Degrémont

ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО ОБРАБОТКЕ ВОДЫ

ТОМ 1

ВОДОКАНАЛ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

Memento technique de l'eau

Dixieme edition

TOME 1



Технический справочник по обработке воды

Второе издание

ТОМ 1



«НОВЫЙ ЖУРНАЛ»
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ 2007

УДК 628
ББК 38.761
Т 38

Рекомендовано к изданию Научно-техническим советом ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга»

Перевод с французского ООО «Новый журнал» при участии ООО «Лингва Франка Тим»

Научные редакторы: М. И. Алексеев, В. Г. Иванов, А. М. Курганов, Г. П. Медведев, Б. Г. Мишуков, Ю. А. Феофанов, Л. И. Цветкова, Н. А. Черников

Уполномоченный редактор компании «Дегремон» Г. Н. Герасимов

Т38 **Технический справочник по обработке воды** : в 2 т. Т.1 : пер. с фр. — СПб. : Новый журнал, 2007.
ISBN 5-901336-05-4

В настоящем издании представлено описание современных процессов и технических средств, которые разработаны компанией «Дегремон» и внедрены на многочисленных сооружениях по обработке вод различного происхождения и назначения и образующихся при этом осадков. Рассмотрены свойства воды как источника жизни и среды обитания различных микроорганизмов, методы анализа и тестирования воды и осадков, основы процессов их обработки, применяемые при этом реагенты и материалы. Приведены используемые при расчетах в системах обработки воды и осадков справочные данные по химии и биологии воды, а также гидравлике и физике. Прокомментированы некоторые положения водного и природоохранного законодательства Франции и ряда других стран.

Справочник предназначен для студентов, исследователей и проектировщиков, гигиенистов и экологов, специалистов предприятий, эксплуатирующих соответствующие системы и сооружения.

УДК 628
ББК 38.761

ISBN 5-901336-05-4 (рус.)
ISBN 2-7430-0717-6 (фр.)

© Degremont, 2005, Degremont S. A., 183 avenue du 18 juin 1940, RUEIL-MALMAISON (France), www.degremont.com
© ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга», 2007, перевод, распространение

Технический справочник по обработке воды

Mémento technique de l'eau

10-е издание

ТОМ 1

1-е французское издание	1950
2-е французское издание	1952
3-е французское издание	1954
4-е французское издание	1958
5-е французское издание	1963
6-е французское издание	1966
7-е французское издание	1972
8-е французское издание	1978
9-е французское издание	1989
10-е французское издание	2005
1-е английское издание	1955
2-е английское издание	1960
3-е английское издание	1965
4-е английское издание	1973
5-е английское издание	1979
6-е английское издание	1991
1-е испанское издание	1959
2-е испанское издание	1965
3-е испанское издание	1973
1-е немецкое издание	1974
1-е югославское издание	1976
1-е российское издание	1983
2-е российское издание	2007

а также

Словарь специальных терминов по обработке воды *1995*

Все права по переводу, воспроизведению
и полному или частичному изменению
защищены во всех странах.

Коллектив авторов

Сотрудники компании «Дегремон» и «Ondeo Industrial Solutions»:

Лоран Андриамирадо (Laurent Andriamirado)
Даниэль Азанси (Daniel Asensi)
Сильви Бэг (Sylvie Baig)
Тампль Баллар (Temple Ballard)
Патрик Беле (Patrick Bele)
Маите Бернар (Maïté Bernard)
Жан-Клод Бурдело (Jean-Claude Bourdelot)
Жан-Луи Брюне (Jean-Louis Brunet)
Лоран Кашо (Laurent Cachot)
Мишель Камю (Michel Camus)
Ален Кузен (Alain Cousin)
Патрик Дешам (Patrick Descamps)
Лоранс Дюран-Бурлье (Laurence Durand-Bourlier)
Ги Годи (Guy Gaudy)
Натали Грюэль (Nathalie Gruel)
Андре Обри (André Haubry)
Кристиан Хесс (Christian Hesse)
Андреас Ханд (Andreas Hund)
Жан-Марк Жюльв (Jean-Marc Julve)
Ксавье Лебосс (Xavier Lebosse)
Тьерри Лебрен (Thierry Lebrun)
Марсель Лесой (Marcel Lesoille)
Дени Маршан (Denis Marchand)
Жак Моль (Jacques Moles)
Пьер Муше (Pierre Mouchet)
Роже Николь (Roger Nicol)
Дидье Перрен (Didier Perrin)
Франсуаза Петипен (Francoise Petitpain)
Клод Прево (Claude Prévot)
Жан-Пьер Ру (Jean-Pierre Roux)
Жан-Мари Ровель (Jean-Marie Rovel)
Венсан Саваль (Vincent Savall)
Патрик Вион (Patrick Vion)
Жан-Луи Виталь (Jean-Louis Vital)
Жан-Луи Вестрелен (Jean-Louis Westrelin)
Стефан Виттье (Stéphane Wittier),

а также:

Огюст Брюше (Auguste Bruchet), Кристин Криер (Christine Crière) и Надин Дюмутье (Nadine Dumoutier) (CIRSEE);
Жиль Естио (Gilles Estiot) («Agrochem»);
Дональд Джонсон (Donald Johnson) и Хавей Херро (Harvey Herro) («Nalco»);
Пьер-Андре Льешти (Pierre-André Liechti) («Ozonia»);
Ив Копэн (Yves Copin) («Entech IC»).

Рисунки и схемы для настоящего издания были подготовлены при участии компании «TAO Communication».

Обращение к российскому читателю

«*Технический справочник по обработке воды*» («*Mémento technique de l'eau*») французской компании «Дегремон», 10-е издание которого предлагается вниманию российского читателя, давно стал настольной книгой специалистов в области обработки вод во многих странах мира. У его истоков стоит основатель компании Жильбер Дегремон (Gilbert Degrémont, 1908–1974), по чьей инициативе в 1950 г. и был начат выпуск этого уникального труда.

Каждое новое издание «*Справочника*» отражало современный ему уровень технических знаний в области обработки вод, обобщенных на основе практической деятельности компании «Дегремон» — признанного специалиста в проектировании, строительстве и эксплуатации заводов питьевой воды, станций обессоливания, сооружений очистки сточных вод и обработки осадков.

«*Справочник*» представляет собой синтез фундаментальных основ и подходов ко всей проблематике обработки вод и предлагает проверенные жизнью экономические, социальные и экологические решения. Опираясь на свой более чем шестидесятилетний опыт работы во многих странах мира в различных географических и климатических условиях, компания «Дегремон» открывает всем желающим доступ к накопленным ею знаниям и дает возможность с успехом применить их на практике.

В целях развития этого подхода уже во второй раз с 1983 г., когда в СССР был сделан перевод 8-го французского издания «*Справочника*», ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» — предприятие, постоянно стремящееся к совершенствованию своих сооружений по обработке вод и образующихся осадков, — выступило с инициативой перевода на русский язык и издания нового, полностью переработанного и первого в XXI в. «*Справочника*» в партнерстве с компанией «Дегремон».

Настоящий «*Справочник*» предоставляет хорошую возможность для российских предприятий и организаций, высших учебных заведений и всех специалистов ознакомиться с инновационными технологическими решениями по обработке вод, многие из которых адаптированы к климатическим особенностям России с характерными для нее длительными периодами низких температур.

ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга», которое в 2008 г. отметит свой 150-летний юбилей, является пионером и одним из крупнейших предприятий в сфере жилищно-коммунального хозяйства России. В настоящее время это предприятие обслуживает около 4,7 млн жителей города и пригородов, а также примерно 19 тыс. коллективных потребителей. Интересы экономического развития региона Санкт-Петербурга, роста промышленности, сельского хозяйства и жилищного строительства настоятельно требуют обновления инфраструктур на основе современных технологий и технических средств, что влечет за собой необходимость значительных инвестиций.

Освещая ключевые моменты, связанные с обеспечением длительного устойчивого развития, и являясь, по своей сути, отличным инструментом в деле достижения общественно значимых целей, настоящий «*Справочник*» будет способствовать решению проблем водопользования, в частности актуальной задачи повторного использования сточных вод.

Мы убеждены, что вы разделяете наши ценности и преданность нашей профессии, и потому счастливы возможностью обогатить вас знаниями и опытом компании «Дегремон». Надеемся, что «*Справочник*» поможет вам найти оптимальные решения стоящих перед вами практических задач, повысить качество обработки вод и улучшить экологическую обстановку в российских городах и сельской местности, на промышленных и сельскохозяйственных предприятиях.

Тьерри МАЛЛЕ,
генеральный директор
компании «Дегремон»

Феликс КАРМАЗИНОВ,
генеральный директор
ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга»

Вступление

«*Технический справочник по обработке воды*», выдержав множество переизданий, стал незаменимым для специалистов в области обработки воды. Настоящее новое издание «*Справочника*» максимально учитывает наиболее важные проблемы обработки воды, которые сегодня затрагивают существенные аспекты длительного устойчивого развития и решаются на уровне как государств и международных организаций, так и компаний-операторов и исследователей. Специалисты по НИОКР компании «Дегремон» избрали этот круг проблем в качестве основного предмета своей деятельности, чтобы внести свой вклад, разрабатывая новые технические решения, которые позволят обеспечить безопасное будущее.

