

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ТЕХНОЛОГІЯ ТА ОБЛАДНАННЯ ОДЕРЖАННЯ ПИТНОЇ ТА ТЕХНІЧНОЇ ВОДИ КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія,
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

Технологія та обладнання одержання питної та технічної води: Конспект лекцій [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 ««Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»/ КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: Мешкова-Клименко Н.А., Косогіна І.В., Толстопалова Н.М. електронні текстові данні (1 файл: 3,0 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 141 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 6 від 22.02.2018 р.)*

*за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету
(протокол № 1 від 29.01.2018 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

*Технологія та обладнання одержання питної та технічної води:
Конспект лекцій*

Укладачі: *Мешкова-Клименко Наталія Аркадіївна, д-р хім. наук, проф.
Косогіна Ірина Володимирівна, канд. техн. наук, доц.
Толстопалова Наталія Михайлівна, канд. техн. наук, доц.*

Відповідальний редактор *Астрелін Ігор Михайлович, д-р. техн. наук, проф.*

Рецензенти: *Бик М.В., канд. хім. наук, доц.*

Анотація:

Навчальний посібник Технологія та обладнання одержання питної та технічної води: Конспект лекцій призначений для підготовки фахівців у області технології підготовки питної та технічної води із поверхневих та підземних джерел водопостачання. Удосконалення технології водопідготовки в Україні з урахуванням сучасних світових досягнень і можливостей є важливою задачею хіміків-технологів. Основна мета навчального посібника поглибити знання студентів з питань вибору методів очистки і створення технологічних схем створення оптимальних екологічно чистих технологічних схем водоочищення на базі знань фізико-хімічних характеристик домішок природної води та загальних методів підготовки води в залежності від призначення.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	5
ЛЕКЦІЯ №1 ПРИРОДНІ ВОДИ. ДОМІШКИ. ЯКІСТЬ ВОДИ.....	7
1.1 Властивості води	7
1.2 Будова молекул і асоціатів природної води	7
1.3 Склад природної води. Ізотопи води.....	10
1.4 Підготовка води — джерела питомого водопостачання	10
ЛЕКЦІЯ №2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ПРИРОДНИХ ВОД.....	14
2.1 Показники якості природних вод	14
2.2 Іонізовані домішки природних вод.....	16
2.3 Природні органічні сполуки (ПОС).....	17
ЛЕКЦІЯ №3 ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДИ ЗА БІОЛОГІЧНИМИ ПОКАЗНИКАМИ.....	24
3.1 Характеристика мікроорганізмів, які є показниками забруднення води	24
3.2 Екологічне благополуччя водних об'єктів.....	27
ЛЕКЦІЯ №4 МЕТОДИКА ВСТАНОВЛЕННЯ І ВИКОРИСТАННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ НОРМАТИВІВ ЯКОСТІ ВОДИ	31
4.1 Встановлення екологічних нормативів якості води	31
4.1.1 Етапи визначення ОЕН.....	31
4.1.2 Вихідні дані якості води	33
4.1.3 Встановлення ОЕН орієнтовним методом.....	35
4.2 Використання ОЕН.....	35
4.2.1 Етапи використання ОЕН.....	35
4.2.2 Форми подачі результатів значень показників якості води.....	36
4.3 Комплексна екологічна класифікація якості води у водоймах	37
ЛЕКЦІЯ №5 КОАГУЛЯЦІЯ.....	40
5.1 Фазово-дисперсний стан домішок води	40
5.1.1 Стійкість дисперсних систем	41
5.1.2 Сили, які діють між дисперсними частинками	43
5.2 ПЕШ на поверхні дисперсних частинок	45
5.3 Розподіл йонів в дифузійній частині	46
5.3.1 Випадки стійкості колоїдної системи	49
ЛЕКЦІЯ №6 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ АЛЮМІНІЮ І ЗАЛІЗА.....	51
ЛЕКЦІЯ №7 СПОСОБИ ВИДІЛЕННЯ КОАГУЛЬОВАНОЇ СУСПЕНЗІЇ В ОСАД.....	59
7.1 Контактна коагуляція	59
7.2 Електрокоагуляція.....	62
ЛЕКЦІЯ №8 ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ КОАГУЛЯЦІЇ	64
8.1 Методи інтенсифікації процесів коагуляційного очищення.....	64
8.1.1 Реагентні методи.....	64
8.1.2 Безреагентні методи.....	65

8.2 Сучасні підходи використання процесу коагуляції для отримання якісної питної води.....	67
8.3 Сучасні уявлення про механізм коагуляції ПОС.....	68
8.3.1 Механізм видалення ПОС при коагуляції	68
ЛЕКЦІЯ №9 ФЛОКУЛЯЦІЯ	70
9.1 Класифікація флокулянтів	70
9.2 Механізм утворення мостів.....	73
9.3 Механізм нейтралізації заряду.....	75
9.3.1 Утворення електростатичної заплати	75
9.4 Фактори, які впливають на процес флокуляції.....	76
9.4.1 Подача флокулянтів.....	80
ЛЕКЦІЯ №10 ФЛОТАЦІЯ.....	81
10.1 Суть методу флотації.....	81
10.1.1 Класифікація флотореагентів	83
10.1.2 Стадії процесу флотації	84
10.2 Способи флотаційної обробки промислових стічних вод.....	85
10.3 Флотація при виділенні повітря з розчину	86
10.3.1 Напірна флотація.....	86
10.3.2 Вакуумна флотація (вакуумні установки)	88
10.4 Флотація з механічним диспергуванням повітря.....	89
10.4.1 Безнапірні установки	90
10.4.2 Пневматичні установки	90
10.5 Флотація при подачі повітря через пористі матеріали	90
10.6 Електрофлотація	91
10.7 Хімічна флотація	91
ЛЕКЦІЯ №11 АДСОРБЦІЯ	92
11.1 Суть процесу адсорбції	92
11.1.1 Види адсорбції	92
11.2 Специфіка адсорбції з водних розчинів	94
11.3 Межі застосування адсорбційної технології.....	96
ЛЕКЦІЯ №12 ІЗОТЕРМА АДСОРБЦІЇ РОЗЧИНЕНОЇ РЕЧОВИНИ	100
12.1 Адсорбція речовини із розчину	100
12.2 Пориста структура адсорбентів і її вплив на вибірковість адсорбції	102
12.3 Оцінка основних технологічних параметрів адсорбційного очищення води від органічних речовин	104
ЛЕКЦІЯ №13 СИНТЕТИЧНІ ПОЛІМЕРНІ СОРБЕНТИ.....	106
13.1 Загальна характеристика синтетичних полімерних сорбентів.....	106
13.1.1 Порівняння полісорбів з активованим вугіллям (відмінності)..	107
13.2 Рівняння Ленгмюра	109
13.3 Теорія БЕТ.....	112
ЛЕКЦІЯ №14 ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ	115
14.1 Методи знезараження води	115
14.1.1 Хлорування.....	115

14.1.2 Характеристика озонування та ультрафіолетового опромінення води.....	117
14.1.3 Порівняльна ефективність альтернативних засобів знезараження	118
14.2 Синергічний ефект дезинфікантів	122
14.3 Поєднання окисників (O_3 , H_2O_2 , Cl_2 , I_2) з йонами Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} з УЗ з накладанням електричного поля.....	122
14.4 Поєднання дії гіпертермії (нагрівання) з УФ чи іонізуючим випромінюванням.....	123
14.5 Антимікробні наноматеріали	124
ЛЕКЦІЯ №15 ОБРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ У ПІДГОТОВЦІ ПИТНОЇ ВОДИ.....	127
15.1 Принцип вибору методу обробки води	127
15.2 Технологічні процеси і споруди (загальна характеристика).....	128
15.2.1 Освітлення води	128
15.2.2 Знебарвлення води	129
15.2.3 Знезалізнення і деманганування води.....	129
15.2.4 Фторування води.....	129
15.2.5 Знезараження води.....	130
15.3 Класифікація технологічних схем	130
15.4 Критерії біологічно повноцінної питної води.....	132
15.5 Принципи вибору методів обробки води	132
ЛЕКЦІЯ №16 СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПІДГОТОВКИ ПИТНОЇ ВОДИ	134
16.1 Шляхи досягнення біологічної стабільності води	136
16.3 Процеси флотації в технології підготовки питної води	139

ВСТУП

Промисловість та комунальні господарства відносяться до найкрупніших водоспоживачів не лише в Україні, але і у Світі. Значна частина води як у промисловості так і в комунальних підприємствах використовується в системах тепло-, енергопостачання та водоциркуляційних системах охолодження. В значній мірі об'єми використаної води в даних системах залежать від якості водопідготовки, що визначає рівень мінералізації води, її стабільність щодо накипоутворення, корозійну активність. Крім того рівень очищення води визначається вимогами водоспоживача і зростає при переході від систем охолодження до систем тепlopостачання та до енергетичних систем.

В ситемах охолодження головними проблемами є осадковідкладення та корозія обладнання і трубопроводів. Найбільш економічно доцільним в даному випадку є використання антискалантів та інгібіторів корозії металів. В ситемах тепlopостачання важливим є проблеми захисту обладнання від осадковідкладень і корозії металів, що успішно вирішується як за рахунок використання ефективних інгібіторів так і установок знекиснення води. Знекиснення води дуже важливе і для енергетичних систем. Застосовується для надійного захисту обладнання від корозії та запобігання забрудненню води продуктами корозії.

В навчальному посібнику представлений матеріал для поглибленого вивчення послідовності розробки технології водоочищення в залежності від виду джерела та якості води після обробки на основі знань фізико-хімічних характеристик домішок природних вод та загальних методів підготовки води основні характеристики джерел питної води. Представлені вимоги, які ставляться до питної та технологічної води та апаратурне обладнання процесів підготовки питної та технологічної води. Наведено принципи технологічні схеми підготовки питної та технологічної води для створення екологічно чистих схем.

ЛЕКЦІЯ №1 ПРИРОДНІ ВОДИ. ДОМІШКИ. ЯКІСТЬ ВОДИ

Вода - найпоширеніша речовина на Землі. $\frac{3}{4}$ поверхні планети вкриті морями, океанами, річками, льодовиками. Крім того, вода в великих кількостях міститься в земній корі, утворюючи підземні озера і моря. Загальний вміст води на Землі складає $\sim 1\,500$ млн.км³. Вода складається з найпоширеніших атомів в нашому світі - з водню і кисню, до речі, найпоширенішим атомом у Всесвіті є водень. Сонце складається в основному з водню, але також містить гелій, вуглець і кисень. Навіть Всесвіт на 90% складається з водню.

Вода – найзагадковіша речовина у світі. Вона не підкоряється ніяким законам фізики і хімії, а також володіє особливими властивостями. За законами хімії вона повинна кипіти при температурі - 76°C і замерзати при температурі 90°C. (За Цельсієм -100°C - замерзати; при 0 - кипіти. Карл Лінней перевіряв Упсала).

1.1 Властивості води

Вода - найбільш аномальна речовина природи. Цей вислів пов'язаний з тим, що властивості води багато в чому не відповідають фізичним законам, яким підкоряються інші речовини.

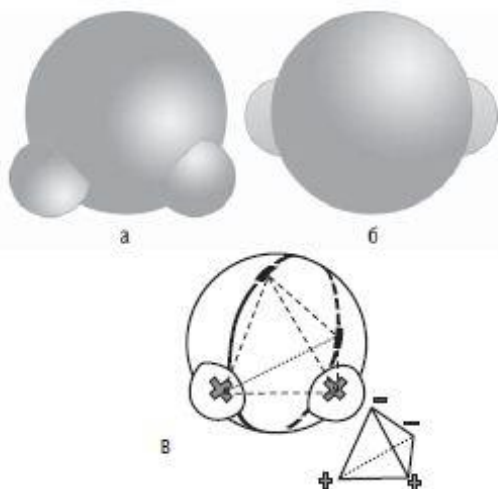
1.2 Будова молекул і асоціатів природної води

Найпростіша модель будови молекули H₂O — тетраедр. Насправді в природі не існують окремі одиничні молекули H₂O при нормальних T та P. Молекулу H₂O пов'язують різними асоціатами, в природі яких і в будові існує декілька гіпотез. Єдиного підходу до опису будови асоціату води не існує. Існує декілька моделей (гіпотез) структури чистої H₂O. Існує думка, що структура H₂O побудована простішими асоціатами, що існує модель желеподібна, льодоподібна, у вигляді гелю, в якому швидко виникають та руйнуються водневі зв'язки (рисунок 1).

Вибір моделі залежить від властивостей, що вивчаються. Кожна модель передає ті чи інші характерні особливості структури, але жодна не може вважатись єдиною правильною.

Великій кількості експериментальних даних відповідає льодоподібна модель або модель Самойлова, згідно якої ближня упорядкованість розміщення молекул представляє собою тетраедний каркас, який порушений тепловим рухом молекул. Ті пустоти, які утворюються в

каркасі, заповнюються одиночними молекулами H_2O , які мають іншу енергію, ніж молекули у вузлах тетраедра молекули H_2O , що розташовується навкруги центрального тетраедра вибудовуються по принципу тетраедичного оточення. При цьому три сусідні молекули розташовуються в одному шарі і знаходяться на відстані одна від одної 0.294 нм, четверта молекула — у наступному шарі на відстані 0.276 нм. Уявлення про тетраедичну будову H_2O привело до поняття високої ажурності будови та появи пустот, розміри яких дорівнюють чи перевищують розміри молекули H_2O .



а – вид на молекулу води зі сторони атомів водню; б – вид на молекулу води зі сторони атома кисню; в – заряди (електрони, що розміщені в молекулі води у вигляді тетраедра)

Рисунок 1.1 – Тетраедр (модель)

Подальші дослідження структури H_2O призводять до появи поняття кластеру H_2O .

Зеленін виявив довго живучі кластери в об'ємі H_2O . Розрахунки показують, що H_2O являє собою ієрархічно правильну об'ємну структуру (має певну впорядкованість).

В основі ієрархії лежать кристалоподібні утворення, що складаються з 57 молекул, що взаємодіють одна з одною за рахунок вільних водневих зв'язків. Це призводить до утворення структур другого порядку у вигляді шестигранників, які складаються з 912 молекул H_2O . Конфігурація молекули H_2O реагує на будь-яку взаємодію і будь-які домішки. Це пояснює лабільний характер взаємодії кластерів. Статистичний розрахунок

показав, що у звичайній H_2O сукупність окремих молекул H_2O і асоціатів складає 60 %, а 40 % — кластери (структурована H_2O).

Кластери викликають інтерес вчених через те, що вони утворюються в області температурного інтервалу характерного для існування живої природи. Саме вони здатні приводити до м'яких локальних змін властивостей H_2O , сповільнюючи та пришвидшуючи біологічні процеси H_2O . Асоціативна структура H_2O обумовлена і кліматом Землі.

Останні дослідження показали, що у H_2O можуть бути присутні так звані велетенські гетерофазні кластери H_2O (ВГКВ), в утворенні яких беруть участь молекули H_2O .

В утворенні цих ВГКВ бере участь молекула H_2O , що складається з протію і дейтерію. Природний вміст дейтерію у H_2O складає приблизно 80 %.

Існування ВГКВ дозволяє диференціювати упорядковані асоціати H_2O на такі підгрупи:

- *Мікрокластери* — вміст від 6 до 20 молекул H_2O .
- *Велетенські* — вміст $10^{10} - 10^{13}$ молекул H_2O .

Кластер як фрагмент об'єму H_2O зі змінною структурою розглядається як нова псевдофаза H_2O , яка знаходиться в контакті з фазою H_2O навколишнього об'єму.

Виникає поверхня поділу фаз. Якщо є поверхня поділу фаз, то виникає поверхневий шар. Відомо, що на поверхні поділу фаз виникає поверхневий шар, що охоплює більш щільну фазу. При будь-якому способі утворення кластера його поверхневий шар за структурою є перехідною областю між фазами і має властивості, відмінні від внутрішньокластерної і навколишньої води. Такий поверхневий шар має заряд і потенціал і фактично є подвійним електричним шаром. В даний час відомостей про властивості поверхневого шару кластерів в літературі немає, тому це питання потребує вивчення.

Як і для колоїдів, поверхневий шар виконує роль стабілізатора структури, збільшуючи тривалість життя кластера, впливаючи на його деформованість, плинність, в'язкість, агрегування кластерів малих розмірів в гігантські гетерофазні кластери, а також змінюючи інші властивості.

Концепція про граничні шари кластерів необхідна для пояснення зв'язку будови води з її властивостями, наприклад, для пояснення здатності

до переохолодження, перерозподілу домішок типу дейтерію, газів, ПАР, а також для пояснення властивостей розчинів і дисперсних систем.

1.3 Склад природної води. Ізотопи води

Внаслідок існування ізотопів H_2 і O_2 , молекулярна маса води може відрізнятися від 18 г/моль. В природі знайдено 3 ізотопи O_2 (16,17,18) та декілька із H_2 . Теоретично є приблизно 135 різних видів води, стійкими, що зустрічаються у природі, є тільки 9 видів води.

Відношення цих стійких видів:

- H_2O (H- протій, $O_2 - 16$), 99,73 %.
- H_2O (H- протій, $O_2 - 18$), 0,2 %.
- H_2O (H- протій, $O_2 - 17$), 0,04 %.
- H_2O (H- протій, дейтерій -1, $O_2 - 16$), 0,03 %.

Існує обґрунтована думка про те, що у воді, крім H^+ (гідроксил, гідроксоній), є іони $H_9O_4^+$, $H_7O_4^-$. В цій гіпотезі у H_2O йде рівняння утворення H_2O при взаємодії двох іонів та утворення однієї молекули H_2O .

Асиметричне розташування елементарних зарядів зумовлене тим, що всі молекули зв'язані одна з одною — в одну просторову силу.

1.4 Підготовка води — джерела питомого водопостачання

За умовами залягання розрізняють типи підземних вод:

- верховодка;
- ґрунтові;
- артезіанські.

Верховодка — підземні води, які залягають в обсязі поверхні H_2O , характерна непостійність розташування і дебету. Верховодка розташовується над водотривкими непроникними породами. Верховодка займає обмежені території, це явище — тимчасове і відбувається воно в період надмірного зволоження територій, а в засушливий період зникає.

Потужність порід (глибина верховодки) — від 1 до 2-5 м.

Верховодка достатньо забруднена вода.

До верховодки відносять води ґрунтового шару, але коли ґрунт достатньо вологий.

Ґрунтові води — залягають в першому водоупорному горизонті нижче верховодки, характеризуються постійним дебітом, накопичуються у пористих породах, у твердих колекторах.

Рівень ґрунтових вод — нерівна поверхня, що повторяє рельєф місцевості.

Ґрунтові води переміщуються в напрямку пониження рельєфу.

Рівень ґрунтових вод постійно коливається, на нього впливає кількість осадів, що випадають, клімат, рельєф. Ґрунтові води, які накопичуються в алювіальних відкладеннях є одним із джерел водопостачання.

Артезіанські води можуть бути *напірними* і *не напірними*. Як джерело водопостачання використовуються напірні артезіанські води.

Напірні артезіанські води — це води, що знаходяться у водоносному шарі, який знаходиться між водотривкими шарами, і не мають дзеркала поверхні води. Вони мають гідростатичний тиск, зумовлений різними рівнями тисків в місці живлення та виходу води. Розміри артезіанських басейнів різні — до 100, 1000 км.

Артезіанські води характеризуються постійним дебітом та хорошою якістю. У верхній зоні активного водообміну артезіанські води слабо мінералізовані, їх добре використовувати в якості джерел питного водопостачання. Найбільші запаси артезіанських вод знаходяться у Донецькому басейні.

Склад домішок річкових вод визначається характером живлення — поверхневим (дощі, сніги) та підземним (ґрунтові води). Склад домішок поверхневих вод залежить від сезону року. Вміст завислих речовин, залежно від сезону, змінюється від 2 до 1000 мг/дм³. Також змінюється склад розчинних солей.

В період паводків вміст солей в них різко зменшується, а зимою — збільшується.

За природою розчинних солей (аніонів) поверхневі води поділяються на три класи:

- гідрокарбонатні води — р.Дніпро;
- сульфатні води — р.Сіверський Донець;
- хлоридні води.

Природна вода є багатокомпонентною системою, до складу якої входять гази, мінеральні та органічні речовини, що знаходяться в істинно-розчиненому, колоїдному і завислому стані, а також мікроорганізми (~ 50 елементів — однак, тільки деякі з них, найбільш важливі, зазвичай зустрічаються в значних кількостях).

Гази – кисень, азот, вуглекислий газ, рідше H₂S.

Мінеральні солі, кислоти, гідроксиди. Найбільш поширені: гідрокарбонати (HCO_3^-), хлориди й сульфати лужноземельних (Ca , Mg) і лужних металів (Na , K), в меншій мірі їх нітрати, нітрити, силікати, фториди, фосфати.

Є приблизно 625 класів води. Зараз найбільше використовуються класифікаційні системи:

- Шукарева;
- Альокіна;
- Кульського;
- Перермана.
- Фірма «Ром і хаас».

Система класифікації Шукарева заснована на принципі переважання трьох головних катіонів — Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , трьох головних аніонів — Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Вода відноситься до того чи іншого складу в залежності від вмісту цих йонів, який перевищує 25 %. Комбінуючи типи вод по вмісту аніонів, отримаємо 49 класів. Наприклад, вода може називатися гідрокарбонатно натрієво кальцієвою.

За загальною мінералізацією кожен клас поділяється на групи:

- менше 1.5 г/дм^3 ;
- від $1.5 - 10 \text{ г/дм}^3$;
- від $10 - 40 \text{ г/дм}^3$;
- більше 10 г/дм^3 .

Класифікація Альокіна заснована на класифікації за переважними йонами і відношенням між ними. Всі йони поділяються на три класи:

- гідрокарбонатні;
- сульфокарбонатні;
- хлоридні.

Кожен клас поділяється на три групи.

Класифікація Перермана виділяє шість головних токсонів, кожен з яких відповідає кожному критерію:

1. *група* — відповідає температурі;
2. *тип* — відповідає окисно-відновним умовам;
3. *кластери* — відповідає лужно-кислим умовам;
4. *сімейство* — відповідає загальній мінералізації;
5. *рід* — відповідає розчинним органічним речовинам;
6. *вид* — відповідає катіонам та аніонам H^+ та OH^- .

Ця класифікація враховує температуру, розчинні речовини, органічні речовини, гази.

Класифікація фірми «Ром та Хаас» подібна до класифікації Кульського.

ЛЕКЦІЯ №2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ПРИРОДНИХ ВОД

В Україні якість природних вод визначається ДСТУ 4808:2007.

2.1 Показники якості природних вод

1. Завислі речовини — це тверді речовини, що складаються із частинок глини, піску, мулу, суспензних органічних та неорганічних речовин, планктону та різних мікроорганізмів. Вміст завислих речовин вимірюється у мг/дм³. Завислі тверді домішки мають умовний діаметр $>1 \cdot 10^{-4}$ мм.

2. Мутність та прозорість.

Мутність води викликана наявністю тонкодисперсних домішок, обумовлених нерозчинними чи колоїдними неорганічними і органічними речовинами. Мутність визначається візуально, її описують. Найчастіше вимірюють мутність за допомогою нефелометра — нефелометричні методи (НЕФ). Визначають по каоліну, якщо дуже мутні води — по фармозину.

Прозорість, міра прозорості — це висота стовпа води, при якій можна спостерігати білу пластину, що опускається у воду, що має певні розміри — диск Секки, або вирізають на певному папері шрифт певного розміру — шрифт Снелека.

3. Запах — визначається органолептично — за допомогою відчуттів людини. По характеру запах поділяють на дві групи:

- природного походження;
- штучного походження.

Інтенсивність запаху визначається по шестибальній шкалі (0 — запаху немає). Запахи штучного походження називають по речовині, що міститься у воді — наприклад, бензольний.

4. Смак та присмак. Інтенсивність визначається по ГОСТу і оцінюється по шестибальній шкалі. Розрізняють чотири види смаку:

- солоний;
- гіркий;
- солодкий;
- кислий.

Найбільш поширений солоний смак, зумовлений наявністю NaCl, що розчиняється у воді; гіркий — MgSO₄; кислий — надлишком вільного CO₂.

Поріг сприйняття сольового розчину (відчуття солі):

Речовина	Розмірність, мг/дм ³
NaCl	165
CaCl ₂	470
FeCl ₂	0.35
MgSO ₄	250
FeSO ₄	1.6
NaHCO ₃	450

5. Кольоровість — характеризує інтенсивність забарвлення води. Виражається у градусах платиново-кобальтової шкали. Кольоровість природних вод зумовлена головним чином наявністю гумусових речовин і сполук Fe(III).

При цвітінні водойм, в залежності від видів організмів, вода може мати різний колір:

- світло-зелений — розвиток водоростей із групи протокових;
- зеленувато-бурий — діатомові водорості;
- темно-бурий — пирідинові водорості;
- ізумрудно-зелений — синьо-зелені водорості.

6. Мінералізація — сумарний вміст всіх знайдених при хімічному аналізі води мінеральних речовин.

Питома електропровідність природних вод варіює від 30-1500 мкСм/см (Сіменси/см).

Межа прісних вод — 1 г/дм³ встановлюється у зв'язку з тим, що при мінералізації більше цього значення смак води неприємний.

Межа між сольонуватими і солоними водами прийнята на тій основі, що при мінералізації близько 25 г/кг температура замерзання води і температура найбільшої густини морської води співпадають.

Межа 50 г/кг між солоними водами і розсолами зумовлена тим, що солоності більше цього значення не буває у морях.

7. Електропровідність — числове вираження здатності водного розчину проводити електричний струм.

8. Твердість води — зумовлена наявністю у воді йонів Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺. Загальний вміст Ca²⁺ і Mg²⁺ більший, ніж інших йонів, тому враховуються лише їх йони.

Твердість буває:

- карбонатна — тимчасова (усувається кип'ятінням);
- не карбонатна — постійна.

Карбонатна — наявність гідрокарбонатів, постійна — наявність сульфатів та хлоридів. Твердість виражається у ммоль/дм³. Міжнародні норми якості не нормують твердість, а нормують загальний вміст Ca^{2+} і Mg^{2+} .

Лужність — сумарна концентрація аніонів слабких кислот і гідроксильних йонів, що містяться у воді. Лужність виражається у ммоль/дм³.

В залежності від наявних аніонів слабких кислот розрізняють лужність:

- бікарбонатна;
- карбонатна;
- гідратна;
- фосфатна;
- силікатна;
- гуматна.

В природних водах майже завжди лужність визначається бікарбонатами, то для таких вод загальну лужність приймають рівною карбонатній твердості.

2.2 Іонізовані домішки природних вод

- Йони Na^+ та K^+ не утворюють розчинних солей, не підлягають гідролізу — відносяться до важкорозчинних у воді.
- Йони Ca^{2+} і Mg^{2+} визначають твердість, мінімальна їх кількість у воді — 100 мг, максимальна — 200 г.
- Йони NH_4^+ у воді утворюються при розпаді органічних речовин, поступають у воду із стічних вод.

Присутність висококонцентрованого кисню O_2 призводить до окиснення сполук азоту у воді до нітрат-йонів; при недостатчі кисню — відновлення азотвмісних речовин до йонів NH_4^+ .

- Йони Fe^{2+} і Fe^{3+} знаходяться у підземних водах, Fe^{3+} — у поверхневих водах.
- Йони Mn^{2+} — схожі на йони Fe^{2+} . Ці йони знаходяться у воді посезонно.

- Бікарбонат йони HCO_3^- — одні з найважливіших йонів, що знаходяться у воді. З ними пов'язане поняття «вуглекислотна рівновага».

Вода з фактичним вмістом CO_2 , що дорівнює його розрахунковому вмісту по рівнянню, називається стабільною.

При вмісті CO_2 більше рівноважної концентрації, його надлишок здатний викликати розчинення CaCO_3 при контакті з водою. Таку воду називають агресивною.

При недостатці CO_2 в порівнянні з рівноважною концентрацією буде спостерігатися розпад частини бікарбонатних іонів з утворенням додаткової кількості карбонатних іонів і виділенням із системи твердої фази CaCO_3 . Така вода називається нестабільною.

- Хлорид йони;
- Сульфат йони — при високій концентрації органічних речовин і важкому доступі до кисню сульфат йони легко відновлюються до елементарної сірки (S) або H_2S . Вода тут має неприємний запах — загниває.
- Кремнієва кислота — поширена у природних водах. У підземних водах силікатів більше, ніж у поверхневих.

2.3 Природні органічні сполуки (ПОС)

ПОС — є важливим компонентом природних вод. ПОС можуть контролювати рух слідових металів. ПОС заважають осадженню колоїдних частинок; вони є їжею для мікроорганізмів; ПОС при дезинфекції води утворюють токсичні хлор-органічні сполуки.

Видалення ПОС як прекурсору вторинних продуктів забруднення води мають велике значення, так як глибина видалення ПОС визначає так звану біологічну стабільність води.

Основним компонентом в природних водах органічних речовин є гумусові, роль яких у формуванні якості питної води є важливою.

Глибина видалення гумусових речовин залежить:

- витрати окисника при знезараженні води;
- кількості хлор-органіки в питній воді.

