Поэтому аппараты с ФЭВ не требуют поддерживающих и дренажных устройств, что значительно снижает капитальные затраты, упрощает сборку и эксплуатацию. Эти аппараты нашли применение в крупнотоннажных производствах.

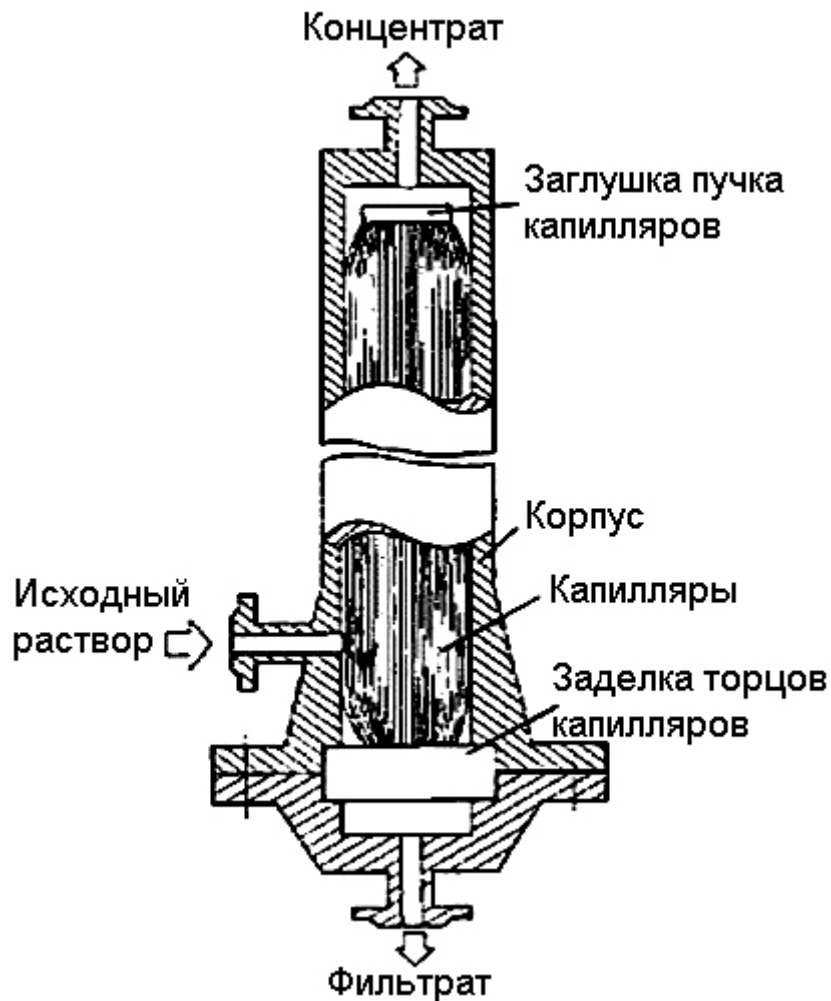


Рис. 30. Капиллярный фильтрующий элемент

Конструкция аппаратов чаще всего подобна кожухотрубчатому теплообменнику. Волокна расположены параллельно. Раствор движется вдоль наружной или внутренней их поверхности. Аппарат имеет корпус со штуцерами для ввода и вывода разделяемого раствора и с фланцами для крепления сборников фильтрата с трубных решёток. Концы волокон с помощью эпоксидной смолы закреплены в трубных решётках. Разделяемый раствор под давлением проникает через стенки волокон, при этом происходит отделение растворённого компонента. Фильтрат отводится из межволоконного про-

странства, если раствор подаётся по внутренним капиллярам. В этом случае концентрированный раствор отводится с другой стороны капилляров. Если раствор подаётся в межволоконное пространство, то концентрат выходит с противоположенной стороны аппарата, а фильтрат отводится из сборников фильтрата, расположенных за трубными решётками.

К недостаткам аппаратов относятся трудность замены повреждённых волокон и необходимость тщательной предварительной очистки от взвешенных веществ.

Обратноосмотические и ультрафильтрационные установки представляют собой самостоятельно действующие системы, состоящие из мембранных аппаратов и оборудования, обеспечивающего их бесперебойную работу. Установки могут быть непрерывного и периодического действия, прямоточные и циркуляционные, одно- и многоступенчатые. Прямоточные установки бывают только непрерывными. Циркуляционные – и непрерывные, и периодические.

В процессе работы мембранных установок со временем происходит загрязнение мембран осадками взвешенных частиц и плохо растворимых соединений. Это приводит к снижению удельной производительности и селективности. Чтобы уменьшить скорость загрязнения, разделяемые растворы перед подачей в мембранный аппарат подвергают предварительной обработке: проводят коагуляцию с последующим осаждением, фильтрование на песчаном фильтре, а затем на микрофильтре, подкисляют раствор, чтобы предотвратить выпадение солей жесткости, удаляют хлор и т.д.

Однако все равно рано или поздно возникает необходимость очистки мембраны от загрязнений. Если предобработка была высокоэффективной (по стоимости – сопоставимой с обратным осмосом), то очистку мембраны можно проводить раз в месяц и даже еще реже, в других случаях (когда кроме фильтров ничего не применяется) это может быть один раз в неделю. О необходимости очистки мембраны можно судить по снижению производительности или возрастанию гидравлического сопротивления модулей. Например, рулонные модули рекомендуется очищать, когда их производительность снижается на 20% или перепад давления в напорном канале модуля возрастает в 1,5 раза по сравнению с первоначальным значением. Все методы очистки мембраны можно подразделить на 4 группы: механические, гидродинамические, химические и физические.

Механическая очистка заключается в механическом воздействии на поверхность мембраны мыльной шваброй, губкой и т.п. Способ этот весьма эффективен, но применим обычно только в аппаратах с трубчатыми мембранами и в некоторых конструкциях аппаратов с плоскопараллельной укладкой мембран (типа «фильтр - пресс», где возможна простая и быстрая сборка и

разборка аппарата). Аналогично очищают поверхность мембран и в лабораторных ячейках с мешалками.

Гидродинамические способы очистки включают в себя промывку напорного канала сильной струей воды, газожидкостной эмульсией, пульсирующим потоком, обратную промывку пермеатом. Сюда же относится способ, заключающийся в резком сбрасывании давления, применяемый в некоторых типах мембранных аппаратов. При этом мембрана расширяется и одновременно возникает осмотический поток со стороны пермеата, что приводит к отслаиванию загрязнений от мембраны. После этого они вымываются из аппарата сильным потоком воды в напорном канале, который сопровождается сбросом давления.

На практике наибольшее распространение получил способ, заключающийся в промывке напорного канала модулей сильной струей воды. Это самый простой среди гидродинамических способов очистки. Промывная вода, в качестве которой часто используется сам разделяемый раствор, с большей скоростью прокачивается через мембранные аппараты при низком давлении. Чем больше скорость, тем лучше. Ограничением является только допустимый перепад давления для модуля, который может стать чрезмерно большим из-за гидравлического сопротивления. Для рулонных модулей допустимая величина перепада давления в напорном канале порядка 0,2 МПа.

Подача в напорный канал газожидкостной эмульсии по эффективности может быть выше, чем промывка сильной струей, но сложнее в организации и дороже, почему редко используется на практике.

При подаче в напорный канал пульсирующего потока возникают гидравлические удары, которые способствуют отслаиванию осадков от мембраны. Этот способ применим в таких конструкциях аппаратов обратного осмоса, где мембрана, подложка и опора, противостоящая давлению, прочно связаны друг с другом и образуют единое целое. В противном случае мембрана быстро выйдет из строя.

При обратной промывке пермеат насосом подается под мембрану, проходит через нее в направлении, противоположном обычному, и поступает в напорный канал. Благодаря этому удаляются загрязнения из пор мембраны и отслаиваются осадки, перекрывающие поры. Этот способ применим также только в таких конструкциях, где мембрана, подложка и опора образуют единое целое.

По сравнению с химическими методами очистки гидродинамические проще и дешевле. К сожалению, с их помощью удаётся удалить только такие осадки, которые непрочны связаны с мембраной.

Физические методы очистки пока надо рассматривать как гипотетические. Они не вышли за рамки лабораторных исследований. Идея их исполь-

зования – это воздействие на мембрану полями электрическим, магнитным, ультразвуковым. Если физические методы удастся реализовать на практике, то очистку мембран можно будет проводить в процессе эксплуатации мембранного аппарата, без его остановки, что требуется при других методах очистки.

Химические методы очистки – промывка мембранных аппаратов растворами химических реагентов. Эти методы сравнительно дороги, сопряжены с расходом химических реагентов и образованием сточных вод, могут приводить к сокращению срока службы мембран, особенно с невысокой химической стойкостью. Тем не менее, химические методы широко применяются, поскольку зачастую являются единственно эффективными. При химической очистке мембрана обрабатывается растворами веществ, которые или полностью растворяют отложения, или делают их рыхлыми, что позволяет удалять их гидродинамическими методами.

3.2. Сорбционные и ионообменные методы очистки

Суть адсорбционной очистки заключается в удержании растворённых в воде веществ на поверхности твёрдых тел – **адсорбентов**. Метод получил большое применение для глубокой очистки сточных вод, что связано с универсальностью сорбции как по составу загрязнений, так и по их концентрации.

Адсорбция очень эффективна для извлечения из сточных вод ценных продуктов с целью их регенерации, для удаления токсических веществ, препятствующих биологической очистке, а также для доочистки биологически очищенных сточных вод.

Адсорбция применяется для очистки воды при производстве дихлорэтана, кремнийорганических лаков, бензола, фенола, алифатических аминов, спиртов, карбоновых кислот, хлорпроизводных спиртов и углеводов, ПАВ и других органических соединений.

Эффективность адсорбции достигает 95 % и зависит от химической природы поверхности адсорбента, величины этой поверхности и её доступности, химическим строением молекул извлекаемых веществ и их состоянием в водных растворах.

В качестве сорбентов могут служить практически все мелкодисперсные вещества, обладающие значительной поверхностью (активированные угли, силикагель, шлак, торф, зола, разновидности глин, цеолиты и др.).

Вода имеет полярную природу. Органические загрязнения, как правило неполярные. Неорганические примеси как правило полярные. Адсорбция обусловлена разностью в энергии взаимодействия сорбента с растворителем

и примесью. Для адсорбции органических веществ из водных растворов прежде всего используют неполярные сорбенты – активированные угли либо органические синтетические сорбенты. Полярные гидрофильные материалы – глина, силикагель, гидроксиды металлов и др. Для адсорбции этих веществ практически непригодны, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды почти равна энергии взаимодействия с молекулами загрязнений, и молекулы воды, так как их больше, будут вытеснять загрязнитель с поверхности сорбента. Однако, если в воде молекулы или ионы образуют крупные ассоциаты, как, например, ионы некоторых красителей или ПАВ, то энергия адсорбции таких ассоциатов (мицелл) значительно превышает энергию смачивания, и это позволяет сорбировать органические загрязнения сорбентами с полярной природой.

На адсорбцию полярных веществ – слабых электролитов значительное влияние оказывает кислотность среды. Для веществ основной природы наибольшее значение сорбции наблюдается при $pH_{\text{опт}} = pK_B + 3$, для веществ кислотной природы $pH_{\text{опт}} = pK_A - 3$, где pK_A и pK_B – соответственно показатели констант диссоциации кислоты и основания. Для уксусной кислоты $pK_A = 4,76$, а $pH_{\text{опт}} = 1,76$.

В общем случае процесс адсорбции состоит из трёх стадий:

- 1) перенос вещества из сточной воды к поверхности адсорбента (внешне-диффузионная область);
- 2) собственно адсорбционный процесс;
- 3) перенос вещества внутри зёрен сорбента (внутридиффузионная область).

Скорость процесса определяется скоростью одной из диффузионных стадий.

Различают **статическую** и **динамическую сорбцию**. В первом случае сорбент приводят в контакт с сорбатом – очищаемой водой и поддерживают в сорбате во взвешенном состоянии. Длительность контакта составляет от нескольких часов до нескольких суток. Во втором случае сточная вода пропускается через колонну, загруженную сорбентом. Движение обычно снизу вверх, так как при этом вода равномерно заполняет всё сечение колонны и легко вытесняет воздух из пор. В этом случае время контакта «сорбент–сорбат» определяется скоростью движения сорбата через колонку. Сорбент обычно применяется в виде зёрен диаметром от нескольких десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров.

Статическая одноступенчатая сорбция нашла применение для случаев, когда сорбент очень дешев, является отходом или полупродуктом производства. Примеры – оксигидроксидные сорбенты на основе железа, циркония, алюминия, олова, сурьмы и других тяжёлых металлов. Более эффективно (при меньшем расходе сорбента) процесс протекает при использовании мно-

гоступенчатой установки. При этом на первой ступени концентрация понижается с $C_{нач}$ до $C_{р1}$ в соответствии со значением константы адсорбции. На второй с $C_{р1}$ до $C_{р2}$, на третьей – с $C_{р2}$ до $C_{р3}$, и т. д., пока не будет достигнута требуемая минимальная концентрация растворённого вещества в сорбате. Многоступенчатая статическая адсорбция может быть осуществлена в прямоточном и противоточном варианте.

Большее применение на практике нашли установки динамической адсорбции. Среди них более распространены установки полупериодического действия (непрерывного по воде и периодического по углю), в которых осуществляется адсорбционная очистка в неподвижном (стационарном) слое гранулированного активированного угля в динамических условиях. Адсорбция в стационарном слое позволяет более полно использовать ёмкость сорбента, получить воспроизводимые результаты, осуществить автоматизацию процесса.

Слой сорбента с размерами частиц от 1,5 до 5 мм укладывается на беспровальную решётку со слоем поддерживающего материала (щебень, гравий). Адсорбент насыщается по мере прохождения воды послойно, концентрация загрязнителей на выходе практически равна нулю.

В колонне при неподвижном слое угля процесс очистки ведут до проскока – момента времени, когда ёмкость сорбента исчерпывается, и загрязнитель перестаёт сорбироваться. Затем сорбент выгружают и регенерируют.

В неподвижном слое сорбента в момент проскока образуется так называемый «мёртвый слой», в котором поглощение уже не происходит. Если из колонн выводить этот «мёртвый» слой и одновременно вводить в неё такое же количество свежего адсорбента, то колонка будет работать непрерывно. Это установка с движущимся слоем адсорбента, интенсивность процесса в ней намного выше.

Динамическую адсорбцию осуществляют также в псевдокипящем слое. В этом случае достигается полное использование ёмкости сорбента. Слой сорбента перемещается навстречу потоку воды со скоростью 8...12 м/ч и выводится при полном его насыщении загрязнениями. Гидравлическое сопротивление в псевдокипящем слое по сравнению с неподвижным значительно меньше, а скорость массообмена выше. Однако для использования в псевдокипящем слое адсорбент должен обладать высокими прочностными характеристиками, в этом методе более сложна конструкция адсорберов.

Различают горизонтальные и вертикальные адсорберы с неподвижным слоем сорбента. Вода здесь движется снизу вверх. Условием применимости колонн с неподвижным слоем является почти полное отсутствие взвешенных веществ в сточных водах для исключения засорения сорбента.

В установках с движущимся слоем снизу вверх движется вода, сверху вниз – адсорбент. При этом вся колонна делится на несколько зон: адсорбционную, ректификационную, десорбционную. В адсорбционной зоне сточная вода взаимодействует с движущимся слоем активного угля, при этом загрязнения извлекаются сорбентом, а очищенная вода отводится из установки. В ректификационной и десорбционной зонах происходит выделение поглощённых компонентов и регенерация адсорбента. Установки с псевдооживленным слоем могут быть периодическими и непрерывными. В промышленности обычно применяются непрерывно действующие многокамерные адсорберы с псевдокипящим слоем (КС).

Показателем работы адсорберов с псевдооживленным слоем является относительное расширение слоя H/H_0 , где H – высота псевдооживленного, а H_0 – высота неподвижного слоя. Оптимальное значение $H/H_0 = 1,4–1,6$, что регулируется скоростью подачи воды.

Простейший адсорбер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, в котором жидкость движется снизу вверх, поддерживая слой сорбента во взвешенном состоянии. Очищенная вода удаляется через циклонное устройство, служащее для выделения из жидкости захваченных мелких частиц сорбента. Активный уголь перемешивается с водой и в виде 15–20 %-й суспензии подаётся на процесс адсорбции через воронку дозатора, либо песковым насосом. В цилиндрических одноярусных адсорберах эта суспензия поступает под распределительную решётку с отверстиями 5–10 мм. Сточная вода захватывает зёрна адсорбента и проходит вместе с ними через отверстия решётки. Над решёткой образуется псевдооживленный слой, в котором идёт процесс очистки. Избыток угля поступает в сборник, а оттуда на регенерацию. Адсорберы могут быть с выносным смесителем, а также многоярусными.

Регенерация адсорбента является одним из основных вопросов, протекающих при промышленной очистке сточных вод. Цель регенерации – десорбция адсорбированных веществ или деструктивное их разрушение, а также восстановление адсорбционной активности сорбента. В зависимости от вида адсорбции (регенеративной или деструктивной) применяют различные методы регенерации.

При деструктивном восстановлении активных углей обычно применяют термические и окислительные методы: прокаливание, обработка перегретым паром, каталитическая регенерация горячим воздухом, биологическая регенерация. При регенеративном восстановлении сорбентов применяют отгонку адсорбированных веществ в поток нагретого газа и химическую регенерацию. Стоимость десорбции оказывает существенное влияние на общую экономичность процесса очистки.

При регенерации прокаливанием отработанные активные угли выдерживают при температуре 500–1000°C без доступа или при ограниченном доступе воздуха во вращающихся, многоподовых печах или печах с псевдокипящим слоем. Длительность прокаливания – от 30 с до 1 ч. Обработку водяным паром ведут при температуре 700...800°C в безкислородной атмосфере.

В псевдооживленном слое длительность термической регенерации составляет 20–30 мин. Регенерацию обычно совмещают с активацией угля-сырца для пополнения потерь адсорбента в производственном цикле, которые составляют 10 %. Совмещённые установки для регенерации и активации угля в псевдокипящем слое представляют собой трёхъярусные шахтные печи, у которых ярусы разделены дырчатыми беспровальными сводами.

Активация происходит в нижней надтопочной камере и длится 3–4 ч. Активирующая парогазовая смесь из камеры активации через дырчатый свод поступает в камеру верхнего яруса – камеру регенерации, куда сверху подаётся отработанный активированный уголь. Часть угля (7–10 %) дезактивируется и выходит из строя. Эта часть более лёгкая; она собирается у верхней части камеры регенерации, откуда отводится.