Среди важнейших явлений общей тенденции развития в этой сфере за прошедшее десятилетие можно выделить два события: признание права каждого человека на участие в решении экологических проблем наступившего тысячелетия, что было провозглашено в 2002 г. на саммите в Йоханнесбурге, а также публикация отчета г-на М. Камдессю по финансированию водохозяйственной инфраструктуры на Мировом форуме по проблемам воды, состоявшемся в 2003 г. в Киото.

Без сомнения, благодаря значительным успехам в области международного сотрудничества и публикациям различных документов и материалов были заложены административные, экономические и технические основы для решения проблем, возникающих в современном мире. В развивающихся странах остро стоит задача обеспечения населения питьевой водой и очистки коммунальных сточных вод, а промышленно развитым странам приходится учитывать новые территориальные проблемы, вызванные расширением городов, развитием промышленного и сельскохозяйственного производства, где постоянно увеличивается потребление этого ценного ресурса, необходимостью управления сбросами в окружающую среду, которые надолго загрязняют водные потоки и водоемы, а также подземные водные горизонты.

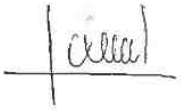
Поиск решений, которые позволили бы одновременно справиться со всем комплексом проблем — сохранить природные ресурсы, обеспечить качественной водой максимальное количество потребителей и оградить окружающую среду от последствий деятельности человека, — осуществлялся в различных направлениях. Тем не менее без того, что М. Камдессю называет «революцией в управлении водными ресурсами», невозможно будет обеспечить снабжение питьевой водой тех, кто на сегодняшний день все еще лишен этого жизненно важного права.

Сегодня как никогда необходимо, чтобы каждый выполнял свою работу в соответствии с уровнем своей компетенции. Мужчины и женщины, сотрудники компании «Дегремон», работающей на рынке с 1939 г., являются настоящими специалистами в области обработки воды. Эксперты компании проектируют, строят и эксплуатируют заводы по производству питьевой воды, установки по обессоливанию на основе технологии обратного осмоса, сооружения по очистке различных сточных вод и установки по обработке образующихся при этом осадков.

Каждое очередное издание «*Справочника*» включает новые достижения компании «Дегремон», которые изложены в соответствии с актуальными на момент выпуска книги требованиями в данной области. Издатель «*Справочника*» остается верен своей давней традиции: компания «Дегремон» еще в 1950 г. начала закладывать основы настоящей науки, изучающей процессы обработки воды, тем самым способствуя прогрессу в той сфере деятельности, где технологии служат ключом к успеху. Знакомя своих читателей с техническими средствами, необходимыми для усвоения и освоения предложенных технологических решений, компания «Дегремон» изданием «*Справочников*» содействовала установлению прочных партнерских взаимоотношений со специалистами-практиками, работающими в этой области.

Издание 2005 г., первое в наступившем тысячелетии, дополнено новыми главами, посвященными обработке осадков. Именно эта проблема будет являться основной при обработке вод в ближайшие двадцать лет, а от ее решения будет зависеть успешность длительного устойчивого развития общества. Кроме того, данное издание содержит информацию по обработке воды с помощью мембранных технологий, которые стали поистине технологическим прорывом последних лет и новым средством достижения санитарной безопасности.

В «*Справочнике*» особо подчеркивается важная роль технологий обессоливания, в частности методом обратного осмоса, применяемых для систем водоснабжения в засушливых и безводных районах. Мы полагаем, что настоящий «*Справочник*» станет для вас ценным инструментом, который постоянно будет помогать вам в работе. Мы также надеемся, что это издание передаст вам то чувство увлеченности своим делом и гордости за свою профессию, которое испытывают сотрудники компании «Дегремон». Будучи полноправными участниками процессов длительного устойчивого развития, работая в составе материнской промышленной группы «Suez», сотрудники компании «Дегремон» рады предложить своим заказчикам экономически выгодные решения, учитывающие вопросы социального развития и защиты окружающей среды.



Жан-Луи Шоссад (Jean-Louis Chaussade),
заместитель директора по проблемам охраны окружающей среды группы «Suez»



Жерар Местралле (Gerard Mestrallet),
президент – генеральный директор группы «Suez»,
президент компании «Дегремон»



Редакционный комитет

Редакционный комитет во главе с руководителем издания Жаном-Марией Ровелем (Jean-Marie Rovel), его заместителем Пьером Муше (Pierre Mouchet) и редакционным координатором и ответственным за иллюстрации и оформление книги Лораном Андриамирадо (Laurent Andriamirado) определил основные направления настоящего издания.

Состав комитета (на фотографии слева направо):

Дени Маршан (Denis Marchand), Лоран Андриамирадо (Laurent Andriamirado), Пьер Муше (Pierre Mouchet), Марсель Лезой (Marcel Lesoille), Сильви Бэг (Sylvie Baig), Жан-Мари Ровель (Jean-Marie Rovel), Пьер Мазуни (Pierre Mazounie), Жан-Клод Бурдело (Jean-Claude Bourdelot), Вероник Боннели (Véronique Bonnelye), Кристиан Хесс (Christian Hesse).

На фотографии отсутствуют: Андре Обри (André Haubry), Жак Моль (Jacques Moles), Роже Николь (Roger Nicol) и Мигель-Анжель Санз (Miguel-Angel Sanz).

Предисловие

Содержание настоящего издания (десятого на французском языке) «*Технического справочника по обработке воды*» мы постарались существенно обновить, сохранив при этом форму и дух предыдущих изданий.

Нужно сказать, что за пятнадцать лет (1989–2004) запросы, требования, нормы, а значит, и технологии сильно изменились. Об этих изменениях, которые, конечно, заметят наши читатели, речь пойдет прежде всего в главах, посвященных мембранным технологиям (см. гл. 3, п. 9, и гл. 15), обработке осадков (особое внимание следует обратить на раздел в гл. 19 о конечной обработке обезвоженных осадков), подготовке ультрачистых вод (см. гл. 24), а также при описании многочисленных примеров внедрения технологий, обеспечивающих повторное использование промышленных и городских сточных вод, технологий обеззараживания вод, содержащих микроорганизмы, в том числе так называемые проснувшиеся патогенные микроорганизмы (см. гл. 6).

Как и в предыдущих изданиях «*Технического справочника по обработке воды*», в томе 1 рассматриваются:

— **основы** различных процессов и технологий обработки воды, описанные преимущественно в гл. 3 и 4;

— **общие сведения о воде**: что такое вода, для чего предназначена обработка воды (см. гл. 1 и 2), какие основные микроорганизмы используются при обработке воды, а какие микроорганизмы необходимо удалять (см. гл. 6),

а также приводится информация, необходимая практическим специалистам, особенно выезжающим на производственные площадки, а именно основные **виды анализа воды**, позволяющие определить качество воды и ее способность к обработке (см. гл. 5), **выбрать соответствующие реагенты и материалы** (см., например, в гл. 7 о коррозии в водной среде). Наконец, в гл. 8 даны некоторые полезные сведения общего характера (т. е. собственно справочная информация).

Но на этот раз в отличие от предыдущих изданий в гл. 8 не вошла сводная информация (сводный обзор) по основным законодательным актам и нормативам, касающимся нашей деятельности в разных странах. На различных веб-сайтах местных компетентных органов можно найти более полную, точную и регулярно обновляемую информацию. В случаях когда это было необходимо, мы лишь кратко излагали сведения о некоторых нормах, объясняя, каким образом эти нормы можно выполнить. Также мы посвятили целый раздел (см. гл. 2, п. 6.3) действующим во Франции, Европейском союзе и США нормативным документам, регулирующим деятельность по обеззараживанию осадков и их конечное назначение (утилизация в сельском хозяйстве, захоронение и т. д.), а также выброс дымовых газов в атмосферу (см. гл. 19, п. 7).

В томе 2 содержится следующая информация:

— в главах 9–21 — описание различных **способов и технологий, разработанных компанией «Дегремон»**. Читатель обратит внимание на то, что названия (торговые марки) этих способов и технологий официально зарегистрированы, а также на то, что боль-

шинство соответствующих способов и установок уже защищены патентами (или находятся в стадии их оформления) в основных странах, где работает компания;

— в главах 22–25 — описание **технологических линий обработки**, адаптированных для каждого конкретного случая использования воды. Под «технологической линией» мы понимаем сочетание различных способов обработки, которые позволяют в одних случаях из исходной природной или повторно используемой воды получать чистую воду для удовлетворения питьевых или промышленных нужд (см. гл. 22 и 24), а в других случаях — из сточных вод различного происхождения получать воду, совместимую с природной средой, в которую вода возвращается в соответствии с действующими нормативными требованиями (см. гл. 23 и 25).