Основним джерелом утворення гумусових речовин є ґрунти. Їх утворення зумовлене тим, що в природі вуглеводи та аміни рослинних залишків підлягають швидкому розкладу мікроорганізмами — утворюються гумусові речовини.

Гумусові речовини складаються із гумінових і фульвокислот.

Гуміни — залишок, що не вилучається із ґрунту, який нерозчинний при будь-якому значенні рН.

Гумінові кислоти — фракція, яка розчиняється при рН менше 2.

Фульвокислоти (кренові апокренові) — фракція, яка розчинна майже у всьому діапазоні рН.

Джерелом екстракції для гумусових речовин є торф, буре вугілля.

Гумінові кислоти є високомолекулярними сполуками і містять у складі ароматичне ядро та азотовмісні органічні сполуки як у циклічних формах, так і в периферійних. Гумінові кислоти можуть мати відновні властивості. Молекула гумінової кислоти — продукт конденсації ароматичних сполук з продуктами розпаду білка за участі речовин вуглеводневих груп.

Гумінові кислоти різного походження не ідентичні. По мірі переходу від підзолистих ґрунтів (чорноземи) вміст карбону та кисню у гумінових кислотах зменшується. Для різних типів ґрунтів гумінові кислоти по-різному поведуть себе по відношенню до окисників, коагуляції, сорбції, адже ступінь окиснення цих речовин визначається співвідношенням їх гідрофільних і гідрофобних властивостей.

Гумінові кислоти різних ґрунтів розрізняються за оптичними властивостями: тон забарвлення гумінових кислот коливається від світло-бурого (червоноземи) до темно-бурого кольору чорнозему. Різний колір пояснюється різним вмістом хромоформних груп в структурі молекули (C - O, C = C, C = O). Різний вміст груп пояснює різне забарвлення природної води.

Фульвокислоти — високомолекулярні сполуки, для яких характерний понижений (менше 50 %) вміст карбону; вони володіють легкою розчинністю у воді, спирті, лузі, солі легко розчиняються у воді. За низьких концентрацій ці речовини мають слабо жовтий колір, в концентрованому розчині — оранжево-жовтий колір.

Для фульвокислот характерна висока розчинність у більшості утворених ними солей, а саме солей Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} та утворених комплексних сполук з Fe^{2+} та Al^{3+} , розчинних за певних умов реакції середовища. А це дуже суттєвий момент для очищення води, зокрема для її найважливішої стадії – коагуляційної обробки.

Важкість молекул гумусових речовин визначає ряд важливих фізико-хімічних властивостей:

- ступінь дисперсності;
- стійкість до окиснення, сорбції;
- стійкість до коагуляційної дії електролітів.

Найбільшою стійкістю до коагуляційної дії електролітів володіють фульвокислоти та гумінові кислоти із підзолистих ґрунтів. Найменш стійкими є гумінові кислоти з чорноземів. Проміжне положення займають гумінові кислоти із темно-сірого лісового ґрунту. Все це надзвичайно важливо при створенні технології очищення води і оцінці ефективності методу коагуляції.

Стійкість гумінових речовин до окиснення і абсорбції підвищується у ряді:

Гумінові кислоти → колоїдно розчинні фульвокислоти → істинно розчинні фульвокислоти

Відомості про характер органічних сполук, що містяться у воді, можна отримати, порівнюючи співвідношення між кольоровістю і окислюваністю цієї води. Підвищене значення цього співвідношення свідчить про переважання у воді стійких гумусових речовин болотного

походження, а знижене – про переважання гумусових речовин планктонного походження.

Приклад: зміна планктонного походження в р.Дніпро: в грудні – підвищене свіввідношення (висока кольоровість, низька окислюваність тому, що йде грудневе танення снігів в Поліссі), в січні – знижене (висока кольоровість і висока окислюваність) – звідси і різні підходи до технології водоочищення.

Окислювально-відновний потенціал (ОВП) – міра хімічної активності елементів і їх сполук в оборотних хімічних процесах, які пов'язані зі зміною зарядів іонів в розчинах. ОВП відомий також під назвою редокс-потенціал, позначається латинськими буквами E_h і має розмірність мВ.

Значення ОВП будь-якої хімічної сполуки тим більше, чим більше концентрація компонентів, які віддають свої електрони, по відношенню до концентрації компонентів, які приймають ці електрони.

Вода – складна хімічна сполука, що містить різні домішки. Всі ці домішки також володіють різними хімічними потенціалами і виступають менш активними окисниками або відновниками, ніж кисень і водень. Значення ОВП природної води знаходиться в межах від -400 до +700 мВ, що пояснюється протіканням в воді різних окисно-відновних реакцій. Значення показника ОВП в деякій мірі характеризує хімічний склад води.

ОВП води може бути виміряний шляхом використання нормального водневого електрода і інертного електрода (наприклад, платинового).

Залежно від значення ОВП розрізняють кілька основних ситуацій, що зустрічаються в природних водах:

1. Окислювальна. Характеризується значеннями ОВП > 100 -150 мВ, присутністю у воді вільного кисню, а також цілого ряду елементів у вищій формі своєї валентності (Fe^{3+} ; Mo^{6+} ; As^{5-} ; V^{5+} ; U^{6+} ; Sr^{4+} ; Cu^{2+} ; Pb^{2+}). Дана ситуація найчастіше зустрічається в поверхневих водах.

2. Перехідна окислювально-відновна. Визначається величинами ОВП від 0 до +100 мВ, нестійким геохімічним режимом і перемінним вмістом сірководню і кисню. У цих умовах протікає як слабе окислювання, так і слабе відновлення цілого ряду металів.

3. Відновлювальна. Характеризується значеннями ОВП < 0. Типова для підземних вод, де присутні метали низьких ступенів валентності (Fe^{2+} ; Mn^{2+} ; Mo^{4+} ; V^{4+} ; U^{4+}), а також сірководень.

ОВП залежить від температури і взаємопов'язаний з рН. ОВП є в певних ситуаціях параметром контролю якості води. Зокрема тому, що дозволяє оцінити ефективність знезараження води.

Фракція	Абревіатура	Клас органічних сполук
Гумінові кислоти	НА	Порція гумінових речовин, осідає при рН 1
Гідрофобні кислоти	НОА	Грунтові фульвокислоти, C5-C9 аліфатичні карбоксильні кислоти; 1 і 2 кільцеві феноли.
Гідрофобні основи	НОВ	Порція гумінових речовин, затримується смолою ХАД-8 при рН~7, які можуть бути змиті HCl ; 1 і 2 кільцеві ароматичні аміни, виключаючи піридин, протеїноподібні речовини.
Нейтральні гідрофобні сполуки	НОН	Суміш вуглеводнів; > C5 аліфатичні спирти; аміді, ефіри, кетони; альдегіди, довголанцюгові (> C9) аліфатичні карбонові кислоти і аміни, > 3 - кільцеві ароматичні карбонові аміни.
Гідрофільні кислоти	НІА	> C5 аліфатичні карбоксильні кислоти; поліфункціональні карбоксильні; суміш різних гідрокси-кислот.
Гідрофільні основи	НІВ	Амфотерні протеїноподібні матеріали, що містять аліфатичні амінокислоти, аміноцукри, пептиди і протеїни; > C9 аліфатичні аміни; піридин.
Гідрофільні нейтральні сполуки	НІН	Коротколанцюгові аліфатичні аміни; спирти; альдегіди; ефіри; кетони; > C5 аліфатичні аміді; поліфункціональні спирти; вуглеводні; циклічні аміді; полісахариди.

Присутність у воді природних органічних сполук (ПОС) в значній мірі визначає технологію водопідготовки. При цьому істотне значення має визначення частки ПОС або розчиненого загального органічного вуглецю (РЗОВ), який біологічно розкладається або є доступним. Біодоступність ЗОВ – досить важливий фактор, що впливає на якість води в розподільчих системах водопостачання. Присутність ПОС в біодоступній формі в питній воді може призводити до неприємного запаху і смаку, бути причиною утворення токсичних речовин знезараження (тригалоїдметани і галоїдоцтові кислоти), обумовлювати біообростання систем водопостачання.

У природних водах з високою колірністю, до яких відносяться і води басейну Дніпра, гумусові речовини становлять 50 – 90 % ПОС. Вміст органічних речовин в природній воді визначається за наступними інтегральними показниками:

- хімічне споживання кисню (ХСК) — визначається з використанням біхромату калію — біхроматна окисненість або перманганату калію — перманганатна окисненість. Розмірність — мгО/дм^3 .
- біохімічне споживання кисню (БСК) — визначає зниження органіки у воді в результаті біохімічних процесів протягом 5 днів (БСК-5) або 20 днів (БСК-20). Розмірність — $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$.
- вміст загальної органіки — визначається згорянням зразка води. Розмірність — мгС/дм^3 .

В складі біологічно доступного вуглецю розрізняють два типи біорозкладаючого органічного вуглецю:

- вуглець, що біологічно розкладається;
- асимілюючий органічний вуглець.

Вуглець, що біологічно розкладається — тверда частина карбону, яка мінералізується гетерофазними мікроорганізмами. Його визначають за різницею між початковою та кінцевою концентрацією загальної органіки.

Асимілюючий органічний вуглець — та частина біологічно доступного вуглецю, яка перетворюється в кліткову мікромасу.

Для поверхневих джерел централізованого водопостачання роль ПОС важлива. Для Дніпра характерна висока концентрація ПОС по ХСК (до 60-70 мгО/дм³). В процесі коагуляції максимально можна видаляти 50-65 % ПОС. Залишковий вміст загального вуглецю в басейні Дніпра від 3 до 7.8 мг/дм³.

При оцінці вмісту ПОС необхідно мати дані про розподіл фракцій по масі, яка частка ароматичних сполук в складі ПОС, відношення гідфільного-фідробного балансу.

Це можна визначити по так званій SUVA. Величина SUVA — величина абсорбції при довжині хвилі 254 нм поділена на вміст загального органічного вуглецю. Параметр SUVA є показником ароматичності органічних речовин.

Вважається, що величина $SUVA = 4 \text{ дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$ і вище в складі ПОС домінують гідробні органічні сполуки з високою молекулярною масою. При значній SUVA менше $3 \text{ дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$ переважають гідрфільні сполуки, у воді з величиною SUVA від 2 до $4 \text{ дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$ — суміш гумусових та негумусових сполук. Якщо $SUVA = 2 \text{ дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$ і менше — речовини негумусової природи. Невисокі значення SUVA говорять про те, що у воді містяться органічні сполуки гідрфільного характеру з низькою молекулярною масою.

На основі цієї градації можна очікувати високу, середню та низьку ступінь видалення загального органічного вуглецю. Відомо, що гідробна і високомолекулярна фракція ПОС добре видаляється у процесі коагуляції і є більш суттєвим прекурсором утворення вторинних продуктів знезараження, ніж гідрфільна фракція.

ЛЕКЦІЯ №3 ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДИ ЗА БІОЛОГІЧНИМИ ПОКАЗНИКАМИ

3.1 Характеристика мікроорганізмів, які є показниками забруднення води

Всі мікроорганізми, які є показниками забруднення води поділяються:

- катароби — населяють чисті ключові води;
- сапроби — організми, що живуть у всіх прісних водах з різним ступенем забруднення.

Залежно від ступеня забруднення води сапроби поділяються:

- полісапробні;
- мезосапробні (α , β);
- олігосапробні.

Полісапробні мікроорганізми — характерні для дуже забруднених вод, в яких міститься багато білкової речовини, H_2S , CH_4 , вуглекислоти. Розчинений кисень в таких водах відсутній. В цій групі організмів окремих видів небагато, але кожен з них розвивається дуже інтенсивно;

α – Мезосапробні організми — характерні для більш чистих вод, в цих водах у великих кількостях міститься вуглекислота, H_2S , NH_3 і його похідні. Організми представляються небагатьма видами при інтенсивному розвитку окремих форм;

β - Мезосапробні — спостерігаються в чистих водах, в яких є NH_3 , нітрати, нітроти, мало H_2S та H_2CO_3 , є O_2 . Вода майже не загниває, підвищується різноманітність мікроорганізмів і їх інтенсивний розвиток. Тут протікають окисні процеси.

Основні види β – мезосапробних мікроорганізмів:

- бактерії;
- інфузорії;
- зелені водорості;

- ракоподібні риби.

Олігосапробні — характерні для чистих вод, де відсутній NH_3 , нітриту, H_2S , але є трохи H_2CO_3 . Завдяки великій кількості кисню вода не загниває, бактерій мало (10-100 мг в 1 мл), спостерігається велике різноманіття — зелені водорості, коловратки, риби, ракоподібні.

Для нормального росту і розмноження їм необхідні H_2O , С, N, P, K, Fe.

Відношення С : N : P = 100 : 10 : 1 — для нормального росту.

За способом живлення мікроорганізми поділяються:

- Автотрофи — вилучають С, N з неорганічних сполук, синтезують необхідні їм органічні речовини.
- Гетеротрофи — потребують для свого живлення органічні сполуки, бо не мають ферментних систем, які синтезували б потрібні речовини з неорганічних сполук.
- Сапрофіти — гетеротрофні організми, які використовують для живлення органічні речовини мертвих об'єктів. Сапрофіти беруть участь в мінералізації органічного карбону. Є важливою ланкою в біологічному кругообігу речовин.

До сапрофітів відносять:

- бактерії;
- гриби;
- деякі види рослин;
- деякі водорості.

Протилежними до сапрофітів є паразити — живуть у живих мікроорганізмах, вони поширені у ґрунті, воді, в організмі людини і тварини.

Мікронаселення природних вод є особливістю складу вод по біологічним показникам, що змінюється по сезонах.

Бактеріальне забруднення природних вод зумовлене поступанням повітряного потоку, який містить органічні мінеральні речовини і мікроорганізми.

Мікрофлора ПСВ представляє мікроорганізми, які виділяються із кишечника людей, змиваються з тіл — кишкові палички, лактобактерії, гриби, найпростіші. У воду за добу поступає декілька трильйонів мікроорганізмів. З позиції санітарії мікробіологічна оцінка якості води проводиться для того, щоб визначити санітарно-економічну безпеку чи небезпеку людини. Пряме кількісне визначення збуджувачів всіх інфекцій для контролю за якістю води практично нездійсненна. В санітарній мікробіології використовують опосередковані методи, які дозволяють визначити потенційну можливість забруднення мікроорганізмами.

Для цього використовують 2 показники:

- Мікробне число — дає загальне уявлення про загальний посів води аеробними сапрофітами, це число називається загальним рахунком. Визначається методом посіву на стандартне середовище: м'ясопептонний огар готується на м'ясному бульйоні, куди додають 10 г пептону, 5 г NaCl, при цьому утворюється густий гель. Посів витримують при 37 °C протягом 9 годин та проводять підрахунок кількості клітин під мікроскопом. Виражають мікробне число числом клітин в 1 дм³ води. Мікробне число не має перевищувати 100. Так як характеризують ступінь забруднення води органічними речовинами санітарні мікробіологи вважають, що чим більше значення мікробного числа, тим більша імовірність присутності у воді патогенних мікроорганізмів. У чистих водоймах число аеробних сапрофітів — 10-100, а в забруднених — десятки тисяч, млн.
- Число бактерій групи колі — бактерій, які відносяться до сім'ї ентеробактерій (неспорові палички, факультативні анаероби),

які зброджують лактозу і глюкозу при 37 °С і є постійними наповнювачами кишечника людини та тварин. Ці мікроорганізми довше зберігаються життєздатними, ніж патогенні; більш стійкі, ніж збудники більшості інфекцій. Саме ці властивості бактерій коли зумовлюють можливість їх використання в якості санітарних показників мікроорганізмів. Наявність у воді коли-бактерій говорить про її фекальне забруднення.

Колі-індекс — число бактерій в 1 дм³ води.

Колі-титр — найменший об'єм води у мл, де міститься 1 кишкова паличка.

Колі-титр=1000/ колі-індекс.

Поверхневі джерела, крім санітарно-бактеріологічних тестів, характеризуються ще гідробіологічними показниками: гідробіологічний аналіз здійснюється шляхом мікроскопічної проби води і виділяється в ній кількість кліток зоопланктону і фітопланктону, які відрізняються за порами року. У весняно-літній період вміст фітопланктону може досягати до 500 тис. клітин в 1 дм³ води. У водоймі можуть знаходитися і бентосні організми — черви, личинки комах.

Бентос — сукупність організмів, які знаходяться у ґрунті водойм, тварини, що відносяться до бентосу — зообентос, рослини — фітобентос.

У зимовий період у воді зустрічаються ракоподібні. Число організмів зоопланктону виражається числом екземплярів в 1 м³ води. В Україні концентрація зоопланктону складає від 100 до 10 тис. екземплярів в 1 м³.

3.2 Екологічне благополуччя водних об'єктів

Екологічне благополуччя водних об'єктів – стан рівноваги екосистем водних об'єктів з нормальними структурами, функціонуванням та

відтворенням основних компонентів, незважаючи на вплив антропогенних і природних негативних факторів.

Основні екологічні нормативи якості води – науково обґрунтовані кількісні значення показників якості води (гідрофізичних, гідробіологічних, бактеріологічних, специфічних речовин), які притаманні певним водним об'єктам в їх природному стані і які визначають кінцеву мету водоохоронної діяльності по досягненню або збереженню стану екологічного благополуччя водного об'єкта.

Екологічні нормативи якості води – науково обґрунтовані кількісні значення показників якості води (гідрофізичних, гідробіологічних, бактеріологічних, специфічних речовин), які відображають природний стан водного об'єкта і мету водоохоронної діяльності щодо поліпшення або збереження його екологічного благополуччя.

Тимчасові екологічні нормативи якості води – науково обґрунтовані кількісні значення показників якості води (гідрофізичних, гідробіологічних, бактеріологічних, специфічних речовин), які є проміжними між значеннями відповідних показників у водному об'єкті в даний період і встановленими для них значеннями основних екологічних нормативів для цього водного об'єкта з визначенням або без визначення обґрунтованого терміну досягнення тимчасових екологічних нормативів в результаті здійснення водоохоронних заходів.

Екологічний стан поверхневих вод – характеристика абіотичних і біотичних компонентів води і донних відкладень, які притаманні екосистемам певних водних об'єктів.

Ці терміни та визначення дано на основі термінів і визначень, наведених у відповідних законодавчих і нормативних документах України, колишнього СРСР, ЄС, США, Канади.

Природний екологічний стан поверхневих вод – екологічний стан водних об'єктів, який був або може бути за умови відсутності або незначного впливу людської діяльності. Якість води при цьому

характеризується фоновими або типовими значеннями показників сольового складу, трофо-сапробності і вмісту специфічних речовин.

Якість води – характеристика складу і властивостей води як компонента водної екосистеми та життєвого середовища гідробіонтів, а також з точки зору придатності її для конкретних цілей водокористування.

Систему екологічних нормативів якості води складають два види:

А – основний екологічний норматив;

Б – тимчасовий екологічний норматив.

Екологічні нормативи якості води різних видів мають два варіанти кількісних значень:

Цільові – найбільш стійкі (середні) значення показників якості води, які переважають в діапазоні мінливості їх величин, найбільш повно відповідають її природній характеристиці і найбільш бажані при здійсненні водоохоронної діяльності.

Допустимі – відображають неминучі відхилення значень показників якості води в бік погіршення внаслідок динаміки екологічних умов, знаходяться на верхній межі звичайного діапазону їх змін, але є допустимими протягом обмеженого відрізка часу і не викликають негативних екологічних наслідків.

Скорочені позначення екологічних нормативів якості води

Вид екологічного нормативу	Значення	
	цільові	допустимі
Основний – ОЕН	ОЕН (ц)	ОЕН (д)
Тимчасовий – ТЕН	ТЕН (ц)	ТЕН (д)

Для визначення цільових і допустимих екологічних нормативів можна використовувати обґрунтований і орієнтовний способи.

ОЕН, які встановлені обґрунтованим способом, позначають кінцеву мету водоохоронних заходів, спрямованих на досягнення чи збереження стану екологічного благополуччя водних об'єктів. Встановлені значення

ОЕН обґрунтованим способом необхідні для отримання переконливих висновків і прийняття відповідальних рішень. Вони встановлюються на основі обґрунтованих систематизованих вихідних даних фахівцями гідроекології високої кваліфікації.

ОЕН, встановлені орієнтовним способом, є приблизною формою основних екологічних нормативів якості води. Вони встановлюються на основі розрізнених, не цілком повних вихідних даних, які дозволяють зробити лише попередні, орієнтовні висновки.

Орієнтовне встановлення ОЕН є спрощеним способом за умови нестачі інформації, часу і коштів. Воно необхідне також з метою розвідки для здійснення попередніх висновків на рахунок відстані між дійсним і бажаним станом водних об'єктів, який оцінюється за якістю води.

ТЕН також встановлюються обґрунтованим орієнтовним способом. Тривалість дії тимчасових екологічних нормативів якості води встановлюються в результаті розробки і затвердження спеціальних проектів комплексних водоохоронних заходів, спрямованих на поетапне досягнення основних екологічних нормативів для певного водного об'єкта, а також на основі з'ясування окремих і сумарних позитивних екологічних ефектів (тобто реальних тенденцій поліпшення якості води) після прийняття відповідних заходів після проведення екологічного аудиту на промислових, сільськогосподарських підприємствах або інших виробництвах, які є основними джерелами забруднення певного водного об'єкта.

ЛЕКЦІЯ №4 МЕТОДИКА ВСТАНОВЛЕННЯ І ВИКОРИСТАННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ НОРМАТИВІВ ЯКОСТІ ВОДИ

4.1 Встановлення екологічних нормативів якості води

Екологічні нормативи якості поверхневих вод встановлюються в формі абсолютних кількісних значень і категорій якості води, тобто в узагальненому вигляді, для тих її показників, які включені в екологічну класифікацію якості природних вод.

Встановлення екологічних нормативів якості природних вод виконуються окремо за трьома блоками показників, а саме: по блоку сольового складу; по блоку трофо-сапробіологічних показників і по блоку показників вмісту і біологічної дії специфічних речовин.

4.1.1 Етапи визначення ОЕН

Процедура обґрунтованого визначення ОЕН включає чотири послідовні етапи:

- Етап збору, групування і обробки вихідних даних;
- Етап екологічної оцінки якості води за відповідними категоріями щодо окремих показників;
- Етап визначення інтегральних значень ОЕН, які відображають типовий природний стан водного об'єкта для кожного блоку показників;
- Етап визначення значень ОЕН для окремих показників якості води (в межах блоку).

Для першого етапу вихідними даними для встановлення ОЕН є перш за все результати систематичного контролю за якістю води, які здійснюються мережею пунктів спостереження і лабораторій, а також наукових організацій екологічного профілю.

Вихідні дані повинні найбільш повно характеризувати якість води певних водних об'єктів в їх природному екологічному стані за умови відсутності або слабого впливу антропогенних забруднень.

Такі вихідні дані можуть бути зібрані і використані для встановлення екологічних нормативів якості води двома шляхами:

- Шляхом пошуку і відбору систематизованих ретроспективних даних про якість води в певному водному об'єкті за ті ж періоди регулярних спостережень (переважно у віддаленій ретроспективі), коли його антропогенне забруднення ще не виявлялося або було незначним;
- Шляхом аналізу та відбору систематизованих даних за сучасний період і період близької ретроспективи, які найбільш адекватно відображають типовий стан екосистеми даного водного об'єкта навіть в умовах сильного антропогенного впливу на нього.

У практиці встановлення ОЕН необхідно використовувати обидва шляхи, поєднуючи особливості кожного з них. Це пояснюється тією важливою обставиною, що в більшості випадків відсутні вихідні дані про якість води за період до початку дії антропогенного забруднення. Втім, як правило, ніколи не бракує даних, які відображають одночасно як природний стан екосистем водних об'єктів, так і результат антропогенного впливу на них.

Природно, що з масиву ретроспективних даних вибирають ті роки спостережень, які:

- достатньо репрезентативні з точки зору відображення природного стану в умовах мінімального антропогенного навантаження;
- дозволяють простежити зміни величин показників якості води в часі в зв'язку зі зміною природних умов або антропогенного навантаження;
- відображають специфічні особливості динаміки величин показників якості води, які присутні у водному об'єкті;
- для річок і водосховищ враховується фактор водності.

4.1.2 Вихідні дані якості води

Вихідні дані повинні охоплювати весь водний об'єкт в цілому. Вибір пунктів спостереження, інформація яких використовується для визначення ОЕН, повинен забезпечити повноту інформації, репрезентативність даних з точки зору відображення природних особливостей водного об'єкта і впливу антропогенних чинників.

1. Вихідні дані якості води за окремими її показниками групуються в часі і просторі в певному чіткому порядку: за певний період часу (сезон, рік, кілька сезонів або років послідовно).
2. Вихідні дані якості води за окремими показниками також групуються обов'язково в межах кожного з трьох блоків показників екологічної класифікації якості поверхневих вод.
3. Згруповані по блоках вихідні дані піддають певній обробці: обчислюють середньоарифметичні значення, визначають мінімальні і максимальні граничні значення діапазону мінливості, характерного для тих реальних умов, в яких вони були зібрані і оброблені. Серед вихідних даних можуть бути поодинокі дані, які за своїми екстремальним значенням виходять за межі окресленого діапазону мінливості показників якості води, а також стоять далеко від граничних, але допустимих значень. Екстремальні значення окремих показників якості води підлягають спеціальному аналізу: з'ясування причин (природних або антропогенних), які могли викликати їх появу. Після такого аналізу приймається рішення про використання або виключення екстремальних величин з вибірки даних про показники якості води. При групуванні, обробці і використанні вихідних даних якості води рекомендується по можливості використовувати методи математичної статистики для малих і звичайних вибірок.

4. Подальший хід встановлення ОЕН: на підставі середньоарифметичних і найгірших допустимих значень кожного показника води встановлюються категорії якості води за середнім і найгіршим допустимих значеннях.

Саме в межах цих двох категорій якості води встановлюються абсолютні величини двох варіантів значень ОЕН – умовного і припустимого щодо кожного її показника.

Етап встановлення блокових значень ОЕН, які виражаються в категоріях якості води, є дуже відповідальним, так як він повинен адекватно відображати типовий природний стан водного об'єкта. Цей етап спирається на результати попереднього етапу визначення категорій якості води для окремих показників. За результатами цього визначення виділяється група показників з еталонними відносно кращими значеннями категорій якості води, які відображають типовий природний стан водного об'єкта.

ОЕН, встановлені для кожного показника якості води окремо, виражаються в абсолютних значеннях і в відповідних їм категоріях. При цьому абсолютне значення знаходиться в межах даної категорії.

При встановленні значень ОЕН для показників сольового складу необхідно враховувати особливості водних об'єктів різних клімато-географічних зон України по мінералізації та гідрохімічні особливості Півдня України за іонним складом.

При встановленні значень ОЕН для трофо-сопробіологічних (еколого-санітарних) показників необхідно ґрунтуватися на даних типового природного стану водного об'єкта, беручи до уваги підвищений вміст у воді біогенних і органічних речовин природного походження, яке обумовлено родючістю ґрунтів на більшій частині території України.

При встановленні значень ОЕН для блоку специфічних показників токсичної і радіаційної дії необхідно орієнтуватися на глобальні, фонові їх

значення, однак враховувати можливість підвищеного вмісту у воді важких металів в окремих геохімічних регіонах.

4.1.3 Встановлення ОЕН орієнтовним методом

Значення ОЕН орієнтовним способом встановлюються на основі розрізнених, не цілком повних, навіть разових вихідних даних, які дозволяють зробити лише попередні, орієнтовні висновки. Далі методика та ж.

4.2 Використання ОЕН

1.2.1 Етапи використання ОЕН

Використання ОЕН включає три етапи:

- етап екологічної оцінки якості води у водному об'єкті в сучасний період;
- етап порівняння сучасної екологічної оцінки якості води за всіма показниками і встановленими значеннями відповідних ОЕН;
- етап обробки висновків і практичних рекомендацій.

Для екологічної оцінки якості води у водному об'єкті в сучасний період використовують дані за будь-який з трьох останніх років, які найбільш інформаційно-повноцінні щодо:

а) репрезентативних показників з усіх трьох блоків – сольового складу, трофо-сапробності і специфічних речовин;

б) характеристик всіх найважливіших ділянок водних об'єктів, зокрема тих, які відчувають антропогенний вплив, а також цінних у природоохоронному і господарському відношеннях.

- Етап порівняння сучасної екологічної характеристики якості води зі значеннями встановлених ОЕН має на меті з'ясувати, як саме і наскільки значення (абсолютні і виражені в категоріях) показників якості води в сучасний період відрізняються від значень відповідних ОЕН (Ц) і ОЕН (Д) для даного водного об'єкта .

- Етап обробки висновків і практичних рекомендацій виконується на основі матеріалів, які отримані на попередньому етапі. Якщо в сучасний період значення всіх показників трьох блоків не перевищують абсолютні значення і категорії відповідних ОЕН, то робиться висновок про екологічне благополуччя об'єкта і необхідність його підтримки шляхом профілактичних водоохоронних заходів.

Якщо значення більшості показників якості води в сучасний період перевищують значення відповідних ОЕН, то роблять висновок про екологічне неблагополуччя водного об'єкта.