При каталитической регенерации нагретым воздухом осуществляется продувка активных углей воздухом при температуре 250–280°C в течение 1–2 ч. При биологической регенерации адсорбент загружают в рециркулируемую суспензию активного ила, которую непрерывно аэрируют.

Регенерация активных углей отгонкой адсорбированных веществ с водяным паром применяется для веществ, образующих с водой азеотропную смесь и не разлагаются при нагревании при нормальном или повышенном давлении. Колонна для регенерации аналогично сорбционной. Давление пара 0,3–0,6 МПа, температура – 200–300°C.

Испарение адсорбированных веществ в поток инертного газа заключается в продувке газа (N_2 , CO_2) через активированный уголь с последующим охлаждением газа в теплообменнике. Сконденсированный продукт отправляют на утилизацию, а охлаждённый газ – снова на регенерацию угля.

Метод химической регенерации основан на том, что органические ионы адсорбируются значительно слабее, чем неионизированные формы. Для десорбции адсорбент обрабатывают раствором, переводящим ионы в недиссоциированную форму, затем производят отмывку горячей водой, раствором кислот (для удаления органических оснований) или раствором щёлочи (для удаления кислот).

Для регенерации может быть использована и экстракция органическими низкокипящими растворителями с последующей обработкой сорбента острым паром или инертным газом.

Ионообменные методы применяют для глубокой очистки сточных вод от ионов тяжёлых и цветных металлов, для корректировки минерального состава (умягчения, снижения солесодержания, удаления фосфатов, цианидов и соединений мышьяка). Ионитами являются органические ионообменные смолы. В некоторых типах сточных вод (воды АЭС, некоторых тепловых установок), где органические материалы не подходят по температурной, радиационной или механической устойчивости, используют неорганические иониты. Метод позволяет извлекать ценные вещества при высокой степени очистки воды, но может применяться при минерализации сточных вод не более 3–4 г/л.

Иониты состоят из длинных молекул углеводов, имеющих в качестве боковых групп ионообменные группировки – NH_2 , COOH , HSO_3 и др. Сущность ионного обмена заключается в том, что в растворе от ионообменной группы отщепляется какой-либо ион, а на его место прикрепляется ион из раствора. Энергия взаимодействия извлекаемого иона с ионитом должна быть выше, чем отщепившегося иона. Поглотительная способность ионитов характеризуется обменной ёмкостью, которая определяется числом эквивалентных ионов, поглощаемых единицей массы или объёма ионита. Различают полную, динамическую и статическую обменные ёмкости. Полная ёмкость – это количество поглощаемого вещества в состоянии равновесия ионита с раствором в оптимальных условиях при полном насыщении ионита. Статическая ёмкость – это ёмкость в состоянии равновесия при данных рабочих условиях. Динамическая ёмкость – ёмкость ионита до “проскока” при колоночном режиме сорбции. Полная ёмкость больше статической, статическая – больше динамической.

Иониты, обладающие кислотными свойствами, способны поглощать из растворов электролитов катионы и называются катионитами. Иониты со щелочными свойствами поглощают анионы и называются анионитами. Если вещество может поглощать и положительные и отрицательные ионы, то их называют амфотерными ионитами.

Различают следующие виды ионитов:

1. Сильнокислотные катиониты, содержащие сульфо- или фосфорнокислые группы, например КУ-2, сульфоуголь, вофатиты, Purolite.
2. Сильноосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые основания, например АВ-16, АВ-17, амберлайты.
3. Слабокислотные иониты, содержащие карбоксильные и фенольные группы, например КБ-2, КБ-4, СГ-1.
4. Слабоосновные аниониты, содержащие первичные и вторичные аминогруппы, например АН-18, АН-22, АН-2Ф, АН-2ФГ.

5. Полифункциональные иониты, содержащие сильно- и слабокислую или сильно- и слабощелочную ионообменную группы; они проявляют свойства сильной и слабой кислот или оснований. Например КУ-1 содержит сульфо- и фенольную группу.

6. Амфотерные иониты, содержат одновременно кислотные и основные группировки. Они ведут себя как смеси кислот и оснований различной силы.

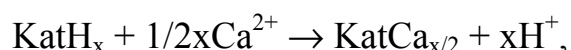
У ионитов 1-й и 2-й групп статическая обменная ёмкость по отношению к различным ионам остаётся постоянной в широком интервале рН, 3-я и 4-я группы работают только в узком интервале рН, для 5-й и 6-й групп характерны несколько интервалов рН, в которых максимально проявляются их ионообменные свойства.

Основным отличительным свойством ионитов является их обратимость, то есть возможность проведения реакций ионного обмена в прямом и обратном направлении. Это даёт регенерировать иониты практически на 100 % и использовать их до полного механического истирания. Процесс ионного обмена состоит из пяти стадий:

1. Диффузия ионов из раствора через пограничную плёнку жидкости к поверхности ионита.
2. Диффузия ионов внутрь зерна ионита.
3. Химическая ионообменная реакция.
4. Диффузия вытесненных противоионов из зерна ионита к поверхности.
5. Переход ионов от поверхности ионита в раствор.

Лимитирующими стадиями являются переходы ионов в том и другом направлении через плёнку раствора, окружающего гранулу ионита.

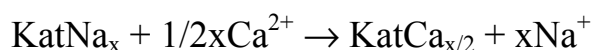
Общий вид ионообменных реакций можно изобразить следующим образом. Для катионита в Н-форме:



где Kat – катионитная матрица, имеющая x ионообменных центров.

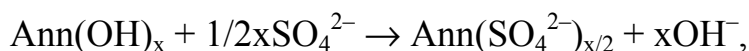
Этот процесс называется Н-катионированием. Вместо Ca^{2+} можно подставить любой другой катион с такой же валентностью или катион с другой валентностью, соответственно изменив коэффициенты в уравнении. Как видно, при обработке воды катионитом в Н-форме в воду переходят ионы водорода, то есть рН воды понижается. Поэтому Н-катионирование не используют без другой обработки воды (например, совместно с ОН-анионированием).

Для катионита в Na-форме реакция будет аналогичной, только вместо иона водорода нужно написать ион натрия:



Данный процесс называется Na-катионированием. При Na-катионировании не происходит изменения рН среды, поэтому его можно использовать без дополнительных процедур (не считая, конечно, предварительной очистки от взвешенных веществ). Na-катионирование позволяет избавиться воду от ионов жёсткости и его широко применяют в практике водоподготовки в системах отопления и горячего водоснабжения для приготовления теплоносителя.

Аналогично для анионов в OH-форме можно записать реакцию OH-анионирования:

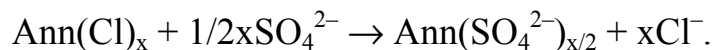


где Ann – анионитная матрица, имеющая x ионообменных центров.

Вместо SO_4^{2-} можно подставить любой другой анион с такой же валентностью или анион с другой валентностью, соответственно изменив коэффициенты в уравнении. Как видно, при обработке воды анионитом в OH-форме в воду переходят гидроксид-ионы, то есть рН воды повышается. Поэтому OH-анионирование требует совместного применения какой-либо дополнительной обработки воды (например, H-катионирования). Как нетрудно догадаться, последовательная обработка воды на H-катионите и OH-анионите сначала уберёт из воды все катионы, заместив их на ионы водорода, а затем все анионы, заместив их на OH-ионы. Такая последовательная обработка называется **деионизацией воды**. Качество деионизированной воды очень высокое. Деионизацию обычно применяют после двухкратной дистилляции (бидистилляции) воды для получения воды специального качества.

Иногда, особенно в зарубежной литературе, деионизацией называют и обычную дистилляцию (а бидистилляцию – двойной деионизацией), так как дистилляция также избавляет воду от ионов. В этом случае говорят «деионизация воды на катионитных и анионитных колонках».

Анионирование с другими формами анионов (например, Cl^-) применяют значительно реже. Общая ионообменная реакция будет выглядеть аналогично OH-анионированию:



Замещение одних ионов другими происходит по следующим правилам. При сопоставимых концентрациях ионы вытесняют друг друга из ионита в соответствии с лиотропными рядами. В лиотропных рядах одновалентные ионы вытесняются двухвалентными, двухвалентные – трёхвалентными. При равной валентности ионы вытесняют друг друга в соответствии со склонностью к гидратации: чем меньше энергия гидратации, тем сильнее вытесняющая способность. Пример лиотропного ряда для катионов такой: H^+ , Li^+ , Na^+ ,

NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , UO_2^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} .
Пример лиотропного ряда для анионов: OH^- , F^- , CH_3COO^- , HCOO^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , CNS^- . Таким образом, ион водорода вытеснит любой катион, а ион OH^- – любой анион. Но с возрастанием концентрации вытесняющая способность ионов увеличивается и ряды могут обращаться. Эти используются для регенерации ионитов. Катиониты обрабатывают крепкими растворами соляной кислоты или хлорида натрия (соответственно для перевода их в H^- или Na^- форму), а аниониты – NaOH , Na_2CO_3 или NH_4OH . Приведённые выше ионообменные реакции при этом протекают справа налево.

Так как в сточных водах всегда содержится несколько катионов, важной характеристикой ионита является **селективность поглощения**, которая может быть представлена в виде ряда ионов по энергии их вытеснения для каждого сорта ионитов. Ёмкость ионитов обычно увеличивается с уменьшением концентрации обрабатываемых раствором, поэтому их наиболее эффективно использовать для очистки низкоконцентрированных стоков. Иониты выпускают в виде порошков, зёрен, волокнистого материала, листов, плиток.

Метод ионного обмена используется для очистки сточных вод таких производств как: электрохимические, синтетических волокон, азотных удобрений, коксохимические, редкометалльные, изотопные и др. При этом можно достичь не только наибольшей полноты очистки сточных вод, но и возвращать выделенные компоненты в виде чистых концентрированных растворов солей в производство. Ионный обмен используют также для извлечения органических соединений, ведущих себя в водных растворах как электролиты – фенолов, анилина, ПАВ и др.

Очистку сточных вод в промышленных условиях производят в аппаратах периодического действия (фильтрах) или непрерывных. Фильтр представляет собой закрытый цилиндрический сосуд с расположенным на днище щелевым дренажным устройством, служащим для равномерного отвода очищенной воды по всему сечению фильтра. Высота слоя ионита составляет 1,6–2,5 м. Если подача сточной воды и регенерирующего раствора производится сверху, фильтр называется параллельноточным, при подачи воды снизу, а регенерирующего раствора сверху – противоточным.

При небольших скоростях фильтрования (до 10 м/ч) расчёт фильтров производят на основании материального баланса, так как кинетика обмена на процесс не влияет, и динамическая ёмкость используется полностью.

Более перспективен непрерывный ионообмен, так как он даёт возможность уменьшить затраты ионита, регенерирующих растворов, а также применить более компактное оборудование. Кроме того, в непрерывном ионообмене менее жёсткие требования к отсутствию механических примесей. Ио-

нообменные колонны непрерывного действия могут работать как с движущимся слоем ионита, так и с псевдокипящим слоем.

Конструкций непрерывных ионообменных установок очень много. Находящийся в них в псевдооживленном слое ионит отбирается из колонны снизу, где он наиболее насыщен поглощаемыми ионами, и переносится при помощи механических или гидравлических приспособлений в верхнюю часть колонны регенерации, в которую регенерирующий раствор поступает снизу.

Отработанный регенерирующий раствор либо используется непосредственно, либо из него выделяют извлечённые из сточной воды компоненты. Объём регенерирующего раствора составляет 1/10 объёма обработанной воды.

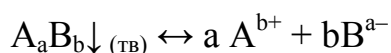
3.3. Химическое осаждение

3.3.1. Производство растворимости

Химическое осаждение – метод реагентного удаления ионных примесей воды, при котором образуются малорастворимые соединения.

Труднорастворимые вещества всегда имеют над осадком насыщенный раствор. Между твердым веществом и его раствором происходит взаимный обмен ионами. Ионы с поверхности твердого вещества переходят в раствор, а из раствора часть их возвращается обратно на твердое вещество.

Насыщенный раствор – это раствор, в котором устанавливается динамическое равновесие между растворенным и нерастворенным веществом. Концентрация растворенного вещества в насыщенном растворе называется растворимостью. В общем виде для равновесной системы «осадок – насыщенный раствор» можно записать следующее уравнение:



Прямой процесс соответствует растворению осадка, а обратный – его кристаллизации из раствора. Закон действия масс для такой обратимой системы, записанный через равновесные концентрации компонентов:

$$\frac{[A^{b+}]^a [B^{a-}]^b}{[A_a B_{b(ТВ)}} = K_{\text{равн}}$$

Строго говоря, для записи закона действия масс необходимо использовать активности компонентов, однако, в настоящее время экспериментальное определение активностей является трудной задачей. В случае малорастворимых

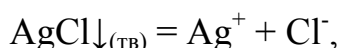
электролитов концентрация насыщенных растворов незначительна, поэтому с достаточной степенью точности активности можно заменить на равновесные концентрации при условии, что концентрации других ионов в растворе незначительны.

Процесс осаждения является гетерогенным, т.е. протекает на поверхности осадка, и не зависит от концентрации твердого компонента. В обратимой системе «осадок – насыщенный раствор электролита» равновесная концентрация осадка при данной температуре есть величина постоянная, поэтому можно преобразовать:

$$\begin{aligned} [A^{b+}]^a \cdot [B^{a+}]^b &= K_{\text{равн}} \cdot [A_a B_{b(\text{ТВ})}], \\ [A^{b+}]^a \cdot [B^{a+}]^b &= \text{ПР}_{A_a B_b}. \end{aligned}$$

Так как произведение концентраций ионов электролита в насыщенном растворе характеризует способность электролита растворяться, то величину $\text{ПР}_{A_a B_b}$ называют **произведением растворимости**. Т.о., как бы не менялась концентрация отдельных ионов в насыщенном растворе электролита, произведение их при постоянной температуре сохраняет одну и ту же величину. Как и константа равновесия, произведение растворимости не зависит от концентраций ионов в растворе, а определяется природой растворенного вещества и растворителя и температурой.

Расчет растворимости соли, состоящей из двух ионов, поясним на примере хлорида серебра. В насыщенном растворе хлорида серебра устанавливается равновесие:



константа равновесия которого, выраженная через равновесные концентрации компонентов, записывается так:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(\text{ТВ})}]} = K,$$

а произведение растворимости хлорида серебра:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K [\text{AgCl}_{(\text{ТВ})}] = \text{ПР}_{\text{AgCl}}.$$

Очевидно, что концентрация растворенного хлорида серебра в насыщенном растворе равна концентрации ионов серебра или хлорид-ионов. Если обозначить их концентрацию через x , то

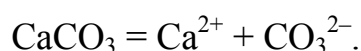
$$\begin{aligned} \text{ПР} &= x \cdot x = x^2, \\ \text{Р} &= x = \sqrt{\text{ПР}}, \end{aligned}$$

где Р – растворимость, выраженная в моль/л.

Рассмотрим примеры расчета растворимости и произведения растворимости электролитов [9].

Пример 1. Растворимость карбоната кальция при 298 К равна $9,64 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г раствора. Относительная молекулярная масса карбоната кальция составляет 100 г/моль. Вычислить произведение растворимости.

Решение. Малорастворимый электролит карбоната кальция растворяется по реакции:



Выразим растворимость карбоната кальция в моль/л, принимая плотность раствора за единицу:

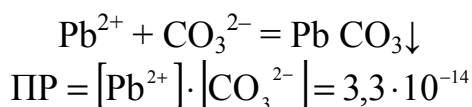
$$\text{Р}_{\text{CaCO}_3} = [\text{CaCO}_3] = \frac{9,64 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{100 \cdot 100} = 9,64 \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л}$$

Вычислим произведение растворимости:

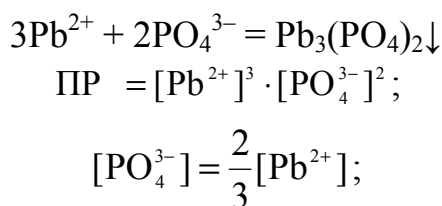
$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CaCO}_3]^2 = (9,64 \cdot 10^{-5})^2 = 9,3 \cdot 10^{-9}.$$

Пример 2. Необходимо осадить из раствора ионы свинца (II). Какой осадитель – карбонат натрия или ортофосфат натрия – следует использовать для более полного осаждения свинца без избытка осадителя? ПР (PbCO_3) = $3,3 \cdot 10^{-14}$; ПР ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$) = $7,9 \cdot 10^{-48}$;

Решение. Осаждение свинца карбонатом натрия идет по реакции



Остаточная концентрация ионов свинца в растворе составляет $[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Осаждение свинца карбонатом натрия идет по реакции



$$IP = [Pb^{2+}]^3 \cdot \left(\frac{2}{3} [Pb^{2+}] \right)^2 = \frac{4}{9} [Pb^{2+}]^5 = 7,9 \cdot 10^{-43}.$$

Остаточная концентрация ионов свинца в растворе составляет $[Pb^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{9}{4} \cdot 7,9 \cdot 10^{-43}} = 4,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Таким образом, осаждение свинца ортофосфатом натрия позволит достичь наименьших остаточных концентраций иона свинца в растворе. Следует использовать ортофосфат натрия в качестве осадителя.

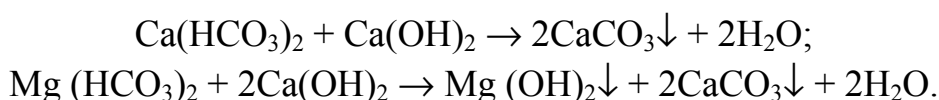
В общем случае, чем меньше величина произведения растворимости, тем эффективнее процесс осаждения данным реагентом.

Примерами реакций осаждения при обработке воды являются реакции реагентного умягчения с применением извести $Ca(OH)_2$ или соды Na_2CO_3 , фосфатное доумягчение с Na_3PO_4 , удаление железа и марганца, сульфатов, фторидов, фосфатов, кремневой кислоты и многие другие.

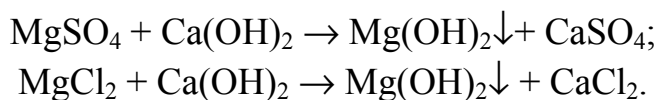
3.3.2 Реагентное умягчение воды

Известкование воды. Применяют для умягчения воды с высокой карбонатной и невысокой некарбонатной жесткостью или если не требуется удалять из воды соли некарбонатной жесткости.