Данная книга — результат коллективного труда тридцати пяти сотрудников компаний «Дегремон» и «Ondeo Industrial Solutions», а также специалистов международного центра «CIRSEE» (научно-исследовательская лаборатория компании «Suez Environnement»), компаний «Agrochem», «Nalco» и «Entech Ingénieur Conseil».

Сотрудники, работавшие над изданием, стремясь обогатить его своими знаниями и практическим опытом, часто посвящали этому свое свободное время. Я хочу выразить благодарность всем специалистам, принявшим участие в подготовке данной книги, за их серьезное отношение к делу и дружескую атмосферу, в которой они работали вместе с Пьером Муше (Pierre Mouchet), Лораном Андриамирадо (Laurent Andriamirado) и лично мною.

Наконец, оформление издания осуществлялось при тесном сотрудничестве компании «Дегремон» с издательством «Lavoisier».

Примечание:

— в начале томов 1 и 2 дан **перечень основных используемых сокращений**, которые в большинстве случаев сопровождаются их английскими эквивалентами;

— в конце томов 1 и 2 дан **общий алфавитный указатель**, включающий 2500 позиций.

Жан-Мари Ровель (Jean-Marie Rovel)

Аббревиатуры и сокращения, используемые во французском издании справочника

Некоторые из приведенных аббревиатур используются в российском издании справочника.

Наименования на английском языке и перекрестные ссылки на английские аббревиатуры и сокращения выделены курсивом.

В список аббревиатур и сокращений не входят химические символы и стандартные единицы измерения (см. гл. 8, п. 1), а также коммерческие наименования процессов, продуктов и различного оборудования.

Перечень сокращений и аббревиатур на русском языке, принятых для российского издания «*Справочника*», приведен ниже.

∅	diamètre — диаметр
AA	absorption atomique (*atomic absorption*) — атомная абсорбция
ABS	alkyl benzène sulfonate — алкиловый эфир бензосульфокислоты
	acrylonitrile butadiène styrene — акрилнитрил бутадиенстирола
AC	acétate de cellulose (см. CA) — ацетат целлюлозы, ацетилцеллюлоза
	alternative current (см. CA) — переменный ток
AD (или ad_2)	après deux heures décantation — после 2-часового отстаивания
ADI	*acceptable daily intake* (см. DJT) — допустимая суточная доза
ADN	acide désoxyribonucléique (см. *DNA*) — дезоксирибонуклеиновая кислота
ADP	adénosine diphosphate (*adenosine diphosphate*) — аденозиндифосфат
Af	échangeur d'anions faiblement basique (см. *WBR*) — слабоосновный анионит
AF	échangeur d'anions fortement basique (см. *SBR*) — сильноосновный анионит
AFNOR	Association française de normalisation — Французская ассоциация норм и стандартов
AGV	acides gras volatils (см. *FA* и *VFA*) — летучие жирные кислоты
AMP	adénosine monophosphate (*adenosine monophosphate*) — аденозинмонофосфат
	acide aminotriméthylène phosphorique — аминотриметиленфосфорная кислота
AOC	*assimilable organic carbon* (см. COA) — усваиваемый органический углерод
AOX	концентрация органических веществ, окисляемых хлором и его аналогами (кас. анализа воды)
APAVE	Association des propriétaires d'appareils à vapeur d'eau — Ассоциация владельцев оборудования, работающего на паре

API	automate programmable industriel (см. *PLC*) — промышленный программируемый автомат
	American Petroleum Institute — Американский институт нефти
	American Paper Institute — Американский институт бумаги
ARN	acide ribonucléique (см. *RNA*) — рибонуклеиновая кислота
AS	*activated sludge* (см. BA) — активный ил
ASTM	*American Society of Testing Materials* — Американское общество по испытанию материалов
ASU	*areal standard unit* (см. UPS) — стандартная планиметрическая единица
ATP	adénosine triphosphate — аденозинтрифосфат
AWWA	*American Water Works Association* — Американская ассоциация сооружений для обработки вод
BA	boues activées (см. *AS*) — активный ил
BDOC	*biologically degradable dissolved organic carbon* (см. CODB) — биологически разлагаемый растворенный органический углерод
BOD	*biological oxygen demand* (см. DBO) — биологическая потребность в кислороде
BP	basse pression (см. *LP*) — низкое давление (кас. мембран и ультрафиолетовых ламп)
	break point — критическая точка или точка излома (кас. хлорирования)
BR	boues recyclées (см. *RAS*) — рециркулируемые осадки (кас. активного ила)
BRM	Bioréacteur à membrane (см. *MBR*) — мембранный биореактор
BSI	*British Standards Institute* — Британская организация по стандартизации
BTX	benzène, toluène, xylène (*benzene, toluene, xylene*) — бензол, толуол, ксилол
BW	*brackish water* (eau saumâtre) — солоноватая (солончаковая) вода
BWRO	*brackish water reverse osmosis* — обратный осмос солоноватой (солончаковой) воды
BWW	*backwash water* — промывная вода фильтра
CA	courant alternatif (см. *AC*) — переменный ток
	cellulose acetate (см. AC) — ацетат целлюлозы
CAG	charbon actif en grains (см. *GAC*) — гранулированный активированный уголь
CaH	*calcium hardness* (см. TCa) — кальциевая жесткость
CAP	charbon actif en poudre (см. *PAC*) — порошковый активированный уголь
CAP. OX	capacité d'oxygénation (см. *OTR*) — способность к насыщению кислородом
CC	courant continu (см. *DC*) — постоянный ток
CCTG	cahier des clauses techniques générales — общие технические условия
CCTP	cahier des clauses techniques particulières — специальные технические условия
CE	colonne d'eau (см. *WC*) — водяной столб (столб воды)
	Communauté européenne (см. *EC*) — Европейское сообщество
CEE	Communauté économique européenne (см. *EC* и *EEC*) — Европейское экономическое сообщество
CEMAGREF	Centre d'études du machinisme agricole, du génie rural et des eaux et forêts — Центр исследований в области сельскохозяйственных машин и механизации сельского, водного и лесного хозяйства
Cf	échangeur de cations faiblement acides (см. *WAR*) — слабокислотный катионит
CF	échangeur de cations fortement acides (см. *SAR*) — сильнокислотный катионит
	concentration factor (см. FC) — фактор концентрирования
	coliformes fécaux — фекальные колиформы
CFD	*computational fluid dyamics* (см. MFN) — математическое моделирование динамики жидкостей и газов

CG	chromatographie en phase gazeuse (см. *GC*) — газовая хроматография
CGSM	chromatographie en phase gazeuse + spectrométre de masse (см. *GCMS*) — газовая хроматография + масс-спектрометрия
CIEx	*continuous ion exchanger* (см. ECI) — ионообменный аппарат непрерывного действия
CL	concentration létale (см. *LC*) — летальная концентрация
C_m	charge massique — массовая нагрузка
CMA	concentration maximale admissible (см. *MAC*) — предельно допустимая концентрация
COA	carbone organique assimilable (см. *AOC*) — усваиваемый органический углерод
COD	carbone organique dissous (см. *DOC*) — растворенный органический углерод *chemical oxygen demand* (см. DCO) — химическая потребность в кислороде
CODB	carbone organique dissous biodégradable (см. *BDOC*) — биологически разлагаемый растворенный органический углерод
COT	carbone organique total (см. *TOC*) — общий органический углерод
CsF	coagulation sur filter — коагуляция на фильтре
CST	*capillary suction time* — время капиллярного всасывания
CTMP	*chemico-thermo-mechanical pulp* — химико-термомеханическая целлюлозная масса
CU	coefficient d'uniformité (см. *UC*) — коэффициент однородности
C_v	charge volumique — объемная нагрузка
DAF	*dissolved air flotation* (см. FAD) — флотация растворенным воздухом, или напорная флотация
DBO	demande biochimique d'oxygène (см. *BOD*) — биологическая потребность в кислороде
DC	*direct current* (см. CC) — постоянный ток
DCO	demande chimique d'oxygène (см. *COD*) — химическая потребность в кислороде
DCO rb	DCO rapidement biodégradable (см. *rb COD*) — биологически быстроразлагаемая химическая потребность в кислороде
DEA	diéthanolamine (*diethanolamine*) — диэтаноламин
Dh или DH	diamètre hydraulique (см. *HD*) — гидравлический диаметр
DJT	dose journalière tolérable (см. *PDI* или *ADI*) — допустимая суточная доза
DL	dose létale (mortelle) (см. *LD*) — летальная (смертельная) доза
DM	*dry matter* (см. MS) — сухое вещество
DNA	*desoxyribonucleic acid* (см. AND) — дезоксирибонуклеиновая кислота
DO	demande en oxygène (см. *OUR*) — потребность в кислороде *dissolved oxygen* (см. OD) — растворенный кислород
DOC	*dissolved organic carbon* (см. COD) — растворенный органический углерод
DOP	*dissolved organic phosphorus* (см. POD) — растворенный органический фосфор
DSVI	*dilute sludge volume index* (см. I_B) — объемный показатель жидкого осадка
DW	*drinking water* (см. EP) — питьевая вода
EB	eau brute ou effluent brut (см. *RW*) — исходная вода
EBCT	*empty bed contact time* (см. *HRT*, TRH) — время гидравлического пребывания (контакта)
EC	*European community* (см. CE) — Европейское сообщество
ECI	échangeur continu d'ions (см. *CIEx*) — ионообменный аппарат непрерывного действия
EDF	«Électricité de France» — «Электрисите де Франс»