На основі такого диференційованого порівняльного аналізу видаються рекомендації про необхідність встановлення диференційованих ТЕН – за окремими блоками і показниками і здійсненні комплексу водоохоронних заходів.

Результати порівняння щодо того, наскільки значення показників якості води в сучасний період відрізняються від відповідних значень ОЕН, встановлених обґрунтованим способом і які з них відрізняються більш за все, дозволяють виділити пріоритети серед показників якості води з несприятливими кількісними характеристиками і більш цілеспрямовано працювати над встановленням ТЕН і здійсненні комплексу водоохоронних заходів для їх досягнення. Терміни досягнення цільових і допустимих значень ОЕН в водних об'єктах не визначаються, так як практично неможливо передбачити, як складуться економічні, технологічні та соціальні умови в майбутньому.

4.2.2 Форми подачі результатів значень показників якості води

Екологічні нормативи найбільш точно виражаються в формі абсолютних значень показників якості води. Оскільки ці величини знаходяться в межах певних категорій якості води, номери цих категорій висловлюють відносні узагальнені значення екологічних нормативів.

Вираз екологічних нормативів у формі категорій якості води сприятиме кращому розумінню між собою абсолютних значень великої кількості різноманітних показників якості води і визначення інтегральних (блокових) екологічних нормативів.

Встановлені значення ОЕН і ТЕН подаються для затвердження в Мінекобезпеки, а виконуються фахівцями профільних організацій.

Результати встановлення екологічних нормативів якості води подаються у вигляді текстових обґрунтувань і пояснень; у вигляді таблиць, графіків, проектно-технічних та проектно-кошторисних розрахунків, у вигляді карт різного масштабу.

4.3 Комплексна екологічна класифікація якості води у водоймах

Контрольовані показники мають відображати природний стан води об'єкта до того, як об'єкт переніс антропогенний стрес. Майже неможливо утворювати контрольовану базу для всіх параметрів якості води, тому оцінку і класифікацію засновано на критеріях.

Екологічна ситуація вод естуаріїв України побудована на екосистемному принципі. При класифікації використовують загальні показники, до яких відносяться сольовий склад, трофоздатність води.

Специфічні показники — наявність у воді речовин токсичної та радіаційної дії.

Сопробність води — рівень вмісту органічних речовин, які розкладаються біологічно. Сопробність може визначатися за характеристиками видового складу і чисельності гідробіонтів — індикатори сопробності.

Трофність — ступінь біологічної продуктивності водних екосистем, що визначається вмістом у воді біогенних елементів — N, P.

Система екологічної класифікації України включає 3 групи спеціалізованих класифікацій:

1. група класифікацій за критеріями сольового складу.

2. класифікація за трофосапробіологічним критерієм або еколого-санітарним критерієм.

3. класифікація за критерієм вмісту специфічних речовин токсичної та радіаційної дії (за рівнем токсичності).

Група класифікацій за критеріями сольового складу включає 4 спеціалізовані специфікації:

- за критерієм мінералізації;
- за критерієм іонного складу;
- гіпо- та олігогалинних вод за критерієм забруднення компонентами сольового складу;
- класифікація сольонуватих вод за компонентами сольового складу.

Класифікація за еколого-санітарним критерієм включає такі показники:

- гідрофізичні — зважені речовини, прозорість;
- гідрохімічні — рН, концентрація N_2 , нітритів, нітратів, фосфору, фосфатів;
- гідробіологічні;
- бактеріологічні;
- біоіндикація сапробності.

Самоочищена вода — підвищення якості води в залежності від функціонування водневої системи.

Самозабруднена вода — погіршення якості води при функціонуванні водної системи внаслідок продукціювання органічних речовин водними рослинами.

Індекс самоочищення-самовідновлення — відношення величини валової первинної продукції фітопланктону до деструкції органічних речовин у планктоні.

Біологічна індикація сапробних вод — визначення якості води за наявними характеристиками водних організмів, індикаторів сапробності.

За критерієм вмісту специфічних речовин токсичної та радіаційної

дії виділяються спеціалізовані класифікації:

- за вмістом специфічних речовин токсичної дії;
- класифікація гіпо- та олігогалійних, сольонуватих та β -мезогалійних вод за рівнем токсичності;
- за критерієм специфічних показників радіаційної дії.

На основі цієї класифікації за всіма показниками, води поділяються на 5 класів та 7 категорій.

Класи води:

1. Відмінні води (1 категорія).
2. Хороші води (2 категорія).
3. Задовільні води.
4. Погані води (1 категорія).
5. Дуже погані води (1 категорія).

ЛЕКЦІЯ №5 КОАГУЛЯЦІЯ

5.1 Фазово-дисперсний стан домішок води

Вибір конкретного методу очищення води заснований на єдиному принципі, який дозволяє вибрати метод очищення по їх найбільш загальній властивості — фазово-дисперсний стан.

Серед різноманіття фізико-хімічних властивостей домішок води найбільш суттєвими, з точки зору водопідготовки виявилися саме ті, які безпосередньо пов'язані з їх фазово-дисперсним станом. Фазово-дисперсна характеристика речовин з урахуванням їх хімічних особливостей визначають поведінку цих сполук у водному середовищі і їх ставлення до реагентів, що вводяться.

Властивості компонентів води, обумовлені їх фазово-дисперсним станом, є відображенням процесів, що відбуваються на надміцелярному, міцелярному, надмолекулярному і молекулярному рівнях, ніж проявом індивідуальної хімічної природи речовин, так як можуть бути в рівній мірі властиві з'єднанням найрізноманітнішого хімічного складу і будови. З цього випливає, що фазово-дисперсний стан домішок води відображає основні типи взаємодії, загальні для сполук різної хімічної природи. Так, кожному фазово-дисперсному стану домішок у водному середовищі притаманні певні загальні енергетичні і кінетичні особливості.

Розглянуті уявлення лягли в основу запропонованої Кульським класифікації. Суть її полягає в тому, що всі забруднюючі воду речовини, як природного походження, так і ті, що потрапляють у водойми з промисловими стічними водами, за їхнім ставленням до дисперсійного середовища (води), можуть бути об'єднані в чотири групи із загальною для кожної з них фізико-хімічною характеристикою.

Дві групи віднесені до гетерогенних систем, а дві - до гомогенних. Гетерогенні системи - це зважені речовини, колоїди, емульсії, піни, а

гомогенні - це речовини, що утворюють у воді молекулярні або іонні розчини.

5.1.1 Стійкість дисперсних систем

Особливістю існування гетерогенних систем є наявність поверхні розділу фаз. Домішки, які знаходяться у воді, утворюють дисперсну фазу; вода, в якій вони розчиняються — дисперсне середовище. Властивості і будова приповерхневих міжфазних шарів, що мають велику поверхневу вільну енергію, в значній мірі обумовлюють агрегативну і кінетичну стійкість таких дисперсних систем.

Існує два види стійкості дисперсних систем:

1. Агрегативна — здатність систем зберігати степінь дисперсності частинок, що обумовлює наявність навколо частинок подвійного електричного шару йонів або сольватних оболонок.
2. Кінетична (седиментаційна) — здатність частинок протистояти силі тяжіння.

Кожна частинка дисперсної фази піддається дії двох сил: тяжіння та дифузії.

Відношення сил залежить від ступеня дисперсності частинок: *чим крупніші частинки, тим менше підпорядковуються Броунівському руху і тим більші їх седиментаційні сили.*

Суспензії, в яких дифузія відсутня — це кінетично нестійкі системи: їх частки осідають протягом порівняно невеликого відрізка часу.

До абсолютно кінетично стійких систем відноситься істинні розчини. Колоїдні розчини займають проміжний стан між стійкими та нестійкими системами.

Величина міжфазної поверхні залежить від розміру дисперсних частинок і чим вони менше, тим більше питома поверхня і тим сильніше вплив поверхневих явищ на властивості системи.

Водні дисперсії, що містять частинки розміром 10^{-3} см виявляють, як правило, кінетичну нестійкість. При зменшенні розміру частинок до 10^{-4} - 10^{-5} см утворюються гетерогенні системи, які мають відносно невелику питому поверхню дисперсної фази і невелику кінетичну стійкість. До таких систем відносяться суспензії, емульсії і піни.

До колоїдно-дисперсних систем відносяться частинки розміром 10^{-5} - 10^{-6} см. Ці системи мають сильно розвинену міжфазну поверхню і велику кінетичну стійкість. Дисперсні колоїдні частинки відповідають тій межі, вище якої зменшення розмірів призводить до втрати поняття фізичної межі поділу фаз розділу і дисперсні системи переходять в справжні розчини.

Окрему групу між гетерогенними та гомогенними системами утворюють водні розчини високомолекулярних систем і ПАР.

Незалежно від маси речовин, що утворюють істинні розчини, багато розчинів підпорядковуються законам електролізу, дифузії, осмосу.

Важливою характеристикою розчинів є концентрація; найчастіше у воді, що використовують у промислових цілях, сумарна концентрація домішок не перевищує $0,001$ моль/дм³. Характерною особливістю колоїдно-дисперсних систем є велика питома поверхня, що може досягати 100 - 1000 м²/г. Це надає дисперсним системам особливі властивості, які проявляються перш за все в поверхневих явищах, що відбуваються на межі розділу фаз в міжфазних поверхневих шарах.

В залежності від сил взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсного середовища, системи поділяються на:

- Ліюфільні — сильна взаємодія речовин та води, утворюються сольватні та гідратні оболонки;
- Ліюфобні — слабка взаємодія речовин та води, характерна наявність кінетичної та агрегативної стійкості.

Тонкодисперсні колоїдні розчини мають високу агрегативну стійкість, яка обумовлена тим, що Броунівський рух не дозволяє цим частинкам злипатися.

Коагуляція — процес злипання частинок з утворенням крупних агрегатів, може відбуватися тоді, коли агрегативна стійкість частинок зменшується настільки, що при зіткненні частинок відбувається необоротне злипання. При цьому енергія контактного зв'язку не має істотного значення: важливо лише, щоб вона перевищила значення kT^* (стала Больцмана), в іншому випадку тепловий рух буде руйнувати зв'язок.

Постійна Больцмана (k або k_B) - фізична стала, яка визначає зв'язок між температурою речовини і енергією теплового руху частинок цієї речовини. Названа на честь великого австрійського фізика Людвіга Больцмана, засновника статистичної механіки, де ця постійна грає ключову роль. Її експериментальне значення в системі СІ дорівнює $1,380\,6504(24) \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Між колоїдними частинками діють сили притягання та відштовхування. Стійкість або нестійкість дисперсних систем забезпечується балансом сил притягання та відштовхування. При переважанні перших відбувається агрегація, при переважанні других - колоїдний розчин стабільний в часі.

Стійкість дисперсії залежить від багатьох факторів і, в першу чергу, від хімічної природи поверхні частинки.

5.1.2 Сили, які діють між дисперсними частинками

Між дисперсними частинками діють такі сили:

1. Молекулярні сили або сили Ван-дер-Ваальса;
2. Електростатичні сили;
3. Сили відштовхування поверхневих, молекулярних, сульфатних шарів;

4. Сили взаємодії адсорбованих макромолекул — сили відштовхування.

Молекулярні сили притягання та електростатичні сили відштовхування виділяють різні фактори стійкості дисперсії, а саме електростатичні, молекулярно-сольватаційні, естеричні (ентропійно-ентальпійні).

Сила Ван-дер-Ваальса, сила міжмолекулярного тяжіння, має три складові. Вони мають дещо інакшою фізичною природою, але їх потенціал залежить від відстані між молекулами однаково — як $1/r^6$. Ця обставина дозволяє порівнювати константи взаємодії, що відповідають трьом складовим сили Ван-дер-Ваальса, при чому по причині їх однакової залежності від відстані, пропорція між компонентами буде зберігатися при будь-яких r .

Орієнтаційна взаємодія (або сила Кізона) виникає між полярними молекулами, які самі по собі мають дипольний момент. Щоб забезпечити мінімум потенціалу, диполі прагнуть розташуватись в одному напрямку вздовж загальної осі.

Індукційна взаємодія (сила Дебая) виникає між полярною і неполярною молекулами. Електричне поле молекули з диполем наводить поляризацію на іншу молекулу.

Дисперсійна взаємодія (сила Лондона) є найбільш поширеною. В системі із неполярних молекул хвильова функція ψ електронів така, що середнє значення дипольних моментів в будь-який момент дорівнює 0. Однак, в результаті флуктуації електронів виникає миттєвий дипольний момент, що створює поляризацію сусідньої молекули, яка в свою чергу створює поляризацію другої молекули. Вже ненульове поле другої молекули поляризує першу. Потенціал в цьому так званому «позитивному зворотному зв'язку» розраховується аналогічно індукційній взаємодії.

Структурні сили і сили відштовхування адсорбованих макромолекул більш специфічні. Залежно від природи сил відштовхування, що

переважають в даній системі, виділяють різні механізми стабілізації або фактори стійкості дисперсій: електростатичний, молекулярно-сольватаційний (структурний), стеричний (ентропійно-ентальпійний).

Теорія стійкості, що найбільш повно описує ліофобні системи — теорія ДЛФО. Стійкість ліофобних колоїдів визначається балансом сил молекулярного тяжіння і електростатичного відштовхування між частинками. Електростатичні сили відштовхування обумовлені утворенням ПЕШ.

5.2 ПЕШ на поверхні дисперсних частинок

Поверхневі заряди утворюються в результаті одного із процесів:

- Дисоціація поверхневих груп (наприклад, поверхн.ОН-груп кремнезему або інших нерозчинних оксидів);
- Адсорбція потенціалвизначаючих іонів, тобто іонів, що входять до складу кристалічної решітки або схожих з ними (наприклад, на іонних кристалах за рахунок адсорбції Ag^+ або I^- на поверхні йодиду срібла.
- Адсорбція іоногенних ПАР на поверхні частинок (наприклад на диск сажі);
- Ізоморфне заміщення — так формується заряд більшості глин (наприклад, за рахунок заміщення іонів Si^{4+} на іон Al^{3+} або Ca^{2+} з утворенням дефіциту позитивного заряду на частинці).

Заряд поверхні δ_0 компенсується сумою зарядів, які локалізовані в дифузному δ_d і Штернівському δ_{st} шарах.

Шари локалізованих на поверхні іонів, що створюють заряд формують внутрішню обкладку подвійного електричного шару. Відповідно до загальноприйнятої в даний час моделі Гуї-Штерна зовнішню обкладку ДЕШ можна умовно розділити на дві області: щільну частину з моно шару прилеглих безпосередньо до поверхні противоіонів і

дифузійну частину, в якій розподіл іонів визначається конкуренцією між електричним полем сусідньої фази (притягає протилежно заряджені і одночасно відразливим однойменно заряджені) і тепловим рухом (хто прагне рівномірно розподілити іони в просторі). В дифузійній частині протиіони утримуються у поверхні тільки електростатичними силами, в щільній (штерновській) частині до них додаються ще специфічні (адсорбційні) сили. Протяжність штернівського шару невелика через малого радіусу дії адсорбційних сил. Заряд поверхні σ_0 компенсується сумою зарядів, локалізованих в дифузійній (σ_d) і щільній (σ_{st}) частинах ДЕШ.

$$\sigma_0 = \sigma_d + \sigma_{st}$$

Відповідно до описаного розподілу зарядів розрізняють поверхневий (ψ_0), штерновській (ψ_i) і електрокінетичний (ξ) потенціали подвійного шару (потенціал площини ковзання фаз при їх відносному переміщенні).

5.3 Розподіл йонів в дифузійній частині

Розподіл іонів в дифузійній частині ДЕШ описується теорією Гуї-Чепмена, яка розглядає тільки електростатичні взаємодії. Структура ДЕС змінюється при додаванні до колоїдного розчину електролітів або ПАР. З підвищенням концентрації електроліту відбувається стиснення ДЕС. Це стиснення супроводжується зниженням ψ_i і ξ -потенціалів при незмінному поверхневому потенціалі. З ростом заряду протийона при одній і тій же концентрації електроліту ψ_i і ξ -потенціали зменшуються. Високо зарядні протиіони (Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+}) або складні органічні іони (алкалоїди, ПАР, барвники) внаслідок дії Ван-Дер-Ваальсівських сил можуть адсорбуватися надеквівалентно, тобто в кількості, що перевищує число зарядів на поверхні, накопичуючись в штернівському шарі. В результаті цього можлива зміна не тільки величини, але і знака електрокінетичного потенціалу, (рис.2). У цьому випадку роль внутрішньої обкладки ДЕШ виконує шар протилежно заряджених адсорбованих противоіонів. При цьому залежність ξ -потенціалу від концентрації проходить через

ізоелектричну точку ($\xi = 0$). З описаними явищами часто зустрічаємося при додаванні коагулянтів і поліелектролітів.

У фізичної теорії стійкості ліюфобних колоїдів система взаємодіючих подвійних шарів в першому наближенні розглядається як рівноважна. При зближенні однаково заряджених частинок в розчині електроліту відбувається їх відштовхування. Останні не є кулонівськими, так як заряд поверхні частинок повністю компенсований зарядом протиіонів. Сили відштовхування з'являються при перекритті дифузних іонних атмосфер (периферичної частини ПЕШ); при цьому концентрація іонів в зоні перекриття зростає в порівнянні з не взаємодіючими шарами. Надмірна концентрація іонів в цьому шарі створює локальний осмотичний тиск, що прагне розсунути поверхні, тобто призводить до виникнення так званої електростатичного компоненти розклинюючого тиску.

Той факт, що між колоїдними частинками існують сили тяжіння, був встановлений ще на початку минулого століття Смолуховским.

Сила Ван-дер-Ваальса, яка складається з трьох основних складових, в основі яких лежить взаємодія диполів:

1. перша складова — орієнтаційна взаємодія (сили Кізона) — виникає між полярними молекулами, які володіють дипольним моментом;
2. індукційна складова (сила Дебая) — виникає між полярними та неполярними молекулами.
3. дисперсна взаємодія (сили Лондена) — найбільший вклад в сили Ван-дер-Ваальса (приблизно 90 %).

Причому всі вони зменшуються оберотно до сьомої степені (енергія - шоста) відстані, тобто діють на дуже малих відстанях. Однак, як показали Де-Бур і Гамакер, для макроскопічних тіл, наприклад, колоїдних частинок, що складаються з багатьох тисяч атомів (молекул), ці сили складаються в результаті чого сумарна енергія тяжіння частинок змінюється набагато повільніше - за кубічному або квадратичним законом.

Інакше кажучи, ці сили в певних умовах досить великі й співрозмірні з силами відштовхування подвійних електричних шарів. Основний внесок в молекулярне тяжіння дисперсних сил вносять сили дисперсійного взаємодії (лондонівські сили), так як орієнтаційні і індукційні ефекти окремих молекул для досить великого ансамблю взаємно компенсуються.

Теорія дає такий вираз для енергії молекулярного тяжіння двох плоских поверхонь (пластин) у вакуумі за умови малої відстані між ними (H) в порівнянні з їх товщиною:

$$U_A = -A / 12\pi H^2, \quad (5.1)$$

де A - константа молекулярних сил, названа константою Гамакера.

Константа Громакера або константа молекулярних сил пропорційна квадрату густині взаємодіючих речовин, притягання збільшується при збільшенні густини колоїдних частинок. Значення A коливається в межах 10^{-19} - 10^{-21} Дж. A обчислюється квантово-хімічним шляхом, існують експериментальні методи його визначення.

В системі з неполярних молекул хвильова функція електронів така, що середнє значення дипольного моменту дорівнює нулю, але при цьому в результаті зміщення електронної хмари в одну сторону виникають миттєві диполі, які обумовлені виникненням дисперсних сил притягання.

Повна енергія взаємодії дисперсної частинки складається із сумарних енергій Ван-дер-Ваальсового притягання і відштовхування подвійних електричних шарів: $U = U_A + U_R$. При додаванні і U_A і U_R необхідно пам'ятати, що обидва доданки повинні бути обчислені для однакових умов.

Залежність сумарної енергії взаємодії частинок від відстані схематично зображено на попередньому рисунку. Характер кривої, поява на ній максимуму обумовлено неоднаковим зміною U_A і U_R з відстанню. На малих і великих відстанях між частинками переважає тяжіння, на середніх - відштовхування.

5.3.1 Випадки стійкості колоїдної системи

Стійкість колоїдної системи визначається висотою потенційного бар'єра і глибиною ближньої і далекої ям. При цьому зустрічаються два типові випадки.

1. Якщо висота шару енергетичного (або силового) бар'єру істотно перевищує kT (більше 5-10 kT), а глибина вторинного мінімуму мала ($< kT$), то частинки не можуть подолати бар'єр і розходяться без взаємодії. Це – випадок агрегативно стійкої системи.

2. Висота бар'єру і глибина дальнього (вторинного) мінімуму невеликі (близько kT або менше), то в цьому випадку частинки можуть безперешкодно зближуватися в результаті броунівського руху і коагулювати в ближньому (первинному) мінімумі. Оскільки глибина первинного мінімуму, як правило, багато більше kT , то агрегація в ближній ямі необоротна. Звідси видно, що домогтися коагуляції при відсутності глибокого вторинного мінімуму можна за рахунок зниження висоти потенційного бар'єру до значень, порівнянних з енергією броунівського руху частинок. Це досягається, наприклад, збільшенням концентрації електроліту, яке призводить, з одного боку, до стиснення ДЕШ і тим самим до зниження висоти бар'єру і до його зміщення в бік поверхні, а з іншого - до зменшення ψ_i -потенціалу частинок. Обидва ці фактори знижують енергію відштовхування. Перший випадок - так звана концентраційна коагуляція. Вона має місце при додаванні до дисперсії 1-1 зарядних електролітів. Другий випадок - нейтралізаційна коагуляція - вона зумовлена або зниженням величини ψ_i -потенціалу частинок до вельми низьких значень в результаті адсорбції багатозарядних протиіонів, або десорбцією з поверхні потенціалвизначаючих іонів.

3. Глибина вторинного мінімуму досить велика ($\sim 5-10 kT$). У цьому випадку, незалежно від висоти бар'єру, частки коагулюють у вторинному мінімумі. Це, так звана, далека агрегація. При великій глибині далеких ям, агреговані в ній частки не можуть підійти один до одного на

близькі відстані (цьому заважає потенційний бар'єр), а й не можуть розійтися, так як енергія їх недостатня, щоб "вискочити" з відносно глибокої ями. Такі агрегати здійснюють спільне броунівський рух.

Розглянуті вище закономірності і теоретичні уявлення стосувалися гомокоагуляції, тобто взаємодії тотожних за своєю природою і заряду поверхні частинок. Однак, в природі і різних галузях технології набагато частіше зустрічаються дисперсні системи, що містять різномірні частинки, що відрізняються хімічною природою, знаком або величиною поверхневого заряду і т.п.

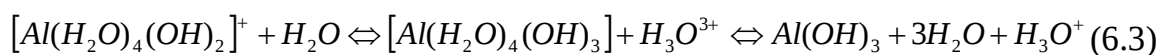
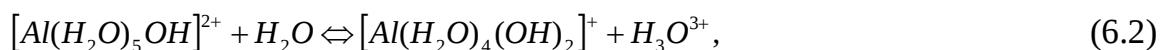
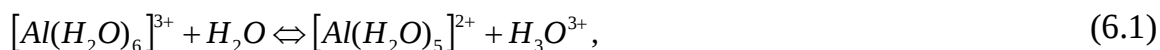
Коагуляцію різномірних частинок називають гетерокоагуляцією. Саме вона є найбільш загальним випадком взаємодії часток, що зустрічаються в технологічних процесах очищення води. Терміном "взаємна коагуляція" позначають більш складний процес - агрегацію різномірних заряджених частинок.

Висновки теорії гетерокоагуляції: електростатичні сили взаємодії різномірно заряджених поверхонь мають знак і при всіх між частинкових відстанях стають силами тяжіння. Ці сили складаються з молекулярними силами притягання, що призводить до швидкої коагуляції при будь яких концентраціях електролітів. Цей процес широко використовують на практиці для руйнування дисперсних систем, в першу чергу в процесах очищення природних і промислових стічних вод. Так, на водопровідних станціях обробки води коагулянтами - солями алюмінію або заліза, викликають швидку коагуляцію зважених негативно заряджених глинистих частинок, мікрофлори та інших в результаті їх взаємодії з позитивно зарядженими солями гідроксидів алюмінію або заліза, що утворюються в результаті гідролізу хлоридів або сульфатів.

ЛЕКЦІЯ №6 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ АЛЮМІНІЮ І ЗАЛІЗА

Іон Al^{3+} у воді координує зі 6 атомами води. У процесі гідролізу гідратований іон Al^{3+} віддає протон в координаційні молекули води і утворює послідовно комплексні іони, що містять воду та гідроксильну групу. Утворюється комплекс, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ і $\text{Al}(\text{OH})_3$ втрачають воду, утворюється погано розчинний $\text{Al}(\text{OH})_3$. По цій схемі гідролізують і іони феруму, за виключенням того, що на відміну від солей алюмінію, крім $\text{Al}(\text{OH})_3$ можуть утворюватися важкорозчинні гідроксосолі.

В якості коагулянтів найбільшого поширення набули сульфати, хлориди алюмінію і заліза, а також їх суміші в різних співвідношеннях. Ці солі, утворені багатозарядними катіонами слабких основ і аніонами сильних кислот, гідролізуються ступінчасто за схемою:



Гідратовані іони алюмінію в процесі гідролізу віддають протон від координованої молекули води, утворюючи послідовно комплексні іони, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, які залишаються в розчині. Коли останній нейтральний комплекс $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_3]$ втрачає воду, утворюється погано розчинний гідроксид алюмінію. Ступінчасто гідролізуються і солі Fe (III). Але, на відміну від солей алюмінію, крім гідроксиду заліза можуть утворюватися і важкорозчинні гідроксосолі. Які утворилися в процесі гідролізу колоїдні золи гідроксидів алюмінію і заліза коагулюють з утворенням агрегатів і, в кінцевому рахунку, більш-менш великих пластівців. Останні разом з колоїдами, забруднюючими воду, осідають і, таким чином, очищають її.

Агрегація колоїдів може здійснюватися в результаті коагуляції і флокуляції. Раніше обидва ці процеси ототожнювалися, особливо в

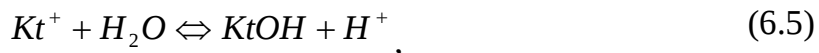
зарубіжній літературі. Нині (Ла-Мер) пропонують коагуляцією називати агрегацію частинок під дією простих іонів, а флокуляцією - агрегацію під дією неорганічних та органічних високомолекулярних сполук.

Низькомолекулярні органічні або органічні електроліти, що викликають агрегацію частинок, називають коагуляторами. Як коагулятори можна використовувати коагулянти і флокулянти. Коагулянти - солі, які гідролізуються, наприклад, сульфати або галогеніди багатозарядних катіонів (Al, Fe, Ti). Флокулянти - неорганічні і органічні високомолекулярні сполуки, що викликають утворення агрегатів за рахунок об'єднання декількох частинок через макромолекули адсорбованого або хімічно пов'язаного полімеру. Коагулят - утворюється в результаті осадження осаду.

Гідроліз коагулянтів є одним з найбільш важливих процесів коагуляції, і повнота його протікання впливає, як на якість розділення суспензій, так і на витрату коагулянту Швидкість гідролізу пропорційна концентрації катіонів коагулянту:

$$V_r = k_r [Kt], \quad (6.4)$$

де K - константа швидкості гідролізу і значення в квадратних дужках - концентрація катіона алюмінію або заліза. Оскільки концентрації застосовуваних коагулянтів невеликі, то можна вважати, що швидкість їх гідролізу пропорційна введеному кількості солі. Повнота гідролізу оцінюється константою і ступенем гідролізу. Гідроліз катіона по I ступені можна уявити за спрощеною схемою:



то відповідно до закону діючих мас можна записати:

$$K_r = \frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]} \quad (6.6)$$

З рівняння випливає, що зі збільшенням константи гідролізу K_r рівновага зміщується в бік утворення важкорозчинних гідроксидів алюмінію і заліза і гідроліз протікає більш повно. Розведення розчину, тобто зменшення концентрації коагулянтів, яке обумовлює зниження $[Kt^+]$, зв'язування іонів $[H^+]$ в недисоційовані молекули і видалення утвореного гідроксиду металу із зони реакції, призводить до збільшення K_r .

Помножимо обидві частини рівняння на величину $[OH^-]$ і отримаємо:

$$K_r = \frac{[KtOH] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[Kt^+] \cdot [OH^-]}, \quad (6.7)$$

$$\frac{[Kt^+] \cdot [OH^-]}{[KtOH]} = k_{KtOH} - \text{константа диссоціації гідроксиду металу} \quad (6.8)$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] - \text{іонний добуток води } K_w, \quad \text{тоді} \quad (6.9)$$

$$K_r = \frac{K_w}{k_{KtOH}}, \text{ константа гідролізу} \quad (6.10)$$

Константа гідролізу (K_r) прямо пропорційна іонному добутку води (K_w) та обернено пропорційна константі диссоціації ($K_{дис}$) гідроксиду металу.

При підвищенні температури іонний добуток води та константа гідролізу теж зростають.

В результаті гідролізу в розчині накопичуються гідратовані іони.