При добавлении в воду извести протекают реакции перехода углекислоты последовательно в бикарбонаты и карбонаты, что приводит к устранению кальциевой и магниевой карбонатной жесткости:



Одновременно магниевые соли некарбонатной жесткости переводятся в кальциевые:



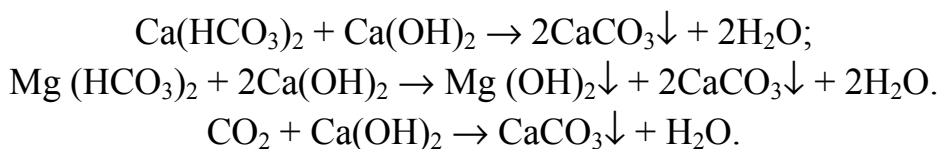
Таким образом, в результате известкования карбонатная жесткость воды может быть снижена до предела, который определяется растворимостью $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ (при температуре $20^\circ C$ около 0,3–0,4 мг-экв/л).

Практически удается получать воду с карбонатной жесткостью 0,5–1 мг-экв/л вследствие лёгкости образования пересыщенных растворов $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ и необходимости вводить некоторый избыток извести для ускорения процесса.

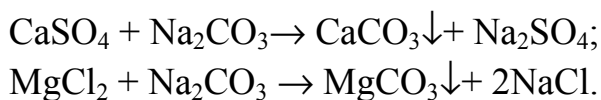
Осаждение CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ интенсифицируют добавкой коагулянта – FeCl_3 или FeSO_4 , в результате чего вода освобождается от органических примесей, которые могут задерживать хлопьеобразование и выпадение солей жесткости в осадок. Соли алюминия в этом случае не применяют, так как при $\text{pH} > 9$ они переходят в алюминаты. Метод эффективного контроля за умягчением воды путем известкования заключается в проверке и поддержании требуемой величины pH среды, обычно 9–10,5. Необходимая доза извести подсчитывается в зависимости от содержания в воде углекислоты, бикарбонат-ионов, ионов кальция, соотношения ионов кальция, магния и бикарбонатов и дозы коагулянта.

Известково-содовый способ умягчения воды

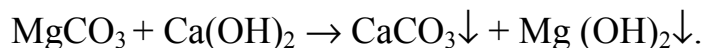
Гашеная известь реагирует с гидрокарбонатами кальция и магния, а также с растворенной в воде углекислотой:



При известковом умягчении после перевода бикарбонатов в карбонаты и их осаждения дальнейшего снижения жесткости не происходит, несмотря на выделение в осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Взамен магниевой жесткости в воде появляется кальциевая некарбонатная жесткость. Применение соды обуславливает дополнительное введение карбонат-ионов, в результате чего обменные реакции приводят к выпадению в осадок солей кальция:

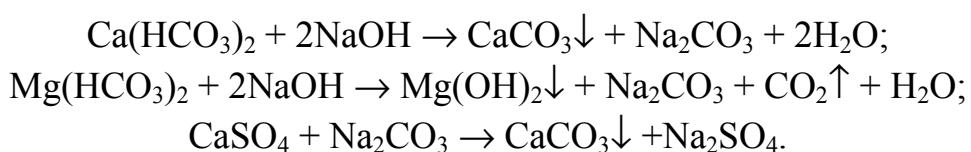


При избытке извести $\text{MgCO}_3\downarrow$ превращается в гидроксид магния:



Полностью устранить жесткость этим способом не удастся из-за некоторой растворимости $\text{CaCO}_3\downarrow$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$. Поэтому способ применяется для относительно неглубокого умягчения (до 1,4 – 1,8 мг-экв/л).

Содонатровый способ умягчения

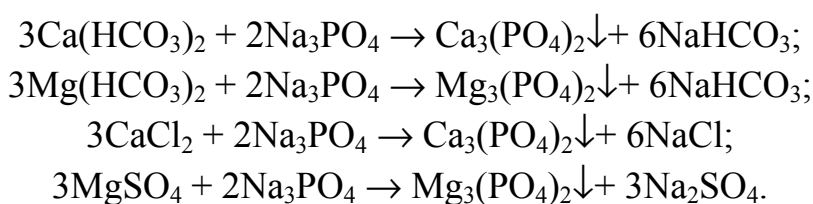


Так как сода образуется в реакциях взаимодействия с едким натром, то ее необходимая доза значительно уменьшается.

При высокой концентрации гидрокарбонатов в воде и невысокой некарбонатной жесткости избыток соды может остаться в умягченной воде. Поэтому данный способ умягчения применяется с учетом соотношений между карбонатной и некарбонатной жесткостью: чем выше некарбонатная жесткость, тем больше доза соды.

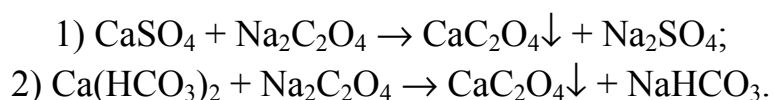
Фосфатное доумягчение

Наиболее полное умягчение воды. Реакции, лежащие в основе метода, следующие



Реагент тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ дорог, поэтому его используют только для доумягчения воды после известково-содового умягчения. Процесс проводят при подогреве воды до температуры более $120\text{--}150^\circ\text{C}$ (под давлением) в присутствии извести и соды. При этом жесткость воды снижается до $0,035\text{--}0,075$ мг-экв/л.

Оксалатный способ основан на малой ($6,8$ мг/л) растворимости оксалата кальция (соль щавелевой кислоты).



Метод применяется только для умягчения небольших количеств воды из-за дороговизны оксалата натрия.

3.3.3. Обезжелезивание реагентными методами

Примером использования химического осаждения для удаления из воды растворенных примесей могут служить реагентные методы удаления железа, которые используются для очистки природных и производственных сточных железосодержащих вод.

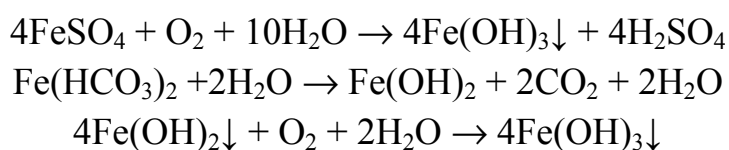
Соединения железа могут находиться в природной воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии в зависимости от валентности, а также в виде различных химических соединений. Двухвалентное железо почти всегда находится в воде в растворенном состоянии, трехвалентное – только в

случае очень низкого значения рН. Трехвалентное железо придает желтовато-бурую окраску воде и образует осадок после отстаивания. Органические соединения железа, как правило, растворимы или имеют коллоидную структуру, окрашивают воду и очень трудно поддаются удалению [17].

Основной формой железа в поверхностных водах являются его трехвалентные комплексные соединения с растворенными неорганическими веществами и органическими гумусовыми соединениями. Поэтому повышенная концентрация железа наблюдается в болотных водах, где концентрация гумусовых веществ велика. В подземных водах железо присутствует в основном в виде гидрокарбоната Fe (II), в наибольшем количестве – в водах с низким значением рН и при отсутствии растворенного кислорода.

Задача удаления железа из стоков зачастую решается при очистке производственных сточных вод предприятий чёрной металлургии, машиностроительных и металлообрабатывающих заводов, где широко используется травление (химическая обработка металлов кислотами). В результате травления образуются кислые сточные воды, содержащие сульфат железа (II) и сильные кислоты, прежде всего, серную. Для повторного использования на производстве обычно проводится известкование, которое позволяет значительно снизить содержание ионов железа (II) и других тяжёлых металлов и нейтрализовать серную кислоту.

Аэрирование. В технологии этот метод обычно называют безреагентным. Однако, с точки зрения химии используется кислород воздуха и происходит реакция окисления. Метод применяется для обезжелезивания подземных вод, содержащих железо (II). Вода насыщается кислородом для окисления соединений железа (II) и перевода их в труднорастворимый гидроксид железа (III) по реакциям



На окисление 1 мг железа расходуется 0,143 мг кислорода. Гидролиз соли и окисление железа (II) могут идти одновременно или последовательно в зависимости от количества растворенного O₂, CO₂, солевого состава и рН воды. В холодной воде аэрация идет плохо.

Эффективность обезжелезивания аэрацией увеличивается при повышении рН и увеличении количества кислорода.

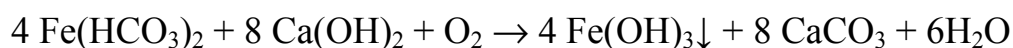
Осадок нужно быстро отфильтровать, иначе он быстро пептизирует за счет органических примесей и снова образует растворимую форму.

Требования к исходной воде при использовании аэрации: неорганические соединения железа (II) до 10 мг/л; окисляемость не более 6–7 мг/л; содержание аммонийного азота не более 1 мг/л (аммонийный азот замедляет окисление, т.к. окислительный потенциал образующегося хлорамина меньше, чем у свободного хлора); содержание сероводорода не более 0,2 мг/л [17]. При пропускании воды через фильтр на зернах загрузки образуется пленка из ионов и оксидов железа (II) и (III), которая катализирует процесс окисления и удаления железа.

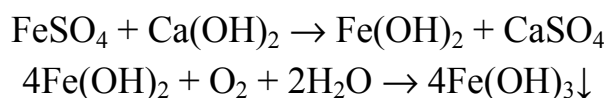
Если качество воды не соответствует данным условиям, то аэрация сочетается с хлорированием или известкованием.

Известкование для удаления железа проводится при $\text{pH} < 7$ и при значительном содержании диоксида углерода. Широко применяется при обезжелезивании и одновременной нейтрализации кислых производственных сточных вод.

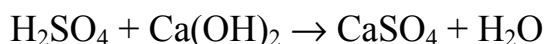
Гидроксид кальция связывает свободную углекислоту природных вод, что повышает степень гидролиза железа (II). Для природных вод суммарная реакция может быть записана в виде



Известкование железосодержащих производственных стоков может быть описано уравнениями



Расход извести увеличивается из-за нейтрализации кислоты по реакции



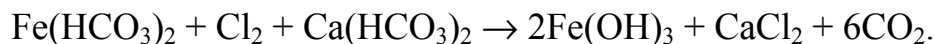
Дозу извести для нейтрализации и обезжелезивания рассчитывают по формуле:

$$D_{\text{и}} = K_{\text{изб}} \left(\frac{\mathcal{E}_{\text{CaO}}}{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \frac{\mathcal{E}_{\text{CaO}}}{\mathcal{E}_{\text{FeSO}_4}} C_{\text{FeSO}_4} \right),$$

где $D_{\text{и}}$ – доза извести, мг на 1 литр обрабатываемой воды; $K_{\text{изб}}$ – коэффициент избытка извести, равный 1,1–1,4; $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – эквивалентная масса серной кислоты, равная 49, \mathcal{E}_{CaO} – эквивалентная масса извести, равная 28, $\mathcal{E}_{\text{FeSO}_4}$ – эквива-

лентная масса сульфата железа, равная 76, $C_{H_2SO_4}$ и $C_{Fe_2SO_4}$ – содержание серной кислоты и сульфата железа в сточной воде соответственно, мг/л.

Хлорирование используется при достаточном щелочном резерве природной воды. Процесс описывается уравнением

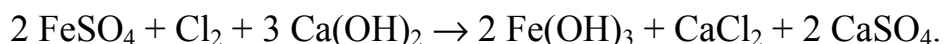


На окисление 1 мг железа (II) в исходной воде тратится 0,64 мг хлора. Щелочность воды при этом снижается на 0,054 мг-экв/л. Дозу хлора рассчитывают по формуле:

$$D_{\text{хлора}} = 0,7(Fe^{2+}),$$

где (Fe^{2+}) - содержание железа (II) в исходной воде, мг/л.

Если щелочной резерв, то необходимо проводить хлорирование вместе с известкованием. Суммарное уравнение реакции



Перманганатный метод окисления железа сводится к реакции



Образующийся диоксид марганца является катализатором окисления железа.

На окисление 1 мг железа (II) тратится 0,71 мг перманганата калия, щелочность воды при этом снижается на 0,036 мг-экв/л. Дозу перманганата рассчитывают по формуле:

$$D_{\text{перманганата}} = Fe^{2+},$$

где (Fe^{2+}) - содержание железа (II) в исходной воде, мг/л.

3.4. Стабилизация и дегазация

Ионные примеси воды можно удалить с помощью реагентов, которые приводят к образованию слабых электролитов (прежде всего воды, а также некоторых кислот и оснований) или малорастворимых веществ (образование осадков или выделение газов).

В результате протекания таких реакций один или несколько видов ионов выводятся из сферы взаимодействия, и, по принципу Ле-Шателье, реакция протекает более полно.

3.4.1. Стабилизация воды

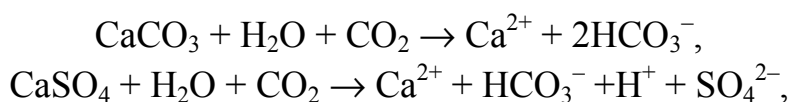
Стабильность – один из важнейших показателей качества воды. Она обусловлена соотношением содержания различных форм уголекислоты (углекислотным равновесием) и ионов жёсткости. В зависимости от соотношения различных форм уголекислоты и ионов жёсткости различают воду стабильную, нестабильную, агрессивную. Стабильная вода имеет щёлочность 2–2,5 мг-экв/л, не склонна к выпадению осадка карбоната кальция. Карбонат магния на стабильность практически не влияет вследствие того, что его растворимость значительно превышает растворимость карбоната кальция.

Нестабильная вода имеет щёлочность более 2–2,5 мг-экв/л и склонна к выпадению карбоната кальция в осадок при нагревании или снижении парциального давления уголекислого газа, т. е. при удалении уголекислого газа из воды по реакции

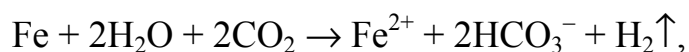


При нагревании растворимость газов в воде уменьшается и уголекислый газ удаляется. Если нестабильная вода находилась в атмосфере с повышенным содержанием уголекислого газа, а затем попала в условия с пониженным его содержанием, уголекислый газ также удаляется из воды. Поэтому осадок карбонатов может выпасть в трубопроводах с охлаждающей водой или в минеральной воде, как правило, являющейся нестабильной.

Если уголекислого газа в воде слишком много, то в такой воде будут растворяться карбонаты и сульфаты кальция:



Агрессивная вода, т.е. содержащая избыток уголекислого газа, будет приводить к разрушению цементных и бетонных сооружений, а также к коррозии металлических конструкций по реакции



Мерой стабильности воды служит показатель стабильности. Его можно рассчитать, зная щёлочность исходной воды ($\text{Щ}_{\text{исх}}$) и щёлочность воды после контакта с карбонатом кальция ($\text{Щ}_{\text{нас}}$):

$$C = \frac{\text{Щ}_{\text{исх}}}{\text{Щ}_{\text{нас}}}$$

Если $C = 1$, то вода стабильна, т.е. карбонат кальция в воде не растворяется.

Если $C > 1$, вода нестабильна, т.е. при контакте с мелкодисперсным карбонатом произошло выпадение в осадок карбоната, находящегося в воде в равновесии с углекислым газом.

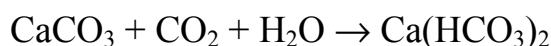
Если $C < 1$, вода агрессивна, то есть в ней содержится достаточно большое количество свободной углекислоты, способной реагировать с карбонатом кальция.

Кроме показателя иногда используют индекс стабильности:

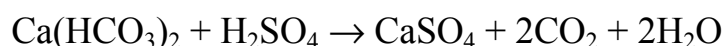
$$I_{ст} = pH_{исх} - pH_{нас}.$$

Нестабильную воду, склонную к отложениям солей, **стабилизируют** одним из следующих приёмов [1]:

1. Рекарбонизация (продувка углекислого газа). Углекислота вводится из баллонов или получается при сжигании кокса или используются предварительно очищенные в золоуловителе дымовые газы, образующиеся при сжигании топлива (содержание CO_2 не менее 6-8 %). Связывание избытка углекислоты происходит по реакции



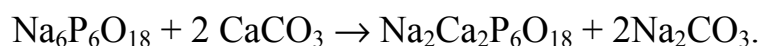
2. Подкисление при помощи сильной кислоты. Вводят серную или соляную кислоту:



Серная кислота вносит сульфаты, повышенное содержание которых также может привести к выпадению сульфата кальция $CaSO_4$, поэтому чаще используют соляную кислоту.

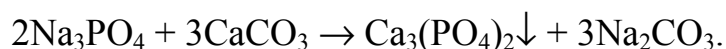
3. Введение комплексообразователя. Используют трилон Б, тринатрий фосфат (ортофосфат натрия) или полифосфат натрия.

Гексаметафосфат натрия $Na_6P_6O_{18}$ обладает поверхностно-активными свойствами и адсорбируется на поверхности зародышей кристаллов карбоната кальция в виде пленки гексаметафосфата кальция, натрия:



Изолируя частицы, пленка препятствует росту зародышей микрокристаллов. Действие реагента сводится к торможению роста микрокристаллов карбоната кальция и повышению его растворимости.

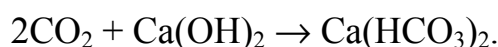
Применение тринатрийфосфата $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ основано на его свойстве переводить накипь в шлам:



Ортофосфат кальция откладывается на гранях кристаллов карбоната кальция, приводит к изменению их формы и препятствует соединению в более крупные кристаллические агрегаты, в результате вместо накипи выпадает рыхлый, но легко удаляемый шлам.

Для устранения **углекислотной агрессивности** используют реакцию нейтрализации с применением различных щелочных реагентов [1]:

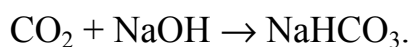
1. С гашеной известью нейтрализация идет по реакции



2. С мелом или мрамором также образуется гидрокарбонат кальция



3. С гидроксидом натрия. Продукт нейтрализации – гидрокарбонат натрия – не увеличивает жесткости воды



4. С содой реакция протекает аналогично предыдущей



Если нежелательно увеличение жесткости воды, то используют реакции с гидроксидом натрия или содой.

3.4.2. Удаление растворённых газов

Дегазация – удаление из воды растворенных газов. Наибольшее значение в технологии обработки воды имеют кислород, аммиак, сероводород и углекислый газ. Угольная кислота, кислород и сероводород обуславливают или усиливают коррозию металлов, а угольная кислота еще и бетона. Сероводород придает неприятный запах. Обычно вода насыщается такими газами в результате специальных методов обработки (обезжелезивание, катионитное умягчение, ионитовое обессоливание может приводить к образованию угольной кислоты).

В сточных водах дегазация осложняется многими факторами. Например, наличием поверхностных пленок (нефтяных, маслянистых и т.д.) и примесей, адсорбирующих газы.

Физические методы дегазации основаны на свойстве растворенных газов выделяться при увеличении поверхности контакта воды с воздухом или создании условий для пониженной растворимости газов в воде (понижение парциального давления газа над раствором, повышение температуры).