EDI	électrodésionisation (*electrodesionisation*) — электродеионизация
EDR	électrodialyse a inversion de polarité — электродиализ с изменением полярности
EDTA	*etylene diamine tetra acetic acid* — этилендиаминтетрауксусная кислота
EEC	*European Economic Community* (см. CEE) — Европейское экономическое сообщество
EH	potentiel d'oxydo-réduction (см. *ORP*) — окислительно-восстановительный потенциал (по отношению к нормальному водородному электроду, или ENH)
	équivalent-habitant (см. *PE*) — эквивалент-житель (кас. городских и промышленных сточных вод)
EI	eaux industrielles (см. *IW*) — промышленные (технологические) воды
	échangeur d'ions (см. *IEx*) — ионообменный аппарат
EL	eaux de lavage — промывные воды (в промышленных процессах)
ELG	eaux de lavage de gaz (см. *GWE*) — воды мокрой очистки газов
ENH	electrode normale d'hydrogène — нормальный водородный электрод
EP	eaux potables (см. *PW* или *DW*) — питьевые воды
ER	eaux résiduaires (см. *WW*) — сточные воды
ERI	eaux résiduaires industrielles (см. *IWW*) — промышленные сточные воды
ERU	eaux résiduaires urbaines (см. *WW*) — городские сточные воды
E/S	entrées-sorties (automatisme) (см. *I/O*) — вводы/выводы (автоматизация)
ES	*effective size* (см. TE) — эффективный размер
ET	eau traitée или effluent traité (см. *TW*) — обработанная вода или обработанная сточная вода
EU	*European Union* (см. UE) — Европейский союз
EUP	eau ultrapure (см. *UPW*) — сверхчистая вода
FA	fatty acids (см. AGV) — жирные кислоты
	«France Assainissement» — «Франс Ассэнисман» (филиал компании «Дегремон»)
FAB	atelier de fabrication de composants électroniques — цех по производству электронных компонентов
FAD	flottation à l'air dissous (см. *DAF*) — флотация растворенным воздухом, или напорная флотация
FAU	unité de turbidité (см. *NFU* и *NTU*) — единица мутности, принятая в ЕЭС
FC	facteur de concentration (см. CF) — фактор концентрирования
	fibre creuse (см. HF) — полое волокно
FGD	*flue gas desulfurization* — десульфуризация дымовых газов (кас. теплоэлектростанций)
FI	*fouling index* (см. IC, *SDI*) — индекс забивания (кас. мембран)
FTU	*formazine turbidity unit* (см. *NFU* и *NTU*) — единица мутности по формазину
GAC	*granular activated carbon* (см. CAG) — гранулированный активированный уголь
GC	*gas chromatography* (см. CG) — газовая хроматография
GCMS	*gas chromatography + mass spectrometry* (см. CGSM) — газовая хроматография + масс-спектрометрия
G/L	gaz/liquide (см. *G/W*) — отношение объемов газ/жидкость (см. также vol/vol)
GL	*guide level* (см. NG) — заданный уровень
GPM	gallons par minute (*gallons per minute*) — галлонов в минуту
GTC	gestion technique centralisée (см. SCADA) — централизованная система управления и сбора данных
G/W	*gas/water* (см. G/L) — отношение объемов газ/вода (см. также vol/vol)
GWE	*gas washing effluent* (см. ELG) — воды мокрой очистки газов

HAA	*haloacetic acid* — галогенуксусная кислота
HAP	см. HPA — ароматические полициклические углеводороды
HC	hydrocarbures (*hydrocarbons*) — углеводороды
HCV	*high calorific value* (см. PCS) — высшая теплотворная способность
HD	*hydraulic diameter* (см. Dh) — гидравлический диаметр
HES	*hexane extracible substances* (см. MEH) — вещества, экстрагируемые гексаном
HF	hauts fourneaux (*blast furnaces*) — доменные печи *hollow fiber* (см. FC) — полое волокно
HFF	*hollow fine fiber* — тонкое полое волокно
HMP	*hexametaphosphate* — гексаметафосфат
HP	haute pression (*high pressure*) — высокое давление
HPA (или HAP)	hydrocarbures polycycliques aromatiques (см. PAH) — полициклические ароматические углеводороды
HPLC	*high pressure liquid chromatography* — жидкостная хроматография высокого давления
HR	*high rejection* (haute rejection) — высокая задерживающая способность (кас. мембран)
HRT	*hydraulic residence time* (см. TRH) — время гидравлического пребывания (контакта)
HV	*Hazen velocity* (*hydraulic*) (см. VH) — скорость (гидравлическая) Хазена
IAA	industries agro-alimentaires — аграрно-пищевая промышленность
I_B или IB	indice de boues (см. *DSVI*) — иловый индекс
IC	indice de colmatage (см. SDI) — индекс забивания (кас. мембран) *ionic chromatography* — ионная хроматография
ICP	*Inductively Coupled Plasma* — индуцируемая плазма (кас. анализа воды)
I Ex.	*ion exchange* (см. EI) — ионный обмен
i → o	*in-out* — в-из (кас. мембран)
I/O	*input/output* (см. E/S) — ввод/вывод (автоматизация)
IM	indice de Mohlman (см. *SVI*) — индекс Мольмана (заменен индексом I_B)
IOM	incinération des ordures ménagères (см. *SWI*) — сжигание бытовых отходов
ISO	*International Standards Organisation* — Международная организация по стандартизации (ИЗО)
IW	*industrial water* (см. EI) — промышленные (технологические) воды
IWW	*industrial waste water* (см. ERI) — промышленная сточная вода
KN	*Kjeldahl nitrogen* (см. NK) — азот по Кьельдалю
KS или K_S	constante du produit de solubilité (см. *SP*) — произведение растворимости (кас. солей)
LAS	*lauryl alkyl sulfonate* — лаурилалкилсульфонат
LC	*lethal concentration* (см. CL) — летальная концентрация
LCV	*low calorific value* (см. PCI) — низшая теплотворная способность
LD	*lethal dose* (см. DL) — летальная доза
LM	lit mélangé (см. MB) — смешанный слой
LMH	litre · m^{-2} · h^{-1} — л/($м^2$ · ч)
LP	*low pressure* (см. BP) — низкое давление
M Alk	*methylorange Alkalinity* (см. TAC) — общая щелочность по метилоранжу
MAC	*maximum admissible concentration* (см. CMA) — предельно допустимая концентрация
MB	*mixed bed* (см. LM) — смешанный слой
MBR	*membrane bioreactor* (см. BRM) — мембранный биореактор
MED	*multi-effects distillation* — многоступенчатая выпарная дистилляция

MEH	matières extractibles à l'hexane (см. HES) — вещества, экстрагируемые гексаном
MES	matières en suspension (см. *SS*) — взвешенные вещества
MF	microfiltration (*microfiltration*) — микрофильтрация (кас. мембран)
	moyenne fréquence (*medium frequency*) — средняя частота (кас. производства озона)
MFN	modélisation des fluides numérique (см. CFD) — математическое моделирование динамики жидкостей и газов
MGD	millions de gallons par jour — миллионов галлонов в сутки
MLD	millions de litres par jour (*megaliters per day*) — миллионов литров в сутки
MO	matières organiques, см. также MV (см. OM) — органические вещества
MON	matières organiques naturelles (см. NOM) — природные органические вещества
MP	moyenne pression (*medium pressure*) — среднее давление (кас. мембран и ультрафиолетовых ламп)
MS	matières sèches (см. *DM*) — сухие вещества
	mass spectrometry (см. SM) — масс-спектрометрия
MSF	*multi-stage flash distillation* — многостадийная однократная дистилляция
MV	matières volatiles (см. *VS*) — летучие вещества
NES	*nominal effective size* (см. TEN) — номинальный эффективный размер
NF	nanofiltration (*nanofiltration*) — нанофильтрация
NFU	*nephelometric formazine unit* (см. также *NTU*) — нефелометрическая единица по формазину (единица мутности)
NG	niveau guide (см. GL) — заданный уровень (нормативные акты ЕС)
NGL	azote global (см. NT) — общий азот
NK	azote Kjeldahl (см. *KN*) — азот по Кьельдалю (используется вместо NTK)
NMR	*nuclear magnetic resonance* (см. RMN) — ядерный магнитный резонанс
NOM	*natural organic matters* (см. MON) — природные органические вещества
NSSCP	*neutral sulphite semi-chemical pulp* — нейтральная сульфитная полухимическая целлюлозная масса
NT	azote total (см. *TN*) — общий азот (используется вместо NGL)
NTK	azote total Kjeldahl (см. TKN) — общий азот по Кьельдалю (см. также NK)
NTU	*nephelometric turbidity unit* (см. также *NFU* или *FAU*) — нефелометрическая единица мутности
o → i	*out-in* — выход-вход (кас. мембран)
OAP	organismes accumulant le phosphore (см. *PAOS*) — организмы, аккумулирующие фосфор
OD	oxygène dissous (см. *DO*) — растворенный кислород
OI	osmose inverse (см. *RO*) — обратный осмос
OM	ordures ménagères (см. *SW*) — бытовые отходы
	organic matter (см. MO) — органические вещества
OMS	Organisation mondiale de la santé (см. *WHO*) — Всемирная организация здравоохранения
ORP	*oxidation-reduction* (*redox*) *potential* (см. EH) — окислительно-восстановительный (редокс) потенциал
OTR	*oxygen transfer rate* (см. CAP. OX) — скорость переноса кислорода
OUR	*oxygen uptake rate* (см. DO) — скорость поглощения кислорода
P Alk	*phenolphtalein alkalinity* (см. TA) — щелочность по фенолфталеину
PAC	*powdered activated carbon* (см. CAP) — порошковый активированный уголь
	polyaluminium chloride (см. PCBA) — полихлорид алюминия