З підвищенням температури та дози коагулянту концентрація іонів H^+ та H_3O^+ підвищується. Якщо іони гідроксонію не зв'язуються в недисоційований стан, то гідроліз припиняється вже за одну ступінь — необхідно підтримувати у воді необхідну кількість лужності, щоб зв'язати іони H_3O^+ .

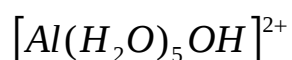
У природних водах містяться гідрокарбонати та розчинна вугільна кислота — буферна система, що підтримує постійне значення рН, близьке до нейтрального. Це обумовлюється тим, що утворені іони зв'язуються в

молекули недисоційованої вугільної кислоти та гідроліз іонів алюмінію чи феруму в присутності карбонатних іонів.

Значення рН води, що очищається не зміниться до тих пір, поки не вичерпається її буферна ємність. У зв'язку з цим стає можливою третій ступінь гідролізу іонів алюмінію з утворенням гідроксидів алюмінію або заліза (III). В результаті коагулянти гідролізуються повністю. У разі недостатньої ємності буфера для нейтралізації іонів оксонію необхідно підлужнювати воду вапном, бікарбонатом натрію або іншими реагентами. В іншому випадку спостерігається неповний гідроліз коагулянтів, що призводить до потрапляння його в очищену воду.

1 мг-екв лужності води відповідає: 57 мг $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 54 мг FeCl_3 , 68 мг $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

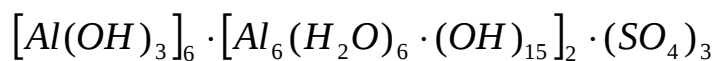
Розглянемо більш докладно процес коагуляційного очищення води сульфатом алюмінію - найбільш поширеним коагулянтом. У розбавленому водному розчині при $\text{pH} < 3$ іон алюмінію існує у вигляді аквакомплексу $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ октаедричної структури. Кожна з 6 молекул першої координаційної сфери пов'язана водневими зв'язками з двома молекулами води другої сфери. При підвищенні значень рН і розчину більше 3 (3,8-4,9) і концентрації іонів алюмінію не більше 10^{-3} г-іон/дм³ утворюється мономерні аквагідроксокомплекси за схемою:



Відщеплення протона обумовлює кислу реакцію водних розчинів солей алюмінію. Аквагідроксокомплекси утворюють спочатку димери і тримери. В результаті поліконденсації димерів і тримерів утворюються шестиядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{12}]^{6+}$. Далі взаємодія шестиядерних аквагідроксокомплексів по ребрах октаєдрів призводить до утворення тришарового аквагідроксокомплекса $[\text{Al}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{48}]^{6+}$, тобто утворюється так звана міцела з гідратної оболонкою і розміром 0,0018-0,0024 мкм. Міцела складається з шести

молекул гідроксиду алюмінію внутрішнього шару, зверху і знизу якого розташовані два шестиядерних аквагідроксокомплекси з зарядом $3+$.

Міцелу умовно можна представити формулою:



Коагуляція міцел відбувається шляхом взаємодії верхнього та нижнього шарів або по бічних ребрах з утворенням водневого зв'язку між шарами.

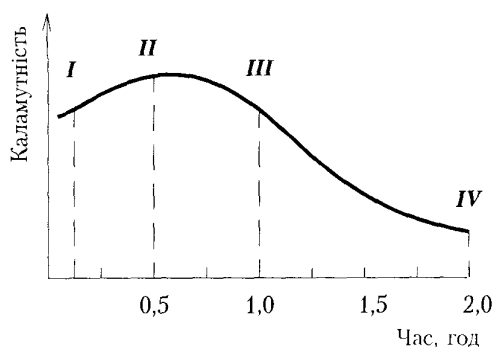
Між дисперсними частинками існують сили тяжіння і відштовхування. При введенні коагулянтів при достатньому лужному резерві сили відштовхування слабшають і потім повністю зникають. Міцели астабілізованого золю, перебуваючи на близькій відстані або зближуючись в результаті броунівського руху на досить близьку відстань під дією Ван-дер-Ваальсовських сил міжмолекулярної взаємодії і подальшої гідролітичної взаємодії злипаються в кулясті агрегати через водневий зв'язок розміром 0,02 мкм.

У природній або стічних водах містяться сторонні колоїдні домішки (глинисті домішки) і мінеральні завислі речовини, які мають, як правило, негативний заряд. Утворені в процесі гідролізу коагулянтів позитивно заряджені ядерні аквагідроксокомплекси алюмінію - міцели і більші кулясті агрегати золю хемосорбуються на поверхні глинистих або інших частинок води, що очищається. При цьому нейтралізується заряд частинок, і вони покриваються щільним шаром частинок гідроксиду алюмінію. Таким чином зважені речовини відіграють роль центрів конденсації на них продуктів гідролізу. При цьому утворюються густі адсорбційно-коагуляційні структури. Система втрачає агрегативну та седиментаційну стійкість, і відбувається їх осадження. В процесі побудови агрегованих структур в агрегатах утворюються пори, заповненні водою.

Внаслідок цього коагулянт містить велику кількість води, яка видаляється в процесі зневоднення з великими труднощами. В результаті утворюються великі пластівці, розміри яких становлять мікрметри, а

іноді і кілька міліметрів. Під дією сили тяжіння вони осідають на дно відстійника. Відбувається освітлення води.

Весь процес освітлення води починається з утворення міцел та закінчується утворенням агрегатів, осадження яких можна розбити на етапи, які описуються кривою зміни мутності води при температурі в процесі коагуляції:



I - прихована коагуляція; II - початок утворення пластівців; III - початок седиментації; IV - закінчення седиментації.

Рисунок 6.1 – Крива зміни мутності води при температурі в процесі коагуляції

На першому етапі відбувається гідроліз коагулянту з утворенням міцел та агрегування в крупні, кулеподібні частинки золю (близько 0,01-0,1 мкм). З'являється опалесценція. Це прихована коагуляція. Потім відбувається побудова ланцюгових структур і утворення великої кількості малих пластівців, які агрегують в крупні та під дією сили тяжіння починають осідати (седиментація).

Насправді ці етапи не здійснюються строго один за одним, а перекриваються, ускладнюючи процес освітлення. Для того, щоб досягти ефективного очищення води від колоїдно-зважених речовин, необхідно забезпечити найбільш сприятливі умови для гідролізу коагулянтів і максимальну швидкість утворення міцел і первинних агрегатів золю на

першому етапі, а також максимальну швидкість утворення досить великих і швидко осідаючих пластівців на наступному етапі.

Отже, розглянемо оптимальні умови для протікання коагуляції. Перш за все це значення рН, при яких з розчинів осідають малорозчинні продукти гідролізу алюмінію і заліза. Природно, що до кінця цього квазірівноважного процесу величина рН повинна відповідати мінімальній розчинності продуктів гідролізу коагулянтів.

Катіон	Початок осадження	Повне осадження	Початок розчинення
Al^{3+}	- 3.54.5	- 5.27.0	7.8
Fe^{3+}	- 1.52.3	- 5.57.0	8.0
Fe^{2+}	- 6.57.9	9.5 9.7	13.5

Величина рН, яка відповідає мінімальній розчинності продуктів гідролізу, залежить від аніона. Для FeCl_3 величина рН мінімальної розчинності 7, для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 6,2, для FeSO_4 9,5. В залежності від випадку мінімальна розчинність продуктів гідролізу відповідає їх ізоелектричному стану — дзета-потенціал = 0.

Створення оптимальних умов коагуляції з одночасною економією коагулянту вимагає коригування рН води. Величина залишкової лужності води в багатьох випадках більш надійний критерій для оцінки результатів коагулювання, ніж значення рН. Зазвичай доцільно дотримуватися такого режиму коагуляції, при якому загальна лужність води зменшується на 40 %.

В процесі очищення води особливо від речовин, які надають забарвлення очищується воді (гумус і інші органічні речовини), а також від зважених і особливо, іоннорозчинних мінеральних речовин найважливішу

роль відіграють первинні частинки - поліядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси, міцели і більші кулясті частки золю, характеризуються великою поверхневою енергією. Початковим актом очищення води, мабуть, є взаємодія димарів і інших поліядерних аквагідроксокомплексів з іонно і молекулярнорозчинними, а також колоїдними речовинами, оскільки їх чисельна концентрація в очищується воді найбільша. Процес знебарвлення переважно протікає на стадії формування кулькоподібних агрегатів, а освітлення - на стадії побудови ланцюгових структур.

Для швидкого осадження пластівців в відстійниках вони повинні бути розміром близько 0,3...0,7 см і мати велику щільність. Остання залежить від відносного вмісту в їх структурі твердих частин і рідини (води) і може бути визначена [63] за такою формулою:

$$\rho_x = \rho_{\text{ж}} + \delta(\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ж}}), \quad (6.11)$$

де ρ_x - густна пластівців; $\rho_{\text{ж}}$ - густина рідини; $\rho_{\text{т}}$ - густина твердих частинок в очищується воді; δ - обсяг твердих частинок суспензії в одиниці об'єму пластівців. Чим більша густина пластівців, тим вони повільніше осідають. Рихлі та легкі пластівці утворюються при коагуляційному очищенні кольорових та маломутних вод.

ЛЕКЦІЯ №7 СПОСОБИ ВИДІЛЕННЯ КОАГУЛЬОВАНОЇ СУСПЕНЗІЇ В ОСАД

Робота споруд, призначених для виділення коагульованої суспензії в осад, заснована головним чином на двох принципах осадженні під дією сил тяжіння і прилипанні до зерен фільтруючих завантажень. Осадження здійснюється з горизонтального потоку води (відстійника) або ж з вертикального потоку, псевдорозрідженої твердої фази продуктів гідролізу (освітлювачі). Відділення суспензії фільтруванням виробляють при русі води зверху вниз (фільтри) або знизу-вгору (контактні освітлювачі). Все це розглядалося в курсі технології очищення. Розглянемо тільки процес контактної коагуляції.

7.1 Контактна коагуляція

Контактна коагуляція — суттєве скорочення часу утворення пластівців, що дозволяє різко інтенсифікувати процес на стадії утворення кулеподібних агрегатів та ланцюгової структури.

Термін "контактна коагуляція" вдало характеризує суму явищ, що відбуваються при пропущенні коагульованої води через шари зернистих матеріалів. При цьому змішання коагулянту повинно проводитися безпосередньо перед входом води в завантаження. Коагуляція в контакті зі сторонньою твердою поверхнею відрізняється від коагуляції в обсязі води наступними особливостями:

- протікає швидко;
- вимагає менших доз коагулянту;
- менш чутлива до температури води;
- протікає задовільно навіть при малій каламутності і низькому лужному резерві, вихідної води.

Центральне питання механізму фільтрування при контактній коагуляції - це питання про природу, дальність дії і величину сил тяжіння, що діють між різнорідними поверхнями коагульованої суспензії і зерен

завантаження. Сучасні уявлення про механізм фільтрування зводяться до наступного. На поверхні зерен фільтруючого матеріалу виникає подвійний електричний шар, товщина якого визначає умовами, розглянутими в минулій лекції і досягає 100-1000 Å (10-100 нм).

При русі води щодо зерен з'являється додатковий потенціал протікання. Під дією молекулярних сил адгезії, що проявляються на відстані 1 мкм від поверхні зерен, відбувається прилипання частинок суспензії. Інтенсивність прилипання у багато разів вище взаємного злипання однорідних частинок і залежить від площі поверхні зерен в одиниці об'єму матеріалу. Поверхня зерен завантаження швидко оточується продуктами гідролізу і набуває їх позитивний заряд. Найкращому затриманню піщаними фільтрами коагульованої суспензії відповідають значення рН середовища, рівні приблизно 7. Утворення гідроксидних плівок на поверхні фільтруючих матеріалів починається з закріплення невеликих первинних агрегатів, потім відбувається поступове нарощування продуктів гідролізу. У міру накопичення осаду інтенсивність прилипання суспензії до зерен кожного шару завантаження зменшується. Все це, як і при побудові пластівців в обсязі води, говорить про прояві дальнодіючих сил тяжіння. Відповідно до теорії фільтрування, розробленої Мінцем, основною причиною, що обумовлює зменшення інтенсивності затримання зважених речовин, є руйнування і перенесення пластівців в наступні шари завантаження. Причому граничне насичення порового простору завжди помітно менше одиниці. Зміна втрат напору в процесі фільтрування, виражена як відношення питомих втрат напору в даний момент часу i_τ до питомих втрат напору чистого фільтруючого шару i_0 , пов'язана з величиною граничної щільності насичення порового простору P_H :

$$P_H = \Delta m' / m'_0 \quad \text{залежністю} \quad i_\tau / i_0 = 1 / (1 - P_H)^n, \quad (7.1)$$

де - m_0^m початкова пористість завантаження фільтра;

$\Delta m = m'_0 - m^m$ - зміна пористості в ході фільтрування.

Показник ступеня "n" залежить від властивостей частинок суспензії і фільтруючого матеріалу і становить для суспензій, оброблених $Al_2(SO_4)_3$ і ППА - 2,0-3,3. Чим ближче до місця входу води в завантаження вводиться розчин коагулянту, тим більшою адгезійною здатністю і міцністю володіє суспензія. При об'ємних коагуляціях необхідно осаджувати коагулянти та фільтрувати воду, у контактній коагуляції цього робити не потрібно. Ще одна особливість — незалежність процесу від лужності, температури та рН. Особливістю контактної коагуляції є те, що коагулянт потрібно вводити у воду перед завантаженням — період початку прихованої коагуляції. Дози коагулянту в контактній коагуляції допускають не більше 20 мг/дм³.

Проблема інтенсифікації роботи фільтрувальних споруд вирішується за рахунок:

- 1) збільшення кількості зерен завантаження з одночасним збільшенням висоти шару;
- 2) застосування фільтрування в напрямку зменшення крупності зерен;
- 3) використання нових фільтруючих матеріалів.

При фільтруванні води через шар зернистого завантаження, ці структури адсорбуються на поверхні зерен. При цьому утворюється активна поверхня, на якій ефективно адсорбуються домішки води за рахунок фізичної та специфічної адсорбції. Швидкість фільтрування при цьому може досягати 10-20 м/год. Час освітлення становить 5-10 секунд. Така ж глибина освітлення при звичайній коагуляції потребує від 20-40 хв. Тобто, процес прискорюється у 250-400 разів. При цьому витрата коагулянтів зменшується до 60 %.

Крім широко застосовуваних матеріалів - кварцового піску, антрациту і керамзиту все більшого поширення знаходять матеріали природного походження: горілі породи, доменні і вулканічні шлаки,

граніт, піролюзит, магнетит, аглопорит, шунгізіт, ільменіт; з штучних - графіт, капрон, полістирол, полівінілова і поліамідна смоли. Подрібнені фільтруючі матеріали володіють, як правило, більшою гряземісткістю, ніж гранульовані. Це їхня перевага майже завжди пояснюється більшою пористістю.

7.2 Електрокоагуляція

Електрокоагуляція — в основі лежить процес анодного розщеплення металів під дією постійного електричного струму. Іони алюмінію чи феруму, що перейшли у розчин, гідролізуються. При електрокоагуляції відпадає необхідність додавання підлугуючих реагентів. Під час перебігу процесу відбувається виділення газів: H_2 на катоді, O_2 на аноді. Утворені гази спливають на поверхню, обумовлюючи флотацію. Компактність та простота електрокоагуляції обумовлені використанням при очищення малих об'ємів вод.

Основний елемент електрокоагулятора — набір залізних або алюмінієвих пластин, між зазорами яких протікає вода. Для боротьби з пасивацією металів, для рівномірного зношування пластин електродів проводять зміну їх полярності. Питома витрата електроенергії має бути зменшена за рахунок зниження відстані між електродротами, підвищення електропровідності розчину та швидкості його руху в міжелектронному просторі.

Перевагою електрокоагуляції перед контактною коагуляцією є те, що вона ефективніша при обробці води з великою кількістю органічних речовин, що пояснюється високою активністю комплексоутворення іонів алюмінію та феруму та відсутністю аніонів SO_4^{2-} Cl^- . При цьому утворюються металоорганічні комплекси. Добре видаляється $Cr(VI)$ та кремнієва кислота. При електрокоагуляції на відміну від обробки води кислими солями алюмінію і заліза, відбувається деяке підвищення рН

середовища, завдяки якому в окремих випадках відпадає необхідність в добавці підлужнюючих реагентів. Компактність і простота експлуатації електрокоагулянтів роблять метод електрохімічної коагуляції особливо придатним при обробці малих обсягів води. Технологічна ефективність і перевагу електрокоагуляції перед коагуляцією солями не підлягає сумніву при обробці природних вод, що містять великі кількості органічних речовин. Вони пояснюються високою активністю катіонів Fe^{2+} і Al^{3+} , відсутністю додаткових кількостей аніонів і, як наслідок, - більшою ймовірністю утворення металоорганічних комплексів.

На якому б принципі не була заснована робота споруд - головними властивостями, що визначають швидкість і повноту відділення суспензії в осад, є структурна міцність і щільність пластівців, їх адгезійна здатність і тиксотропна оборотність (здатність структур відновлювати зв'язки після їх механічного руйнування). Тиксотропія визначається здатністю частинок до "подальшої" агрегації - взаємодії у вторинному енергетичному мінімумі.

ЛЕКЦІЯ №8 ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ КОАГУЛЯЦІЇ

8.1 Методи інтенсифікації процесів коагуляційного очищення

Методи інтенсифікації процесів коагуляційного очищення поділяються на:

1. Реагентні — методи, які потребують внесення у воду додаткових реагентів — флокулянтів, окиснювачів, регуляторів величини рН, мінеральних замутиувачів.
2. Безреагентні — вода переміщується у визначеному режимі; найбільш раціональний режим додавання коагулянту; рециркуляційна коагуляція зависі через зону введення нової порції коагулянту; суміщення коагуляції з фізичними методами.

8.1.1 Реагентні методи

Регулювання величини рН. Найбільш широкого використання отримали лужні реагенти — вапно (найчастіше), подрібнене CaCO_3 , іноді — негашене вапно, кальцинована сода, NaOH , Na_2CO_3 , відходи цементного виробництва. Найчастіше лужні реагенти вводяться перед введенням коагулянту і в залежності від роду коагуляції (об'ємна, контактна), визначають часовий проміжок введення. Вибір точки введення лужного реагенту і проміжку часу між додаванням коагулянту і луку виробляють в залежності від місцевих умов. Якщо переслідувана мета створення в воді додаткового лужного резерву і поліпшення коагулювання за рахунок механічних добавок, підлужнюючі реагенти вводять перед коагулянтом. Коригування значень рН до того, як до води доданий коагулянт, дає кращі результати щодо розміру та міцності утворюються пластівців.

Із кислих реагентів для регулювання рН, використовують H_2SO_4 , рідше HCl H_2CO_3 . Застосування підкислювачів особливо доцільно при обробці кольорових вод, так як призводить до помітного підвищення

ефекту знебарвлення і економії коагулянту (комплексоутворення). Підкислення води дозволяє покращити її очищення від спеціальних забруднювачів — ПАР, кремнієвої кислоти, мікроорганізмів.

Іноді при обробці води коректують рН двічі з послідовним введенням кислого та лужного реагенту.

Використання мінеральних замутнювачів. При стандартних дозах коагулянту пересичені води малорозчинними продуктами гідролізу являється метастабільним станом, енергія перенасичення недостатня для виникнення необхідної кількості зародків твердої фази. Тому вносять штучні замутнювачі, які відіграють роль додаткових центрів кристалізації продуктів гідролізу та прискорюють коагуляцію. Замутнювачі різко підсилюють флокуляційну дію поліелектролітів, відбувається наростання гідравлічної крупності пластівців та збільшення ефекту сорбції розчинених домішок.

Вимоги до замутнювачів:

1. Висока степінь дисперсності.
2. Достатньо велика сорбційна ємність по відношенню до домішків води.
3. Наявність заряду протилежного за знаком до заряду продуктів гідролізу коагуляції.

Найбільш поширені замутнювачі — глини: монтморилоніт (бентоніт), палигорські і інші, подрібнений графіт.

Використання флокулянтів. Більш детально буде розглянуто пізніше.

8.1.2 Безреагентні методи

Підбір раціонального режиму додавання коагулянтів у воду здійснюється:

1. Фракційним коагулюванням — розраховують кількість коагулянту, що добавляється у воду послідовними порціями.

Досягнутий ефект обумовлений кінетичними обставинами: утворенням в результаті гідролізу перших порцій коагулянту твердої фази, яка виступає в ролі центрів пластівцеутворення при гідролізі наступних порцій коагулянту.

2. Концентрованим коагулюванням — полягає в дозуванні всієї потрібної кількості коагулянту лише в частину оброблюваної води. Після ретельного змішування з розчином коагулянту потік обробленої води об'єднують (зазвичай на початку камери утворення пластівців) з потоком решти води.

Переваги концентрованого коагулювання:

- Розподіл всього коагулянту в частині води обумовлений можливістю прискореного утворення пластівців; після пластівцеутворення та змішування з необробленою водою, пластівці, що утворюються в умовах з підвищеною концентрацією добре видаляють водні домішки.
- Періодичне (з перервою) коагулювання містить елементи концентраційної коагуляції і полягає в чергуванні періодів подачі у воду збільшеної дози коагулянту з періодичним повним зупиненням коагуляції.

Скорочується потреба в коагулянтах, збільшується тривалість фільтраційних циклів на фільтрах і контактних освітлювачах.

Рециркуляція осаду зависі, що осіла

Обробка води з поверненням частини осівшого осаду призводить до економії коагулянту (до 30%), це прискорює осадження зависі і збільшує утворення пластівців. Утворений осад призводить до вимивання домішок.

Фізичні методи інтенсифікації

Фізичні методи інтенсифікації здійснюються:

1. За допомогою електричного поля.
2. За допомогою магнітного поля.
3. Внаслідок дії ультразвуку.

Основний принцип дії цих факторів зводиться до порушення гідравлічної оболонки флокулянтів, що сприяє їх злипанню та коагуляції.

8.2 Сучасні підходи використання процесу коагуляції для отримання якісної питної води

Різні фракції природних органічних сполук (ПОС) по-різному поведуть себе в процесі коагуляції. Вони потребують різних доз коагулянту, по-різному проявляють себе по відношенню до хлору та озону при дезинфекції води. ПОС визначають дозу коагулянту та знезаражуючого реагенту.

Гідрофобна фракція ПОС з високою молекулярною масою являється більш бажаним прекурсором утворення хлорорганічних з'єднань.

Гідрофільні низькомолекулярні ПОС вносять свій вклад в утворення хлорорганіки. Гідрофільні більш активні з йодом, бромом.

Основним критерієм ефективної коагуляції раніше вважалося ефективне видалення мутної та кольорової води. Це так звана базова коагуляція, яка оптимізує ці два показники — мутність та кольоровість.

Сучасні підходи процесів коагуляції вимагають їх оптимізації за глибиною видалення ПОС. Такі параметри, як доза коагулянту та величина рН повинні відповідати максимальному видаленню із води загального органічного вуглецю. Таку коагуляцію у сучасних технологіях називають посиленою коагуляцією. Ця коагуляція дає такі умови, за яких використовують більші дози коагулянту, ніж при базовій коагуляції і враховується зміна рН в процесі коагуляції.

Як встановлюються параметри посиленої коагуляції:

Коагулянт алюмінію або феруму в процесі пробної коагуляції додають у воду з кроком 10 мг/дм^3 до тих пір, поки значення рН не понизиться до заданої раціональної величини. При цьому контролюють зміну у воді вмісту загального органічного вуглецю. Будують графік залежності вмісту загального органічного вуглецю від дози коагулянту.

Оптимально визначена та доза коагулянту, де при додаванні останніх 10 мг/дм^3 зменшується величина загального органічного вуглецю — менше, ніж $0,3 \text{ мг/дм}^3$.

8.3 Сучасні уявлення про механізм коагуляції ПОС

Частинки зіштовхуються в процесі коагуляції і утворюють великі структури або флокули. Механізм агрегації, при якому видаляється ПОС, включає 4 процеси:

1. Нейтралізація зарядку ВМС;
2. Захоплення або вловлення ПОС продуктами гідролізу;
3. Адсорбція;
4. Комплексне утворення ПОС з йонами металів з нерозчинними продуктами.

8.3.1 Механізм видалення ПОС при коагуляції

Для води, яка містить висомолекулярні ПАР оптимальна доза при посиленні коагуляції буде низькою, основний механізм їх видалення — нейтралізація та вловлювання заряду ПОС.

Якщо у воді містяться високомолекулярні не гумусового характеру речовини, механізм видалення реалізується адсорбцією на гідроксидах і комплексоутворенням. Видалення ПОС ефективно досягається в інтервалі значення дзета-потенціалу від -10 до 5 мВ .

Вважаються, що механізм видалення ПОС коагулянтном Fe чи Al — різний. Залізний коагулянт більш ефективний для видалення ПОС з молекулярною масою від 1000 до 4000 дальтон. Ця фракція найбільш відповідає наявності переважно фульво-кислот. Видалення залізним коагулянтном обумовлено високою густиною зарядку продуктів. Флокули, що формуються при гідролізі, більші за розміром, ніж ті які формуються при гідролізі алюмінієвого коагулянту.

Сучасні підходи до процесу коагуляції говорять, що високий ефект коагуляційного очищення має бути досягнутий при:

- використанні неорганічних коагулянтів з органічними полімерними флокулянтами;
- використанні при коагуляції гідроксихлоридів чи гідроксисульфатів;

Одним із ефективних коагулянтів є коагулянти складу:

- поліалюмінійферумсилікат хлорид;
- полісилікатний оксид феруму;
- сульфат феруму (працює в широкому інтервалі рН).

ЛЕКЦІЯ №9 ФЛОКУЛЯЦІЯ

Флокуляція — процес, при якому дрібні частинки, що знаходяться у зваженому стані у рідкому чи газовому середовищі, утворюють рихлі пластівцеподібні скупчення — *флокули*.

Флокулянти в технології очищення води — речовини, що інтенсифікують процеси пластівцеутворення і коагуляції. Флокулянти зазвичай — високоорганічні речовини з довжиною ланцюга приблизно 100 нм.

9.1 Класифікація флокулянтів

Флокулянти поділяють на 3 групи:

1. Неорганічні — активний силікат натрію, активна кремнієва кислота.
2. Природні органічні — крохмаль, білкові гідролізні дріжджі, картопляна мізга.
3. Синтетичні органічні флокулянти — високомолекулярні довголанцюгові полімери — ПАА, ВА-2 (бензилтриметиламоній хлорид).

В залежності від складу полімерних груп флокулянти поділяють наступним чином:

- Неіоногенні полімери (-ОН, $\text{C}=\text{O}$) — крохмаль, поліакрилонітрил, поліетиленоксид.
- Аніонні флокулянти — полімери, що містять аніонні групи (-COOH, -CO₃H) — активна кремнієва кислота, поліакрилат натрій.
- Катіонні флокулянти (-NH₂, NH^+) — сополімери вінілпіридину.
- Амфотерні — полімери, що містять одночасно і аніоні, і катіонні групи — гідролізований ПАА, речовини білкового типу.

Основною вимогою до флокулянтів, що використовуються у водоочищенні є те, що вони мають бути водорозчинні. У водному розчині полімери часто приймають випадкову закручену конфігурацію, як показано на рисунку 9.1:

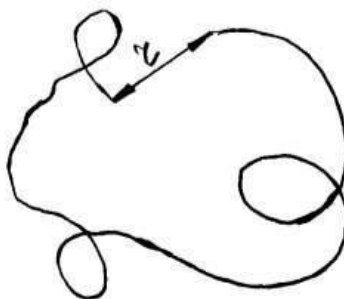


Рисунок 9.1 – Приклад випадкової конфігурації полімеру у водному розчині

Для полімерів з високою молекулярною масою (ММ) розмір скрученого ланцюга (клубка) зазвичай близько сотні нм, причому розмір пропорційний кореню квадратному з ММ.

Найбільш уживане поняття "діаметра" полімерної молекули є квадратний корінь із значення відстані "r". Для багатьох неіонних полімерів ця величина (в нм) $\approx 0,06 M^{1/2}$, де М - молекулярна маса. Для М = 1 мільйон це дає розмір ≈ 60 нм.

Випадково скручений ланцюг (клубок) - найбільш ймовірна конфігурація. Ступінь скрученості залежить від взаємодії між полімерними сегментами (зигзаг, меандр). Якщо сегменти заряджені, ланцюг може розпрямлятися при зменшенні іонної сили. При високій іонній силі відштовхування між зарядженими сегментами екранується іонами в розчині і розпрямлення витка не надто велике. Коли концентрація солі знижується, відштовхування стає більш значним і полімерний завиток (клубок) приймає більш розгорнуту конфігурацію, як показано на рисунку 9.2).