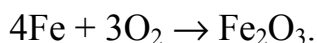
Первый способ – **аэрирование** – подходит для газов, парциальное давление которых в воздухе близко к нулю (свободная угольная кислота и сероводород). Парциальное давление кислорода в воздухе значительно, поэтому аэрированием его удалить невозможно.

Аэрирование осуществляется: дождеванием (высота падения 2–3 м), фонтанированием, барботажом воздуха через слой воды, пропусканием через градирни, разбрызгиванием в вакууме.

Второй способ – **понижение растворимости газов** в воде. Для этого применяют нагревание воды (термические деаэраторы) или понижение давления до величины, при которой вода кипит без дополнительного подогрева (вакуумные дегазаторы).

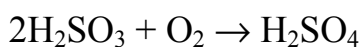
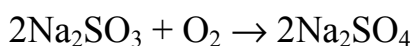
Химические методы основаны на химическом связывании растворенных газов [1]. Рассмотрим некоторые примеры химической дегазации.

Удаление кислорода фильтрованием воды через окисляющиеся вещества. Например, используют обеззараженные стальные стружки, загруженные в фильтр. При фильтровании железо, окисляясь, связывает кислород:



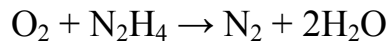
Образовавшиеся при коррозии стружек оксид и гидроксид железа удаляют обратной промывкой. Продолжительность контакта зависит от температуры воды (при увеличении температуры от 20 до 80 °С время контакта снижается с 25 до 8 мин).

Удаление кислорода сульфитом натрия или сернистым газом. В качестве катализатора реакции с сернистым газом применяется медный купорос. Обескислороживание протекает по реакциям



Для удаления 1 мг кислорода расходуется 4 мг сернистого газа или 7,9 мг сульфита натрия.

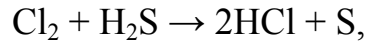
Удаление кислорода гидразином идет следующим образом:



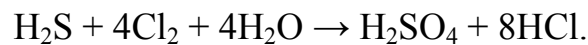
Катализаторами реакции являются металлическая медь, стекло, активный уголь. Недостаток – высокая стоимость гидразина.

Окисление сероводорода хлором. В зависимости от дозы хлора проходит до свободной коллоидной серы или до серной кислоты.

Малые дозы хлора (до 2 мг хлора на 1 мг сероводорода) приводят к окислению до коллоидной серы, которую необходимо удалять.

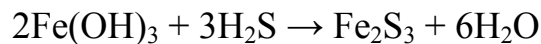


Большие дозы хлора окисляют сероводород до серной кислоты:

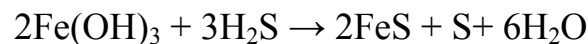


Реакция протекает довольно медленно, применяется для небольших количеств сероводорода (например, остаточного после аэрирования).

Удаление сероводорода гидроксидом железа (III) с последующей регенерацией сульфида железа. В щелочной среде протекает реакция:



В нейтральной среде:



Вода при этом теряет специфический запах и коррозионные свойства, после отстаивания пригодна для технических целей. Для питьевых и хозяйственно-бытовых целей необходима добавка извести около 60 мг/л (100 % известь) и последующее фильтрование для осветления воды.

4. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ

Обеззараживание – этап обработки воды, целью которого является уничтожение патогенных и условно-патогенных микроорганизмов.

Обеззараживание питьевой воды служит для создания надежного барьера на пути передачи водным путем возбудителей инфекционных болезней, чем обеспечивается эпидемическая безопасность воды.

По требованиям нормативной литературы [12, 18] обеззараживанию подлежат и вода, предназначенная для питьевых целей, и очищенная сточная жидкость перед выпуском в водоём. Однако, обеззараживание очищенных бытовых сточных вод перед выпуском не всегда представляется целесообразным: традиционное хлорирование негативно сказывается на биоценозе водотока, препятствует биологическим процессам глубокого окисления и минерализации загрязняющих веществ. В этом разделе будут рассмотрены процессы, протекающие при обеззараживании в водоснабжении.

Воду обеззараживают на конечном этапе очистки после осветления и обесцвечивания перед поступлением в резервуары чистой воды. Для обеззараживания воды применяют реагентные и безреагентные методы.

Реагентные методы основаны на действии сильных окислителей:

- хлорирование;
- озонирование;
- манганирование;
- воды йодом;
- обработка ионами тяжелых металлов;
- серебрение.

Безреагентные методы основаны на воздействии физических факторов:

- термическая обработка;
- ультрафиолетовое облучение (УФ);
- обработка ультразвуком;
- обработка током сверхвысокой частоты.

Метод выбирают в зависимости от количества и качества исходной воды, методов ее предварительной очистки, требований к надежности обеззараживания, с учетом технико-экономических показателей, условий поставки реагентов, наличия транспорта, возможности автоматизации процесса.

На водопроводных станциях наиболее распространенным методом обеззараживания воды остается хлорирование жидким хлором, который хранится под давлением в специальной таре (баллонах). Альтернативой жидкому хло-

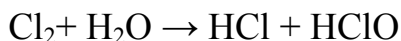
ру являются другие хлорсодержащие реагенты: хлорная известь, гипохлориты кальция и натрия, хлор диоксид, хлорамины.

4.1. Обеззараживание хлорсодержащими реагентами

Наибольшую практическую значимость в процессах обеззараживания воды имеют следующие реагенты: хлор жидкий, гипохлориты натрия и кальция, хлорная известь и диоксид хлора. Рассмотрим химизм обеззараживания при использовании этих реагентов.

Хлор имеет молекулярную формулу Cl_2 . При нормальном атмосферном давлении это зеленовато-желтый газ тяжелее воздуха с резким запахом, хорошо растворимый в воде, при повышении давления легко сжижаемый.

На водопроводные станции хлор доставляют в жидком виде в баллонах под давлением. Раствор хлора готовят в хлораторах. При подключении баллона к хлоратору жидкий хлор испаряется. Газообразный хлор очищается, и после снижения его давления с помощью редуктора до 0,001–0,02 МПа его смешивают в смесителе с водой. Из смесителя концентрированный раствор всасывается эжектором и подается в трубопровод. Во время растворения хлора в воде происходит его гидролиз с образованием соляной (HCl) и хлорноватистой (гипохлоритной) (HClO) кислот:



Хлорноватистая кислота является слабой одноосновной нестойкой кислотой, которая диссоциирует с образованием гипохлорит-иона (ClO^-):



Поскольку хлорноватистая кислота слабая, степень ее диссоциации от рН воды: при $\text{pH} < 5$ почти весь свободный хлор остается в виде неионизированной хлорноватистой кислоты (HClO). При pH свыше 9,2 почти весь свободный хлор находится в виде иона гипохлорита (ClO^-). Окислительное, а значит и бактерицидное действие имеют и молекулярный хлор, и хлорноватистая кислота, и гипохлорит-ион.

Кроме того, хлорноватистая кислота распадается с образованием атомарного кислорода (сильный окислитель) и соляной кислоты.

Раньше считали, что именно этот атомарный кислород оказывает бактерицидное действие. В настоящее время доказано, что обеззараживающий эффект жидкого хлора, хлорной извести, гипохлоритов обусловлен прежде всего действием хлорноватистой кислоты. Бактерицидное действие уменьшается в ряду HClO , ClO^- , O .

Активный хлор – хлор (совокупность его химических форм), который способен выделять эквивалентное количество йода из водных растворов йодида калия при рН 4.

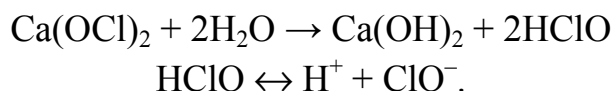
Различают свободный и связанный активный хлор.

Свободный активный хлор – это молекулярный хлор, хлорноватистая кислота и гипохлорит-ион.

Связанный активный хлор – это хлор, входящий в состав органических и неорганических моно- и дихлораминов.

Хлорирование воды гипохлоритами (солями хлорноватистой кислоты) проводят на водопроводных станциях низкой мощности, для длительного обеззараживания воды в шахтных колодцах при помощи керамических патронов, в полевых условиях [19].

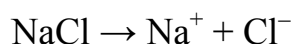
Для дезинфекции питьевой воды используют кальция гипохлорит $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. В процессе его растворения в воде происходят реакции



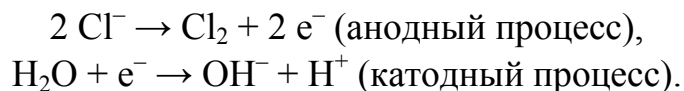
В зависимости от способа производства кальция гипохлорит может содержать от 60% до 85% активного хлора.

На станциях с низким расходом активного хлора (до 50 кг/сут) можно использовать натрия гипохлорит ($\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Этот кристаллогидрат получают из раствора натрия хлорида (NaCl) электролитическим способом.

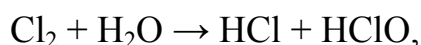
Натрия хлорид в воде диссоциирует с образованием катиона натрия и аниона хлора:



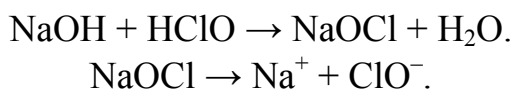
Во время электролиза на аноде происходит разряжение ионов хлора и образуется молекулярный хлор, на катоде происходит разряд молекул воды:



Образовавшийся хлор растворяется в электролите:

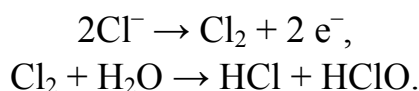


В результате побочных реакций наблюдается выделение водорода газообразного, образование гидроксида натрия. Последний взаимодействует с хлорноватистой кислотой с образованием гипохлорита натрия:



При получении натрия гипохлорита электролитическим методом отпадает необходимость в транспортировке и хранении токсического сжиженного хлора. Недостаток электролитического способа получения – значительные энергозатраты.

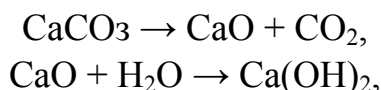
Возможно обеззараживание прямым электролизом воды с достаточным содержанием хлоридов [19]. Метод состоит в прямом электролизе пресной воды, в которой природное содержание хлоридов не ниже 20 мг/л, а жесткость – не более 7 мг-экв/л. На аноде происходит разряжение находящихся в воде хлорид-ионов и образуется молекулярный хлор:

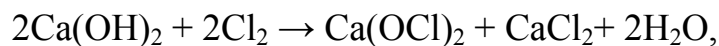


Во время обработки электролизом воды с рН в пределах 6–9 главными дезинфекционными агентами являются хлорноватистая (гипохлоритная) кислота HClO , гипохлорит-анион ClO^- и монохлорамины NH_2Cl , которые образуются вследствие реакции между HClO и аммонийными солями природной воды. Одновременно на микроорганизмы действует электрическое поле, что усиливает бактерицидный эффект [19].

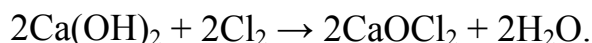
Обеззараживание воды **хлорной известью** применяют на малых водопроводных станциях с производительностью до 3000 м³/сут. Хлорной известью также заполняют керамические патроны для обеззараживания воды в шахтных колодцах или на локальных водопроводах [19].

Хлорная известь – белый порошок с резким запахом хлора и сильными окисляющими свойствами. Это смесь кальция гипохлорита и кальция хлорида, полученная из известняков. Кальция карбонат при температуре 700 °С распадается с образованием негашеной извести (кальция оксид), которая после взаимодействия с водой превращается в гашеную известь (кальция гидроксид). При взаимодействии хлора с гашеной известью образуется хлорная известь:

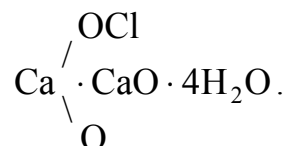




или

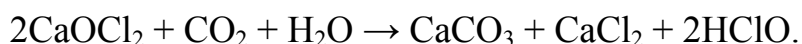


Основную составную часть хлорной извести выражают формулой:



Технический продукт содержит не более 35% активного хлора. Хлорная известь и гипохлорит кальция теряют приблизительно 3–4% активного хлора в месяц вследствие реакций гидролиза и разложения на свету. Повышение температуры также снижает, поэтому перед использованием хлорной извести и кальция гипохлорита проверяют их активность (содержание активного хлора в хлорсодержащем препарате, в процентах).

Во влажном помещении хлорная известь разлагается, образуя хлорноватистую кислоту:



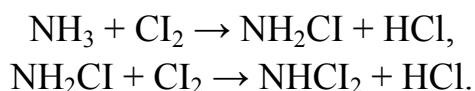
Бактерицидное действие хлорной извести связывают с гипохлорит-анионом (OCl^-).

Бактерицидное действие жидкого хлора, гипохлоритов и хлорной извести основано на образовании иона OCl^- . В ряде случаев для обеззараживания целесообразно использовать другие хлорсодержащие реагенты, например, диоксид хлора, хлорамины. При этом бактерицидное действие этих соединений иное.

Хлора диоксид ClO_2 – это газ желто-зеленого цвета, который легко растворяется в воде, не гидролизует, взрывоопасен. Его следует применять, если особенности природной воды являются неблагоприятными для эффективного обеззараживания хлором: при высоких значениях рН или в присутствии аммиака.

Получение диоксида хлора является сложным процессом и требует специального оборудования, квалифицированного персонала, дополнительных финансовых затрат. Взрывоопасность диоксида хлора требует строгого соблюдения требований техники безопасности. Это ограничивает использование хлора диоксида для обеззараживания воды на хозяйственно-питьевых водопроводах.

К хлорсодержащим препаратам относятся и **хлорамины** (неорганические и органические), которые в практике водоподготовки используют ограниченно, но применяют как обеззараживающие агенты во время проведения мероприятий по дезинфекции, в частности в лечебно-профилактических учреждениях. Неорганические хлорамины (моноклорамины NH_2Cl и дихлорамины NHCl_2) образуются при взаимодействии хлора с аммиаком или аммонийными солями:

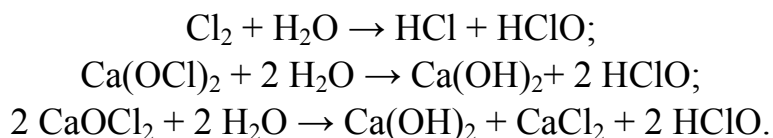


Вместе с неорганическими соединениями хлора для обеззараживания используют и органические хлорамины (RNHCl , RNCl_2). Их получают в процессе взаимодействия хлорной извести с аминами или их солями. При этом один или два атома водорода аминогруппы замещаются хлором. Разные хлорамины содержат 25–30% активного хлора.

4.2. Механизм бактерицидного действия. Хлорпоглощаемость

Процесс обеззараживания воды хлорсодержащими препаратами происходит в несколько стадий:

1. Гидролиз хлора и хлорсодержащих препаратов:



2. Диссоциация хлорноватистой кислоты при pH более 7:



3. Диффузия в бактериальную клетку молекулы HClO и иона ClO^- .

4. Взаимодействие обеззараживающего агента с ферментами микроорганизмов, которые окисляются хлорноватистой кислотой и гипохлорит-ионом.

Активный хлор (HClO и ClO^-) сначала диффундирует внутрь бактериальной клетки, а затем вступает в реакцию с ферментами. Наибольшее бактерицидное и вирулицидное действие оказывает недиссоциированная хлорноватистая кислота (HClO). Скорость процесса обеззараживания воды определяется кинетикой диффузии хлора внутрь бактериальной клетки и кинетикой

отмирания клеток в результате нарушения метаболизма. Недиссоциированная хлорноватистая кислота легко диффундирует в бактериальную клетку. С повышением концентрации хлора в воде, ее температуры и с переходом хлора в недиссоциированную форму хлорноватистой кислоты общая скорость процесса дезинфекции повышается.

Механизм бактерицидного действия хлора состоит в окислении органических соединений бактериальной клетки: коагуляции и повреждении ее оболочки, угнетении и денатурации ферментов, обеспечивающих обмен веществ и энергии.

Наиболее всего повреждаются тиоловые ферменты, содержащие SH-группы, которые окисляются хлорноватистой кислотой и ионом гипохлорита. Среди тиоловых ферментов активнее всего угнетается группа дегидрогеназ, которые обеспечивают дыхание и энергетический обмен бактериальной клетки. Под влиянием хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона угнетаются дегидрогеназы глюкозы, этилового спирта, глицерина, янтарной, глутаминовой, молочной, пировиноградной кислот, формальдегида и др. Угнетение дегидрогеназ приводит к торможению процессов окисления на начальных этапах. Последствием этого является как торможение процессов размножения бактерий (бактериостатическое действие), так и их гибель (бактерицидное действие) [19].

Механизм действия активного хлора на вирусы состоит из двух фаз. Сначала происходят адсорбция хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона на оболочке вируса и проникновение через нее, а затем — инактивация ими РНК или ДНК вируса [19].

С повышением значения рН бактерицидность хлора в воде снижается. Например, для уменьшения количества бактерий в воде на 99% при дозе свободного хлора 0,1 мг/л продолжительность контакта увеличивается с 6 до 180 мин при повышении рН соответственно с 6 до 11. Следовательно, воду целесообразно обеззараживать хлором при низких значениях рН, то есть до введения щелочных реагентов.

Наличие в воде органических соединений, способных к окислению, неорганических восстановителей, а также коллоидных и взвешенных веществ, обволакивающих микроорганизмы, приводит к замедлению процесса обеззараживания воды.

Взаимодействие хлора с компонентами воды является сложным и многостадийным процессом. Небольшие дозы хлора полностью связываются органическими веществами, неорганическими восстановителями, взвешенными частицами, гуминовыми веществами и микроорганизмами воды. Для надежного обеззараживающего эффекта воды после ее хлорирования необходимо

определять остаточные концентрации свободного или связанного активного хлора.

На рис. 31 приведена зависимость между дозой введенного хлора и остаточным хлором при наличии в воде аммиака или аммонийных солей.