PAH	*polycyclic aromatic hydrocarbons* (см. HPA или HAP) — полициклические ароматические углеводороды
PAOS	*phosphate accumulating organisms* (см. OAP) — организмы, аккумулирующие фосфор
PCBA	polychlorure basique d'aluminium (см. *PAC*) — полихлорид основный алюминия
PCI	pouvoir calorifique inférieur (см. *LCV*) — низшая теплотворная способность
PCS	pouvoir calorifique supérieur (см. *HCV*) — высшая теплотворная способность
PCV	polychlorure de vinyle (см. *PVC*) — поливинилхлорид
PDI	*possible daily intake* (см. DJT) — возможное суточное потребление
PE	polyéthylène — полиэтилен *population equivalent* (см. EH) — эквивалент-житель (кас. городских и промышленных сточных вод)
PEBD	polyéthylène basse densité — полиэтилен низкой плотности
PEHD	polyéthylène haute densité — полиэтилен высокой плотности
PES	polyéthersulfone — полиэфирсульфон (кас. мембран)
pH	potentiel hydrogène (*hydrogen potential*) — водородный потенциал
PHB	polyhydroxybutyrate (*polyhydroxybutyrate*) — полигидроксибутират
PID	*process instrumentation diagram* — технологическая схема процессов с контрольно-измерительными приборами proportionnelle intégrale et derive (proportional-integral-differential) — пропорционально-интегрально-дифференциальный (метод регулирования)
PLC	*programmable logic controllers* (см. API) — программируемый логический контроллер, или промышленный программируемый автомат
POD	phosphore organique dissous (см. *DOP*) — растворенный органический фосфор
ppb	partie par milliard (*part per billion*) — частей на миллиард
ppm	partie par million (*part per million*) — частей на миллион
ppt	partie par trillion (*part per trillion*) — частей на триллион
PS	passage de sel (см. *SP*) — проход соли (кас. мембран) polystyrène (*polystyrene*) — полистирол polysulfone (*polysulfone*) — полисульфон produit de solubilité (см. *SP*) — произведение растворимости
PTFE	polytétrafluoroéthylène (*polytetrafluoroethylene*) — политетрафторэтилен (тефлон)
PTM	pression transmembranaire (см. *TMP*) — трансмембранное давление
PVC	*polyvinylchloride* (см. PCV) — поливинилхлорид
PVDF	polyfluorure de vinylidène — поливинилиденфторид
PW	*potable water* (см. EP) — питьевая вода
PWR	*pressurised water reactor* — ядерный реактор с насыщенной воздухом под давлением водой (ядерная энергетика)
pZ	potentiel Zêta (*zeta potential*) — дзета-потенциал (кас. коагуляции)
RAS	rapport d'absorption de sodium — коэффициент поглощения натрия *return activated sludge* (см. BR) — рециркулируемый активный ил
rb COD	*readily biodegradable COD* (см. DCO rb) — биологически быстроразлагаемая ХПК
RBC	*rotating biological contactor* — вращающиеся биологические диски
RBS	réacteur biologique sequential (см. *SBR*) — биореактор последовательного действия
Re	число Рейнольдса

rH	pouvoir d'oxydoréduction — окислительно-восстановительная способность (кас. Eh и pH)
RMN	résonance magnétique nucléaire (см. *NMR*) — ядерный магнитный резонанс
RNA	*ribonucleic acid* (см. ARN) — рибонуклеиновая кислота
RO	*reverse osmosis* (см. OI) — обратный осмос
RW	*raw water* (см. EB) — исходная вода
SAF	(titre en) sels d'acides forts (см. *SSA*) — (титр) солей сильных кислот
SAGEP	Société anonyme de gestion des eaux de Paris — Акционерное общество по управлению водным хозяйством Парижа
SAR	*strong acid resin* (см. CF) — сильнокислотный катионит *sodium absorption ratio* (см. RAS) — коэффициент поглощения натрия
SBR	*sequencial batch reactor* (см. RBS) — биореактор последовательного действия *strong base resin* (см. AF) — сильноосновный анионит
SCADA	*Supervisory Control and Data Acquisition* (см. GTC) — централизованная система управления и сбора данных
SCD	*stream current detector* — детектор струи
SDI	*silt density index* (см. IC, *FI*) — индекс забивания (кас. мембран)
SEC	substances extractibles au chloroforme — вещества, экстрагируемые хлороформом
SEH	substances extractibles a l'hexane (см. MEH, *HES*) — вещества, экстрагируемые гексаном
SI	СИ (Международная система единиц)
SIAAP	Syndicat intercommunal pour l'assainissement de l'agglomération parisienne — Межкоммунальный синдикат канализации Парижского региона
SM	spectromètre de masse (см. MS) — масс-спектрометр
SP	*salt passage* (см. PS) — проход соли (кас. мембран) *solubility product* (см. PS) — произведение растворимости
SS	*suspended solids* (см. MES) — взвешенные вещества
SSA	*salts of strong acids* (см. SAF) — соли сильных кислот
ST или S_t	salinité totale (см. *TDS*) — общее солесодержание
STEP	station d'épuration (см. *WWTP*) — сооружения очистки сточных вод
SVI	*sludge volume index* (см. IM) — объемный показатель осадка (см. также I_B)
SW	*solid wastes* (см. OM) — бытовые отходы *sea water* — морская вода
SWI	*solid waste incineration* (см. IOM) — сжигание бытовых отходов
SWRO	*sea water reverse osmosis* — обратный осмос морской воды
TA	titre alcalimétrique (см. P Alk) — щелочной титр, или свободная щелочность
TAC	titre alcalimétrique complet (см. M Alk) — полный щелочной титр, или общая щелочность
TCa	titre calcique (см. CaH) — кальциевый титр, или кальциевая жесткость
TDS	*total dissolved solids* (см. ST) — общее солесодержание
TE	taille effective (см. *ES*) — эффективный размер
TEN	taille effective nominale (см. *NES*) — номинальный эффективный размер
TH	titre hydrotimétrique (TCa + TMg) — гидротиметрический титр, или общая жесткость
THM	trihalométhanes (*trihalomethanes*) — тригалогенметаны (или галоформы)
TKN	*total Kjeldahl nitrogen* (см. NTK) — полный азот по Кьельдалю
TMg	titre magnésien — магниевый титр
TMP	*thermo-mechanical pulp* — термомеханическая целлюлозная масса *transmembrane pressure* (см. PTM) — трансмембранное давление
TN	*total nitrogen* (см. NT) — общий азот

TOC	*total organic carbon* (см. COT) — общий органический углерод
TRH	temps de séjour hydraulique (см. *HRT* и *EBCT*) — время гидравлического пребывания (контакта)
TW	*treated water* (см. ET) — обработанная вода
UC	*uniformity coefficient* (см. CU) — коэффициент однородности
UE	Union européenne (см. *EC* и *EU*) — Европейский союз
UF	ultrafiltration (*ultrafiltration*) — ультрафильтрация (кас. мембран)
UPS	unités planimétriques standard (см. ASU) — стандартная планиметрическая единица (подсчет водорослей)
UPW	*ultrapure water* (см. EUP) — сверхчистая вода
US	ultrason (*ultrasound*) — ультразвук
USEPA	*USA Environmental Protection Agency* — Управление по охране окружающей среды США
UV	ultraviolet (*ultraviolet*) — ультрафиолет
VFA	*volatile fatty acids* (см. AGV) — летучие жирные кислоты
VH или V_H	vitesse de Hazen (см. HV) — скорость Хазена
Vol/Vol	volume gaz/volume eau (см. G/W) — отношение объемов газ/вода volume liquide/volume matériau — отношение объемов жидкость/вещество
VP	valeur paramétrique — параметрическая величина (кас. европейских норм)
VS	*volatile solids* (см. MV) — летучие вещества
WAR	*weak acid resin* (см. Cf) — слабокислотный ионит
WBR	*weak base resin* (см. Af) — слабоосновный ионит
WC	*water column* (voir CE) — водяной столб
WHO	*World Health Organisation* (см. OMS) — Всемирная организация здравоохранения
WW	*waste water* (см. ER или ERU) — сточная вода (городская) *wash water* (см. EL) — промывная вода
WWTP	*waste water treatment plant* (см. STEP) — сооружения очистки сточных вод