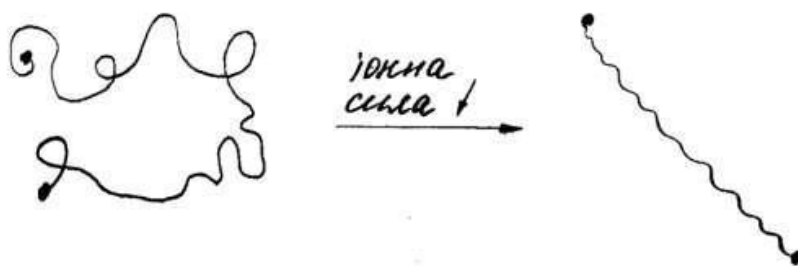


Рисунок 9.2 – Приклад розгорнутої конфігурації полімерного завитку

Цей ефект надзвичайно важливий для практики водоочищення. Полімерний ланцюг зігнутої конфігурації займає набагато більший обсяг, ніж еквівалентна кількість ізольованих мономерних одиниць, тому що частина водного розчину включена всередину згорнутої конфігурації. Тому розчини полімерів можуть розсіювати світло і мати більш високу в'язкість, ніж вода.

ММ є надзвичайно важливою характеристикою, яка в значній мірі впливає на ефективність флокуляції.

У разі поліелектролітів надзвичайно важливою характеристикою є також щільність заряду, яка виражається в мольних відсотках заряджених груп або як міліеквіваленти на г (мекв / г).

За густиною заряду поліелектроліти класифікуються так:

- Низькозаряджені — вміст іонних груп на 1 моль речовини складає приблизно 10%.
- Середньозаряджені — вміст іонних груп 25%.
- Високозаряджені — вміст іонних груп від 50% і вище.

Існує три види механізмів, які використовуються для флокуляції частинок полімерами:

1. Утворення мостів;
2. Нейтралізація заряду, включаючи електростатичні «заплати».
3. Вичерпання флокулюючої здатності. Використовується рідко.

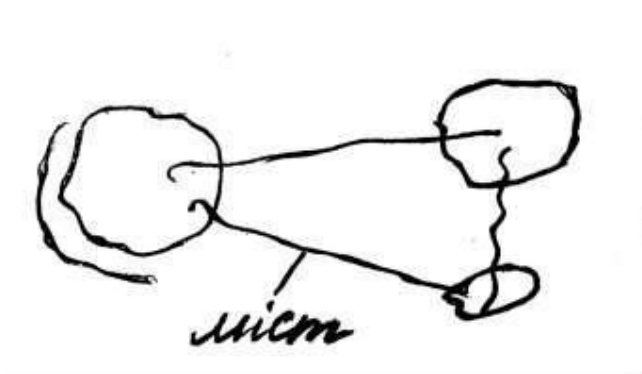


Рисунок 9.4 – Схема адсорбції довголанцюгових полімерів на частинках

Один кінець молекули сорбується на одній частині, а інший — на другій. Цих частинок може бути багато. За рахунок цього утворюються флокули.

Важливою потребою для утворення мостів флокул є достатня кількість вільної поверхні частинок для прикріплення сегментів полімерного ланцюга, адсорбованих на іншій частинці. З цього випливає, що адсорбована кількість не повинна бути дуже високою. Якщо частинки сильно покриті адсорбованим полімером і на них не буде достатньої кількості адсорбційних центрів, такі частинки рестабілізуються, тобто не зв'яжуться. З іншого боку адсорбована кількість не повинна бути дуже низькою. Тому ввели поняття "оптимальної дози" для "місткової коагуляції".

Оптимальна доза флокулянта для місткової коагуляції визначається як доза, що відповідає половині покритої поверхні. Однак для адсорбованих полімерів важко визначити ступінь поверхневого покриття точно. У загальному випадку вважають, що оптимальна "місткова коагуляція" відбувається набагато нижче насичення моношару поверхні частинки адсорбованим полімером. Типова доза — 1 мг полімеру / 1 г зависі (чи менше, наприклад, нове покоління флокулянтів діє ефективно при дозуванні в 0,1 мг / г суспензії).

Було встановлено (1986 р.), що найбільш ефективними полімерами для утворення "містків" є лінійні ланцюги з високою ММ (до декількох мільйонів).

9.3 Механізм нейтралізації заряду

У багатьох практичних випадках, частинки в воді мають негативний заряд і, в цьому випадку найбільш ефективним є катіонний поліелектроліт. Електростатична взаємодія призводить до сильної адсорбції і може відбуватися нейтралізація заряду чи навіть перезарядка поверхні. В результаті цього флокуляція відбувається в результаті зниження електростатичного відштовхування між частинками.

Оптимальна флокуляція спостерігається при дозі ПЕ, яка необхідна для нейтралізації заряду частинки, тобто $\xi = 0$ (2005). ПЕ з високою щільністю заряду є більш ефективними. Так як високо зарядні полімери прагнуть адсорбуватись в плоскій конфігурації, залишається лише невелика можливість для прояву "місткового механізму". Часто буває, що досить низькомолекулярні ПЕ з високою щільністю заряду є дуже ефективними флокулянтами. Вони часто відомі як "коагулянти" на відміну від полімерних флокулянтів, що працюють по "містковому" механізму.

9.3.1 Утворення електростатичної заплати

Коли високо зарядний ПЕ адсорбується на негативних поверхнях з низькою щільністю заряджених центрів, з'являється інша можливість, відома як механізм "електростатичної заплати" (Gareg Gregory 1973). Основна ідея полягає в тому, що коли високо заряджений катіонний полімер адсорбується на зарядженій негативно поверхні, то нейтралізація фізично неможлива для кожної зарядженої поверхневої групи.

Причина цього полягає в тому, що відстань між поверхневими центрами більше, ніж середня відстань між зарядженими сегментами ланцюга. З цього випливає, що хоча поверхня може в загальному мати

заряд, близький до нейтрального, існують "заплати" чи "острова" позитивних зарядів між непокритою негативно зарядженою поверхнею

Важливим наслідком заплатної адсорбції є те, що частинки близько наближаються внаслідок електростатичного притягання між позитивними заплатами і негативними областями, що призводить до прилипання та флокуляції.

Отримані таким чином флокули не такі сильні, як ті, що утворені за "містковим" механізмом, але сильніше ніж флокули, отримані простою нейтралізацією. Рефлокуляція після розбивання флокул відбувається легше в разі електростатичних "латок", ніж при "містковому" механізмі.

Отже, при флокуляції глинистих частинок збільшуються дози катіонного флокулянта і відбувається поступове зниження ξ -потенціалу до нуля з подальшим перезарядженням і поступовим збільшенням ξ - потенціалу. Нульові значення ξ -потенціалу відповідали оптимальним дозам реагенту. Введення в воду, що містить негативно заряджені частинки колоїдних домішок, аніонних поліелектролітів (наприклад ПАА) не призводить до утворення пластівців незалежно від дози флокулянта і умов флокуляції (рН, температури і т.д.). Для успішної флокуляції необхідно попереднє зниження агрегативної стійкості дисперсної системи шляхом коагуляції електролітами, гетерокоагуляції і т.п. Так наприклад, флокуляція ПАА може відбуватися лише після зниження ξ -потенціалу нижче 30-40 мВ.

Катіонні флокулянти здатні знижувати агрегативну стійкість дисперсних систем і в ряді випадків можуть забезпечити їх коагуляцію без введення коагулянтів.

9.4 Фактори, які впливають на процес флокуляції

На швидкість та ефективність процесу флокуляції впливають наступні фактори:

- Концентрація частинок та властивості їх поверхні.

- Розчинені у воді домішки.
- Перемішування.
- Послідовність введення коагулянтів та флокулянтів.

Витрата флокулянту залежить від сумарної питомої поверхні частинок. При незмінному розмірі частинок зберігається пропорційна залежність між оптимальною дозою коагулянту і концентрацією твердих частинок.

Зазвичай оптимальна доза коагулянту обернено пропорційна квадрату радіусу частинок.

Іноді флокулюючу здатність полімеру характеризують відношенням $\Phi = V/C_{\min}$, де V - швидкість освітлення суспензії, $C_{\min}$ - мінімально необхідна для цього концентрація ВМС. Тому хорошими флокулянтами слід вважати полімери, що забезпечують максимальну очистку системи від дисперсних частинок при мінімальній витраті реагенту і досить великої протяжності області флокуляції

Чим більший інтервал $C_{\min}$, в якому перебігає флокуляція тим легше керувати процесом і тим менше небезпека погіршення агрегації частинок при незначному відхиленні від оптимальної дози реагенту.

Флокулююча дія високомолекулярних сполук (ВМС) залежить від наступних факторів:

1. Природа та кількість полімеру, який додається;
2. Молекулярна маса полімеру та його заряд;
3. Умова введення реагенту;
4. Вміст в системі дисперсної фази і електролітів.

Природа флокулянта. Флокулянтами дисперсій можуть служити ВМС, які мають досить високу молекулярну масу, добре адсорбуються частинками і при цьому розчиняються у воді. Лінійні полімери або полімери із злегка зігнутим ланцюгом - кращі флокулянти, ніж клубкоподібні макромолекули.

Доза флокулянта. Процеси стабілізації і флокуляції дисперсій ВМС взаємопов'язані. Зазвичай у міру зростання вмісту полімеру в системі її стійкість спочатку знижується (флокуляція), а потім зростає (стабілізація). Ширина зон флокуляції та стабілізації залежить від хімічної природи і молекулярної маси реагенту, концентрації дисперсної фази, змісту в системі електролітів.

Важливим фактором, що визначає можливість флокуляції, є досить міцне зв'язування макромолекули з частинками, чому сприяє утворення водневих зв'язків або хімічних з'єднанні між активними центрами поверхні і функціональними групами реагенту.

У той же час утворення великої кількості контактів макромолекули (іона) з поверхнею, що призводять до значної деформації полімеру при адсорбції і утворення досить тонкого адсорбційного шару, погіршує умови для флокуляції. Таким чином, вплив природи ВМС на флокуляцію значною мірою визначається характером адсорбційних взаємодій макромолекули з поверхнею частинки.

Молекулярна маса. Флокулююча здатність на іонних полімерів і одноіменно заряджених полімерів як правило зростає зі збільшенням степеня їх полімеризації, що призводить до зменшення оптимальної флокулюючої дози реагентів. Якщо молекули флокулянтів мають протилежні заряди, то молекулярна маса реагентів відіграє меншу роль. Ефективність цих речовин більш залежить від величини заряду макромолекул. Як правило, коли флокуляція - результат нейтралізації заряду поверхні, ступінь полімеризації полімеру грає меншу роль.

Концентрація дисперсної фази. У розбавлених дисперсіях між концентрацією твердої фази і кількістю полімеру, що викликає максимальну флокуляцію, існує прямо пропорційна залежність. Подібна залежність служить непрямим доказом поглинання частинками всього введеного в дисперсію ВМС в тих його концентраціях, які відповідають області флокуляції.

Спосіб внесення полімеру. Флокулююча дія ВМС залежить не тільки від її концентрації в дисперсії, а й від способів внесення. Флокулююча дія поліпшується при додаванні ВМС в дві стадії і практично рівними порціями. Це пов'язано з тим, що флокули, що утворилися після початкового додавання полімеру, флокулюються макромолекулами, внесеними з другої добавкою. Отримані вторинні флокули за розмірами перевершують первинні і осідають з більшою швидкістю. Ефективність флокуляції залежить також від тривалості та інтенсивності перемішування систем після внесення в неї полімеру. Короткочасне і не дуже інтенсивне перемішування сприяє досягненню макромолекулами частинок дисперсної фази, в результаті чого утворюються флокули, а тривале і інтенсивне перемішування їх руйнує.

Концентрація електроліту. Добавки електролітів зазвичай покращують флокулюючу дію як заряджених, так і незаряджених полімерів. При цьому зменшується доза реагенту, яка необхідна для досягнення певної міри флокуляції, одночасно з цим розширюється зона флокуляції. Це пояснюється, з одного боку, додатковим зменшенням агрегативної стійкості дисперсії внаслідок стиснення подвійного електричного шару і зниження заряду і потенціалу частинок, а з іншого - тим, що внаслідок зменшення адсорбції неіонних полімерів з ростом іонної сили розчину збільшується концентрація ВМС, що відповідає стабілізації системи (тобто не досягається поріг стабілізації). Таким чином, поділ фаз методом флокуляції в сільномінералізованих водах протікає легше і повніше, ніж в слабомінералізованих або немінералізованих.

Вплив електролітів на флокуляцію дисперсій ВМС обумовлено так само змінами електричних і геометричних макроіонів і електроповерхневих характеристик самих частинок. Це істотно впливає на величину адсорбції і структуру адсорбційних шарів макроіонів і відповідно умови флокуляції.

9.4.1 Подача флокулянтів

Подача флокулянтів здійснюється:

- У камерах утворення пластівців та відстійниках. Флокулянти прискорюють формування пластівців та їх осадження, покращують ефект освітлення води, збільшують швидкість її руху в спорудах.
- В освітлювачі зі зваженими осадами. Флокулянт сприяє концентрації частинок у зваженому шарі, зменшує винесення зважених речовин при підвищенні швидкості потоку води.
- В фільтри і контактні освітлювачі. Флокулянти збільшують час захисної дії завантаження, покращують якість фільтрату, підвищують швидкість фільтрування і зменшують витрати промивної води.
- Перед відстійниками та освітлювачами. Флокулянти інтенсифікують роботу цих споруд.

ЛЕКЦІЯ №10 ФЛОТАЦІЯ

10.1 Суть методу флотації

Флотація - метод очищення стічних вод від нерозчинених домішок і деяких розчинених речовин. Останнім часом знаходить все більш широке поширення. Цей метод забезпечує високу ефективність очищення стічних вод від нерозчинених домішок і зважених речовин (90-98 %) при незначному часі їх перебування у флотаційних установках (в середньому 20-30 хв). Крім того, флотаційне очищення стічних вод протікає в супроводі таких явищ як аерація, зниження концентрації ПАР і бактерій. Ці явища сприяють подальшим процесам очищення, покращують їх загальний санітарний стан і іноді є вирішальними при виборі методу попередньої очистки стічних вод.

Суть процесу полягає у специфічній взаємодії зважених речовин і нерозчинних домішок з пухирцями тонкодиспергованого у воді повітря. На поверхні води утворюється шар піни з речовиною яку видаляють.

Суттєва перевага флотації перед відстоюванням - отримання шламу з більш низькою вологістю, ніж вологість осаду при відстоюванні. Вологість осаду після відстоювання коливається в межах 95-99,8 %. Тому шламу при флотації виходить за обсягом в 2-10 разів менше, ніж осаду при відстоюванні.

Оптимальні розміри частинок, які видаляють при флотації 10^{-5} - 10^{-3} м. Таким чином флотація може здійснюватися в складній гетерогенній системі. Тобто в системі, що складається з 2-х або більше фаз. Хоча флотація може відбуватись і в простій гомогенній системі, що складається з однієї фази. У першому випадку з води видаляють головним чином нерозчинні частинки і колоїди спільно з деякою кількістю розчинених високомолекулярних сполук - ПАР (пінна флотація), у другому випадку -

тільки молекули ПАР (в основному високомолекулярних) і деякі іони (*пінна сепарація*).

При складному механіко-хімічному складі води майже завжди спостерігаються обидва процеси, і тільки в залежності від співвідношення концентрації нерозчинних і розчинних флотуючих забруднень, а також від того, які забруднення прагнуть в даному випадку виділити, можна представляти даний процес як пінну флотацію або як пінну сепарацію.

Флотаційні процеси визначають як процеси молекулярного прилипання частинок флотуючого матеріалу до поверхні поділу двох фаз - газу і води, які обумовлені надлишком вільної енергії поверхневих прикордонних шарів, а також особливими поверхневими явищами змочування, які виникають в місцях зіткнення трьох фаз: рідина - газ - тверде тіло, тобто по периметру змочування.

Прилипання частинки, що знаходиться в рідині, до поверхні газового пухирця можливо тільки тоді, коли частинка не змочується або погано змочується водою. Ступінь змочування водою твердої поверхні (при неповному змочуванні) може бути виражена кількісно величиною *крайового кута змочування Θ* (міра змочуваності), який, як показано на малюнку, прийнято визначати при нанесенні на суху поверхню краплі води або підводячи бульбашку повітря під поміщену рідину на поверхню твердого тіла. Повне змішування при $\Theta = 0^\circ$ і повне прилипання до повітря при $\Theta = 180^\circ$.

1. Гострий кут змочування — поверхня повністю змочена.
2. Кут менше 90° — поверхня наполовину змочена.
3. Тупий кут змочування (більше 90°) — поверхня незмочувана.

По відношенню до води, речовини можуть бути гідрофільні, гідрофобні, дифільні. До гідрофобних речовин відносяться такі речовини, які мають неполярну будову молекул, які погано змочуються і тому легко флотуються. Гідрофільні речовини з полярною побудовою молекул, знаходячись у воді, сильно гідратуються, а тому добре змочуються водою і

не можуть флотуватися. Речовини з дифільною (або гетерополярно - полярно-неполярною) будовою молекул здатні гідратувати з боку полярної групи, а водночас з боку вуглеводневої групи вони гідрофобні і здатні злипатися з бульбашками газу. У процесах флотації ці речовини відіграють особливо важливу роль.

Вода змочує більшість твердих тіл (речовин) в силу своєї полярності, тому для отримання флотаційного ефекту в воді потрібна попередня гідрофобізація гідрофільних часток. Чим менше гідратована частинка, тим легше розривається гідратна оболонка при її наближенні до бульбашки газу, і частинка прилипає до бульбашки, оскільки такий стан відповідає мінімуму вільної енергії системи.

10.1.1 Класифікація флотореагентів

Флотореагенти — хімічні сполуки, що сприяють прилипанню бульбашок повітря до частинок і здійсненню флотації до визначених реагентів.

Залежно від цільового призначення флотореагенти поділяють на три класи:

1. Збирачі — органічні речовини, що закріплюються переважно на поверхні поділу «тверде тіло-рідина». Призначення: Гідрофобізація мінеральної поверхні (зменшення змочуваності), збільшення швидкості і міцності прилипання частинок до пухирців повітря. Молекули або йонні збирачі являються дифільними.
2. Піноутворювачі — поверхнево активні органічні речовини, що адсорбуються переважно на поверхні поділу рідина-газ. Призначення: сприяти утворенню в об'ємі розчину повітряних пухирців, а на поверхні рідини — стійкого пінного шару. Молекули піноутворювачів також дифільні. Полярна частина може бути представлена гідроксилем, сульфо-чи аміногрупою.

3. Регулятори — можуть бути як органічні так і неорганічні речовини. Регулююча дія регуляторів пов'язана з наступними положеннями:

- 1) з очищенням поверхні суспензії шляхом видалення оксидних плівок і зміною хімічного складу поверхневого шару;
- 2) з адсорбцією іонів, що сприяють подальшій взаємодії частинок з збирачем;
- 3) з осадженням або зв'язуванням в комплексні з'єднання іонів, що ускладнюють закріплення збирача на поверхні частинок;
- 4) з покращенням піноутворюючої здатності;
- 5) зі зміною електростатичного стану поверхні частинки і будови подвійного електричного шару, що призводять до зменшення гідратації поверхні частинки.

Гідрофобізації досягають шляхом введення в рідину поверхнево-активних реагентів - колекторів з дифільними (полярно-неполярними) молекулами, які адсорбуються на поверхні гідрофільних часток, переорієнтовуються в адсорбційному шарі неполярними вуглеводневими групами в навколишнє середовище, перетворюючи частинки на гідрофобні.

10.1.2 Стадії процесу флотації

Процес флотації можна розглядати як трьохстадійний:

- 1) поступове зближення мінеральної частинки з бульбашкою повітря, в той час як на частинці формується змочувальна плівка;
- 2) тоннання змочуваної плівки до тих пір поки не буде досягнуто нестійкий стан;

- 3) руйнування змочуваної плівки і утворення крайового кута, що забезпечує сильну адгезію частинки на поверхні повітряної бульбашки.

Ефект флотації частинок, розміри яких близькі до колоїдних в значній мірі залежать від електростатичної взаємодії ПЕШ частинки і пухирця повітря.

Зниження кінетичного потенціалу частинок призводить до зменшення енергетичного бар'єру і покращення флотаційної здатності. Істотний вплив на ефективність флотації надає співвідношення розмірів частинки і газової бульбашки, яке визначає ефективність їх зіткнення і подальшого тяжіння.

Для кожного розміру пухирця існує критичний розмір частинки. Зіштовхування частинок меншого розміру з пухирцем не відбувається. При достатньо великих розмірах частинок, швидкість флотації прямо пропорційна d^2 , де d — діаметр пухирця. При малих розмірах частинок швидкість флотації прямо пропорційна $d^{2/3}$. При коагуляції таких частинок ефективність їх флотаційного вилучення збільшується.

10.2 Способи флотаційної обробки промислових стічних вод

Найбільш суттєві принципові відмінності прийомів і способів флотації, що застосовуються для очищення стічних вод, пов'язані зі способом насичення рідини бульбашками повітря бажаної крупності, тому класифікують їх саме за цією ознакою.

Розрізняють такі способи і прийоми флотаційної обробки стічних вод:

- 1) Флотація при виділенні повітря з розчину: а) вакуумні установки; б) напірні установки.
- 2) Флотація з механічним диспергуванням повітря: а) імпелерні установки; б) безнапірні установки; в) пневматичні установки.
- 3) Флотація при подачі повітря через пористі матеріали.

- 4) Електрофлотація
- 5) Хімічна флотація.

10.3 Флотація при виділенні повітря з розчину

Цей спосіб знайшов досить широке застосування в практиці очищення вод, що містять дуже дрібні частинки забруднень, оскільки дозволяє отримувати бульбашки повітря найменшим розміром в порівнянні з іншими способами. Сутність його полягає в створенні пересиченого розчину повітря в воді. Повітря, яке виділилось з такого розчину утворює мікропухирці, які і флотують забруднення, що знаходяться у воді.

Залежно від прийому, за допомогою якого створюють пересичений розчин повітря в воді. Цей спосіб поділяють на вакуумну і напірну.

Мінімальні розміри бульбашок повітря при деякому допущенні можуть бути визначені на підставі закону Генрі.

Для утворення дрібних бульбашок необхідно знизити поверхневий натяг на межі вода-повітря і збільшити перепад тисків. Кількість повітря, яке повинно виділитися з пересиченого розчину для забезпечення необхідного ефекту флотації, зазвичай становить 1-3% від обсягу води.

Отже, 1-ий спосіб флотації - виділення повітря з розчину. У цьому способі найбільш широкими можливостями володіє напірна флотація.

10.3.1 Напірна флотація

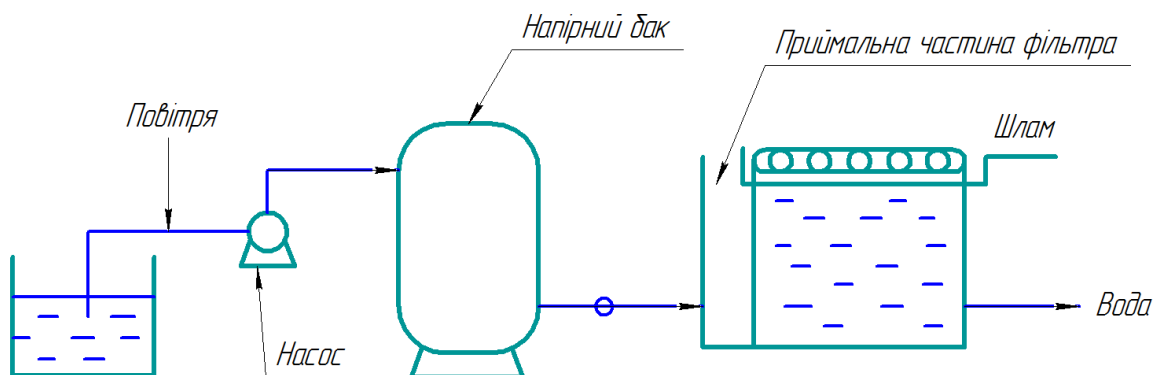
Застосовують кілька прийомів насичення рідини повітрям: пряма флотація, з рециркуляцією, з частковою подачею води. У першому випадку весь обсяг води в напірному баці за допомогою насоса насичують повітрям, який в результаті підвищення тиску розчиняється в рідині. Після падіння тиску в приймальні частини флотаційної камери утворюється повітряноводяна емульсія за рахунок виділення з розчину мікропухирців, які, прилипаючи до частинок суспензії та інших нерозчинних домішок, які

здатні до флотації виносять більшість їх в пінний шар. Піну (шлам), яка збирається на поверхні флотаційної камери за допомогою скребкового транспортера зганяють в лоток для відведення шламу. Тривалість насичення води повітрям зазвичай знаходиться в межах 0,5-3 хв. Тиск, що створюється насосом 0,15-0,4 мПа і вище. Кількість повітря, що розчиняється при такому тиску і температурі стічної води (20-25) ° С, становить ~ 30-35 л на 1 м³ рідини.

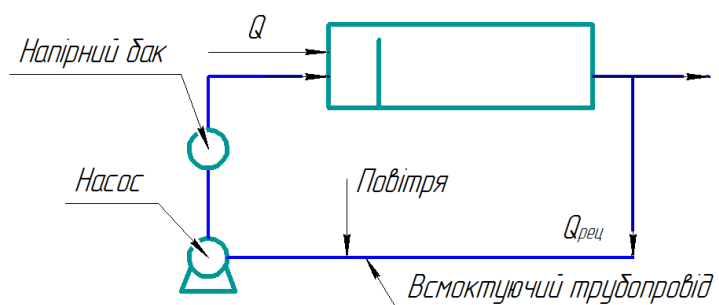
Схема з рециркуляцією води відрізняється від прямої флотації тим, що насичення повітрям піддають не весь об'єм води, а частину очищеної води (25-50%).

Схема з частковою подачею води: насичують частину води, яка подається на очистку, яку потім змішують з усім об'ємом води в приймальній камері флотатора.

Пряма флотація



З рециркуляцією води



З частковою подачею води

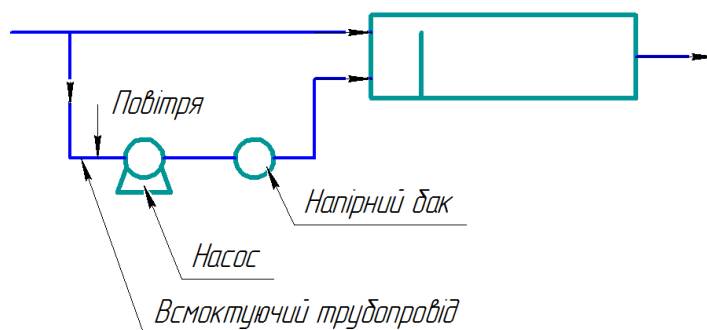


Рисунок 10.1 – Схеми напірної флотації

10.3.2 Вакуумна флотація (вакуумні установки)

Метод флотації з виділенням повітря з розчину: вакуумні установки, де виділення повітря здійснюється за рахунок створення вакууму. При вакуумній флотації стічну рідину, що надходить на флотацію попередньо

насичують повітрям протягом 1-2 хвилин в аераційній камері за допомогою механічного аератора. Потім під впливом розрідження стічні води піднімаються на флотаційну камеру, де вони виявляються під зниженим тиском. Повітря, яке розчинилося при атмосферному тиску виділяється у вигляді мікропухирців і виносить частину забруднень в пінний шар. Накопичується піна за допомогою обертових скребків відводять в пінозбірник, а звідти в брудоприймач. Тривалість перебування стічних вод в камері флотації ~ 20 хв.

Перевагою вакуумної флотації є те, що утворення бульбашок газу, їх злипання з частинками забруднень і спливання агрегатів «бульбашка-частинка» відбувається в спокійному середовищі і ймовірність зворотного процесу, тобто руйнування агрегатів, зводиться до мінімуму.

Інша перевага - це мінімальні витрати електроенергії на весь процес флотації: на насичення рідини повітрям, утворення і спливання бульбашок.

До числа недоліків слід віднести незначну і обмежену в певних межах ступінь насичення стічної рідини газом, що звужує діапазон застосування вакуумної флотації.

10.4 Флотація з механічним диспергуванням повітря

При перемішуванні струменя повітря в воді відбувається значний вихровий рух, під впливом якого повітряний струмінь розпадається на окремі бульбашки. Розміри бульбашок тим менше, чим більше різниця відносного переміщення повітря і води, а їх стабільність тим вище, чим менше поверхневий натяг на межі їх розділу. Отримання бульбашок, придатних для флотації розмірів пов'язано з енергійним перемішуванням рідини і створенням в ній великої кількості дрібних вихрових потоків. Цього досягають в спеціальних флотаційних машинах, обладнаних імплерами, а при невеликих кількостях потрібного для флотації повітря може бути використаний відцентровий насос з подачею повітря в усмоктувальний патрубок.

Імпелер - це спеціальний обертовий пристрій, куди по спеціальному патрубку надходить вода і одночасно відбувається підсос повітря, що подається в імплер по спеціальній трубі. Лопатками обертового імплера, повітря і рідина перемішуються і у вигляді емульсії викидаються з статора, встановленого над імпелером і складається з диска з отворами для внутрішньої циркуляції рідини і направляючих. Імпелерну флотацію найчастіше використовують для очищення стічних вод від нафтопродуктів.

10.4.1 Безнапірні установки

У безнапірних установках диспергування повітря відбувається за рахунок завихрень, створюваних робочим колесом відцентрового насоса. Перевага від напірної флотації полягає в тому, що в даному випадку не потрібно створювати додатковий тиск для розчинення необхідної кількості повітря. Бульбашки тут утворюються більші, ніж при напірної флотації і, отже цей метод при флотації дрібних частинок менш ефективний.