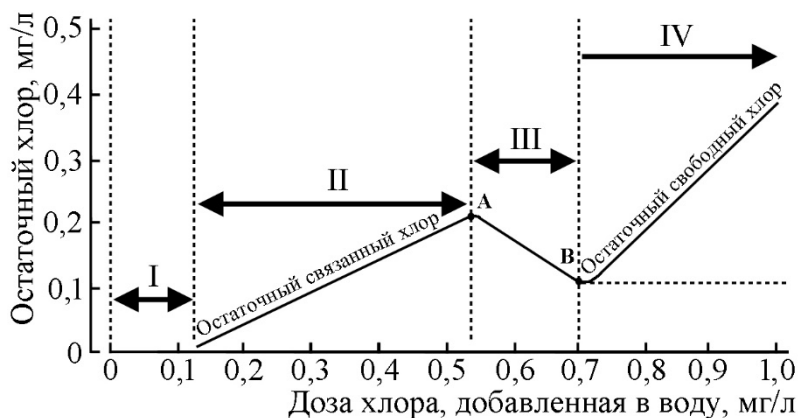
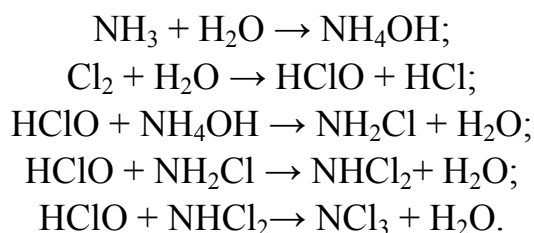


Рис. 31. График зависимости величины и вида остаточного хлора от введенной дозы хлора

При хлорировании воды, не содержащей аммиака или других азотсодержащих соединений, с увеличением количества внесенного в воду хлора возрастает содержание в ней остаточного свободного хлора. Но картина меняется при наличии в воде аммиака, аммонийных солей и других азотсодержащих соединений, которые являются составной частью природной воды или искусственно вносятся в нее. При этом хлор и хлорные агенты взаимодействуют с присутствующим в воде аммиаком, аммонийными и органическими солями, содержащими аминогруппы. Это приводит к образованию моно- и дихлораминов, а также чрезвычайно нестойких трихлораминов:

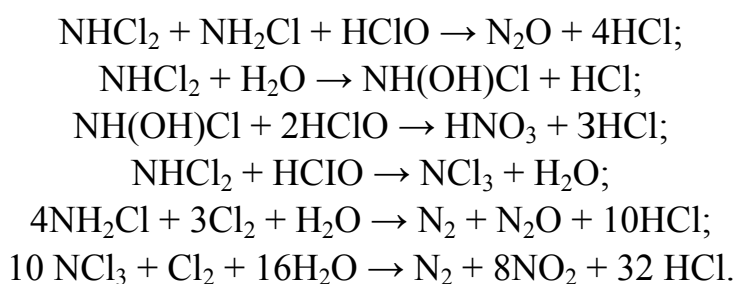


Хлорамины представляют собой связанный активный хлор, обладающий бактерицидным действием, которое в 25–100 раз меньше, чем у свободного хлора. Кроме того, в зависимости от pH воды изменяется соотношение между моно- и дихлораминами (см. рис. 31). При низких значениях pH (5–6,5) преимущественно образуются дихлорамины, а при больших значениях pH (больше 7,5) – монохлорамины, бактерицидное действие которых в 3 – 5 раз слабее, чем дихлораминов. Бактерицидность неорганических хлораминов в 8

– 10 раз выше, чем хлорпроизводных органических аминов и иминов. При добавлении к воде невысоких доз хлора при молярном соотношении $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 < 1$ образуются моно- и дихлорамины. Поэтому на отрезке II кривой (см. рис. 31) в воде накапливается остаточный связанный с аминами хлор. При увеличении дозы хлора образуется больше хлораминов и концентрация остаточного связанного хлора повышается до максимума (точка А на рис. 31).

Безаммиачной воды в природе нет. Ее можно приготовить лишь в лабораторных условиях из дистиллированной воды

При дальнейшем увеличении дозы хлора молярное соотношение $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3$ становится больше единицы. При этом моно-, ди- и, особенно, трихлорамины окисляются избыточным хлором в соответствии с приведенными реакциями:



При молярном соотношения $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3$ до 2 (10 мг Cl_2 на 1 мг N_2 в виде NH_3) вследствие окисления хлораминов избыточным хлором количество остаточного связанного хлора в воде резко снижается до минимальной точки перелома (точки В на рис. 31). Графически она имеет вид глубокого провала на кривой остаточного хлора.

При дальнейшем увеличении дозы хлора после точки перелома концентрация остаточного хлора в воде вновь начинает постепенно возрастать (отрезок IV на кривой). Этот хлор не связан с хлораминами, носит название **свободного остаточного** (активного) хлора и имеет наивысшую бактерицидную активность. Действует на бактерии и вирусы подобно активному хлору при отсутствии в воде аммиака и аммонийных соединений.

Как свидетельствуют данные исследований, воду можно обеззараживать двумя дозами хлора: до- и послепереломной. Однако при хлорировании допереломной дозой вода обеззараживается за счет действия хлораминов, а при хлорировании послепереломной — свободного хлора.

Во время обеззараживания воды добавляемый хлор расходуется как на взаимодействие с микробными клетками и вирусами, так и на окисление органических и минеральных соединений (мочевины, мочевой кислоты, креатинина, аммиака, гуминовых веществ, солей двухвалентного железа, аммонийных солей, карбаматов и др.), которые содержатся в воде во взвешенном и растворенном состоянии.

Хлорпоглощаемость воды (отрезок I на рис. 31) – количество хлора, поглощенное примесями воды (органическими веществами, неорганическими восстановителями, взвешенными частицами, гуминовыми веществами и микроорганизмами). Поскольку природные воды имеют различный состав, то и величина хлорпоглощаемости у них неодинакова. Таким образом, **хлорпоглощаемость** — это количество активного хлора, которое поглощается взвешенными частицами и расходуется на окисление бактерий, органических и неорганических соединений, содержащихся в 1 л воды.

Формы соединений хлора в зависимости от pH и присутствия хлораминов представлены на диаграммах рис. 32.

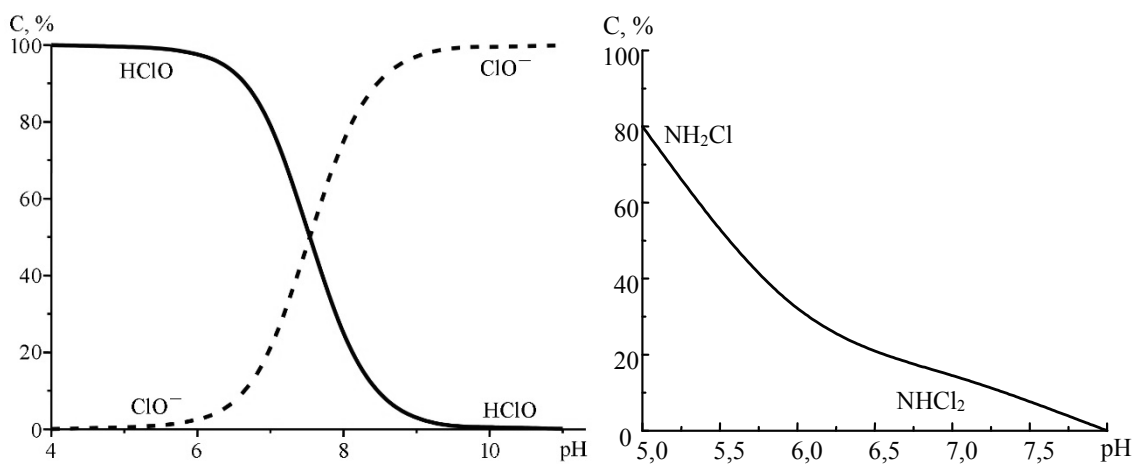


Рис. 32. Формы соединений хлора в зависимости от pH: а) – гидролиз хлора; б) – в присутствии моно- и дихлораминов.

Надежное обеззараживание воды достигается при наличии некоторого избытка хлора по отношению к количеству, которое поглощается бактериями и различными соединениями, содержащимися в воде. Эффективной является доза активного хлора, равная суммарному количеству поглощенного и остаточного хлора. С присутствием в воде остаточного хлора (или, как его еще называют, избыточного) связано представление об эффективности обеззараживания воды.

При хлорировании воды жидким хлором, кальция и натрия гипохлоритами, хлорной известью 30-минутный контакт обеспечивает надежный обеззараживающий эффект при концентрации остаточного хлора не меньше 0,3 мг/л. Но при хлорировании с преаммонизацией контакт должен быть на протяжении 1–2 ч, а эффективность обеззараживания будет гарантированной при наличии остаточного связанного хлора в концентрации не менее 0,8 мг/л.

Хлор и хлорсодержащие соединения в значительной мере влияют на органолептические свойства питьевой воды (запах, привкус), а в определенных концентрациях раздражают слизистые оболочки ротовой полости и желудка.

Предельная концентрация остаточного хлора, при которой питьевая вода не приобретает хлорного запаха и привкуса, установлена для свободного хлора на уровне 0,5 мг/л, а для связанного – 1,2 мг/л. По токсикологическим признакам предельной концентрацией активного хлора в питьевой воде является 2,5 мг/л.

Таким образом, для эффективного обеззараживания к воде добавляют дозу активного хлора, равную сумме хлорпоглощаемости и остаточного активного хлора. Эта доза называется хлорпотребностью воды.

Хлорпотребность воды — это количество активного хлора (в миллиграммах), необходимое для эффективного обеззараживания 1 л воды и обеспечивающее содержание остаточного свободного хлора в пределах 0,3–0,5 мг/л после 30-минутного контакта с водой, или количество остаточного связанного хлора в пределах 0,8 – 1,2 мг после 60-минутного контакта. Содержание остаточного активного хлора контролируют после резервуаров чистой воды перед подачей в водопроводную сеть. Поскольку хлорпоглощаемость воды зависит от ее состава и является неодинаковой для воды из разных источников, то в каждом случае хлорпотребность определяют экспериментально путем пробного хлорирования. Ориентировочно хлорпотребность осветленной и обесцвеченной коагуляцией, отстаиванием и фильтрацией речной воды колеблется в пределах 2–3 мг/л (иногда – до 5 мг/л), воды подземных межпластовых вод – в пределах 0,7–1 мг/л [19].

Известно, что споровые культуры во много раз более устойчивы, чем вегетативные формы к действию дезинфицирующих средств. Энтеровирусы более стойкие, чем кишечные бактерии. Сапрофитные микроорганизмы более резистентны, чем патогенные. При этом среди патогенных микроорганизмов наиболее чувствительными к хлору являются возбудители брюшного тифа, дизентерии, холеры. Возбудитель паратифа В более стойкий к действию хлора. Кроме того, чем выше инициальная контаминация воды микроорганизмами, тем ниже при одинаковых условиях эффективность обеззараживания.

Бактерицидная активность хлора и его соединений связана с величиной его окислительно-восстановительного потенциала. Окислительно-восстановительный потенциал возрастает при одинаковых концентрациях в ряду: хлорамин, хлорная известь, хлор, хлора диоксид.

Эффективность хлорирования зависит от свойств и состава водной среды: от содержания взвешенных и коллоидных веществ, наличия восстановителей, рН воды, ее температуры.

Взвешенные вещества и коллоиды препятствуют воздействию дезинфицирующего агента на микроорганизмы, находящиеся в толще частицы, поглощают активный хлор вследствие адсорбции и химического связывания.

Влияние на эффективность хлорирования органических соединений, растворенных в воде, зависит как от их природы, так и от свойств хлорсодержащих препаратов. Например, азотсодержащие соединения животного происхождения (белки, аминокислоты, амины, мочевины) активно связывают хлор. Соединения, не содержащие азота (жиры, углеводы), слабее реагируют с хлором. Поскольку наличие в воде взвешенных веществ, гуминовых и других органических соединений снижает эффект хлорирования, для надежного обеззараживания мутные и повышенной цветности воды предварительно осветляют и обесцвечивают.

При снижении температуры воды до 0–4 °С уменьшается бактерицидный эффект хлора.

Механизм влияния рН воды на ее обеззараживание хлором связан с особенностями диссоциации хлорноватистой кислоты: в кислой среде равновесие смещается в сторону молекулярной формы, в щелочной – ионной. Хлорноватистая кислота в недиссоциированной молекулярной форме лучше проникает через оболочки в середину бактериальной клетки, чем гидратированные ионы гипохлорита. Поэтому в кислой среде процесс обеззараживания воды ускоряется.

На бактерицидный эффект хлорирования значительно воздействуют доза реагента и продолжительность контакта: бактерицидный эффект возрастает при повышении дозы и увеличении продолжительности действия активного хлора.

4.3. Способы хлорирования воды

Существует несколько способов хлорирования воды. Способ хлорирования определяется составом воды:

- 1) хлорирование послепереломными дозами;
- 2) обычное хлорирование или хлорирование по хлорпотребности;
- 3) суперхлорирование;
- 4) хлорирование с преаммонизацией.

В первых трех вариантах воду обеззараживают свободным активным хлором. При хлорировании с преаммонизацией бактерицидный эффект обусловлен действием хлораминов, т. е. связанного активного хлора. Кроме того, применяются комбинированные способы хлорирования.

Хлорирование послепереломными дозами предусматривает, что после 30 мин контакта в воде будет присутствовать свободный активный хлор. Дозу хлора подбирают таким образом, чтобы она была несколько выше той дозы, при которой образуется перелом на кривой остаточного хлора, т. е. в диапазоне IV (см. рис. 31). Подобранная таким способом доза обуславливает появ-

ление в воде остаточного свободного хлора в наименьшем количестве. Этот метод отличается тщательным подбором дозы. Он дает стойкий и надежный бактерицидный эффект, препятствует появлению запахов в воде.

Обычное хлорирование (хлорирование по хлорпотребности) является наиболее распространенным способом обеззараживания питьевой воды при централизованном хозяйственно-питьевом водоснабжении. Хлорирование по хлорпотребности проводится такой послепереломной дозой, которая через 30 мин контакта обеспечивает присутствие в воде остаточного свободного хлора в пределах 0,3–0,5 мг/л. Хлорирование по хлорпотребности проводят после осветления и обесцвечивания воды, при этом хлорпотребность воды колеблется в пределах 1–5 мг/л. Оптимальную дозу хлора вводят в воду сразу после фильтрации перед РЧВ.

Хлорпоглощаемость и хлорпотребность и время контакта хлора с водой (не менее 30 мин) определяют экспериментально путем пробного хлорирования воды.

Двойное хлорирование подразумевает две точки ввода хлора: в смеситель перед камерой реакции и после фильтров. При этом экспериментально определенную оптимальную дозу хлора не изменяют. Первая точка ввода хлора позволяет улучшить коагуляцию и обесцвечивание воды, снизить дозу коагулянта, уменьшить биообрастания в фильтрах. Общие расходы хлора при двойном хлорировании практически не увеличиваются.

Двойное хлорирование рекомендуется, если загрязнение речной воды сравнительно высокое или подвержено частым колебаниям. Двойное хлорирование повышает барьерную роль очистных сооружений водопровода.

Суперхлорирование (перехлорирование) является способом обеззараживания воды, при котором используются повышенные постпереломные дозы активного хлора (5–20 мг/л). Поэтому метод суперхлорирования не требует предварительного определения хлорпотребности воды и тщательного подбора дозы активного хлора, однако после обеззараживания необходимо удалить избыточный свободный хлор.

Суперхлорирование используют при особой эпидемиологической обстановке, при невозможности определить хлорпотребность воды и обеспечить достаточное время контакта хлора с водой, а также с целью предупреждения появления запахов воды и борьбы с ними. Этот метод удобен в военно-полевых условиях, при чрезвычайных ситуациях.

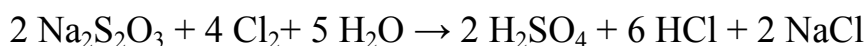
Суперхлорирование эффективно обеспечивает надежное обеззараживание даже мутной воды. От высоких доз активного хлора гибнут устойчивые к действию дезинфектантов возбудители, такие, как цисты дизентерийной амебы, микобактерии туберкулеза и вирусы. Но даже такие дозы хлора не могут надежно обеззаразить воду от спор сибирской язвы и яиц гельминтов.

При суперхлорировании остаточный свободный хлор в обеззараженной воде значительно превышает 0,5 мг/л, что делает воду непригодной для употребления вследствие ухудшения ее органолептических свойств (резкий запах хлора). Поэтому возникает необходимость в освобождении ее от избытка хлора. Такой процесс называется дехлорированием.

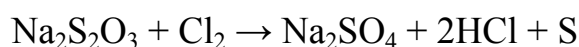
Дехлорирование производят следующими физическими и химическими методами:

- аэрирование;
- фильтрование через активированный уголь;
- обработка химическими реагентами (тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сульфитом натрия Na_2SO_3 , диоксидом серы SO_2 , сульфатом железа (II) FeSO_4).

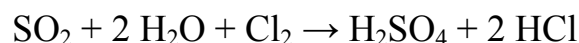
На практике применяют преимущественно натрия гипосульфит (тиосульфат), который получил также тривиальное название «антихлор»:



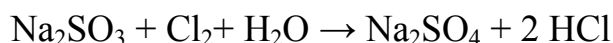
При недостаточном количестве тиосульфата возможно выделение коллоидной серы:



Дехлорирование с помощью диоксида серы SO_2 основано на окислении сернистого ангидрида до серной кислоты по реакции



В основе использования сульфита натрия лежит реакция



Хлорирование с преаммонизацией. Метод хлорирования в преаммонизацией используется для следующих целей:

1. Предотвращение появления неприятных специфических запахов, которые возникают после хлорирования воды, содержащей фенол, бензол и этилбензол. Свободный активный хлор взаимодействует с фенолом, образуя хлорфенолы, которые даже в небольших концентрациях придают воде аптечный привкус и запах.

2. Предотвращение образования канцерогенных веществ (хлороформ и др.) при хлорировании питьевой воды, содержащей гуминовые кислоты, углеводороды метанового ряда.

3. Снижение интенсивности запаха и привкуса хлора, особенно в летний период.

4. Экономия хлора при высокой хлорпоглощаемости воды и отсутствии запахов, привкусов и высокого бактериального загрязнения.

Связанный активный хлор при хлорировании с преаммонизацией находится в виде хлораминов. Хлорамины имеют более низкий окислительно-восстановительный потенциал, не взаимодействуют с фенолом с образованием хлорфенолов, и поэтому во время обеззараживания не ухудшаются органолептические свойства воды.

При хлорировании с преаммонизацией в воду сначала вводят раствор аммиака или его солей (например, сульфата аммония), а через 1 – 2 мин вводят хлор. Вследствие этого в воде образуются хлорамины (моноклорамины NH_2Cl и дихлорамины NHCl_2), которые обладают бактерицидным действием.

Соотношение образующихся веществ зависит от pH, температуры и количества реагирующих соединений. Эффективность хлорирования с преаммонизацией зависит от соотношения NH_3 и Cl_2 , причем используют дозы этих реагентов в пропорциях 1:2, 1:4, 1:6, 1:8. Для воды каждого источника водоснабжения необходимо подбирать наиболее эффективное соотношения. Скорость обеззараживания воды хлораминами ниже, чем скорость дезинфекции свободным хлором, поэтому продолжительность дезинфекции воды в случае хлорирования с преаммонизацией должна быть не меньше 2 ч

Постаммонизация – введение аммиака после хлора в резервуары с чистой водой. При этом хлор связывается в моно и дихлорамины, чем достигается увеличение продолжительности его действия.