Аббревиатуры и сокращения, используемые в российском издании справочника

Аббревиатура на русском языке	*Аббревиатура на французском/ английском языке*	*Наименование*
АА	AA	Атомная абсорбция
АИ	BA/AS	Активный ил
АТФ	ATP	Аденозинтрифосфат
БПК[1]	DBO/BOD	Биологическая потребность в кислороде
БРОУ	CODB/BDOC	Биологически разлагаемый растворенный органический углерод
ВВ	MES/SS	Взвешенные вещества
ВОЗ	WHO/OMS	Всемирная организация здравоохранения
ВТС	PCS/HCV	Высшая теплотворная способность
ГАУ	CAG/GAC	Гранулированный активированный уголь
ГСВ	ERU/WW	Городские сточные воды
ЕС	CE/EC	Европейское сообщество, Европейский союз
ЕЭС	CEE/EEC	Европейское экономическое сообщество
ИК	IR	Инфракрасное (излучение)
КОЕ	UFC	Колониеобразующие единицы
ЛВ	MV/VS	Летучие вещества
ЛЖК	AGV/VFA	Летучие жирные кислоты
НВЧ		Наиболее вероятное число
НТС	PCI/LCV	Низшая теплотворная способность
ОВ	MO/OM	Органические вещества
ООУ	COT/TOC	Общий органический углерод
ПАВ		Поверхностно-активные вещества
ПАУ	CAP/PAC	Порошковый активированный уголь
ПВХ	PCV	Поливинилхлорид
ПДК	CMA/MAC	Предельно допустимая концентрация
ПСВ	ERI/IWW	Промышленные сточные воды
ПХБ	PCB	Полихлорированные бифенилы
РОУ	COD/DOC	Растворенный органический углерод
СВ	MS/DM	Сухие вещества
УОУ	COA/AOC	Усваиваемый органический углерод
УФ	UF	Ультрафильтрация
УФИ	UV	Ультрафиолетовое излучение
ХПК	DCO/COD	Химическая потребность в кислороде
ЭЖ	EH/PE	Эквивалент-житель
ЭДТК	EDTA	Этилендиаминтетрауксусная кислота

[1] Иногда в тексте «*Справочника*» вместо аббревиатуры $БПК_5$ (пятисуточная биологическая потребность в кислороде) употребляется сокращение БПК.

Оглавление

Глава 1 **Вода и ее свойства 2**

Введение 3
1. Физика воды 4
1.1. Три состояния воды 4
1.2. Физические свойства 5
1.2.1. Плотность 5
1.2.2. Термические свойства 6
1.2.3. Вязкость 6
1.2.4. Поверхностное натяжение 7
1.2.5. Электрические свойства 8
1.2.6. Оптические свойства 8
1.3. Посторонние примеси в воде 8
2. Химия воды 10
2.1. Вода как растворитель 10
2.1.1. Растворимость химических веществ в воде 10
2.1.2. Изменение сродства с водой 12
2.1.3. Концентрация и активность 12
2.2. Процесс ионизации 13
2.3. Окислительно-восстановительный процесс 17
3. Биология воды 20
3.1. Вода и клеточный метаболизм 20
3.1.1. Основные понятия метаболизма 20
3.1.2. Питание живых существ 21
3.1.3. Практические выводы 23
3.2. Вода — среда обитания микроорганизмов 23
3.2.1. Что такое микроорганизмы (микробы) 23
3.2.2. Структура клетки бактерии 23
3.2.3. Отношения бактерий с окружающей средой 24
3.3. Питательные вещества 25
3.3.1. Углеродсодержащие вещества 25
3.3.2. Азот, фосфор и микроэлементы 26
3.4. Вещества, токсичные для бактерий 26
4. Терминология, используемая при исследовании воды 27

Глава 2 Какую воду очищать? Для каких целей? 34

1. Природные воды ... 35
1.1. Подземные воды ... 37
1.1.1. Происхождение ... 37
1.1.2. Общие характеристики ... 37
1.1.3. Пригодность для питьевых целей ... 37
1.1.4. Минеральная, родниковая и столовая вода ... 38
1.2. Поверхностные воды ... 38
1.2.1. Происхождение ... 38
1.2.2. Общие характеристики ... 38
1.2.3. Пригодность поверхностных вод для питьевых нужд ... 39
1.3. Морские и солоноватые воды ... 39
1.4. Цикл углерода ... 42
1.5. Цикл азота ... 45
1.6. Цикл фосфора ... 46
1.7. Цикл серы ... 47
1.8. Цикл железа и марганца ... 48
1.8.1. Реакции восстановления и солюбилизации ... 48
1.8.2. Реакции окисления ... 49
1.9. Загрязнение и эвтрофикация ... 50
1.9.1. Общие понятия ... 50
1.9.2. Эвтрофикация озер ... 51
1.9.3. Загрязнение рек ... 51
1.9.4. Загрязнение подземных вод ... 52
1.10. Радиоактивность ... 52
1.10.1. Природная радиоактивность ... 52
1.10.2. Искусственная радиоактивность ... 53
2. Питьевая вода ... 54
2.1. Необходимые объемы ... 54
2.2. Нормы качества воды ... 56
2.3. Выбор источника водоснабжения ... 57
2.4. Биологические примеси ... 58
2.4.1. Бактерии и вирусы ... 58
2.4.2. Другие микроорганизмы (фитопланктон и зоопланктон) ... 58
2.5. Минеральные примеси ... 58
2.5.1. Примеси (показатели), не оказывающие ощутимого влияния на здоровье ... 58
2.5.2. Примеси, оказывающие влияние на здоровье ... 59
2.5.3. Методы изучения воздействия веществ на здоровье человека ... 61
2.6. Органические примеси ... 61
2.6.1. Общие показатели ... 62
2.6.2. Природные органические вещества ... 62
2.6.3. Искусственные органические микрозагрязнители ... 64
2.7. Радиоактивность ... 69
2.8. Загрязнение воды, возникающее при ее обработке ... 70
2.8.1. Примеси, вносимые с реагентом ... 70
2.8.2. Побочные продукты окисления ... 71
2.9. Внешнее загрязнение воды ... 72

3. Вода в промышленности ... 72
3.1. Использование воды и требования к ее качеству ... 72
3.1.1. Области применения воды ... 72
3.1.2. Оборотное водоснабжение без ухудшения качества воды ... 74
3.1.3. Оборотное водоснабжение с ухудшением качества воды ... 75
3.1.4. Повторное и последовательное использование воды ... 75
3.1.5. Выбор источников водоснабжения ... 76
3.2. Вода в котельных установках ... 77
3.2.1. Оборот воды в котельной ... 77
3.2.2. Опасности, вызываемые солями и примесями в воде ... 78
3.2.3. Требования к качеству питающей воды для обычных генераторов пара ... 79
3.2.4. Контроль состава воды в котлах НД (< 20 бар) и СД (< 80 бар) ... 81
3.2.5. Частные случаи ... 81
3.2.6. Атомные электростанции с реакторами типа PWR ... 82
3.3. Системы охлаждения ... 85
3.3.1. Структура систем охлаждения ... 85
3.3.2. Полуоткрытые системы ... 86
3.3.3. Используемые объемы воды ... 87
3.3.4. Проблемы, характерные для систем охлаждения ... 87
3.4. Производственные воды ... 91
3.4.1. Производство пива и газированных напитков ... 91
3.4.2. Производство молока ... 92
3.4.3. Сахарные и сахарорафинадные заводы ... 92
3.4.4. Консервирование овощей и фруктов ... 94
3.4.5. Текстильная промышленность ... 94
3.4.6. Целлюлозно-бумажное производство ... 96
3.4.7. Нефтяная промышленность ... 96
3.4.8. Черная металлургия ... 98
3.4.9. Металлургия меди ... 100
3.4.10. Гидрометаллургия ... 100
3.4.11. Автомобильная и авиационная промышленность ... 101
3.4.12. Электронная промышленность ... 101
3.4.13. Фармацевтическая и биотехнологическая промышленность ... 101
4. Городские сточные воды ... 103
4.1. Происхождение и способы сбора ... 103
4.2. Объемы вод, подлежащих обработке ... 105
4.2.1. Сточные воды ... 105
4.2.2. Дождевые воды ... 107
4.3. Оценка загрязнения вод в сухую погоду ... 107
4.3.1. Взвешенные вещества ... 107
4.3.2. Загрязнение углеродными органическими веществами ... 108
4.3.3. Другие загрязняющие вещества ... 108
4.3.4. Патогенные загрязнения ... 110