10.4.2 Пневматичні установки

Подрібнення бульбашок повітря досягають тут шляхом впуску повітря у флотаційну камеру через спеціальні сопла. Швидкість виходу струменя повітря з сопла 100-200 м / с. Сопла розташовують на повітророзподільних трубках, що укладаються на дно флотаційної камери на відстані 200-300 мм, робочий тиск 0,3-0,5 мПа. Тривалість флотації 20-30 хв.

10.5 Флотація при подачі повітря через пористі матеріали

При певних умовах, пропускаючи повітря через дрібні отвори, можна отримати мікропухирці, здатні флотувати забруднення, що містяться в рідині.

Якщо концентрація забруднень в СВ велика, то звичайна напірна флотація - малоефективна. У той же час імплерна і пневматична флотації, з подачею повітря через пористі плити - малоефективні при флотації колоїдних і пластівцевидних частинок. Тоді прийнятна напірна флотація з робочою рідиною.

Переваги: можна отримати менші пухирці та досягти їх однорідності.

Недоліки: ці пористі поверхні можуть заростати і забруднюватись.

10.6 Електрофлотація

Використовуються електроди; на катоді виділяється водень, на аноді кисень. Цей метод використовується для отримання пухирців. В процесі електрофлотації можуть бути використані як розчинні (залізо, алюміній) так і нерозчинні електроди. При використанні розчинних електродів в результаті анодного розчинення металів у воду переходять йони заліза чи алюмінію, які можна використовувати як коагулюючі гідроксиди. В одному процесі можна використовувати флотацію та коагуляцію одночасно.

При використанні нерозчинних електродів головну роль в процесі електрофлотаційного очищення відіграють електрофоретичні явища — перенесення частинок.

Весь процес електрофлотації відбувається при постійному струмі.

10.7 Хімічна флотація

При введенні в стічну воду деяких реагентів спостерігаються хімічні процеси, що супроводжуються виділенням газів — O_2 , CO_2 , та інших.

ЛЕКЦІЯ №11 АДСОРБЦІЯ

11.1 Суть процесу адсорбції

Адсорбція – це зміна концентрації речовини на межі розподілу фаз у порівнянні з об'ємом. Цим терміном позначають також і процес поглинання і кількість поглиненої речовини Γ , віднесена до одиниці площі поверхні або маси адсорбенту (ммоль/м² або ммоль/г). Адсорбент – речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція. Адсорбат – адсорбуюча речовина.

Адсорбція відбувається з виділенням енергії, відповідно, цей процес самочинний.

Адсорбційні процеси – найбільш універсальний метод видалення розчинених органічних речовин із води. Але він має свою специфіку і обмеження, пов'язані з фізико-хімічною сутністю цих процесів.

Якщо процес сорбції відбувається тільки на поверхні, то його називають адсорбцією, яка являє собою збільшення концентрації речовини на границі розподілу фаз. Якщо поглинаюча речовина дифундує в глибину розчинника і розподіляється за об'ємом, то це явище називається абсорбцією.

Адсорбція органічних молекул з водних розчинів залежить від різниці енергії адсорбційної взаємодії молекул компонентів розчину з атомами поверхні сорбента і енергії взаємодії органічних молекул з молекулами води, які утворюють в наслідок цього впорядковану структуру.

11.1.1 Види адсорбції

В залежності від характеру сорбційної взаємодії адсорбата і адсорбента відрізняють фізичну адсорбцію, активовану адсорбцію і хемосорбцію.

Активована адсорбція зумовлена силами міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса. Це адсорбція неспецифічна, повністю зворотня, відбувається з більшою швидкістю і має відносно низьку теплоту адсорбції – від декількох кілоджоулей до декількох десятків кілоджоулей на моль адсорбата.

Фізична адсорбція характерна для речовин, що адсорбуються із парогазової фази, а при адсорбції із розчинів цей процес ускладнюється фізико-хімічною взаємодією адсорбата, адсорбтива і адсорбента.

Енергія активації в хімії – це мінімальна кількість енергії, яка необхідна для того, щоб повідомити системі (в Дж/моль), що реакція пройшла. Ввів Арреніус у 1889 році (E_a).

При низькій температурі (для визначеної реакції) більшість молекул володіють енергією, меншою, ніж енергією активації і не здатні подолати енергетичний бар'єр. Збільшення температури дозволяє збільшити частку молекул, які володіють достатньою енергією, щоб подолати енергетичний бар'єр. Таким чином збільшується швидкість реакції.

Хімічна адсорбція – це процес адсорбції, який перебігає в результаті утворення хімічного зв'язку (зазвичай ковалентного). Енергія зв'язку адсорбент-адсорбат достатньо велика і приблизно дорівнює ентальпії утворення хімічних зв'язків (80...8000 кДж/моль). Хемосорбція характеризується високою специфічністю (залежить від природи адсорбента і адсорбата).

Принципова різниця хемосорбції від фізичної адсорбції заключається в тому, що в результаті утворення більш міцних зв'язків хемосорбована речовина важко видаляється з поверхні адсорбента, при чому десорбція може супроводжуватись хімічними перетвореннями. Наприклад, при адсорбції кисню на поверхні вугілля утворюється настільки міцний зв'язок, що при десорбції в газову фазу виділяються оксиди CO і CO₂. Якщо енергія активації дорівнює нулю, то хемосорбцію називають неактивованою (наприклад, адсорбція багатьох газів на дуже

чистих металічних поверхнях). При наявності активаційного енергетичного бар'єру хемосорбцію називають активованою (наприклад, на забрудненій домішками поверхні металу).

Хемосорбція відіграє важливу роль при протіканні гетерогенних реакцій, які мають важкий багатостадійний механізм, до якого входять хемосорбційні процеси.

Хемосорбція специфічна, незворотня, відбувається повільно. З підвищенням температури швидкість адсорбції значно збільшується, і для неї характерна велика теплота адсорбції – до декількох сотень кілоджоулів на моль адсорбата.

Частіш за все для глибокого очищення стічних вод від органічних речовин використовується процес фізичної адсорбції на вуглеводних сорбентах. Це зумовлено тим, що енергія Ван-дер-ваальської взаємодії молекул органічних речовин з атомами вуглецю, які утворюють поверхню вуглецевих тіл набагато більша, ніж енергія взаємодії цих атомів з молекулами води.

11.2 Специфіка адсорбції з водних розчинів

Яка характерна особливість адсорбції з водних розчинів? При адсорбції молекул газу або пари ступінь заповнення ними поверхні адсорбента залежить від величини рівноважного тиску – тобто від концентрації молекул в газовій фазі. При адсорбції з розчинів поверхня адсорбента, зануреного у воду, завжди повністю вкрита молекулами компонентів розчину, тобто відносний ступінь заповнення поверхні розподілу фаз сумою молекул всіх видів (Θ) завжди дорівнює 1 і не залежить від концентрації розчину. В адсорбційному шарі відбувається лише перерозподіл молекул компонентів розчину у відповідності з енергією їх взаємодії з адсорбентом. Тому для кожного з компонентів розчину відносна величина заповнення поверхні розподілу фаз (Θ_i) (тобто відношення величини поверхні, яка занята молекулами однієї речовини до

загальної величини поверхні розподілу) є функцією відношення рівноважної концентрації молекул органічної речовини в адсорбційному шарі і в рівноважному розчині і характеризує вибірковість адсорбції цієї речовини з водного розчину. При відсутності вибірковості це співвідношення дорівнює 1, тобто концентрація розчину не змінюється, так як всі його компоненти адсорбовані в тих же відношеннях, в яких вони знаходяться в розчині.

При збільшенні вибірковості адсорбції розчиненої речовини концентрація в адсорбційному шарі збільшується, а водному розчині зменшується.

Схематично баланс енергії взаємодій, що призводять до вибірковості адсорбції органічної речовини з водного розчину, можна уявити у вигляді наступного рівняння:

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta G_{\text{адс}}^{\text{ор}} - \Delta G_{\text{адс}}^{\text{ор}} - \Delta G_{\text{адс}}^{\text{ор}} - \Delta G_{\text{адс}}^{\text{ор}}, \quad (11.1)$$

де $\Delta G_{\text{адс}}$ – енергія адсорбції молекул органічної речовини із розчину;
 $\Delta G_{\text{адс}}^{\text{ор}}$ – енергія адсорбційної взаємодії молекул цієї речовини за відсутності молекул води;
 $\Delta G_{\text{адс}}^{\text{ор}}$ – енергія взаємодії молекул води з адсорбентом;
 $\Delta G_{\text{адс}}^{\text{ор}}$ – енергія взаємодії молекул розчиненої речовини з молекулами води в розчині.

У рівнянні величини $\Delta G_{\text{адс}}$ і $\Delta G_{\text{адс}}^{\text{ор}}$ залежать як від структури молекул, які утворюють розчин, так і від хімічної природи поверхні сорбента. Якщо обрати адсорбенти відповідної хімічної будови, то можна досягти збільшення різниці $\Delta G_{\text{адс}} - \Delta G_{\text{адс}}^{\text{ор}}$ і, таким чином, збільшити вибірковість адсорбції речовини з розчином.

Величина $\Delta G_{\text{адс}}$ визначається тільки структурою молекули розчиненої речовини. Тому впливати на величину $\Delta G_{\text{адс}}$ при адсорбції органічних речовин з водних розчинів можна лише при створенні умов, при яких гідратація молекул розчинених речовин мінімальна.

11.3 Межі застосування адсорбційної технології

В ідеалі весь простір адсорбційного об'єму пор адсорбента заповнюється органічною речовиною лише тоді, коли її концентрація у воді (C_0) близька до розчинності (C_s), а енергія адсорбції органічних молекул значно перевищує енергію адсорбцію молекул води. У більшості практичних випадків, що зустрічаються, адсорбційний простір пор заповнений обома компонентами розчину – молекулами органічної речовини і води і, відповідно, максимальна концентрації забруднень у воді, що поступає на адсорбційну установку повинна бути менше розрахованої вище.

Поправочний коефіцієнт являє собою відношення: $\frac{V}{V_a}$, де (a_0 – максимальна молярна кількість адсорбованої речовини одиницею маси адсорбента при концентрації його у воді (моль/г), що поступає на очищення (C_0);

V – молярний об'єм речовини у рідкому стані (см³/моль);

V_a – питомий адсорбційний об'єм пористого адсорбента (см³/моль).

Чим менше відношення концентрації забруднень у воді до їх розчинності (C_0/C_s), тим менше відношення $\frac{V}{V_a}$.

Звідси виходить, що адсорбційна технологія застосовується переважно для видалення з води обмежено розчинених речовин, при чому всі фактори, що впливають на зменшення розчинності речовини, повинні підвищувати ступінь використання адсорбційної ємності адсорбента, а значить, і скорочувати його питому витрату при тій же концентрації розчинених органічних речовин у воді. І це зрозуміло чому.

Адсорбції органічної речовини на поверхні адсорбента протидіє взаємодія молекул органічної речовини з молекулами води. Так як енергія взаємодії молекул розчиненої речовини з розчинником опосередковано проявляється в розчинності речовини, то чим більша розчинність органічної речовини, тим слабше вона адсорбується. Так, практично не

адсорбуються з водних розчинів метиловий і етиловий спирти, ацетон, гліцерин, нижчі альдегіди і інші необмежено або значно розчинні у воді сполуки, молекули яких утворюють з водою системи водневих зв'язків.

Збільшення вуглецеводневого радикалу таких молекул призводить до зменшення їх розчинності у воді і, відповідно, до збільшення вибіркової адсорбції з розчинів. З цим у більшій степені пов'язаний і вплив температури на адсорбцію органічних речовин з водних розчинів. Речовини, розчинність яких з підвищенням температури збільшується, адсорбуються при нагріванні слабше, а речовини, розчинність яких з підвищенням температури спадає – сильніше.

Суттєвий вплив на адсорбцію має іонізація молекул органічних речовин. Багато органічних речовин, які містяться в природних і стічних водах, являються слабкими електролітами і у водних розчинах частково іонізовані. До них відносяться феноли, ароматичні і аліфатичні аміни і багато азотистих гетероциклів. Взаємодія, яка виникає між зарядженими функціональними групами таких молекул і дипольними молекулами води, що орієнтуються навколо них призводить до збільшення енергії сольватації органічних йонів і підвищенню розчинності речовини порівняно з неіонізованими молекулами.

З наведеного прикладу видно, що іонізація молекул збільшує розчинність у сотні і навіть тисячі разів. Звичайно, що іонізовані молекули адсорбуються на багато разів слабше, ніж неіонізовані молекули тієї ж речовини. Тому при неповній іонізації молекул в розчині ($\alpha > 100$) неіонізовані молекули витісняють із адсорбційного простору не тільки молекули води, але і іонізовані молекули. В силу цього в адсорбційному просторі при адсорбції частково іонізованих слабких електролітів концентруються тільки неіонізовані молекули.

Залежність питомої адсорбції слабких електролітів від рН показано на рисунку. На прикладі адсорбції активованим вугіллям фенолу ($pK_a = 9,98$). При $pH \geq 8$ (крива 1) ступінь іонізації молекул фенолу у

водному розчині не перевищує 1%. Звичайно, що значення $pH \geq 8$ не відражається на адсорбції фенолу. Але при pH 9,2-9,4 (крива 2) ступінь іонізації фенолу досягає 23% і адсорбція фенолу при цьому значенні pH різко падає. При $pH=14$ ступінь іонізації фенолу дорівнює 100% і, як видно на малюнку, іони фенолята з водного розчину активованим вугіллям практично не адсорбуються внаслідок великого вкладу в енергію гідратації.

Концентрація неіонізованих молекул слабого електроліту ($C_{ні}$) в розчині пов'язана зі ступенем іонізації α простим відношенням:

$$C_{ні} = C \cdot (1 - \alpha) \quad (11.2)$$

Так як α є функцією pH і константи іонізації речовини у водному розчині K_a , то величина $C_{ні}$ пов'язана з pH розчину і K_a відношенням:

$$C_{ні} = C \cdot \frac{K_a}{K_a + 10^{pH}} \quad (11.3)$$

Отже, ми розглянули вплив на адсорбцію розчинності. Згадаємо, чим менше відношення концентрації забруднень у воді і їх розчинності (C_0/C_s), тим менше відношення $\frac{C_{ад}}{C_0}$, ми згадували вище.

По суті, на величину $\frac{C_{ад}}{C_0}$ впливає залежність від концентрації розчину, оскільки питомий адсорбційний об'єм є характеристикою адсорбента. Залежність питомого адсорбційного об'єму речовини αV (або пропорційна цьому об'єму маса) від рівноважної концентрації розчину при постійній температурі є ізотермою адсорбції. Отже, вид ізотерми адсорбції перш за все визначає принципову придатність адсорбційної технології для очищення води в кожному конкретному випадку.

Так як із неповністю іонізованих розчинів слабких електролітів адсорбуються тільки неіонізовані молекули, по величині. Ад слабких електролітів залежить не від загальної концентрації речовини у розчині C , а від вмісту в розчині неіонізованих молекул. На графіку залежності Ad від

концентрації неіонізованих молекул рН в розчині всі експериментальні дані накладаються на одну криву.

ЛЕКЦІЯ №12 ІЗОТЕРМА АДСОРБЦІЇ РОЗЧИНЕНОЇ РЕЧОВИНИ

12.1 Адсорбція речовини із розчину

Адсорбція речовини із розчину призводить до того, що устанавлюється рівновага між складом частини розчину, що міститься в адсорбційному об'ємі пор адсорбента і яка знаходиться в полі дії адсорбційних сил, і складом зовнішнього розчину. При цьому внаслідок вибіркової адсорбції відношення кількості органічних компонентів до кількості води в адсорбційному просторі може в багато раз перевищувати це співвідношення у зовнішньому рівноважному розчині.

В результаті адсорбції змінюється не тільки склад розчинів, а, відповідно, їх хімічні потенціали.

Хімічний потенціал компонента i в розчині виражається рівнянням:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (12.1)$$

де a_i^* - активність розчину, що дорівнює добутку концентрацій C_i на коефіцієнт активності f_i .

По аналогії для компонента i в адсорбційному шарі (розчині) можна записати:

$$\mu_i^a = \mu_i^0 + RT \ln a_i^a, \quad (12.2)$$

де μ_i^0 – стандартна частина хімічного потенціалу, яка залежить від температури, тиску і поверхневого натягу, але не залежить від складу. При постійних T , p , σ величини μ_i^0 також постійні. Оскільки при рівновазі фаз їх хімічні потенціали рівні, при настанні адсорбційної рівноваги

$$\mu_i^a = \mu_i^r, \quad (12.3)$$

тобто

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i^a = \mu_i^0 + RT \ln a_i^r, \quad (12.4)$$

$$a_i^a = a_i^r, \quad (12.5)$$

Таким чином, стандартне зменшення мольної вільної енергії адсорбції із розчину – стала величина, яка характеризує різницю енергії взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника з адсорбентом і енергії взаємодії розчиненої речовини з оточуючим розчинником. Величина ΔG° не залежить від концентрації молекул компонента в кожній із рівноважних фаз і від взаємодії молекули компонента розчину між собою.

Вираз для ΔG° являє собою добуток RT на $\ln$ співвідношення $\frac{C_0}{C_s}$.

Це вираз константи адсорбційної рівноваги K_i .

(12.6)

По суті це рівняння являється рівнянням парціальної ізотерми адсорбції органічного компонента i з водного розчину або парціальної ізотерми адсорбції речовини із розчину. Воно характеризує розподіл речовини між адсорбентом і водним розчином. Константа адсорбційної рівноваги може бути розрахована з експериментальних даних або вирахована на основі суми інкрементів стандартного зменшення вільної енергії адсорбції для структурних елементів органічних молекул внаслідок аддитивності взаємодії при фізичній адсорбції.

Ми вже побачили, що між константою адсорбційної рівноваги и енергетичною характеристикою адсорбції – зменшенням вільної енергії при адсорбції в стандартних умовах існує залежність, яка слідує з другого закону термодинаміки : $\Delta G^\circ = -RT \ln K_i$. Знак мінус вказує на те, що при адсорбції вільна енергія системи зменшується. Величина ΔG° в літературі зазвичай має розмірність кДж/моль.

Константа адсорбційної взаємодії, а, відповідно, і зміна вільної енергії являються важливою характеристикою адсорбованості органічної речовини. Збільшення в 10 раз або зростання ($\frac{C_0}{C_s}$) приблизно на 4 кДж/моль призводить до збільшення ступеня використання адсорбційної ємності адсорбента майже в 2 рази при $C_0/C_s \leq 0,05$.

В таблиці наведений приклад впливу величини константи адсорбційної рівноваги на використання адсорбційної ємності активного вугілля при розчинності 100 ммоль/л.

Роль розчинності у використанні адсорбційної ємності активного вугілля при заданій залишковій концентрації речовини в рівноважному розчині $C=5$ ммоль/л і однакових значеннях K ілюструється даними іншої таблиці. Дані таблиці показують, що розчинність суттєво впливає на адсорбційну рівновагу, в особливості при адсорбції тих речовин, які у воді розчиняються значно (більше 100 ммоль/дм³).

Ми вже побачили, що для очистки природних і стічних вод економічно доцільно застосовувати адсорбційну технологію, якщо концентрація речовин, що видобуваються, не перевищує 50 ммоль/л. Оскільки адсорбційний об'єм пор адсорбента повніше всього використовується при $C_i=C_s$, можна зробити висновок, що найбільш ефективним застосування адсорбції для очистки води з розчинністю, що наближається до цієї граничної величини, тобто при умові $C_s/C_{H_2O} \leq 0,001$.

12.2 Пориста структура адсорбентів і її вплив на вибірковість адсорбції

Пориста структура промислових адсорбентів не тільки визначає граничний об'єм їх адсорбційного простору або максимальну питому кількість адсорбованої речовини, але і впливає в певному степені на вибірковість адсорбції компонентів розчину. Якщо радіус пор наближається до молекулярних розмірів, то починає посилюватись дисперсійна взаємодія атомів адсорбованих молекул з атомами адсорбента, що оточує молекулу, яка знаходиться в порі. У відповідності з класифікацією Міжнародного союзу чистої та прикладної хімії (IUPAC) пори радіусом до 0,2 нм називаються субмікропорами; 0,2 – 1,0 нм – мікропори; 1 - 25 нм – мезопори; більше 25 нм – макропори.

Дослідження енергетики адсорбції призвело до диференціації мікропор, яка виділяє в них більш вузькі пори до 0,7 нм. Тому до 0,7 нм залишений термін мікропори, а для пор радіусом 0,7-1,0 нм прийнятий термін супермікропори.

Еквівалентний радіус – відношенні подвійної площі нормального перетину пори до її периметру ($2\pi r^2/2\pi r$).

Енергія дисперсійної взаємодії молекули з масою адсорбента зменшується зі збільшенням відстані в 10^3 разів. Тому ефект збільшення енергії взаємодії молекули з атомами, які обмежують порожнину адсорбента, проявляється тим сильніше, чим менше радіус пори і, відповідно, в найбільшій степені виражений у вузьких мікропорах. Вже у супермікропорах цей ефект настільки слабшає, що стандартне зменшення мольної вільної енергії адсорбції з розчину () виявляється практично таким же, як і при адсорбції на непористій вуглеводній поверхні або на поверхні мезо- і макропор.

Відповідно, відносно широкі пори, адсорбційний потенціал яких такий же, як і потенціал непористої поверхні, заповнюється при більш високих значеннях Θ (тобто ступінь заповнення поверхні), а значить, і при більших концентраціях розчину, чим вужчі пори з високим адсорбційним потенціалом, які заповнюються вже при дуже невеликих концентраціях розчину (тобто при $C_i/C_s \ll 1$).

Чим більша частка вузьких, але доступних для молекул адсорбуючої речовини мікропор в одиниці загального питомого об'єму абсорбційноактивних пор активованого вуглеця, тим вища вибірковість адсорбції речовини з водного розчину цим вугіллям і тим ефективніше застосування такого вугілля у технології адсорбційного очищення природних, технічних і стічних вод від органічних низькомолекулярних сполук.

Таким чином, відносна частка доступних істинних мікропор V_{mi} у загальному питомому адсорбційному об'ємі V_a – одна із суттєво важливих

технологічних характеристик адсорбентів, що застосовуються у технології очищення води і водопідготовки. Очевидно, що при адсорбції великих, розвинутих молекул органічних речовин з відносно більшою молекулярною масою, розміри яких сумірні з розмірами супермікро- або мезопор, ми вже будемо говорити про необхідність збільшення частки доступних супермікро- і мезопор. Мікропори в цих випадках виключаються із загального питомого адсорбційного об'єму, як недоступні, і основна роль належить супермікро- і мезопорам. Такого типу активоване вугілля (мезопористе) в останні роки є основним типом адсорбентів при підготовці питної води. У таблиці наведені характеристики деяких сучасних типів активованого вугілля.

12.3 Оцінка основних технологічних параметрів адсорбційного очищення води від органічних речовин

До основних технологічних характеристик адсорбційного процесу в першу чергу відноситься відносна доза адсорбента на очищення одиниці об'єму води. При визначенні цієї величини необхідно знати як використовується ємність сорбента, чи залежить адсорбція від рН і яким повинно бути його оптимальне значення.

Використовування ємності адсорбента у значній степені, як ми бачили, залежить від K_0 , тобто рівноважної константи. Для спрощення технологічних розрахунків інколи використовують характеристики рівноважного процесу для розрахунку процесів, що протікають в динамічних умовах. Під час фільтрування розчину через достатньо довгий шар адсорбента більша частина шару насичується вилученим компонентом і концентрація компонента на виході практично рівна концентрації на вході в шар. Цю частину шару називають «відпрацьованим шаром». Лише на останній відносно невеликій ділянці шару адсорбенту має місце падіння концентрації розчину від початкової C_0 до остаточної допустимої величини $C_{\text{проскоку}}$.

Тільки на цій ділянці і починають впливати кінетичні і динамічні особливості процесу адсорбції. Цю ділянку шару називають «робочим шаром».

Якщо відношення довжини «робочого шару» L_0 до загальної довжини шару у колоні фільтрування L менше 0,1, то з похибкою менше 5% можна вважати, що весь адсорбент в момент проскоку органічної речовини у фільтрат (тобто при $C_{\text{проскоку}}$) знаходиться у рівновазі з розчином, що поступає у шар. При таких умовах середня кількість речовини, яка адсорбована шаром адсорбенту в момент проскоку і віднесена до одиниці маси адсорбента може бути з невеликою похибкою прийнята як врівноважена питома величина адсорбції речовини, тобто

$$q = \frac{(C_0 - C_{\text{проскоку}}) V}{S_A \rho_A} \quad (12.7)$$

де $q = (C_0 - C_{\text{проскоку}})$, моль/м³ або кг/м³;

V – об'єм розчину, який пройшов через шар адсорбенту до проскоку;

L – довжина шару адсорбенту, м;

S_A – площа перетину шару адсорбенту в колоні, м²;

ρ_A – насипна вага адсорбенту, кг/м³.

ЛЕКЦІЯ №13 СИНТЕТИЧНІ ПОЛІМЕРНІ СОРБЕНТИ

13.1 Загальна характеристика синтетичних полімерних сорбентів

В останній час поруч з активованим вугіллям все більш широкую розповсюдженість отримують синтетичні полімерні адсорбенти, які вперше були синтезовані вкінці 50-х років минулого століття. Їх пориста структура може змінюватися при одній і тій самій хімічній будові у дуже широких межах. Це досягається шляхом варіювання вмісту вихідних компонентів під час синтезу пористих полімерів. При цьому можна отримувати адсорбенти, які мають переважно гідрофобні або гідрофільні властивості. Найбільш гідрофобними є сополімери стиролу і дивінілбензолу. Більш гідрофільними є сополімери метилметакрилату і стиролу, вінілпридіну і фенолформальдегіду, вінілпридін і дивінілбензолу. Тому ці сорбенти більш придатні для адсорбції з розчинів гідрофільних сполук.

Пориста структура сополімерів досягається введенням в суміш реагентів під час полімеризації інертного розчинника, який добре розчиняє вихідні полімери, але практично не розчиняє кінцеві полімерні продукти. Як розчинники найбільш придатні аліфатичні насичені вуглеводні. Після відділення розчинника в сополімері утворюється складна система пор.

Збільшення вмісту дивінілбензолу в реакційній суміші зі стиролом при постійній концентрації інертного розчинника призводить до збільшення пористості полімерного продукту і утворенню більш жорстких структур, які не руйнуються при відділенні розчинника під впливом сил капілярної контракції.

Максимальна жорсткість пористої структури сополімера досягається, якщо вміст дивінілбензолу (ДВБ) складає приблизно 30%. Якщо вміст ДВБ в реакційній суміші не великий, утворюється еластична структура сополімера, яка стискується під впливом капілярних сил під час відділення розчинника.

В Україні в останні роки почався промисловий випуск полімерних сорбентів на основі стиролу і ДВБ. Ці сорбенти відомі під назвою «полісорби».

Мікропори в об'ємі полісорбів розподілені достатньо рівномірно, подібно розподіленню молекул речовини у розбавленому розчині. Полісорби в основному представляють собою вузькопористі адсорбенти з відносно невеликим вмістом пор, які доступні для органічних молекул і з системою більш широких мезопор, через які здійснюється транспорт молекул з розчину до основного пористого простору пористого полімеру.

Полісорби мають 2 види пористості: *гелева* пористість, утворена проміжками між вуглеводними ланцюгами полімерних сітчастих сферичних агломератів і *негелева* пористість, яка обумовлена каналами, що виникають під час контакту сферичних гелевих часточок. Негелева пористість найбільш близька до супермікропор або мезопор активованого вугілля.

13.1.1 Порівняння полісорбів з активованим вугіллям (відмінності)

Порівняння полісорбів з активованим вугіллям показує, що :

- 1) Абсолютне значення вільної енергії Гіббса для полісорбів менше, ніж при адсорбції на активованому вугіллі. Однією з причин цього є екранування атомами водню атомів вуглецю полімерних ланцюгів каркасу полісорба, що заважає зближенню адсорбованих молекул з атомами вуглецю полімера на таку відстань, яка досягається при адсорбції на поверхні вуглецевих матеріалів.
- 2) У порах полісорбів відсутній ефект накладання адсорбційних потенціалів стінок вузьких мікропор, вміст яких в полісорбах дуже не значний. Цю різницю між полімерними сорбентами і активованим вугіллям необхідно прийняти до уваги під час вибору адсорбентів. Завдяки меншій енергії адсорбції адсорбовану речовину

легше відділити розчинником або відгнати паром з полісорбу, ніж із активованого вугілля.

- 3) Регенерація полісорбів за допомогою розчинників набагато економніша, ніж мікропористі адсорбенти, яким у більшості випадків є активоване вугілля.
- 4) Ця стабільність відіграє важливу роль, якщо в процесі адсорбційної очистки необхідно добути і утилізувати цінну органічну сполуку для наступного використання. В такому випадку перевага з врахуванням інших обставин може бути віддана полімерним сорбентам.

Хімічний потенціал компонента i в розчині виражається рівнянням:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (13.1)$$

де a_i - активність розчину, що дорівнює добутку концентрації C_i на коефіцієнт активності f_i .