Комбинированные способы хлорирования воды. Хлорирование можно комбинировать с обработкой воды солями серебра (хлорсеребряный метод), калия перманганатом (хлорирование с манганированием), озоном или ультрафиолетом, ультразвуком и т. п.

Хлорирование с манганированием (с добавлением раствора KMnO_4) используют при необходимости усиления окислительного и бактерицидного действия хлора, так как калия перманганат более сильный окислитель. Способ следует применять при наличии в воде запахов и привкусов, которые обусловлены органическими веществами, водорослями. При этом калия перманганат вводят до хлорирования. Восстанавливаясь до нерастворимого в воде MnO_2 , он полностью задерживается в отстойниках и на фильтрах.

Хлорсеребряный метод используют для обеззараживания воды в плавательных бассейнах, где необходимо снизить дозу хлора. Бактерицидное дей-

ствие обоих реагентов обеспечивается суммарным эффектом доз хлора и серебра.

Бактерицидное, вирулицидное и окислительное действие хлора может быть усилено за счет одновременного воздействия ультразвуком, ультрафиолетовым излучением, постоянным электрическим током.

4.4. Обеззараживание без хлорсодержащих реагентов

Одним из негативных факторов обеззараживания воды хлорсодержащими реагентами является образование галоформных соединений (галоформы – это тригалогенметаны, например, хлороформ CHCl_3). Галоформные соединения поступают в организм с водой энтерально и проникают через неповрежденную кожу во время контакта с водой, например, при плавании в бассейне. Во время приема ванны или душа галоформные соединения попадают в воздух. Аналогичный процесс происходит в процессе кипячения воды, белья, приготовления пищи. Использование хлорирования с преаммонизацией позволяет в большей мере решить эту проблему.

Кардинальным решением проблемы является замена хлорирования озонированием и обеззараживанием воды УФ-лучами.

Озонирование является одним из перспективных методов обработки воды с целью ее обеззараживания и улучшения органолептических свойств. Сегодня почти 1000 водопроводных станций в Европе, преимущественно во Франции, Германии и Швейцарии, используют озонирование в технологической схеме обработки воды. Озонирование широко внедряется в США и Японии, на водопроводных станциях Москвы (Российская Федерация) и Минска (Беларусь) [19].

Озон (O_3) – газ бледно-фиолетового цвета, обладающий специфическим запахом, сильный окислитель. Молекула его весьма неустойчива, легко распадается (диссоциирует) на атом и молекулу (радикал) кислорода



В промышленных условиях озono-воздушную смесь получают в озонаторе с помощью «медленного» электрического разряда при напряжении 8000 – 10 000 В. Доказано, что механизм распада озона в воде сложен. При этом происходит ряд промежуточных реакций с образованием свободных радикалов, которые также являются окислителями. Более сильное окислительное и бактерицидное действие озона по сравнению с хлором объясняется тем, что его окислительный потенциал больше, чем у хлора.

С гигиенической точки зрения, озонирование является одним из наилучших методов обеззараживания воды. Вследствие озонирования достигается надежный обеззараживающий эффект, разрушаются органические примеси, а органолептические свойства воды не только не ухудшаются, как при хлорировании или кипячении, но и улучшаются: уменьшается цветность, исчезают лишние привкус и запах, вода приобретает голубой оттенок. Избыток озона быстро разлагается, образуя кислород.

Озонирование воды имеет следующие определенные преимущества перед хлорированием:

1) озон является одним из самых сильных окислителей, его окислительно-восстановительный потенциал выше, чем у хлора и даже хлора диоксида;

2) при озонировании в воду не вносится ничего постороннего и не происходит сколько-нибудь заметных изменений минерального состава воды и pH;

3) избыток озона через несколько минут превращается в кислород, и поэтому не влияет на организм и не ухудшает органолептические свойства воды;

4) озон, вступая во взаимодействие с соединениями, содержащимися в воде, не вызывает появления неприятных привкусов и запахов;

5) озон обесцвечивает и дезодорирует воду, содержащую органические вещества природного и промышленного происхождения, придающие ей запах, привкус и окраску;

6) по сравнению с хлором озон эффективнее обеззараживает воду от споровых форм и вирусов;

7) процесс озонирования в меньшей степени подвержен влиянию переменных факторов (pH, температуры и т. п.), что облегчает технологическую эксплуатацию водоочистных сооружений, а контроль за эффективностью не сложнее, чем при хлорировании воды;

8) озонирование воды обеспечивает бесперебойность процесса обработки воды, отпадает необходимость перевозки и хранения небезопасного хлора;

9) при озонировании образуется значительно меньше новых токсических веществ, чем при хлорировании. Преимущественно это альдегиды (например, формальдегид) и кетоны, которые образуются в сравнительно небольших количествах;

10) озонирование воды дает возможность комплексной обработки воды, при которой может одновременно достигаться обеззараживание и улучшение органолептических свойств (цветность, запах и привкус).

Обеззараживание воды ионами серебра. Вода, обработанная серебром в дозе 0,1 мг/л, сохраняет высокие санитарно-гигиенические показатели в течение года [11]. Вводить серебро можно непосредственно, путем обеспече-

ния контакта воды с поверхностью самого металла, а также растворяя соли серебра в воде электролитическим способом.

Дезинфицирующее действие ионов серебра обусловливается гибелью клеток из-за образования с сульфгидрильными группами молекул ферментов тяжело диссоциируемых комплексов. Так действует на клеточное вещество большинство тяжелых металлов.

На эффективность действия ионов серебра оказывает влияние электролитный состав обеззараживаемой воды. Например, наличие некоторых анионов (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и пр.) и щелочная среда, может привести к образованию тяжелорастворимых плохо диссоциируемых соединений.

Взаимодействие дезинфектантов с метаболитами клетки и химическими соединениями, которые содержатся в ней, также может привести к изменению физико-химических свойств дезинфектанта. Так, по данным Л.А. Кульского, внутриклеточная жидкость содержит почти 3 мг-экв/л анионов, до 100 мг-экв/л HPO_4^{2-} и почти 20 мг-экв/л SO_4^{2-} , что достаточно для превращения катионов тяжелых металлов в малодиссоциированные соединения.

Обеззараживание воды ультрафиолетовым облучением (УФ). Обеззараживание воды УФ-лучами относится к физическим (безреагентным) методам. Безреагентные методы имеют ряд преимуществ, при их применении не изменяется состав и свойства воды, не появляются неприятные привкусы и запахи, отпадает необходимость в транспортировке и хранении реагентов.

Бактерицидное действие оказывает часть ультрафиолетового спектра в диапазоне волн от 200 до 295 нм. Максимум бактерицидного действия приходится на 260 нм. Такие лучи проникают через 25-сантиметровый слой прозрачной и бесцветной воды. Обеззараживается вода УФ-лучами достаточно быстро. После 1 – 2 мин облучения гибнут вегетативные формы патогенных микроорганизмов. Мутность и особенно цветность, окраска и соли железа, снижая проницаемость воды для бактерицидных УФ-лучей, замедляют этот процесс. Таким образом, для надежного обеззараживания воды УФ-лучами необходимо предварительное ее осветлить и обесцветить.

УФ-лучи не изменяют ее органолептических свойств, а также имеют более широкий спектр абиотического действия – они губительно влияют на споры, вирусы и яйца гельминтов, устойчивые к хлору. В то же время использование этого метода обеззараживания воды усложняет оперативный контроль эффективности, так как результаты определения микробного числа и коли-индекса воды можно получить только через 24 ч инкубации посевов, а экспрессного метода, который подобен определению остаточного свободного или связанного хлора или остаточного озона, в данном случае не существует.

Обеззараживание воды ультразвуком. Бактерицидное действие ультразвука объясняется главным образом механическим разрушением бактерий в

ультразвуковом поле. Данные электронной микроскопии свидетельствуют о разрушении клеточной оболочки бактерий. Бактерицидный эффект ультразвука не зависит от мутности (в пределах до 50 мг/л) и цветности воды. Он распространяется как на вегетативные, так и на споровые формы микроорганизмов и зависит лишь от интенсивности колебаний.

Интенсивность ультразвука для обеззараживания должна составлять около 2 Вт/см^2 , частота колебаний – 48 кГц. Ультразвук частотой 20–30 кГц уничтожает бактерии за 2–5 с [19].

Термическое обеззараживание воды. Метод используют для обеззараживания небольшого количества воды в санаториях, больницах, на пароходах, поездах и пр. Полное обеззараживание воды и гибель патогенных бактерий достигается через 5–10 мин кипячения воды.

Обеззараживание рентгеновским излучением. Метод предусматривает облучение воды коротковолновым рентгеновским излучением длиной волны 60–100 нм. Коротковолновое излучение глубоко проникает в бактериальные клетки, обуславливает их значительные изменения и ионизацию. Метод изучен недостаточно.

Обеззараживание вакуумированием. Метод предусматривает инактивацию бактерий и вирусов при пониженном давлении. Полный бактерицидный эффект достигается в течение 15–20 мин. Оптимальный режим обработки – при температуре 20–60 °С и давлении 2,2–13,3 кПа [19].

Другие физические методы обеззараживания, такие как обработка высоковольтными разрядами, электрическими разрядами малой мощности, переменным электрическим током, используют ограничено вследствие их высокой энергоемкости, сложности аппаратуры, а также из-за их недостаточной изученности и отсутствия информации о возможности образования вредных побочных соединений. Большинство из них сегодня находятся на стадии научных разработок.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

А.1. Лабораторная работа № 1. Пробная коагуляция природной воды

Цель работы: провести пробное коагулирование природной воды и подобрать оптимальную дозу коагулянта.

Сущность работы. Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с п. 2.2. учебного пособия. Для определения расчетной дозы коагулянта и оценки эффективности коагулирования необходимо определить следующие показатели качества исходной воды: рН, цветность, щёлочность и мутность. Расчетная доза коагулянта принимается по цветности. При необходимости вводится подщелачивающий реагент. Пробное коагулирование проводится в цилиндрах, затем в фильтрах определяется цветность, щелочность и остаточный алюминий. По результатам наблюдений и измерений делается вывод об оптимальной дозе коагулянта. Все показатели определяют до трех сходящихся результатов и проводят их статистическую обработку.

Порядок работы

1. Определение рН, цветности, мутности и щёлочности исходной воды

1.1. Определение рН

Приборы и реактивы
рН-милливольтметр.

Проведение анализа

Перед измерением электроды освобождают от дистиллированной воды с помощью фильтровальной бумаги и опускают их в стаканчик с измеряемым раствором. Сначала измерение проводят в широком интервале рН (от –1 до 14), затем в подходящей более узкой области. После окончания измерений электроды тщательно промывают дистиллированной водой и вновь погружают в стаканчик с нею.

Уровень жидкости измеряемого раствора должен быть ниже уровня раствора хлорида калия в хлорсеребряном электроде, что обеспечивает медленное истечение раствора хлорида калия через капилляр электрода. Это позволяет поддерживать насыщенность раствора хлорида калия внутри электрода.

С помощью рН-метра измеряется потенциал, пропорциональный рН измеряемого раствора.

1.2. Определение цветности

Приборы и реактивы

Шкала цветности бихроматно-кобальтовая (см. Приложение В). Фотоэлектроколориметр КФК-2МП (или спектрофотометр) с набором кювет. Фильтр «синяя лента».

Проведение анализа

Для проведения лабораторной работы желательно использовать воду высокой цветности (например, 120–150 градусов). Цветность воды определяют фотоколориметрическим методом после фильтрования. Исследуемую воду помещают в кювету длиной 3 см и измеряют оптическую плотность при длине волны 400 нм относительно дистиллированной воды [20]. Цветность в градусах определяют по градуировочному графику, предварительно построенному по шкале цветности.

1.3. Определение щелочности

Приборы и реактивы

Соляная кислота, стандартный раствор с концентрацией 0,1 н, приготовленный из фиксанала. Индикатор метилоранж, 0,1 %-ный водный раствор. Мерная колба объемом 100 мл. Посуда для объемного анализа: бюретка, колбы конические.

Проведение анализа

Аликвоту исследуемой воды объемом 100 мл помещают в коническую колбу для титрования, добавляют три капли индикатора метилоранжа и титруют раствором соляной кислоты до перехода окраски из лимонно-желтой в оранжево-желтую. Для наглядности полезно приготовить «свидетеля»: оттитровать щелочность в дистиллированной воде в присутствии метилоранжа; на титрование идет 2-3 капли соляной кислоты. Определение повторяют до трех сходящихся результатов. Расчет проводят по формуле

$$\text{Щ} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_a} \cdot 1000,$$

где Щ – щелочность, в мг-экв/л; V_{HCl} – объем соляной кислоты, пошедший на титрование, мл; N_{HCl} – нормальность соляной кислоты, г-экв/л; V_a – объем аликвоты, мл.

2. Пробное коагулирование

Приборы и реактивы

Коагулянт сульфат алюминия, 1 % (по Al_2O_3): готовят точной навеске $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ растворением в дистиллированной воде. Годен 1 месяц.

Флокулянт AN 905 (или другой марки, разрешенный для питьевого водоснабжения), 0,1 %. Навеску флокулянта растворяют в дистиллированной воде при медленном перемешивании магнитной мешалкой. Готовят в день использования.

Мерные цилиндры объемом 0,5 л.

Реактивы и посуда для определения щелочности и цветности (см. п. 1.2, 1.3)

Проведение исследования

Рассчитывают ориентировочную дозу коагулянта по цветности по рекомендациям [12]

$$D_k = 4\sqrt{Ц},$$

где D_k – доза коагулянта в пересчете на безводный сульфат алюминия, мг/л; Ц – цветность исходной воды, в градусах цветности.

Рассчитывают дозу извести по формуле

$$D_{\text{и}} = \mathcal{E}_{\text{и}} \left(\frac{D_k}{\mathcal{E}_k} - \text{Щ}_{\text{исх}} \right) + 1$$

где $D_{\text{и}}$, D_k – дозы извести и коагулянта соответственно, мг/л; $\mathcal{E}_{\text{и}}$, \mathcal{E}_k – эквивалентные массы извести и коагулянта, мг/мг-экв (эквивалент извести равен 28 мг/мг-экв, эквивалент коагулянта – 57 мг/мг-экв (для сульфата алюминия)); $\text{Щ}_{\text{исх}}$ – щелочность исходной воды, мг-экв/л.

Если доза извести получается величиной, равной нулю или отрицательной, то подщелачивание не требуется.

Проводят пробное коагулирование воды в 5 цилиндрах объемом 0,5 л (дозы коагулянта и подщелачивающего реагента пересчитывают на объем цилиндра). Для определения оптимальной дозы коагулянта рассчитанную дозу

увеличивают и уменьшают на некоторую величину (определяется преподавателем). К пробам воды прибавляют полученные расходы коагулянта, интенсивно перемешивают без захвата воздуха в течение 10 с, затем дозируют флокулянт, перемешивают медленно в течение 20–30 с, чтобы не разрушить зарождающиеся хлопья. Известь (при необходимости) вводят перед дозированием коагулянта.

Наблюдают за коагуляцией через 5, 10, 20, 30 и 40 мин (до полного визуального осветления). При наблюдениях отмечают качество хлопка (опалесценция, мелкие, средние или крупные хлопья), качество осветления и приблизительно объём осадка (по высоте осадка в цилиндре). После полного осветления воду фильтруют, в фильтрате определяют щёлочность, остаточную цветность, остаточное содержание алюминия. Данные наблюдений и определений заносят в таблицу А1.

3. Определение остаточного алюминия

Для определения алюминия можно воспользоваться экспрессным методом. Такое определение является качественным и не дает точного результата. Для количественного определения предлагается метод фотометрии. Оба метода основаны на образовании окрашенного комплекса с алюмином.

Фотометрическое определение основано на образовании оранжево-красного комплекса с алюмином в присутствии сульфата аммония при рН 4,5 в присутствии сульфата аммония. Линейность градуировочной характеристики наблюдается в диапазоне 0,03...4,0 мг/л. Проведению анализа мешают: окисное железо (Fe^{3+}), хлор, фториды в концентрациях более 0,3 мг/л, полифосфаты – более 0,2 мг/л. Влияние железа (III), образующего аналогичное соединение с алюмином, и хлора (при концентрации его до 0,5 мг/дм³) устраняется восстановлением аскорбиновой кислотой.

Определению мешают фториды при содержании более 0,3 мг/дм³, фосфаты и полифосфаты при содержании более 0,2 мг/дм³ и органические вещества (фульвокислоты, аминополикарбоновые кислоты). Устранение мешающего влияния описано в [21].

Экспрессный метод определения остаточного алюминия на основе тест-комплекта

Проведение анализа

К аликвотной части объемом 10 мл добавляют 0,5 мл раствора сульфата аммония и на кончике шпателя аскорбиновую кислоту (10–15 мг). Пробирку закрывают пробкой и встряхивают для перемешивания раствора. Затем до-

бавляют 1,0 мл раствора алюминона, перемешивают и выдерживают 3–5 мин, после чего вносят 1 мл ацетатного буфера и перемешивают. Одновременно готовят «холостую» пробу, содержащую все реактивы. Приготовленные растворы оставляют на 20 мин для развития окраски.

После развития окраски проводят сравнение окраски в пробирке со шкалой, где содержание алюминия известно.

Фотометрическое определение остаточного алюминия

Приборы и реактивы

Реакционная смесь, состоящая из сульфата аммония, алюминона и разбавленного ацетатного буфера (приготовление смеси описано в Приложении Д).

Соляная кислота, концентрированная.

Фотоэлектроколориметр КФК-2МП или спектрофотометр с набором кювет.

Проведение анализа

В конические колбы вместимостью 100 мл помещают аликвоту исследуемой воды объемом 25 мл, вносят 2 капли соляной кислоты, затем приливают 25 мл реакционной смеси, перемешивают и через 25–30 мин измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 525–540 нм в кювете длиной 3 см относительно холостой пробы. Содержание алюминия, мг/л, определяют по градуировочному графику или уравнению регрессии и заносят в табл. А.1.

Таблица А.1

Пробное коагулирование

№ цилиндра	1	2	3	4	5
D_k , мг/л					
D_k , мл					
Наблюдения за процессом коагуляции (качество хлопка (опалесценция, мелкие, средние или крупные хлопья), качество осветления и объём осадка)					
5 мин $V_{\text{осадка}}$, см ³					
10 мин $V_{\text{осадка}}$, см ³					
20 мин $V_{\text{осадка}}$, см ³					
30 мин $V_{\text{осадка}}$, см ³					

40 мин $V_{\text{осадка}}, \text{см}^3$					
Показатели качества воды после фильтрования					
Ц, град					
Щ, мг-экв/л					
Остаточный алюминий, мг/л					

По полученным данным строят зависимости остаточной цветности и щелочности от дозы коагулянта ($\text{Ц}=\text{f}(\text{D}_{\text{к}})$ и $\text{Щ}=\text{f}(\text{D}_{\text{к}})$). Если достаточно данных, то для каждой дозы коагулянта строят кинетические кривые оседания и агрегации осадка, то есть зависимости объема осадка от времени.