4.4. Оценка загрязнения воды в дождливую погоду 111
4.5. Окислительно-восстановительный потенциал — септичность 112
4.6. Содержимое выгребных ям 113
4.7. Конечная цель очистки: показатели качества 114
4.8. Повторное использование сточных вод 115
4.8.1. Сельскохозяйственное использование 115
4.8.2. Использование в промышленности 117
4.8.3. Использование в быту и городском хозяйстве 117
5. Промышленные сточные воды 118
5.1. Природа сточных вод 118
5.1.1. Происхождение сточных вод 118
5.1.2. Общие характеристики сточных вод 120
5.1.3. Состав загрязнений 120
5.2. Нормы сброса 122
5.3. Влияние систем оборотного водоснабжения и чистых технологий 123
5.3.1. Система оборотного водоснабжения 123
5.3.2. Чистые технологии 124
5.4. Аграрно-пищевая промышленность 125
5.4.1. Свинофермы 125
5.4.2. Бойни и мясная промышленность 125
5.4.3. Молочные заводы 128
5.4.4. Пивоварение 128
5.4.5. Переработка картофеля, крахмальные заводы 130
5.4.6. Производство крахмала 130
5.4.7. Сточные воды других отраслей аграрно-пищевой промышленности 131
5.5. Текстильная промышленность 132
5.5.1. Промывка и расчесывание шерсти 132
5.5.2. Предварительная обработка при отделке тканей 132
5.5.3. Отделка тканей 133
5.5.4. Фабрики-прачечные 134
5.6. Целлюлозные и бумажные фабрики 134
5.6.1. Производство бумажной массы 134
5.6.2. Картонно-бумажные фабрики 140
5.7. Нефтяная промышленность 142
5.7.1. Добыча нефти 142
5.7.2. Транспорт сырой нефти и нефтепродуктов 142
5.7.3. Нефтеперегонные заводы 143
5.7.4. Нефтехимия 144
5.8. Черная металлургия 148
5.8.1. Получение кокса 149
5.8.2. Травление 149
5.8.3. Промывка газов 149
5.8.4. Прокат 149
5.9. Автомобильная и авиационная промышленность 149
5.10. Промышленная обработка поверхностей 151
5.10.1. Нормы сброса 152
5.10.2. Профилактические мероприятия 153

5.10.3. Извлечение и повторное использование воды и первичных веществ ... 153
5.11. Жидкости смазочно-охлаждающие ... 153
5.12. Энергетика ... 155
5.13. Металлургия и гидрометаллургия ... 156
5.14. Химическая промышленность ... 157
5.15. Химия чистых веществ ... 157
5.16. Другие отрасли промышленности ... 158
6. Осадки ... 159
6.1. Характеристики и классификация осадков ... 159
6.2. Характеристики осадков ... 163
6.2.1. Параметры, характеризующие происхождение осадков ... 163
6.2.2. Параметры структуры осадка ... 164
6.2.3. Параметры, характеризующие свойства осадков во время обезвоживания ... 164
6.3. Конечное назначение осадков ... 165
6.3.1. Варианты конечного назначения ... 165
6.3.2. Обязательные условия обработки перед направлением по назначению ... 165
6.3.3. Законодательство о конечном назначении осадков .. 166

Глава 3 **Элементарные физико-химические процессы ... 178**

1. Коагуляция-флокуляция ... 179
1.1. Общие положения ... 179
1.1.1. Взвешенные вещества и коллоиды ... 179
1.1.2. Коллоидные суспензии: необходимость коагуляции 180
1.1.3. Стадии агрегации коллоидных частиц ... 184
1.1.4. Коагулянты ... 186
1.1.5. Добавки для хлопьеобразования (или флокулянты) .. 188
1.1.6. Влияние предварительного окисления ... 189
1.2. Наиболее употребляемые реагенты ... 189
1.2.1. Минеральные коагулянты ... 189
1.2.2. Природные флокулянты ... 193
1.2.3. Синтетические органические коагулянты ... 195
1.2.4. Синтетические органические флокулянты ... 197
1.3. Флокуляция в контакте с осадком ... 198
1.4. Частный случай эмульсий ... 199
2. Химическое осаждение ... 200
2.1. Удаление жесткости воды (кальций и магний) ... 200
2.1.1. Основные методы ... 200
2.1.2. Расчет осаждения и управление им (получение минимального значения титра ТАС) ... 203
2.1.3. Особый случай частичной декарбонатации ... 205
2.2. Осаждение кремния ... 205
2.2.1. Обескремнивание ионами Mg^{2+} ... 205
2.2.2. Обескремнивание алюминатом натрия ... 206
2.2.3. Коллоидный кремнезем ... 206

2.3. Осаждение металлов ... 207
2.4. Другие процессы осаждения (анионное осаждение) ... 208
2.4.1. Сульфаты ... 208
2.4.2. Фториды ... 208
2.4.3. Фосфаты ... 209
2.5. Образующиеся осадки ... 211
2.6. Ингибирование осаждения ... 211
2.6.1. Самопроизвольное ингибирование: примеры ... 212
2.6.2. Инициируемое ингибирование ... 212
3. Отстаивание ... 216
3.1. Различные типы отстаивания ... 216
3.1.1. Отстаивание зернистых частиц ... 216
3.1.2. Диффузное отстаивание сфлокулированных частиц ... 220
3.1.3. Поршневое отстаивание сфлокулированных частиц ... 220
3.2. Расчет отстойников ... 224
3.2.1. Влияние поверхностной гидравлической нагрузки ... 224
3.2.2. Влияние массового потока ... 224
3.2.3. Конструкция отстойников ... 226
3.3. Тонкослойное отстаивание ... 228
3.3.1. Принцип процесса ... 228
3.3.2. Практическая реализация ... 228
3.3.3. Выбор типа модуля ячеек тонкослойного отстойника ... 229
3.3.4. Заключение ... 232
3.4. Отстаивание в контакте с осадком ... 232
3.4.1. Отстаивание с рециркуляцией осадка ... 233
3.4.2. Отстаивание со взвешенным слоем осадка ... 233
3.4.3. Комбинация с тонкослойным отстаиванием ... 234
3.5. Отстаивание с утяжелением флокул ... 236
4. Флотация ... 237
4.1. Флотируемость и скорость восходящего потока ... 237
4.1.1. Сведения общего характера, терминология ... 237
4.1.2. Зависимость между размерами и восходящей скоростью пузырьков ... 237
4.1.3. Сцепление частиц с пузырьками газа ... 239
4.2. Естественная и принудительная флотация ... 240
4.2.1. Естественная флотация ... 240
4.2.2. Принудительная флотация (средние или мелкие пузырьки) ... 240
4.3. Флотация микропузырьками (напорная флотация) ... 242
4.3.1. Формирование микропузырьков предварительным насыщением ... 242
4.3.2. Технология ... 245
4.3.3. Области применения напорной флотации ... 245
5. Фильтрация ... 246
5.1. Основные уравнения, описывающие процесс фильтрации ... 247
5.1.1. Фильтрация в глубину слоя ... 247

5.1.2. Фильтрация загрязненных жидкостей с образованием слоя осадка на фильтре ... 249
5.2. Общие принципы процесса фильтрации ... 249
5.2.1. Механизмы фильтрации ... 249
5.2.2. Забивание и промывка фильтрующего материала ... 250
5.2.3. Выбор способа фильтрования ... 251
5.3. Фильтрование на фильтрующей основе ... 251
5.3.1. Процеживание и микропроцеживание ... 251
5.3.2. Фильтрование на фильтрующих патронах ... 253
5.3.3. Фильтрование на фильтрующей основе с предслоем ... 255
5.4. Фильтрование на гранулированном слое ... 256
5.4.1. Пористые фильтрующие среды ... 256
5.4.2. Управление и оптимизация процесса фильтрования ... 257
5.4.3. Выбор фильтрующего слоя ... 262
5.4.4. Промывка фильтрующей загрузки ... 263
5.4.5. Применение фильтров ... 266
6. Центрифугирование ... 269
6.1. Основные принципы центробежного разделения ... 269
6.2. Центробежная сила ... 270
6.3. Применение центрифугирования в обработке вод ... 270
6.3.1. Разделение маслянистых суспензий, содержащих небольшое количество взвешенных веществ ... 270
6.3.2. Разделение зашламленных суспензий со значительным содержанием масла ... 271
6.3.3. Отделение крупных тяжелых частиц с помощью циклонов ... 271
7. Флюидизация ... 272
8. Электролиз ... 274
8.1. Основные принципы и определения ... 274
8.1.1. Уравнение Нернста ... 274
8.1.2. Напряжение электролиза ... 275
8.1.3. Закон Фарадея ... 276
8.2. Применение электролиза в обработке воды ... 276
8.2.1. Электрохлорирование ... 276
8.2.2. Извлечение металлов ... 277
8.2.3. Электрокоагуляция ... 277
8.2.4. Другое применение ... 277
9. Разделение на мембранах ... 278
9.1. Общие положения ... 278
9.1.1. Структура мембран ... 278
9.1.2. Механизмы переноса компонентов через мембраны ... 280
9.1.3. Мембраны обессоливания и осветления ... 281
9.2. Мембраны обессоливания ... 282
9.2.1. Перенос через мембрану ... 282
9.2.2. Применение мембран и баланс мембранных процессов ... 287
9.2.3. Обратный осмос ... 288
9.2.4. Нанофильтрация ... 289