По аналогії для компонента i в адсорбційному шарі (розчині) можна записати:

$$\mu_i^s = \mu_i^0 + RT \ln a_i^s, \quad (13.2)$$

де μ_i^s – стандартна частина хімічного потенціалу, яка залежить від температури, тиску і поверхневого натягу, але не залежить від складу. При постійних T , p і σ величини μ_i^0 і μ_i^s також сталі. Оскільки при рівновазі фаз їх хімічні потенціали рівні, при настанні адсорбційної рівноваги $\mu_i = \mu_i^s$, тобто

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i^s, \quad (13.3)$$

$$a_i = a_i^s, \quad (13.4)$$

Таким чином, стандартне зменшення вільної енергії адсорбції з розчином – постійна величина, що характеризує різницю енергії взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника з адсорбентом і енергії взаємодії розчиненої речовини з оточуючим їх розчинником. Величина

не залежить від концентрації молекул компоненту в кожній з рівноважних фаз і від взаємодії молекул компоненту розчину між собою.

Вираз для Γ являє собою добуток RT на $\frac{1}{K_i}$. Цей вираз константи адсорбційної рівноваги K_i .

(13.5)

13.2 Рівняння Ленгмюра

Рівняння ізотерми абсорбції (1916-1918 р.) отримано виходячи з наступних припущень:

- 1) Поверхня адсорбента енергетично однорідна, тобто адсорбція молекул на будь-якій її ділянці проходить з однаковим тепловим ефектом.
- 2) Відсутня взаємодія між адсорбованими молекулами, тобто молекули покривають адсорбент тільки мономолекулярним шаром. Максимум адсорбції спостерігається тоді, коли вся поверхня вкрита мономолекулярним шаром.
- 3) Адсорбція зворотня, тобто між адсорбційним шаром і газовою (рідкою) фазою відновлюється термодинамічна рівновага.

При рівновазі швидкість адсорбції $V_{ад}$ повинна дорівнювати швидкості десорбції $V_{дес}$.

$$V_{ад} = V_{дес} \quad (13.6)$$

Для того, щоб молекула адсорбувалася, вона повинна вдаритися об поверхню і потрапити на вільне місце. Так як число ударів пропорційне концентрації C , а вірогідність потрапити на вільне місце пропорційна числу вільних місць, то

$$V_{дес} = k_1 C (1 - \Theta), \quad (13.7)$$

де k_1 – константа швидкості адсорбції. Θ – частка зайнятих місць, $1-\Theta$ – частка не зайнятих місць.

Молекула десорбується, коли її енергія виявиться достатньою для того, щоб відірватися від поверхності. Число таких молекул пропорційне числу адсорбованих молекул, тому

$$V_{\text{дес}} = k_2 \Theta, \quad (13.8)$$

де k_2 – константа десорбції.

$$k_1 C (1 - \Theta) = k_2 \Theta, \quad (13.9)$$

$$k_1 C - k_1 C \Theta = k_2 \Theta, \quad (13.10)$$

$$k_1 C = \Theta (k_2 + k_1 C) \quad (13.11)$$

Звідси

$$\Theta = \frac{k_1 C}{k_2 + k_1 C} \quad (13.12)$$

ділимо чисельник і знаменник на k_2 .

$$\Theta = \frac{b C}{1 + b C}, \quad \text{рівняння Бернулі} \quad (13.13)$$

де $b = k_1/k_2$.

Якщо число місць на адсорбері дорівнює z , то адсорбція $\Gamma = z\Theta$ і рівняння ізотерми буде:

$$\Gamma = \frac{z b C}{1 + b C} \quad (1) \text{ рівняння Ленгмюра.} \quad (13.14)$$

Дослідимо це рівняння:

- 1) Адсорбція мала: або мала k_1 , або мала C , тоді $bC \ll 1$. $\Gamma = zbC = z$, де z – константа Генрі, тобто рівняння Ленгмюра переходить у рівняння Генрі, відповідно ізотерма адсорбції повинна являти собою спочатку пряму лінію (рис.1).
- 2) Адсорбція велика: $bC \gg 1$, тоді $\Gamma = z$, тобто настає гранична адсорбція Γ_{∞} . Відношення $\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = \frac{bC}{1 + bC}$ називається ступенем

заповнення поверхні. Рівняння Ленгмюра можна привести до лінійного вигляду:

$$\frac{x}{m} = \frac{b}{1+bC} \quad \text{або} \quad \frac{x}{m} = \frac{b}{1+bC} \quad (13.15)$$

Відітнені на вісі координат відрізки і нахили цих прямих дозволяють визначити константи рівняння Ленгмюра z і b . Але рівняння Ленгмюра незадовільно пояснює дані по адсорбції. Відхилення від теорії Ленгмюра є результатом неоднорідної поверхні, яка характеризується наявністю неоднакових адсорбційних центрів, що володіють різною спорідненістю з адсорбуючою речовиною. Якщо поверхня енергетично неоднорідна, використовують емпіричне рівняння Френдліха:

$$x = K C^{\frac{1}{n}} \quad (13.16)$$

де x – кількість адсорбованої речовини;

m – маса адсорбента;

C – рівноважна концентрація після адсорбції;

K, n – константи (апроксимуючі параметри).

Константа K – являє собою кількість речовини, адсорбованої 1г, адсорбента при $C=1$ моль/л. Для кожного адсорбтива k має своє значення при одному й тому ж адсорбенті, тобто вона характеризує здатність даного адсорбата адсорбуватися певним адсорбентом.

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K - \frac{1}{n} \lg C \quad (13.17)$$

де n – нахил прямої, а k – антилогарифм відрізка прямої. Рівняння Френдліха можна вивести припустивши, що поверхня енергетично неоднорідна і що адсорбція на кожному з типів адсорбційних центрів підпорядковується рівнянню Ленгмюра. Тоді константа k відповідає константі адсорбційної рівноваги, а n – ступені агрегативності. Відповідно до рівняння Френдліха кількість адсорбованої речовини необмежено

зростає зі збільшенням концентрації і тиску, тому це рівняння не є задовільним для високих заповнень поверхонь.

13.3 Теорія БЕТ

При багатошаровій адсорбції ізотерма адсорбції описується рівнянням БЕТ (Брунаер, Еммет, Теллер). Вони припустили, що на поверхні адсорбента є однорідні локалізовані адсорбційні центри і що адсорбція на одному центрі не впливає на адсорбцію на сусідніх центрах, так же як і в теорії Ленгмюра. Далі вони припустили, що молекули можуть адсорбуватися в 2-му, 3-му і n -му молекулярному шарі, при чому площа для молекул n -го шару дорівнює площі покритої $(n-1)$ шаром.

(13.18)

де p_s – тиск насиченої пари адсорбату,

p – тиск адсорбату в іншій фазі.

Відміною рисою адсорбції парів є перехід до об'ємної конденсації при граничному тиску, рівному тиску насиченої пари рідини, $p = p_s$. Метою цього рівняння є знаходження Γ_{∞} за допомогою якої можна розрахувати доступну поверхню адсорбента.

Якщо відома питома поверхня адсорбенту, то величину адсорбції відносять до 1 м^2 поверхні.

По експериментально отриманим значенням x і $C_{\text{рівнов}}$ будують графік ізотерми адсорбції.

При вивченні адсорбції на твердих адсорбентах необхідно враховувати, що в розчинах адсорбційна рівновага може установлюватись дуже повільно, так як швидкість процесу лімітується найповільнішою стадією – дифузією. Навіть в умовах адсорбції з перемішуванням на дрібнопористих адсорбентах адсорбційна рівновага іноді настає лише протягом багатьох діб.

Для газів, розчинів неелектролітів і слабких електролітів крива ізотерми адсорбції має вигляд параболи. Хід такої кривої для середніх тисків чи концентрацій можна виразити емпіричним рівнянням Г.Фрейндліха:

$$x = K c^{\frac{1}{n}} \quad (13.19)$$

або

$$x = K p^{\frac{1}{n}} \quad (13.20)$$

де K і $1/n$ – константи, p і c – рівноважні тиск і концентрація адсорбату. Константа K коливається в широких межах і залежить від природи адсорбента і адсорбата, а також від температури. Фізичний сенс константи стає зрозумілим, якщо підставити $c=1$ моль/л чи $p=1$ кПа. Тоді $K=A$, тобто константа K являє собою величину адсорбції при тиску чи концентрації, що дорівнює одиниці. Константа $1/n$ – адсорбційний показник: її значення зазвичай лежать в межах $0,1-1$ і залежить від природи адсорбата і температури. З підвищенням температури константа K зменшується, а $1/n$ збільшується.

При логарифмуванні рівняння Фрейндліха переходить в лінійну форму і в координатах $\lg(x/m) - \lg c$ ізотерма має вигляд прямої:

$$\lg(x/m) = \lg K + \frac{1}{n} \lg c \quad (13.21)$$

Таблиця 13.1 – Розчинність лауринової і бензойної кислот у воді при різних величинах рН

Лауринова кислота		Бензойна кислота	
Ступінь іонізації (α), %	Розчинність, моль/дм ³	Ступінь іонізації (α), %	Розчинність, моль/дм ³
0	$8,5 \cdot 10^{-6}$	0	$2,3 \cdot 10^{-2}$
1	$8,5 \cdot 10^{-6}$	9	$2,5 \cdot 10^{-2}$
9	$9,1 \cdot 10^{-6}$	50	$4,0 \cdot 10^{-2}$

Продовження таблиці 13.1

50	$2,0 \cdot 10^{-5}$	91	$2,0 \cdot 10^{-2}$
91	$1,1 \cdot 10^{-4}$	99	1,8
99	$1,1 \cdot 10^{-3}$	100	18,3

Таблиця 13.2 – Вплив величини константи адсорбційної рівноваги на використання адсорбційної ємності активного вугілля при розчинності 100 ммоль/л

Константа адсорбційної рівноваги	Ступінь використання адсорбента при рівноважній концентрації адсорбата, ммоль/л		
	3	4,9	7,5
870	0,180	0,257	0,347
2060	0,275	0,369	0,470
4790	0,386	0,480	0,536
11210	0,460	0,535	0,605
25700	0,526	0,600	0,620
59500	0,576	0,635	0,687

Таблиця 13.3 – Залежність ступені використання адсорбційної ємності активного вугілля при рівноважній концентрації, що дорівнює 5 ммоль/л, від розчинності речовини у воді

Розчинність, ммоль/л	Ступінь використання адсорбента при константі адсорбційної рівноваги	
	25700	4790
10	0,842	0,766
50	0,706	0,550
100	0,600	0,480
200	0,550	0,426
1000	0,415	0,337

ЛЕКЦІЯ №14 ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ

Основні критерії якості питної води, сформульовані в середині 20 століття, полягають у наступному: вода повинна бути безпечна в епідемічному відношенні, нешкідлива за хімічним складом і мати сприятливі органолептичні властивості. Ці критерії прийняті в усьому світі і на їх основі створюються нормативні документи в області якості питної води. Ці ж критерії покладені в основу Посібника по контролю якості води ВООЗ.

При оцінці ступеня ризику здоров'ю в залежності від природи небажаних домішок у воді, найбільш важливу роль відіграють мікробіологічне забруднення. Небезпека захворювань від мікробіологічних забруднень води у багато тисяч разів вище (до 100000 разів), ніж при забрудненні води хімічними сполуками різної природи (Роберт Тардіфор США). Існуюча практика дезінфекції питної води в США 98,6 % - хлорування, 0,37 % - озонування, 0,75 % - інші методи.

14.1 Методи знезараження води

Таблиця 14.1 – Методи знезараження води

Хімічні	Хлор і його похідні, озон, пероксид водню, кисень, Cu, Ag, KMnO_4 , I_2 , Br_2 , (Cu^+ аскорбінова кислота), рН, антибіотики
Фізичні	α -, β -, γ - опромінення, електронна, ультрафіолет, кавітація, НВЧ, ультразвук, плазмохімія, радіохімія
Комбіновані	Хлор і його похідні, озон, кисень, пероксид водню — ультрафіолет, НВЧ, ультразвук
Консервування води	CO_2 , Cu, Ag, бензоат натрію

14.1.1 Хлорування

Хлорування є найбільш поширеним методом знезараження.

На бактерицидний ефект хлорування значно впливає початкова доза хлору і тривалість збереження в воді його певної залишкової концентрації.

Навіть у разі значного бактеріального забруднення доза хлору в $1 \text{ мг} / \text{дм}^3$ забезпечує задовільну якість води при достатньому часі контакту. Повна стерилізація під час хлорування такими дозами не досягається. Час контакту коливається від 15 сек до декількох годин. Стерилізація ефективна при тривалості контакту від 30 хв до 2 годин. Особливо значна вона протягом перших 30 хв.

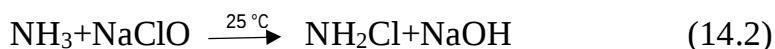
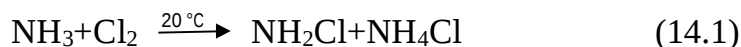
Дози хлору: для поверхневої води – $2\text{-}3 \text{ мг/дм}^3$; для підземних вод – $0,7\text{-}1,0 \text{ мг/дм}^3$. Вводять хлор в трубопровід відфільтрованої води.

Таблиця 14.2 – Характеристики основних дезінфектантів хлорування води

Дезінфектант	Переваги	Недоліки
Хлор (Cl_2) – застосовується в газоподібному вигляді, вимагає найсуворіших заходів безпеки	• ефективний окиснювач і дезінфектант • володіє післядією • руйнує органічні сполуки (феноли)	• підвищені вимоги до перевезення і зберігання • утворення побічних продуктів – тригалометанів (ТГМ)
Гіпохлорит натрію (NaClO_4) – застосовується в рідкому і гранульованому вигляді, можливе отримання на місці застосування електрохімічним методом	• ефективний проти більшості хвороботворних мікробів • відносно безпечний при зберіганні та використанні	• не ефективний проти цист • втрачає активність при тривалому зберіганні • утворює побічні продукти дезінфекції
Діоксид хлору (ClO_2) – отримують тільки на місці застосування.	• найефективніший окиснювач і дезінфектант з хлорвмісних реагентів для всіх видів мікроорганізмів, включаючи цисти • не утворює хлораміни і ТГМ	• обов'язково отримання на місці застосування • вимагає перевезення і зберігання легкозаймистих вихідних речовин

Продовження таблиці 14.2

Хлорамін – утворюється при взаємодії аміаку зі сполуками активного хлору	• володіє стійкою і довготривалою післядією • знижує рівень ТГМ вірусів і цист і ін. побічних продуктів	• слабкий дезінфектант окиснювач • не ефективний проти вірусів і цист • утворює азотмісткі продукти
--	--	---



14.1.2 Характеристика озонування та ультрафіолетового опромінення води

Таблиця 14.3 - Характеристика озонування та ультрафіолетового опромінення води

Найменування і характеристика	Переваги	Недоліки
Озон (O ₃) - використовується для дезінфекції, видалення кольору, поліпшення смаку і усунення запаху	• сильний дезінфектант і окиснювач • ефективний проти вірусів • найбільш ефективний проти Giardia, Cryptosporidium, а також будь-який інший патогенної мікрофлори • сприяє видаленню каламутності з води • видаляє сторонні присмаки і запахи • не утворює хлорвмісних тригалогенметанів	• утворює побічні продукти • необхідність використання біологічно активних фільтрів для видалення побічних продуктів (ДБОУ) • не забезпечує залишкового дезінфекційного дії • вимагає високих початкових витрат на обладнання • при взаємодії зі складними органічними сполуками розщеплює їх на фрагменти, що є живильним середовищем для мікроорганізмів

Продовження таблиці 14.3

Ультрафіолет - процес полягає в опроміненні води ультрафіолетом, здатним вбивати різні типи мікроорганізмів	• не вимагає зберігання та транспортування хімікатів • не утворює побічних продуктів • ефективний проти <i>Giardia</i>, <i>Cryptosporidium</i>	• немає залишкового дії • вимагає великих витрат на обладнання і технічне обслуговування • дезінфікуюча активність залежить від каламутності води, її жорсткості (утворення відкладень на поверхні лампи), а також коливань в електромережі, що впливають на зміну довжини хвилі • відсутня можливість оперативного контролю ефективності знезараження
--	--	---

14.1.3 Порівняльна ефективність альтернативних засобів знезараження

При оцінці порівняльної ефективності альтернативних засобів знезараження використовують 2 критерії:

1. Біоцидна ефективність
2. «Стабільність»

Біоцидна ефективність стосується ефективності дезінфікуючих засобів по відношенню до вірусів і бактерій в діапазоні рН 6-9. Стабільність відображає здатність вступати в реакції з речовинами (сполуками) і є мірою сталості в розглянутій системі.

Ранжування для біоцидної ефективності (від кращого до гіршого):

озон > діоксид > хлор > вільний хлор > хлораміни.

Ранжування для стабільності, від кращого до гіршого:

озон > діоксид > хлор > вільний хлор > хлораміни. Таким чином принципова перевага (у порівнянні з озоном і хлором) складається в оптимальному співвідношенні біоцидної ефективності, стабільності і наслідку як основоположних критеріїв оцінки хімічних дезінфектантів.

Гігієнічно обґрунтоване використання діоксиду хлору 0,5-1,0 мг / дм^3 на різних етапах водопідготовки.

Діоксид хлору отримують в основному двома методами: або відновленням хлората Na (NaClO_4) (це ж перхлорат, а хлорат – це NaClO_3) або окисленням хлорита Na (NaClO_2). У зв'язку з відсутністю в Україні виробництва хлората Na і необхідність його придбання за кордоном, дання технологія являється відносно дорогою і застосовується лише на кількох об'єктах. На ринку наявні тверді (таблетовані, порошкоподібні) препарати ClO_2 0.94 В (Cl_2 - 1.36 В).

Недолік – утворення хлоритів і хлоратів. ГДК – хлорит-аніон 0,2 мг / дм^3 , хлорат – 20 мг / дм^3 .

Проведені промислові випробування в Одесі показали, що при високому вмісті органічних речовин застосування ClO_2 на стадії передокиснення дозволяє забезпечити мікробіологічну якість питної води, в тому числі і по вірусологічними показниками, сприяє ефективному видаленню органічних сполук з води на стадіях коагуляції і фільтрування, не призводить до перевищення ГДК ТГМ, токсичності, мутагенної активності. Фінальне хлорування води після передокиснення ClO_2 призводить до окислення хлоритів до ClO_3 , що підвищує ефективність знезараження, забезпечує пролонговану дію в розподільних мережах.

Що стосується утворення ТГМ при використанні ClO_2 , слід зазначити наступне. Механізм взаємодії ClO_2 з гуміновими і фульвокислотами принципово відрізняється від механізму взаємодії хлору з цими сполуками. Діоксид хлору бере участь в реакції як окиснювач, в той час як при обробці води хлором має місце як окиснення, так і гідрофільне заміщення (хлорування), яке призводить до утворення ТГМ. Процес утворення ТГМ розтягнутий у часі до декількох десятків годин. ТГМ зазвичай утворюються в водорозподільних мережах, а їх кількість за інших рівних умов тим більше, чим вище рН води. Тому застосування

гіпохлориту натрію або кальцію для дезінфекції води замість молекулярного хлор-газу не знижує, а значно збільшує утворення ТГМ.

Ми говорили про комбінації ClO_2 з Cl_2 , проте слід зауважити, що це не завжди об'єктивно в справі боротьби з біоплівкою в системі, оскільки швидкість адаптації мікроорганізмів (особливо в біоплівках) до несприятливих зовнішніх впливів набагато вище швидкості розвитку технологій. Слід зауважити, що заміна рідкого хлору на гіпохлорит при знезараженні води означає перехід з четвертого рівня на третій технологічного укладу, характерний для нинішнього стану в Україні.

Застосування гіпохлориту для знезараження води майже неминуче вимагає її амонізації, поскільки тільки наявність у воді хлорамінів здатне забезпечити необхідні за санітарним нормативам рівні активного хлору в протяжних водоводах, де біоплівки поглинають і дезактивують шкідливий для них вільний хлор і залишають хлорамін, азотовмісні частини молекул якого легко утилізують багато бактерії. Однак, у зв'язку з повною відсутністю біоцидної активності по відношенню до вірусів і найпростіших, а так само в зв'язку зі значним зменшенням антимікробних властивостей при зниженні температури води, роль і місце хлорамонізації в практиці водопідготовки істотно скоротилися. Зрозуміло, що вода, знезаражена хлораміном, не може і не повинна вважатися епідеміологічно безпечною і надійно знезараженою (повна заборона на його використання в ряді штатів США). Крім того хлорамін є гемолітичною отрутою і алергеном.

В останні роки одним з найбільш перспективних рішень є використання метастабільної суміші оксидантів (хлорнуватиста кислота, озон, пероксид водню, діоксид хлору), яка на сьогоднішній день є єдиною відомою субстанцією, здатною видаляти біоплівки з поверхні водоводів і при цьому не чинити на організм людини і навколишнє середовище будь-якого шкідливого впливу. Отримують метастабільну суміш оксидантів електрохімічною активацією в компактних модульних електрохімічних

системах, що дозволяють в десятки разів знизити витрату хімічних реагентів або повністю виключити їх використання.

Принцип електрохімічної активації запозичений у природи по захисту організму людей і тварин від інфекцій.

Всі вищі багатоклітинні організми включаючи людину, синтезують в особливих клітинних структурах (мікросоми гепатоцитів, ендоплазматичний ретикулумфагоцитів) хлорнуватисту кислоту і високоактивні метастабільні хлоркисневі і гідропероксидні з'єднання (метастабільну суміш оксидантів) для боротьби з мікроорганізмами та чужорідними субстанціями. Утворені радикали, атомарний кисень беруть участь в знищенні мікроорганізмів взаємодіючи з біополімерами в їх структурі, здатними до окиснення. Метастабільна суміш сполук, що утворюється при фагоцитозі, є досить ефективним засобом знищення мікроорганізмів, тому що має безліч спонтанно утворених можливостей незворотного порушення життєво важливих функцій біополімерів мікроорганізмів. Метастабільні частки з різними значеннями електрохімічних потенціалів мають універсальний спектр дії, тобто здатні чинити шкідливу дію на всі великі систематичні групи мікроорганізмів (бактерії, мікробактерії, віруси, гриби, спори), не завдаючи шкоди клітинам тканин людини та інших вищих організмів.

Максимальне використання фундаментальних відмінностей живих істот мікро- і макро- біологічного світу є ідеологічною основою електрохімічно-активованих антимікробних розчинів, які є метастабільними розчинами суміші оксидантів. Отримання такої суміші в даний час здійснюють в установках, які в нашій країні відомі як установки АКВАХЛОР і СТЕЛ. У цих установках реалізується технологічний процес електрохімічного перетворення водно-сольового розчину в корисні продукти шляхом іонселективного електролізу з діафрагмою.

14.2 Синергічний ефект дезинфікантів

Основні механізми, що зумовлюють синергічний ефект:

1. Підвищення чутливості мікроорганізмів до одного із реагентів під впливом іншого.
2. Вплив одного із реагентів на активність процесу репарації кліток від дії іншого. *Репарація* — особлива функція кліток, що полягає у здатності виправляти хімічні пошкодження і розривання в молекулах ДНК, що виникає внаслідок дії різних фізико-хімічних агентів.
3. Утворення в процесі спільного використання нових речовин, що володіють значно більшою активністю, ніж вихідні.

14.3 Поєднання окисників (O_3 , H_2O_2 , Cl_2 , I_2) з йонами Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} з УЗ з накладанням електричного поля

Суть механізму: один із дезинфікантів, зв'язуючись з компонентом кліткової стінки бактерій, порушує її проникність і полегшує доступ всередину клітки інших реагентів, що призводить до виникнення руйнувань.

Якщо УЗ використовувати в поєднанні з хімічними окисниками:

- Порушення цілісності кліткової стінки, що полегшує доступ окисників всередину мікроорганізму;
- Руйнування макромолекул (агломератів), що полегшує доступ дезинфіканту до самої бактеріальної клітини;

Посилення бактерицидної дії УФ-випромінювання за рахунок попередньої обробки УЗ обумовлено саме другою причиною. Попередня обробка УЗ покращує ефективність УФ-знезараження на 1,6-3 порядки. Встановлено, що в процесі попередньої УЗ обробки води, кількість частинок розміром більше 50 мкм зменшується з 63 до 5%, а саме частки цього розміру найбільш сильно впливають на процес УФ-знезараження.

Механізм бактерицидної дії в разі питних вод полягає в наступному. При обробці прохідного потоку води ультразвуком від випромінювача, розміщеного безпосередньо в корпусі камери УФ-опромінювача, у воді утворюються коротко живуть парогазові "каверни". При їх стисненні, за рахунок різкої зміни тиску і температури у воді повністю знищується патогенна мікрофлора, утворюються активні радикали і пероксид водню.

14.4 Поєднання дії гіпертермії (нагрівання) з УФ чи іонізуючим випромінюванням

Дана група комбінованих впливів призводить до виникнення синергічних ефектів, пов'язаних з пригніченням системи репарації пошкоджень ДНК одного фактора іншим.

Даний метод застосовують у:

- фотокаталізі;
- пероксонпроцесі;
- системі Фентона;
- подібно системі Фентона.

Терморадіаційна стерилізація, широко використовувана для медичних цілей заснована на синергічному ефекті нагрівання і іонізуючої радіації. Різке зниження дози радіації при прогріванні стерилізуємих об'єктів до 50-65 ° С зробило економічно вигідним застосування радіації для цих цілей. Ефект синергізму виявлений при терморадіаційному впливі на фаги і спорові мікроорганізми.

Встановлено синергічний ефект і при поєднанні іонізуючого опромінення з хімічними дезінфектантами: хлором, пероксидом водню. У цьому випадку можливі механізми виникнення синергічних ефектів будуть відрізнятися в залежності від послідовності впливу агентів. Якщо хімічний агент впливає до опромінення, то в основі синергізму може лежати пригнічення активності репаруючих систем. Якщо хімічний агент

присутній під час опромінення, то можливо відбувається утворення високобіологічних активних молекул і радикалів, що реагують з клітинними структурами і/або хімічний агент блокує швидко протікаючу репарацію первинних ушкоджень.

Велика перевага даного механізму в технології обробки води полягає в тому, що цей метод дозволяє досягати глибокого знезараження, в тому числі від мікроорганізмів, що важко окиснюються, за допомогою звичайних окисників з одночасним очищенням води, в тому числі і від побічних продуктів дезинфекції.

В основі всіх АОР — АОР процесах лежать гідрофільні радикали ($\bullet\text{OH}$), які є більш сильними окисниками, ніж вихідні речовини.

Такими радикалами є:

- Супероксидний радикал
- Гідропероксидний радикал
- Озонідний радикал
- Сингментний кисень

14.5 Антимікробні наноматеріали

Швидке зростання і розвиток нанотехнологій привернув до них увагу також в питанні використання їх антимікробних властивостей. На сьогоднішній день можливе отримання наноструктур практично всіх хімічних елементів.

Антимікробні наночастинки можна розділити на 3 основні категорії:

1. Антимікробні речовини природного походження: хітозан (панцир черепашок, мікроорганізмів), пептиди.
2. Метали та їх оксиди: MgO , TiO_2 .
3. Нові синтезуючі матеріали: вуглецеві нанотрубки, фолеренові наночастинки.

Основні антимікробні механізми:

1. Наночастинки можуть безпосередньо взаємодіяти з мікробною клітиною, тобто порушується трансмембранний (через мембрану) перенос електронів, внаслідок чого може руйнуватися оболонка клітини.
2. Можливість окиснювати компоненти клітки.
3. Можуть утворювати вторинні продукти (реакційно-активні сполуки кисню) чи розчинені іони важких металів, які являються причиною руйнування.

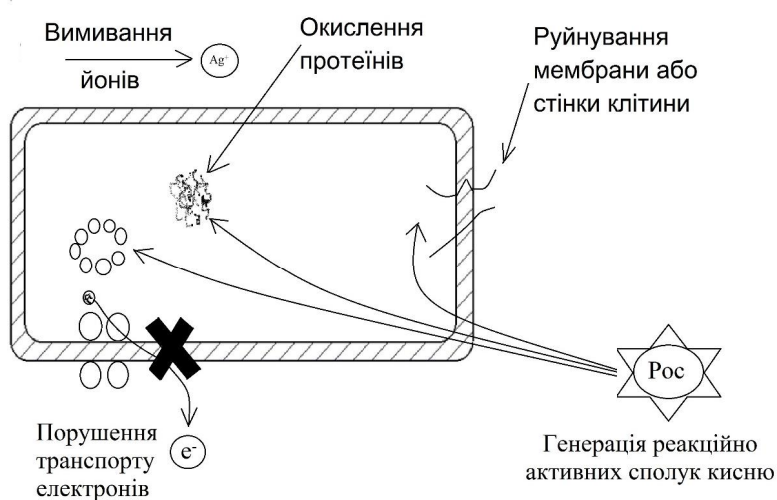


Рисунок 14.1 – Основний антимікробний механізм

MgO відомий як унікальний антимікробний агент, який відрізняється від інших неорганічних антибактеріальних наноматеріалів (Ag або TiO_2). Існування активного кисню (O_2) в суспензії MgO розглядається як один з ключових чинників антибактеріальної дії MgO, який виражається в одноелектронному відновленні O_2 , адсорбованого на кисневих вакансіях на поверхні MgO. Завдяки великій кількості дефектів (кисневих вакансій) на наноповерхні MgO, яка буде виробляти велику кількість O_2 в розчин, наночастинки MgO демонструють сильнішу антибактеріальну активність, ніж звичайний MgO.