Определяют оптимальную дозу и делают выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое мутность и цветность воды? Чем отличается мутность от содержания взвешенных веществ?
2. Что такое коагуляция? Как этот процесс используется для очистки воды?
3. Какие коагулянты Вы знаете?
4. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при коагуляции.
5. Что такое щелочность? Влияние щелочности на коагуляцию.
6. Как определить дозу коагулянта?
7. Какие факторы оказывают влияние на коагуляцию?
8. Назначение флокулянтов и механизм флокуляции.
9. Почему при коагуляции выделяются пузырьки газа?
10. Для чего требуется подщелачивание при коагуляции?
11. Как меняется рН при коагуляции и почему?
12. Оказывает ли коагуляция влияние на жесткость?
13. Зачем нужна пробная коагуляция?

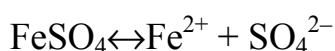
А.2. Лабораторная работа № 2. Нейтрализация и обезжелезивание кислых производственных сточных вод

Цель работы: подобрать оптимальную дозу извести для нейтрализации кислых железосодержащих промстоков и удаления железа из них.

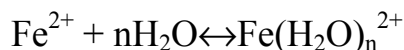
Сущность работы. Известкование позволяет значительно снизить содержание ионов железа (II) и других тяжёлых металлов в воде и довести воду до качества, пригодного для повторного использования на производстве.

Сульфат железа в воде ведёт себя аналогично сульфату алюминия, используемому при коагуляции природных вод:

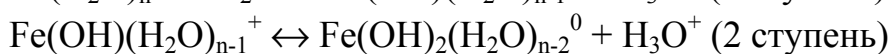
1. Электролитическая диссоциация



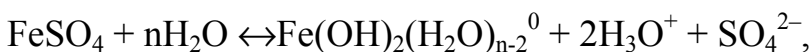
2. Гидратация иона железа (II):



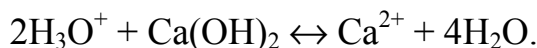
3. Гидролиз гидратированного иона:



Таким образом, суммарная реакция взаимодействия сульфата железа (II) с водой будет выглядеть следующим образом:



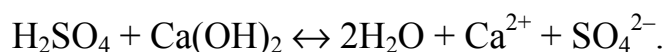
то есть на 1 моль сульфата выделится 2 моля ионов водорода (оксония). Ионы водорода в сточной воде будут взаимодействовать с известью:



Суммарная реакция будет выглядеть следующим образом:



Кроме того, в сточных водах травильных цехов присутствует серная кислота, которая также будет реагировать с известью:



Для нейтрализации и обезжелезивания необходимо знать содержание серной кислоты и железа (II) в сточной воде.

Процесс нейтрализации и обезжелезивания аналогичен коагуляции. Собственно сульфат железа и претерпевает коагуляцию. Но в отличие от природных вод, в сточных водах основным загрязнением является именно он. Обезжелезивание как разновидность коагуляции является многофакторным процессом, зависящим, в общем случае, от концентрации коллоидной системы, состава, концентрации и дисперсности примесей, механического воздействия (встряхивание, перемешивание), рН, щёлочности, кислотности, действия электрических и магнитных полей и электромагнитного излучения. Поэтому точный расчёт дозы извести затруднителен. Для практических целей дозу извести и параметры обезжелезивания определяют путём проведения пробных экспериментов с разными дозами извести на одинаковых пробах воды, для которой предварительно определены такие показатели как рН, кислотность, содержание железа.

После подщелачивания сточной воды эффективность обезжелезивания и нейтрализации определяют по остаточному содержанию железа в сточной воде и рН.

Порядок работы

1. Определить рН (по индикаторной бумаге), содержание серной кислоты и железа в исходной воде, в мг/л.
2. Провести пробное известкование воды.
3. Определить остаточное содержание железа и рН в фильтрате каждого цилиндра.
4. По полученным данным построить зависимости остаточного содержания железа (II) и конечного объема осадка от дозы извести. Для каждой дозы извести строят кинетические кривые оседания и агрегации осадка.
5. Определяют оптимальную дозу и делают выводы о зависимости процессов агрегации в осадке от дозы извести.

1. Определение содержания серной кислоты

Сущность метода

Содержание серной кислоты определяют кислотно-основным титрованием в присутствии индикатора метилового оранжевого. В этом случае титрование ведётся до рН 4,0. При этом значении рН сильные кислоты, к которым относится серная кислота, определяются практически полностью. Взаимодействие ионов железа с гидроксидом натрия начинается около рН 5.

Приборы и реактивы

Едкий натр, стандартный раствор с концентрацией 0,1 н.

Метилловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.
Посуда для объемного титрования.

Проведение анализа

В коническую колбу для титрования отбирают аликвотную часть исследуемой воды, объемом 50 мл, добавляют дистиллированной воды до объема около 150 мл, 3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором щелочи до перехода окраски из розовой в желтую. Определение повторяют до трех сходящихся результатов, но не менее трех раз.

Содержание кислоты, выраженное в мг/л, вычисляют по закону эквивалентов:

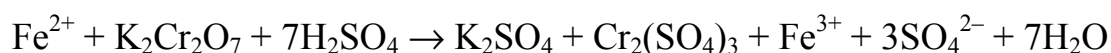
$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{ал}}} \cdot 1000 \cdot 49$$

где N_{NaOH} – нормальность едкого натра, г-экв/л; V_{NaOH} – объём едкого натра, пошедший на титрование, мл; $V_{\text{ал}}$ – объём аликвоты сточной воды, мл; 1000 – коэффициент перевода в мг-экв/л, 49 – эквивалент серной кислоты.

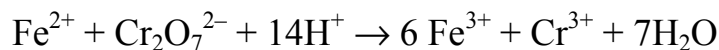
2. Определение содержания железа в исходной воде

Сущность метода

Содержание железа (II) определяют окислительно-восстановительным титрованием. В качестве титранта используют стандартный раствор бихромата калия. В основе определения лежит суммарная реакция:



Или в сокращенном виде



Точка эквивалентности фиксируется окислительно-восстановительным индикатором, который вследствие окисления бихроматом, меняет свою окраску. Окислительный потенциал индикатора должен быть таким, чтобы окисление его происходило после того, как окислится все железо (II). К таким индикаторам относится дифениламин, окисленная форма которого имеет фиолетовую окраску, а восстановленная – бесцветная.

Чтобы связать ионы Fe^{3+} и тем самым избежать преждевременного перехода окраски индикатора, к титруемому раствору добавляют фосфорную ки-

слоту. В точке эквивалентности титруемый раствор приобретает устойчивую чернильно-синюю окраску.

Приборы и реактивы

Бихромат калия, стандартный раствор с концентрацией 0,1 н. Точную навеску $K_2Cr_2O_7$, массой 4,9037 г растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л. Можно приготовить раствор из соответствующего фиксаля.

Смесь кислот. В 700 мл воды осторожно прилить 250 мл концентрированной серной кислоты (плотность $1,83 \text{ г/см}^3$), после охлаждения прибавляют 50 мл концентрированной ортофосфорной кислоты (плотность $1,7 \text{ г/см}^3$).

Дифениламин, индикатор. 0,5 или 1 г дифениламина смачивают 3-5 мл воды и растворяют в 10 мл концентрированной серной кислоты или 100 мл 85 % фосфорной кислоты при энергичном перемешивании.

Посуда для объемного титрования

Проведение анализа

К аликвоте исследуемой воды объемом 25 мл прибавляют 10 мл смеси кислот, 3-4 капли индикатора дифениламина и титруют стандартным раствором бихромата калия до получения устойчивой чернильно-синей окраски. При титровании содержимое колбы интенсивно перемешивают.

Содержание железа, мг/л, рассчитывают по закону эквивалентов:

$$c_{Fe} = \frac{V_{б.к.} \cdot N_{б.к.} \cdot 1000 \cdot 55,85}{V_a},$$

где $N_{б.к.}$ – нормальность бихромата калия, г-экв/л; $V_{б.к.}$ – объем бихромата калия, мл; V_a – объем аликвоты, мл; 55,85 – эквивалент железа, г/экв.

3. Пробное известкование воды

Дозу извести для нейтрализации и обезжелезивания рассчитывают по формуле:

$$D_{и} = K_{изб} \left(\frac{\mathcal{E}_{CaO}}{\mathcal{E}_{H_2SO_4}} C_{H_2SO_4} + \frac{\mathcal{E}_{CaO}}{\mathcal{E}_{FeSO_4}} C_{FeSO_4} \right)$$

где $D_{и}$ – доза извести, в мг на 1 дм^3 обрабатываемой воды; $K_{изб}$ – коэффициент избытка извести, равный 1,1–1,4, принимаем 1,2; $\mathcal{E}_{H_2SO_4}$ – эквивалентная масса серной кислоты, равная 49, \mathcal{E}_{CaO} – эквивалентная масса извести, равная 28, \mathcal{E}_{FeSO_4} – эквивалентная масса сульфата железа, равная 76, $C_{H_2SO_4}$ и $C_{Fe_2SO_4}$ –

содержание серной кислоты и сульфата железа в сточной воде соответственно, мг/л.

Зная активность известкового молока, рассчитывают необходимый его объем для создания нужной дозы в цилиндрах объемом 0,5 л.

Приборы и реактивы

Мерные цилиндры объемом 0,5 л, 5 шт.

Мешалки

Известковое молоко, взвесь, с известным содержанием окиси кальция, ~160 мг/мл. Приготовление известкового молока описано в Приложении Ж.

Флокулянт AN905, 0,1 %. Навеску флокулянта растворяют в дистиллированной воде при медленном перемешивании магнитной мешалкой. Готовят в день использования.

Бумажные фильтры «синяя лента»

Проведение исследования

Для определения оптимальной дозы извести расчетную дозу увеличивают и уменьшают на некоторую величину (определяется преподавателем или инженером). Например, это могут быть коэффициенты 0,8, 0,9 (с флокулянтом или без него), 1,0 и 1,2. Пробное известкование проводят в 5 цилиндрах. В каждый приливают 0,5 дм³ модельной воды.

Перед отбором необходимой дозы известь тщательно встряхивают до получения однородной суспензии.

К пробам воды прибавляют рассчитанные дозы извести, интенсивно перемешивают без захвата воздуха 5 раз. После, если требуется, вводят 2-3 капли флокулянта, медленно перемешивают по всему объёму.

Наблюдают за коагуляцией в течение 30 мин. Через 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мин регистрируют объем образовавшегося осадка в цилиндрах. Наблюдения за хлопьеобразованием в цилиндрах и объем осадка вносят в таблицу.

После осветления воду фильтруют.

В фильтрате определяют остаточное железо и рН (по индикаторной бумаге).

Таблица А.2

Пробное обезжелезивание

№ цилиндра	1	2	3	4	5
Д _и , мг/л					
Д _и , мл					
Объем выпавшего осадка, см ³					

5 мин					
10 мин					
....					
30 мин					
После фильтрования:					
Содержание остаточного железа, мг/л					
рН					

4. Определение остаточного железа с о-фенантролином

После осветления воду фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» и определяют остаточное содержание железа в фильтрате. Определение можно проводить различными методиками, в частности, с о-фенантролином.

Сущность метода

При реакции о-фенантролина с ионами железа (II) в области рН от 3 до 9 образуется красно-фиолетовое комплексное соединение. Интенсивность окраски раствора пропорциональна концентрации железа (II).

С использованием 1,10-фенантролина (о-фенантролина) можно определять содержание Fe (II) или общее количество железа после восстановления Fe (III) до Fe (II). Для восстановления Fe (III) чаще всего применяют гидроксилламин, который восстанавливает Fe (III) в течение нескольких минут в слабокислой среде (рН 3...4).

Приборы и реактивы

о-Фенантролин, раствор. Растворяют 0,28 г моногидрата о-фенантролина или солянокислого гидроксилламина ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл. Хранят в темной склянке на холоду.

Гидроксилламин, 10 %-ный раствор. Растворяют 10 г солянокислого гидроксилламина ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

Фотоэлектроколориметр или шкала для визуального определения железа.

Проведение анализа

Вариант 1. Качественное определение. В пробирку помещают 10 мл исследуемой воды, добавляют 1 мл раствора гидроксиламина и 1 мл о-фенантролина. После развития окраски проводят сравнение окраски в пробирке со шкалой, где содержание железа (II) известно.

Вариант 2. Фотометрическое определение.

Предварительно следует подобрать аликвотную часть определяемого раствора. Ориентировочно можно принять аликвоту в первом цилиндре 0,5 мл, со второго по четвертый – по 25 мл.

К аликвоте исследуемого раствора прибавляют 1 мл раствора гидроксиламина и 1 мл о-фенантролина и доводят дистиллированной водой до 50 мл. Измеряют оптическую плотность полученного раствора ($\lambda=510$ нм $l=3$ см) относительно холостой пробы, приготовленной таким же способом, но с дистиллированной водой вместо аликвоты [22].

По градуировочному графику находят содержание железа, в мг/л, с учетом разбавления. Построение градуировочного графика описано в Приложении Е.

Контрольные вопросы

1. Что такое кислотность?
2. Почему в воде, содержащей ионы железа, рН меньше нейтрального значения?
3. В какой форме содержится железо в природных водах и производственных сточных водах?
4. В чем сущность процессов обезжелезивания? Напишите уравнения химических реакций.
5. В чем сходство обезжелезивания и коагуляции?
6. Почему до обезжелезивания определяется кислотность сточной воды?
7. Как определяют железо с о-фенантролином?
8. Для чего вносится флокулянт при обезжелезивании?
9. Что такое кинетика оседания осадка?
10. Как изменится жесткость воды после обезжелезивания? Как будет меняться жесткость, если вместо известкового молока использовать кальцинированную соду или едкий натр?
11. В какой форме осаждается железо при известковании?
12. Объясните окраску осадка на фильтре.

А.3. Лабораторная работа № 3. Определение стабильности и стабилизация воды методом подкисления

Цель работы: определить показатель стабильности для нестабильной воды и стабилизировать ее методом подкисления.

Сущность работы. Стабильность зависит от многих параметров, её определяют экспериментально, насыщая воду карбонатом кальция. Мелкодисперсный карбонат кальция (можно использовать мрамор или доломит) интенсивно перемешивают в течение некоторого времени. При этом протекает реакция растворения карбоната кальция. Так как в указанной реакции выделяются ионы бикарбоната, щёлочность воды при таком контакте повышается. Зная щёлочность исходной воды ($Щ_{исх}$) и щёлочность воды после контакта с карбонатом кальция ($Щ_{нас}$), рассчитывают показатель стабильности (см. п. 3.4.1).

В лабораторной работе исследуется нестабильная вода. Для устранения агрессивности используют подкисление соляной кислотой, дозу которой, в мг/л, рассчитывают по формуле:

$$D_k = (Щ - 2,0) \cdot Э_k \frac{100\%}{C_{\text{прод}}},$$

где $Щ$ – щёлочность, мг-экв/л, $Э_k$ – эквивалент кислоты, равный 36,5 г/г-экв для соляной кислоты, $C_{\text{прод}}$ – содержание соляной кислоты в продажном продукте, %, 2,0 – остаточная щёлочность, мг-экв/л.

Порядок работы

1. Определить рН, щёлочность, жёсткость.
2. Определить показатель стабильности
3. Провести пробное подкисление.

1.1 Определение рН

Приборы и реактивы
рН-милливольтметр.

Проведение анализа

Перед измерением электроды освобождают от дистиллированной воды с помощью фильтровальной бумаги и опускают их в стаканчик с измеряемым раствором. Сначала измерение проводят в широком интервале рН (от –1 до 14), затем в подходящей более узкой области. После окончания измерений

электроды тщательно промывают дистиллированной водой и вновь погружают в стаканчик с нею.

Уровень жидкости измеряемого раствора должен быть ниже уровня раствора хлорида калия в хлорсеребряном электроде, что обеспечивает медленное истечение раствора хлорида калия через капилляр электрода. Это позволяет поддерживать насыщенность раствора хлорида калия внутри электрода.

С помощью рН-метра измеряется потенциал, пропорциональный рН измеряемого раствора.

1.2 Определение щёлочности

Приборы и реактивы

Соляная кислота, стандартный раствор с концентрацией 0,1 н, приготовленный из фиксанала.

Индикатор метилоранж, 0,1 %-ный водный раствор.

Мерная колба (или пипетка Мора) объемом 25 мл.

Посуда для объемного анализа: бюретка, колбы конические.

Проведение анализа

Аликвоту исследуемой воды объемом 25 мл помещают в коническую колбу для титрования, при необходимости добавляют дистиллированной воды до объема около 150 мл, добавляют три капли индикатора метилоранжа и титруют раствором соляной кислоты до перехода окраски из лимонно-желтой в оранжево-желтую. Определение повторяют до трёх сходящихся результатов. Расчет проводят по формуле

$$\text{Щ} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_a} \cdot 1000,$$

где Щ – щёлочность, в мг-экв/л; V_{HCl} – объём соляной кислоты, пошедший на титрование, мл; N_{HCl} – нормальность соляной кислоты, г-экв/л; V_a – объём аликвоты, мл.

1.3. Определение общей жёсткости

Приборы и реактивы

Трилон Б, стандартный раствор с концентрацией 0,05 н., приготовленный из фиксанала;

Индикатор эриохром чёрный Т: 1 г индикатора растирают в ступке со 100 г хлористого натрия марки «х.ч.» в тонкий порошок;

Аммиачный буферный раствор с рН 10: в мерную колбу вместимостью 0,5 л помещают 10 г хлорида аммония, добавляют 100 мл бидистиллированной воды, растворяют соль и вносят 50 мл 25 %-ного водного аммиака. Тщательно перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор пригоден для использования в течение 2 месяцев при его хранении в емкости из полимерного материала.

Мерная колба (или пипетка Мора) объемом 25 мл.

Посуда для объемного анализа: бюретка, колбы конические.