Серед металів найбільш давно відома антимікробна активність срібла. Механізм дії срібла на мікробні клітини полягає в наступному: срібло сорбується на поверхні мікробної клітини і проникає всередину. При цьому може порушуватися розподіл (бактеріостатичний ефект), або інгібуватися ферменти дихального ланцюга і відбувається розоділення процесів окиснення і окисного фосфорилування, в результаті чого клітина гине. Порівняльні дослідження показали, що наночастинки срібла мають більшу бактерицидну і віруліцидну активність, ніж іони срібла.

У нанометровому масштабі виникають якісно нові ефекти, властивості і процеси, які визначаються квантовою механікою, відношенням поверхня/об'єм і іншими факторами. Властивості, які були чітко визначені і зафіксовані для макроскопічних систем, вже не можна приписувати наноструктурам. Частинки металів розміром менше 10 нм (кластери) мають високу хімічну активність і здатні вступати в реакції з іншими речовинами практично без участі додаткової енергії. На відміну від речовини в компактному стані, частка поверхневих атомів наночастинок значно більша і кастет зі зменшенням часток. Зв'язки поверхневих атомів у наночасток кластерів не компенсуються і викликана цим надмірність енергії значно впливає на багато властивостей речовини (температура плавлення, розчинність, електропровідність, токсичність і інші). Це дозволяє говорити про розмір частки як про активну змінну, що визначає, поряд з іншими факторами, її властивості і реакційну здатність.

ЛЕКЦІЯ №15 ОБРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ У ПІДГОТОВЦІ ПИТНОЇ ВОДИ

На початку семестру ми розглядали принципи еколого-гігієнічної класифікації якості води, яка використовується як джерело питного водопостачання. Ця класифікація покладена в основу нового ДСТУ 4808:2007 "Джерела централізованого питного водопостачання", який повинен в обов'язковому порядку використовуватися з 2008 року. Цей документ гармонізовано з вимогами ЄС. У країнах ЄС прийнята класифікація поверхневих вод, призначених для питного водопостачання, яка включає три категорії з двома підкатегоріями (Guid - оптимальне і Mandatory - обов'язково значення) в кожній, що фактично відповідає шести класам якості. У нашому ДСТУ - чотири класи (вимоги Міністерств, які укладають). Виділення категорій (у нас класів) проведено відповідно до необхідності застосування тих чи інших способів очищення води.

Відповідно до класу якості джерела питного водопостачання та переліку показників, які потребують коригування, при водопідготовці необхідно використовувати ті технологічні прийоми, які передбачені ДСТУ - 4808:2007.

15.1 Принцип вибору методу обробки води

Обробка води з метою зробити її придатною для пиття, господарських та виробничих цілей являє собою комплекс фізичних, хімічних і біологічних методів зміни її первісного складу. Під обробкою води розуміють не тільки її очищення від ряду небажаних і шкідливих домішок, але і поліпшення природних властивостей шляхом збагачення її відсутніми інгредієнтами.

Все різноманіття методів обробки води можна поділити на такі основні групи: а) поліпшення органолептичних властивостей води (освітлення і знебарвлення, дезодорація і ін.); б) забезпечення

епідеміологічної безпеки (хлорування, озонування, ультрафіолетове опромінення і ін.); в) кондиціонування мінерального складу (фторування і знефторювання, знезалізнення і деманганация, пом'якшення або знесолення та ін.); г) видалення істинно-розчинених органічних речовин природного і антропогенного походження. Метод обробки вибирають на основі попереднього вивчення складу і властивостей води джерела і їх зіставлення з вимогами споживача.

В основу вибору методу обробки води належить зіставлення якості води джерела водопостачання з даними ДСТУ 4808:2007 або вимогами технології водоспоживачів. При цьому можливі випадки, коли конкурентоспроможними виявляються кілька методів обробки води. У цьому випадку вибір методу виробляють за даними техніко-економічного аналізу, керуючись мінімальними витратами і високим технологічним ефектом.

15.2 Технологічні процеси і споруди (загальна характеристика)

Основними процесами поліпшення якості води для господарсько-питних цілей до недавнього часу були освітлення, знебарвлення, знезалізнення, знезараження і фторування. В останні роки у зв'язку з появою нових вимог до якості води (біологічна стабільність, відсутність хлор органічних сполук і ін.) Ці процеси доповнюються біофільтруванням, озонуванням, адсорбцією на активному вугіллі.

Отже, коротка характеристика кожного процесу.

15.2.1 Освітлення води

Освітлення води, тобто усунення з неї завислих домішок, в залежності від необхідного ступеня освітлення може бути досягнуто: відстоюванням води у відстійниках; центрифугуванням в гідроциклонах; шляхом пропуску її через шар раніше утвореного зваженого осаду в так званих освітлювачах; фільтруванням через шар зернистого фільтруючого

матеріалу в швидких фільтрах; фільтруванням через сітки на фільтрах, барабанних ситах, акустичних фільтрах і т.д.

Виділення з води грубодисперсних домішок може бути успішно здійснено центрифугуванням в гідроциклонах з подальшим довисвітленням на швидких фільтрах в одну або дві ступені. Освітлення води досягається при її фільтруванні через сітки на мікрофільтрах або через тканини на тканинних фільтрах. Освітлення води поряд з її знебарвлення досягається при флотації домішок води у флотатор.

15.2.2 Знебарвлення води

Знебарвлення води, тобто видалення з неї забарвлених колоїдів або істинно розчинених домішок, що обумовлюють кольоровість води, може бути досягнуто при коагулюванні або, фільтруванні через АУ, при застосуванні окиснювачів або сорбентів. Найбільш широко для цієї мети використовують хлорування, фільтрування через гранульований активоване вугілля і озонування води. Хороші результати по знебарвлення дає напірна флотація, якій обов'язково передують коагулювання домішок води.

15.2.3 Знезалізнення і деманганування води

Знезалізнення і деманганування води - зниження вмісту солей заліза і марганцю до вимог ГОСТу. Залежно від форм сполук заліза і марганцю, присутніх в воді, застосовують безреагентні і реагентні методи видалення заліза і марганцю.

15.2.4 Фторування води

Фторування питної води здійснюється шляхом внесення в неї сполук фтору для запобігання захворювання карієсом зубів. Розчин фторвмісного реагенту вводять в оброблювану воду до або після швидких фільтрів.

15.2.5 Знезараження води

Знезараження води проводять для знищення наявних в ній патогенних бактерій і вірусів. Частково це досягається при коагулюванні домішок води, але найбільш хороші результати виходять при введенні в воду після фільтрування окиснювачів: хлору і його похідних, озону, перманганату калію.

При підготовці води для технологічних цілей найбільш часто вирішується завдання освітлення води, її глибокого пом'якшення, а часом повного знесолення, зниження окиснюваності, знекремлювання, деманганації.

15.3 Класифікація технологічних схем

Поєднання необхідних технологічних процесів і споруд становить технологічну схему поліпшення якості води. Використовувані в практиці водопідготовки технологічні схеми можна класифікувати за такими основними ознаками: на реагентні і безреагентні; за ефектом освітлення; по числу технологічних процесів і числу ступенів кожного з них; на напірні і безнапірні.

1. Реагентні і безреагентні технологічні схеми застосовують при підготовці води для господарсько-питних цілей і потреб промисловості. Зазначені технологічні схеми істотно відрізняються за розмірами водоочисних споруд і умов їх експлуатації. Процеси обробки води із застосуванням реагентів протікають інтенсивніше і значно ефективніше. Так, для осадження основної маси зважених речовин в першому випадку необхідно 2-4 год (в разі реагентної флоатації 20-30 хв), у другому випадку - кілька діб. З використанням реагентів фільтрування здійснюється зі швидкістю 5-12 м/год і більше, а без реагентів (повільне фільтрування) - 0,1-0,3 м/год.

При обробці води із застосуванням реагентів водоочисні споруди значно менші за обсягом, компактніші і дешевші в будівництві, але

складніше в експлуатації, ніж споруди безреагентної схеми. Тому безреагентні технологічні схеми (з гідроциклонами, акустичними, наливними і повільними фільтрами), як правило, застосовували для водопостачання невеликих водоспоживачів при кольоровості вихідної води до 50 град. Однак, аналіз останніх тенденцій в водопідготовці показує, що спостерігається повернення до повільних фільтрів в складних комплексних схемах завдяки ефективності процесів біоокислення в повільних фільтрах.

Безреагентні схеми широко використовують для неглибокого освітлення води при водопостачанні промислових об'єктів. У ряді випадків для цих цілей застосовують одне відстоювання або одне фільтрування на грубозернистих фільтрах або мікрофільтрах.

2. По ефекту освітлення розрізняють технологічні схеми для повного і глибокого освітлення води і для неповного або грубого освітлення. У першому варіанті очищена вода відповідає вимогам питної води. У другому варіанті вміст суспензії в очищеній воді у багато разів більше: 50-100 мг/л. Зазвичай грубо освітлену воду використовують для цілей охолодження різного виробничого устаткування.

Технологічні схеми для глибокого освітлення води застосовують як для господарсько-питних, так і для багатьох виробничих водопроводів, де до якості технічної води висувають високі вимоги. Схеми для неповного освітлення води зазвичай використовують для підготовки технічної води.

3. За кількістю технологічних процесів і числу ступенів кожного з них технологічні процеси поділяють на одно-, дво- і багато- процесні. Процеси, різні за своїм фізико-хімічним складом, можуть здійснюватися двічі або більше число разів. Тоді технологічна схема називається двох-, трьох- або багатоступеневою.

Очевидно, що число технологічних процесів і кількість ступенів кожного з них диктуються вимогами до води, що пред'являються споживачем і залежать від якості вихідної води.

4. За характером руху води технологічні схеми підрозділяють на самопливні (безнапірні) і напірні. На міських і великих промислових водоочисних комплексах рух вихідної води по спорудах здійснюється самопливом. При цьому рівень води в кожному наступному спорудженні нижче рівня в попередньому. Різниця рівнів визначає напір, необхідний для подолання гідравлічних опорів всередині споруди і в комунікаціях від одного споруди до іншого.

15.4 Критерії біологічно повноцінної питної води

На сьогодні такими критеріями є:

1. Чистота води – відсутність забруднень, хвороботворних бактерій, солей важких металів;
2. Мінералізація – наявність макро- і мікроелементів необхідних для здоров'я;
3. Жорсткість води – певна кількість розчинених солей Са і магнію Mg
4. рН – кислотно-лужний баланс (рН крові 7,35-7,45)
5. ОВП – здатність води вступати в біохімічні реакції;
6. Поверхневий натяг – для організму цей параметр дорівнює 43 дин/см, водопровідна вода 73
7. Структура води – всі рідини в живому організмі структуровані.

Доброякісна, фізіологічно повноцінна вода є одним з провідних чинників здоров'я. Вона повинна бути позбавлена механічних, хімічних, біологічних домішок, в той же час повинна містити необхідні живому організму розчинені мікроелементи.

15.5 Принципи вибору методів обробки води

Для покращення органоліптичних властивостей води застосовують:

- Освітлення;
- Дезодорація;

- Знебарвлення;

Для забезпечення епідеміологічної безпеки застосовують:

- Всі методи знезараження;

Для кондиціонування мінерального складу або добавлення, або видалення неорганічних речовин (Fe, Mn, F):

- Пом'якшення;
- Знесолення.

Також здійснюють видалення істинно розчинених органічних речовин природного та антропогенного походження

ЛЕКЦІЯ №16 СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПІДГОТОВКИ ПИТНОЇ ВОДИ

Основною метою сучасних технологій підготовки якісної питної води є отримання біологічно стабільної і біологічно повноцінної води з дуже низькими рівнями органічних сполук і аміаку для запобігання проблем, пов'язаних з ростом мікроорганізмів в розподільній мережі.

Всю послідовність процесів очищення можна фактично розглядати як підготовку води до ефективного і надійного знезараження і запобігання вторинного забруднення води при транспорті. На підставі вищевикладеного Всесвітньою організацією охорони здоров'я сформульована концепція створення технологій підготовки якісної питної води, яка полягає:

- у створенні множинних бар'єрів в процесі водоочищення для повного видалення патогенних агентів, забруднюючих речовин і біорозкладаємих сполук до проведення заключного знезараження;
- в оптимізації використання при очищенні води хімічних реагентів і розробці фізичних або біологічних методів очищення для зниження необхідних доз хімічних реагентів.

На основі розглянутої концепції, розвиток сучасних технологій підготовки якісної питної води орієнтоване в даний час на створення багатопроцесних і багатоступеневих технологічних схем з використанням фільтрування води через різноманітні фільтруючі пристрої або перегородки. При цьому фільтруючі завантаження або перегородки виконують функції механічного, фізико-хімічного чи біологічного бар'єру для вилучення забруднюючих домішок з води. Все більша увага приділяється використанню та інтенсифікації природних шляхів самоочищення води від органічних сполук шляхом їх біоокиснення на фільтруючих матеріалах або перегородках різної хімічної природи. Такий підхід до створення багатоступеневої технології підготовки якісної питної

води призводить до максимально можливого зниження застосування хімічних реагентів, в тому числі і хлору.

Дослідження, проведені в різних країнах світу, показали, що при утриманні в питній воді 20-50 мкг/дм³ вуглецю органічних речовин, які легко засвоюються мікроорганізмами, у водопровідній мережі починається вторинний мікробний зростання. При цих концентраціях загального біологічно окисненого вуглецю у водопровідній воді були знайдені колі-форми бактерій, хоча на виході з очисних споруд їх не виявляли. Кількість колі-форм в розподільній мережі корелює зі зменшенням вмісту загального біологічно окисненого вуглецю при протіканні води через досліджувану ділянку мереж.

Таким чином, біоокиснення органічних речовин, тобто окислення частини загального окисненого вуглецю, здатної асимілюватися мікроорганізмами, дозволяє наблизитися до отримання біологічно стабільної води, в якій немає вторинного росту мікробів.

Характеризуючи загалом технологію підготовки води в Європі і Америці, можна відзначити наступне. Практично всюди в Європі в технології водопідготовки присутні фізичні та біологічні методи, де фільтрування використовується як фізичний бар'єр, а завантаження фільтра – як біологічна поверхню для протікання хімічних процесів, окислення органічних речовин. У США більше проглядається тенденція до використання хімічних систем, зазвичай з використанням похідних хлору, наприклад, таких, як хлорамін, діоксид хлору.

В індустріально розвинених регіонах Німеччини і Франції спостерігається тенденція використання активного вугілля і озону з метою видалення з води промислових забруднень і для поліпшення смаку води. "Розриває великі органічні молекули і біологічно активний вугілля адсорбує менші біологічно деградуємі сполуки. Отже, в Європі зараз спостерігається тенденція до зменшення використання великих кількостей

хлору. Оптимальним вважається видалення органічних речовин фільтруванням.

В останні десятиліття традиційні схеми водоочищення стали доповнюватися такими процесами фільтрування, як повільне фільтрування через пісок або іншу завантаження, фільтрування через активоване вугілля або біологічно активний вугілля, мембранне фільтрування.

Альтернативні застосування хлору процеси знезараження - це озонування, ультрафіолетове опромінення, використання таких похідних хлору як діоксид хлору, хлорамін.

16.1 Шляхи досягнення біологічної стабільності води

Практично всюди у Європі в технології водопідготовки присутні фізичні і біологічні методи, де фільтрування використовується як фізичний бар'єр, а завантаження фільтра — як біологічна поверхня для перебігу хімічних процесів окиснення органічних речовин.

Повільне фільтрування — підтримання такої постійної швидкості протікання води, при якій можливе утворення і підтримання екосистеми мікроорганізмів в товщині фільтра. Очищення води в такому фільтрі являється комбінацією фізичних та біологічних процесів.

На відміну від швидких фільтрів повільні фільтри не підлягають промивці зворотним потоком води для не порушення екосистеми. Їх очищують декілька разів у рік (2-12 разів на рік) залежно від якості води і кількості ступенів очищення.

Середній рівень води над піском приблизно 2 м, висота завантаження фільтра — 1-1.5 м, швидкість фільтрування — 0.3-0.4 м/год. Повільні фільтри зменшують вміст БДОВ на третину.

Приклади технологічних схем з повільними фільтрами. Нідерланди

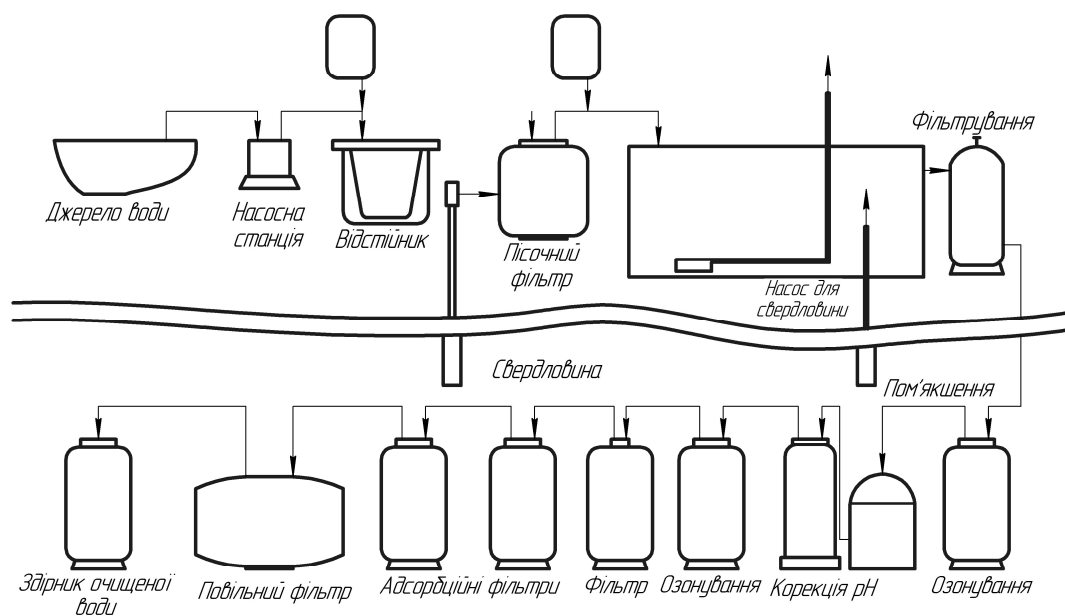


Рисунок 16.2 – Технологічна схема з повільним фільтром (Нідерланди)

Після попереднього очищення воду збирають у двох басейнах, звідки вона розтікається по п'яти зонам (площа однієї зони 975 га.), по каналах та проникає у піщаний ґрунт (дюна). Тривалість процесу близько 2 місяців. За цей час відбувається руйнування нітратів, видалення мікрокількості органічних сполук, вимирання вірусів. Таким чином досягається стабільна якість води.

Через системи відбору води та каналів, вода поступає у збірний басейн. Найбільша кількість води поступає із збірного колектора, що розташований до водостійкого шару.

Далі вода проходить каскад ступенів, де збагачується киснем (позиція 12). При цьому окислюється деякі з'єднання, а випавші тверді осадки видаляються фільтруванням — відбувається аерування. Далі перебігає стадія зменшення твердості води з використанням NaOH (позиція 13) і осаджуються кальцити на гранулах піску. Після пом'якшення коригують величину рН шляхом добавляння HCl .

Наступна стадія — озонування (позиція 14). Час контакту води з озоном — 20 хвилин. При цьому частково руйнуються органічні речовини, пестициди, віруси та бактерії гинуть та можуть бути відфільтровані на

наступній стадії. Озонування суттєво покращує якість води, надає їй натуральний смак, видаляє запах та колір.

Наступна стадія — двоступеневе абсорбційне очищення (позиція 16), в процесі якого відбувається фізична абсорбція органічних речовин і їх біологічне окиснення на завантажені фільтри (біосорбція) — використання фізичних та біологічних методів.

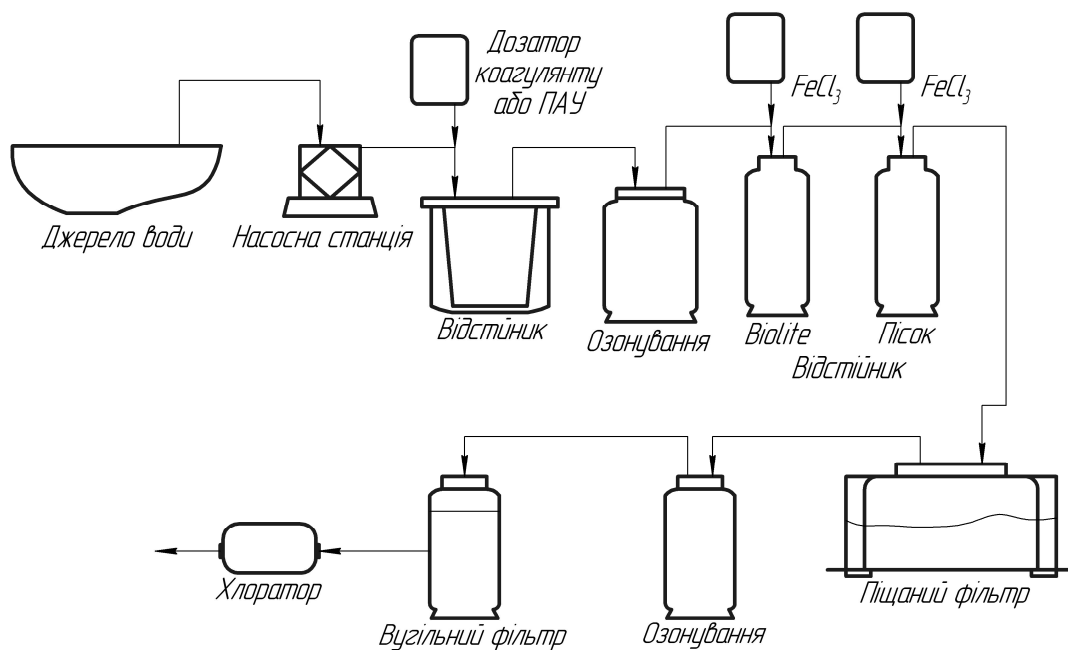


Рисунок 16.3 – Технологічна схема підготовки питної води в Іврі-сюр-Сен (Париж, Франція)

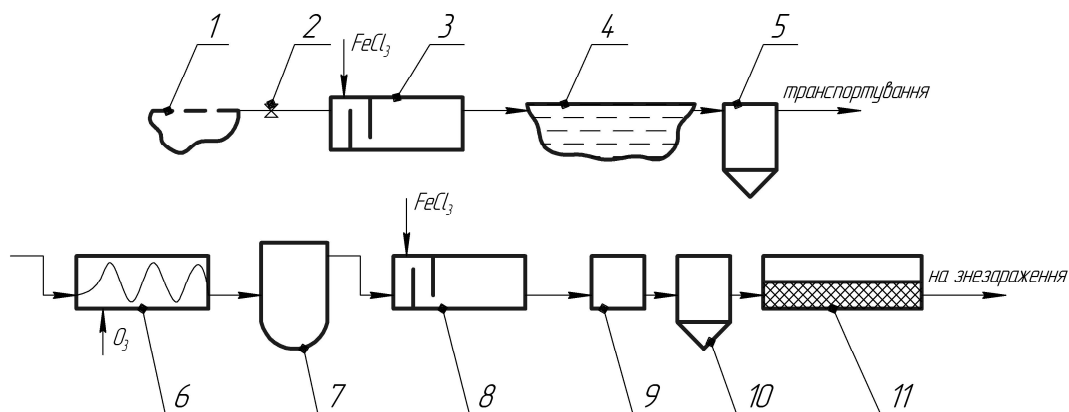
Після вугільних фільтрів вода поступає на піщані фільтри, основна задача яких знезаразити воду від залишкових бактерій і слідів органічних з'єднань. Вода після такого фільтра є прозорою, без кольору, присмаку і безпечна для споживання. В кінці технології немає знезараження.

В схемі передбачено після насосної станції проводити попередню обробку води коагулянтном FeCl_3 чи ПАВ (порошкоподібним активним вугіллям). Потім відбувається попереднє озонування води (позиція 5), далі вода направляється на дві ступені контактної коагуляції. Перша ступінь здійснюється на спеціальних завантаженнях Biolite, друга ступінь — стандартне піщане завантаження.

Після контактної коагуляції вода проходить стадію повільного фільтрування, потім проводиться постозонування, після чого вода направляється на фільтр, завантажений активним вугіллям.

Незважаючи на таку багатоступеневу схему, воду піддають заключним знезараженням хлором.

Схема підготовки питної води з використанням повільного фільтрування



1 - водойма, 2- насосна станція, 3- вузол обробки коагулянтном та відстоювання, 4- штучне озеро, 5- швидкий піщаний фільтр, 6- вузол озонування, 7- вузол пом'якшення, 8- вузол обробки коагулянтном та відстоювання, 9- корекція рН, 10- швидкий піщаний фільтр, 11- повільний фільтр

Рисунок 16.4 – Схема підготовки питної води з використанням повільного фільтрування

16.3 Процеси флоатації в технології підготовки питної води

В сучасних технологіях водопідготовки флоатацію найчастіше поєднують з обробкою окиснювачем, коагуляцією, фільтруванням. Найбільш часто використовується напірна флоатація, переваги якої проявляються в холодний період року: при пониженій температурі води неважливо який коагулянт використовується для її обробки.

Використання напірної флоатації при очищенні природних вод дозволяє знизити витрату реагентів на 15 - 30%, а також покращити якість води за мутністю та кольоровістю.

Технологічна схема включає:

1. Фільтрування через тонкі сита або сітки з метою видалення грубих механічних домішок.
2. Обробка води реагентами які подаються у трубопровід води, яка очищується і змінюється з нею, або безпосередньо у трубопроводі який оснащений турболізуючими вставками або у турбінному змішуванні.
3. Формування рихлих пластівців скоагульованих забрудників у резервуарах, обладнаних перемішуючими установками і спеціальними розділюючими перегородками. Після попередньої обробки вода подається у напірний флотатор, де здійснюється флотаційна сепарація.

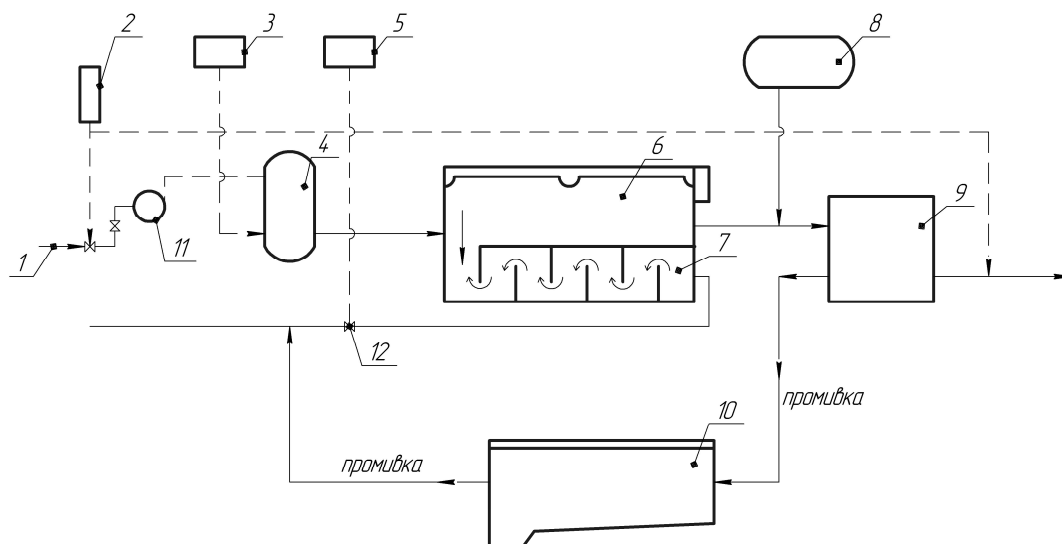


Рисунок 16.5 – Схема підготовки питної води з флотатором: 1 барабанні сітки, установка знезараження води, 3 компресор, 4 напірний бак, 5 реагентне господарство, 6 флотатор, 7 камера пластівцеутворення, 8 установка дезодорування та фторування води, 9 швидкий фільтр, 10 споруда промивної води, 11 насос, 12 змішувач

Після флотації вода підлягає двоступеневому очищенню на піщаних фільтрах і доочищенню на фільтрі з активним вугіллям. Заключною стадією є знезараження води.

При підготовці питної води використовуються флотатори прямокутного перетину, які забезпечать питоме навантаження від 5 до $15 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$.

Розміри флотатора вибираються залежно від гідродинамічного режиму флотації і необхідної продуктивності установки. Експлуатуються очисні флотатори з площею поверхні, що перевищує 80 м^2 . Глибина шару води у флотаторі коливається у межах $0.8 - 2.5 \text{ м}$. Час перебування води у флотаторі не перевищує $30 - 40 \text{ хв}$.