Проведение анализа

Аликвоту исследуемой воды объемом 25 мл помещают в коническую колбу для титрования, добавляют 5 мл аммиачного буфера, индикатор эриохром черный Т на кончике шпателя и титруют стандартным раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю. Определение повторяют до трех сходящихся результатов. Расчет проводят по формуле

$$Ж = \frac{V_{\text{Тр.Б}} \cdot N_{\text{Тр.Б}}}{V_a} \cdot 1000$$

где Ж – жёсткость, в мг-экв/л, $V_{\text{Тр. Б}}$ – объем трилона Б, пошедший на титрование, мл; $N_{\text{Тр. Б}}$ – нормальность трилона Б, г-экв/л, V_a – объем аликвоты, мл.

2. Определение показателя стабильности

В три колбы помещают по 400 мл исследуемой воды, 10 г мелкодисперсного карбоната кальция. Колбу закрывают притертой пробкой и помещают на 1 ч на встряхиватель для установления равновесия. Затем воду фильтруют, определяют щелочность в насыщенном растворе ($\text{Щ}_{\text{нас}}$) и вычисляют показатель стабильности по приведённой выше формуле.

3. Пробное подкисление

Вычисляют дозу кислоты для подкисления.

Так как стабильность зависит от многих факторов, то проводят пробное подкисление.

В 5 цилиндров, объемом 0,5 л, помещают исследуемую воду и рассчитанное количество кислоты для подкисления, увеличивая и уменьшая дозу кислоты на некоторый коэффициент (определяется инженером). Введённую кислоту перемешивают с пробой воды и оставляют в покое на 10-15 мин. Затем определяют в каждой пробе щёлочность и рН, данные заносят в таблицу.

Строят зависимости щёлочности и рН после подкисления от дозы кислоты и определяют оптимальную дозу кислоты, требуемой для подкисления. Оптимальной будет та доза, после которой щёлочность попадёт в интервал 2–2,5 мг-экв/л.

Контрольные вопросы

1. Какая вода называется стабильной?
2. Как записывается углекислотное равновесие в присутствии солей кальция?
3. Что такое нестабильная вода?
4. Какая вода называется агрессивной? В чем опасность агрессивной воды?
5. Какие способы определения стабильности воды Вы знаете?
6. Какие методы устранения нестабильности воды Вам известны?

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Для статистической обработки результатов сначала отбрасывают возможные грубые промахи, затем вычисляют стандартное отклонение и доверительный интервал.

Выявление грубых промахов

При многократном повторении некоторого измерения какое-нибудь одно значение может особенно сильно отличаться от остальных. В этом случае важно решить, идет ли речь о случайном отклонении или о грубой ошибке (грубом промахе), которая должна быть исключена из повторяющихся результатов измерений. Для исключения грубых промахов все полученные результаты ранжируют по возрастанию или убыванию. Очевидно, что при этом на предмет грубых промахов следует рассматривать только крайние члены ряда. Вычисляем Q-критерий:

$$\text{для } n=3-7 \quad Q = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_1 - x_n|}$$

$$\text{для } n=8-10 \quad Q = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_1 - x_{n-1}|},$$

где x_1 – значение, которое рассматривается как возможный грубый промах; x_2 – ближайшее к x_1 значение в ряду ранжированных результатов; $x_1 - x_n$ – размах варьирования результатов.

Найденное значение Q-критерия сопоставляют с табличным (таблица Б1) при данной доверительной вероятности и числе измерений $Q(P, n)$. Величину x_1 можно считать грубой ошибкой, если выполняется условие:

$$Q > Q(P, n).$$

Таблица Б.1

Q-критерий

n	P=0,90	P=0,95	P=0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,48	0,51	0,68
9	0,44	0,51	0,64
10	0,41	0,48	0,60

Стандартное отклонение и доверительный интервал

Стандартное отклонение служит наиболее распространенной мерой разброса и характеризуют случайную ошибку метода анализа. Стандартное отклонение S определяют по формуле:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

где x_i – отдельное значение; \bar{x} – среднее значение; n – общее число измерений.

Чтобы избежать недоразумений при оценке полученного результата, следует указать погрешность результата. Для характеристики погрешности может служить доверительный интервал. Результат следует представлять в виде:

$$\bar{x} \pm \Delta\bar{x} \text{ с указанием } P, n$$

где \bar{x} – среднее значение; $\Delta\bar{x}$ – доверительный интервал; P – доверительная вероятность; n – число измерений.

Таблица Б.2

Значения критерия Стьюдента

$f = n-1$	$P=0,90$	$P=0,95$	$P=0,98$	$P=0,99$
1	6,31	12,7	31,82	63,7
2	2,92	4,30	6,97	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,78	2,18	2,68	3,05

Для расчета доверительного интервала используют формулу:

$$\Delta\bar{x} = \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n}},$$

где $t(P, f)$ – t-критерий или критерий Стьюдента, который выбирается для данных доверительной вероятности P и числа степеней свободы $f=n-1$ из таблицы Б.2; s – стандартное отклонение; n – число измерений.

При расчёте доверительного интервала следует предварительно выбрать доверительную вероятность P , определяющую результат вычислений. Доверительный интервал сильно зависит от числа параллельных измерений. При переходе от двух к трем или четырем параллельным определениям точность данных значительно увеличивается, т.к. величина критерия Стьюдента существенно уменьшается. Однако с дальнейшим ростом числа параллельных определений это преимущество перестает оправдывать трудозатраты на определение.

ПОЛУЧЕНИЕ ШКАЛЫ ЦВЕТНОСТИ

Шкала цветности имитирует цветность природной воды и может быть использована для колориметрического или фотоколориметрического методов определения цветности воды. Чаще всего используют платино-кобальтовую или бихроматно-кобальтовую шкалы. Для приготовления эталонной бихромат-кобальтовой шкалы необходимо смешать растворы № 1 и № 2 по схеме, указанной в таблице В.

Раствор № 1: к 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ прибавить 2 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 1 мл H_2SO_4 с плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ и довести до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом 1 л.

Раствор № 2: 1 мл H_2SO_4 с плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ поместить в мерную колбу объемом 1 л и довести до метки дистиллированной водой.

Метод колориметрии предполагает использование шкалы цветности в пробирках из бесцветного стекла. Пробирки закрываются пергаментной бумагой и запарафиниваются. Шкала хранится в темноте 2–3 месяца.

Для определения цветности фотоколориметрическим методом необходимо использовать градуировочный график, построенный по шкале цветности в координатах «оптическая плотность раствора – градусы цветности» при длине волны $\lambda = 400 \text{ нм}$ и длине кюветы 3 см.

Таблица В

Шкала цветности

Раствор № 1, мл	0	1	2	5	8	10	12	14	16
Раствор № 2, мл	100	99	98	95	92	90	88	86	84
Градусы цветности	0	5	10	25	40	50	60	70	80

ПРИМЕР РАСЧЕТА ДОЗЫ КОАГУЛЯНТА ПО ЦВЕТНОСТИ

Задание. Рассчитать расход рабочего раствора коагулянта сульфата алюминия, если цветность природной воды составляет 80 градусов бихроматно-кобальтовой шкалы. Рабочий раствор коагулянта имеет концентрацию 1 % (по Al_2O_3).

Решение. Цветность природной воды составила 80 градусов, следовательно, доза коагулянта составит

$$D_{\text{к}} = 4\sqrt{Ц} = 4\sqrt{80} \approx 36 \text{ мг/л (по сульфату алюминия безводному)}.$$

Соотношение молярных масс сульфата алюминия и окиси алюминия:

$$\frac{M_{\text{r}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{M_{\text{r}}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{342}{102} = 3,36,$$

значит, доза коагулянта в расчете на окись алюминия составит

$$D_{\text{к}} = \frac{36}{3,36} \approx 10 \text{ мг/л (по } \text{Al}_2\text{O}_3)$$

Рабочий раствор коагулянта имеет концентрацию 1 % по окиси алюминия. Принимая плотность раствора равной единице, получим

$$D_{\text{к}} = 1 \% = 10 \text{ мг/мл}.$$

Следовательно, для создания требуемой дозы коагулянта (10 мг/л (по окиси алюминия)), в цилиндр для пробного коагулирования объемом 0,5 л требуется внести 0,5 мл рабочего раствора коагулянта. Таким образом, расход составит 0,5 мл.

ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АЛЮМИНИЯ С АЛЮМИНОНОМ

Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией алюминия 0,1 мг/см³

Растворяют 1,758 г двенадцативодных алюмокалиевых квасцов в мерной колбе вместимостью 1000 см³ в 400–500 см³ дистиллированной воды с добавлением 3 см³ концентрированной соляной кислоты, доводя раствор до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке не более 3 мес.

Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией алюминия 0,01 мг/см³

Раствор готовят разбавлением основного раствора в 10 раз. Для этого 10,0 см³ основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки подкисленной дистиллированной водой (3 см³ концентрированной соляной кислоты на 1000 л см³ дистиллированной воды). Раствор устойчив неделю.

Приготовление концентрированного ацетатного буферного раствора (рН=4,9–0,1)

400 г трёхводного уксусно-кислого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют его при небольшом нагревании в 400–500 см³ дистиллированной воды. Охлаждают раствор, приливают 155 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. рН раствора контролируют потенциометрически, и, при необходимости, добавляют раствор гидроокиси натрия или уксусной кислоты до рН=4,9. При хранении в холодильнике буферный раствор устойчив не более 3 мес.

Приготовление разбавленного ацетатного буферного раствора (рН=4,9–0,1)

Концентрированный буферный раствор разбавляют в 10 раз дистиллированной водой, контролируя рН. При хранении в холодильнике раствор устойчив в течение 1 мес.

Приготовление раствора гидроокиси натрия

40 г гидроокиси натрия растворяют в дистиллированной воде, не содержащей углекислоты, и доводят объем до 100 см³.

Приготовление раствора алюминона

0,500 г алюминона растворяют в 125 см³ нагретой до кипения дистиллированной воды, раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 125 см³ разбавленного ацетатного буферного раствора. Раствор алюминона готов к использованию сразу. В темной герметично закрытой склянке он устойчив при хранении в холодильнике не более 3 мес.

Приготовление раствора сульфата аммония

50,0 г сульфата аммония растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

Приготовление реакционной смеси

Смешивают в соотношении 1:2:22 объемные части растворов сульфата аммония, алюминона и разбавленного ацетатного буферного раствора. Раствор в темной склянке устойчив не менее 1 мес. В день анализа в необходимом объеме реакционной смеси растворяют аскорбиновую кислоту по 30 мг на каждые 25 см³ смеси.

Пример. На общий объем смеси 250 см³, необходимый на 10 определений алюминия, берут 10 см³ раствора сульфата аммония, 20 см³ раствора алюминона, 220 см³ разбавленного ацетатного буферного раствора и 300 мг аскорбиновой кислоты.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы или конические вместимостью 50 см³ помещают 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 1,0 и 1,4 см³ рабочего стандартного раствора алюминия, что соответствует 0; 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0 и 14 мкг алюминия или в расчете на 25 см³ анализируемой пробы 0; 0,04; 0,08; 0,16; 0,28; 0,40 и 0,56 мг/дм³ алюминия, добавляют соответственно 25,0; 24,9; 24,8; 24,6; 24,3; 24 и 23,6 см³ подкисленной дистиллированной воды (3 см³ соляной кислоты на 1000 см³ дистиллированной воды), перемешивают и приливают по 25,0 см³ реакционной смеси. Перемешивают и через 25–30 мин измеряют оптическую плотность растворов при 540 нм в кювете длиной 3 см относительно нулевого раствора.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации алюминия в мг/дм³ или рассчитывают уравнение регрессии.

График следует проверять по 3–4 точкам еженедельно и строить заново при использовании новой партии алюминона.

ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА С О-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Приборы и реактивы

Основной стандартный раствор железа (II) с концентрацией 1,0 мг/мл, приготовленный из ГСО.

Рабочий стандартный раствор железа (II) с концентрацией 0,01 мг/мл. Для приготовления раствора 1 мл основного стандартного раствора железа (II) помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Готовят раствор в день использования.

о-Фенантролин, раствор. 0,1 г моногидрата о-фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) ч.д.а. растворяют в 100 мл дистиллированной воды, подкисленной 2-3 каплями концентрированной соляной кислоты. Хранят в темной склянке на холоду. 1 мл раствора связывает в комплекс 0,1 мг железа.

Гидроксиламин, 10 %-ный раствор. Растворяют 10 г солянокислого гидроксиламина ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

Фотоэлектроколориметр с набором кювет

Посуда для объемного анализа.

Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб объемом 50 мл вносят 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 и 15,0 мл рабочего стандартного раствора железа (II), что соответствует 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мг/л железа (II). Добавляют 1 мл раствора гидроксиламина и 1 мл о-фенантролина и доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность при $\lambda=540$ нм в кювете длиной 5 см относительно холостого опыта.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИЗВЕСТИ

Известковое молоко с концентрацией около 10 % готовят из строительной извести, разводя ее водой до консистенции густой сметаны. Активность такого известкового молока составляет около 80–90 мг СаО/мл.

Определение содержания СаО в известковом молоке

Приборы и реактивы

Соляная кислота, 1 н. раствор. Готовится из фиксаля.

Индикатор фенолфталеин, 1 %-ный раствор. 1 г фенолфталеина растворяют в 70 мл спирта и добавляют 30 мл воды.

Посуда для объемного анализа.

Ход определения

Отмеривают пипеткой 10 мл раствора извести в коническую колбу объемом 250 мл добавляют около 100 мл дистиллированной воды и 2-3 капли индикатора фенолфталеина. Медленно титруют соляной кислотой до обесцвечивания. Если через 5 мин не появится розовое окрашивание, то титрование считают законченным.

Содержание СаО (х) в г/л или мг/мл определяют по формуле

$$x = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{10} \cdot 28$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кульский, Л.А. Основы химии и технологии воды / Л.А. Кульский; под ред. П.П. Строкач. – Киев: Наук. Думка, 1991. – 568 с.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: Учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: ВЛАДМО, 1999. – 320 с.
3. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение / А.К. Запольский, А.А. Баран – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
4. Бабенков, Е.Д. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
5. Роев, Г.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / Г.А. Роев, В.А. Юфин. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
6. Агроскин, И.И. Гидравлика / И.И. Агроскин, Г.Т. Дмитриев, Ф.И. Пикалов. – М.: Строительство, 1964. – 352 с.
7. Карюхина, Т.А. Химия и микробиология воды / Т.А. Карюхина, И.Н. Чурбанова. – М.: Стройиздат, 1983. – 170 с.
8. SNF Floerger. [http://www.snf-group.com/images/pdf/Brochures in English /Water%20Soluble%20Polymers%20E.pdf](http://www.snf-group.com/images/pdf/Brochures%20in%20English/Water%20Soluble%20Polymers%20E.pdf) – Доступ свободный
9. Теоретические основы физико-химических процессов очистки воды: учеб. пособие / А.Ф. Никифоров, И.Г. Первова, И.Н. Липунов, Л.В. Василенко. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ; УГЛТУ, 2008. – 152 с.
10. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – СПб: Лань, 2010. – 410 с.
11. Журба, М.Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: в 3 т. Т. 2. Очистка и кондиционирование природных вод: учеб. пособие / М.Г. Журба, Л.И. Соколов, Ж.М. Говорова. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010. – 552 с.
12. СП 31.13330.2012. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения / Госстрой СССР. – М.: ЦИТП Госстроя СССР, 2012.
13. СанПиН 2.1.4.1074–01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М.: Госкомсанэпиднадзор России, 2001.
14. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
15. Кочаров, Р. Г. Теоретические основы обратного осмоса: учебное пособие. – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007, – 143 с.
16. Дытнерский, Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1975. – 232 с.
17. Приоритетные направления в технологии очистки подземных вод от железа / А.В. Мамченко, И.В. Мисочка, И.И. Дешко и др. // Химия и технология воды. – 2009. – т. 31. – №1. – С. 57–76.

18. СП 32.13330.2012. Канализация. Наружные сети и сооружения / Госстрой СССР. – М.: ЦИТП Госстроя СССР, 2012.
19. Коммунальная гигиена / Е.И. Гончарук, В.Г. Бардов, С.И. Гаркавый, А.П. Яворовский. – Киев: Вища школа, 2006. – 792 с.
20. ГОСТ 31868–2012. Вода. Методы определения цветности. – М.: Стандартиформ, 2013.
21. ГОСТ 18165–89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия. – М.: Изд-во стандартов, 1989.
22. ПНД Ф 14.1:22.–95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином. – М.: Стандартиформ, 2004.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Фазово-дисперсный состав примесей и загрязнений воды.....	3
1.1. Классификация дисперсных систем.....	4
1.2. Краткая характеристика примесей и загрязнений воды	7
1.3. Молекулярно-кинетические свойства водных дисперсий.....	9
2. Удаление взвешенных и коллоидных частиц.....	12
2.1. Отстаивание	13
2.2. Коагуляция и флокуляция	18
2.2.1. Строение коллоидной частицы.....	18
2.2.2. Механизм очистки воды коагулянтами и флокулянтами	25
2.3. Флотация	35
2.3.1. Поверхностное натяжение	36
2.3.2. Явление смачивания	37
2.4. Фильтрация	40
3. Удаление молекулярных и ионных примесей воды	
3.1. Мембранная сепарация.....	54
3.2. Сорбционные и ионообменные методы очистки.....	74
3.3. Химическое осаждение	
3.3.1. Производство растворимости.....	83
3.3.2. Реагентное умягчение воды	86
3.3.3. Обезжелезивание реагентными методами	88
3.4. Стабилизация и дегазация.....	91
3.4.1 Стабилизация воды	92
3.4.2 Удаление растворённых газов	94
4. Обеззараживание	97
4.1. Обеззараживание хлорсодержащими реагентами	98
4.2. Механизм бактерицидного действия. Хлорпоглощаемость.....	102
4.3. Способы хлорирования воды.....	108
4.4. Обеззараживание без хлорсодержащих реагентов.....	112
Приложения	
Приложение А. Описание лабораторных работ	
А.1. Лабораторная работа № 1. Пробная коагуляция природной воды	116
А.2. Лабораторная работа № 2. Нейтрализация и обезжелезивание кислых производственных сточных вод.....	122
А.3. Лабораторная работа № 3. Определение стабильности и стабилизация воды методом подкисления	129
Приложение Б. Статистическая обработка результатов	133
Приложение В. Получение шкалы цветности.....	136

Приложение Г. Пример расчёта дозы коагулянта по цветности.....	137
Приложение Д. Подготовка к определению алюминия с алюминоном.....	138
Приложение Е. Построение градуировочного графика для определения железа с о-фенантролином.....	140
Приложение Ж. Приготовление извести.....	141
Библиографический список.....	142

Учебное издание

Белканова Марина Юрьевна,
Авдин Вячеслав Викторович,
Рожкова Татьяна Николаевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**

Учебное пособие

Техн. редактор *А.В. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 21.12.2015. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 8,60. Тираж 50 экз. Заказ 822/235.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.