9.3. Мембраны осветления ... 289
9.3.1. Мембраны ультрафильтрации ... 289
9.3.2. Мембраны микрофильтрации ... 291
9.3.3. Основные определения ... 291
9.3.4. Причины и механизмы необратимого забивания мембран ... 295
9.3.5. Практическое применение: фронтальный и касательный режимы ... 296
9.4. Технологические процессы на основе проникания через мембрану ... 297
9.4.1. Мембранная обработка газов ... 297
9.4.2. Мембраны дегазации (обескислороживания) ... 297
9.4.3. Мембранное отделение пара ... 298
9.4.4. Мембранная дистилляция ... 298
9.5. Диализные мембраны ... 299
9.5.1. Пьезодиализ ... 299
9.5.2. Простой диализ ... 299
9.5.3. Электродиализ ... 300
9.5.4. Электродеионизация воды ... 303
10. Адсорбция ... 306
10.1. Механизм ... 306
10.2. Важнейшие адсорбенты ... 307
10.2.1. Активированный уголь ... 307
10.3. Принципы применения активированных углей ... 310
10.3.1. Порошковый активированный уголь ... 310
10.3.2. Гранулированный активированный уголь ... 311
11. Ионный обмен ... 316
11.1. Общие положения ... 316
11.1.1. Принцип ионного обмена ... 316
11.1.2. Механизм ионного обмена ... 317
11.1.3. Методы регенерации ... 320
11.1.4. Терминология ионного обмена ... 321
11.2. Основные типы ионитов ... 322
11.2.1. Характеристики ионита ... 322
11.2.2. Катионообменники (катиониты) ... 323
11.2.3. Анионообменники (аниониты) ... 323
11.2.4. Некоторые числовые показатели ... 324
11.2.5. Адсорбирующие смолы и смолы специального назначения ... 325
11.3. Традиционные схемы осуществления ионного обмена ... 327
11.3.1. Прямоточная линия ... 327
11.3.2. Противоточная линия ... 328
11.3.3. Умягчение воды ... 329
11.3.4. Декарбонатация ... 329
11.3.5. Деминерализация ... 330
11.4. Возможные компоновочные схемы деминерализации ионным обменом ... 334
11.5. Принципы расчета линии деминерализации ... 335
11.6. Контроль и обслуживание установки полной деминерализации ... 336
11.6.1. Контроль процесса обработки ... 336

11.6.2. Обеззараживание смол ... 336
11.6.3. Хранение ионообменных смол ... 337
12. Окисление и восстановление ... 338
12.1. Цели окислительно-восстановительной обработки ... 338
12.2. Основные понятия окислительно-восстановительных химических процессов ... 338
12.3. Основные понятия в обеззараживании ... 342
12.4. Окислители и средства обеззараживания ... 344
12.4.1. Кислород ... 344
12.4.2. Хлор и гипохлорит ... 345
12.4.3. Диоксид хлора ... 349
12.4.4. Озон ... 351
12.4.5. Перманганат ... 354
12.4.6. Перекись водорода ... 355
12.4.7. Надуксусная кислота ... 357
12.4.8. Ультрафиолетовое излучение ... 358
12.4.9. Системы глубокого окисления ... 359
12.5. Рекомендации по выбору окислителя ... 361
12.6. Восстановители ... 363
12.6.1. Химическое восстановление кислорода ... 363
12.6.2. Восстановление шестивалентного хрома ... 363
12.6.3. Восстановление остаточных окислителей ... 363
13. Нейтрализация и реминерализация ... 365
13.1. Кальций-углеродное равновесие ... 366
13.1.1. Природные воды ... 366
13.1.2. Мягкая и жесткая вода ... 366
13.1.3. Агрессивная и накипеобразующая вода ... 368
13.2. Цели обработки ... 369
13.3. Методы определения pH_s ... 370
13.3.1. Присутствующие ионы ... 370
13.3.2. Различные равновесия и их термодинамические константы ... 370
13.3.3. Расчетный метод определения pH_s ... 373
13.3.4. Графические методы определения величины pH_s ... 373
13.3.5. Возможные способы нейтрализации агрессивности воды ... 383
13.4. Используемые реагенты и применяемые способы обработки ... 385
13.4.1. Нейтрализация или реминерализация мягкой воды ... 385
13.4.2. Нейтрализация и декарбонатация жесткой воды ... 386
14. Обмен газ–жидкость ... 387
14.1. Теоретические основы процесса обмена газ–жидкость ... 387
14.2. Растворение газов (поглощение) ... 388
14.3. Отгонка (десорбция) ... 389

Глава 4 Основные процессы биотехнологии в обработке воды 392

1. Общие положения 393
1.1. Развитие бактериальной культуры 394
1.2. Модели роста бактериальной культуры 395
1.3. Активность биомассы 396
1.4. Аэробные и анаэробные бактериальные культуры 396
1.5. Токсичность, ингибирование 397
1.6. Биореакторы 398
1.6.1. Свободные и прикрепленные бактериальные культуры 398
1.6.2. Гидравлические характеристики биологических реакторов 398
1.7. Характеристики субстрата 400
1.7.1. Углеродное загрязнение 400
1.7.2. Азотное загрязнение 402
1.7.3. Фосфорное загрязнение 402
1.8. Типология сточных вод 402
1.8.1. Принципы описания состава воды 403
1.8.2. Тесты и стандартные типологии 403
1.9. Загрязнение и среда-приемник, значение моделирования 405
1.10. Перспективы биотехнологии 406
2. Аэробные бактериальные культуры 406
2.1. Свободные культуры (активный ил) 407
2.1.1. Историческая справка и общее представление 407
2.1.2. Базовые соотношения для извлечения углеродного загрязнения 410
2.1.3. Удаление азота 416
2.1.4. Биологическая дефосфатация 422
2.1.5. Построение моделей и их применение для очистки ГСВ 430
2.2. Фиксированные (прикрепленные) культуры 434
2.2.1. Биологическая пленка 434
2.2.2. Орошаемые биофильтры 435
2.2.3. Биологические фильтры (или биофильтры) 440
2.2.4. Другие способы 446
3. Анаэробные бактериальные культуры 449
3.1. Биохимия и микробиология метаногенеза 449
3.2. Особенности метаногенных бактерий 450
3.3. Основные параметры анаэробного сбраживания 451
3.3.1. Биогаз 451
3.3.2. Образование осадков 452
3.4. Способы реализации 452
3.4.1. Свободные «флокулирующиеся» культуры 452
3.4.2. Фиксированные культуры 453
4. Использование мембран осветления в биологической обработке сточных вод 454
4.1. Преимущества использования мембранных биореакторов 454

4.2. Основные группы мембранных биореакторов 455
4.2.1. Биореакторы с внешними мембранами 455
4.2.2. Биореакторы с погружными мембранами 456
5. Экстенсивные решения 458
5.1. Типы лагун 458
5.1.1. Анаэробная лагуна (A) 458
5.1.2. Факультативная лагуна (F) 458
5.1.3. Лагуна созревания (M) 460
5.1.4. Лагуны с макрофитами (Ma) 460
5.1.5. Аэрируемая лагуна (Ae) 460
5.1.6. Другие способы обработки в лагунах 460
5.2. Системы лагун 461
5.3. Характеристики и расчет лагун 461
5.3.1. Анаэробные лагуны 462
5.3.2. Факультативные лагуны 462
5.3.3. Лагуны созревания 462
5.3.4. Аэрируемые лагуны 463
5.3.5. Эффективность системы лагун 463
5.4. Проектирование и обслуживание лагун 463
5.5. Почвенная очистка 464
6. Использование биотехнологий для обработки питьевой воды 466
6.1. История развития и общие принципы 466
6.2. Медленная фильтрация 467
6.3. Концепция биологически активного угля 469
6.4. Биологическое удаление железа и марганца 471
6.5. Трансформация азота 472
6.5.1. Нитрификация 472
6.5.2. Денитрификация 475

Глава 5 **Анализ вод и их способность к обработке 476**

1. Общие положения 477
2. Отбор проб 478
2.1. Отбор проб воды 478
2.2. Отбор образцов осадка 481
2.3. Маркировка, транспортировка и консервация образцов 481
3. Анализы 484
3.1. Анализы на месте отбора проб 484
3.2. Лабораторные методы и сводная таблица аналитических методов и стандартов их применения 485
3.2.1. Предварительное концентрирование 485
3.2.2. Анализ вкуса 485
3.2.3. Весовой анализ 493
3.2.4. Объемный анализ 493
3.2.5. Нефелометрия 493
3.2.6. Амперометрия 494
3.2.7. Потенциометрия 494
3.2.8. Спектрофотометрия 495
3.2.9. Флуоресценция 497

3.2.10. Хроматография ... 497
3.2.11. Полярография ... 498
3.2.12. Масс-спектрометрия ... 499
3.2.13. Измерение радиоактивности ... 499
3.2.14. Комбинации аналитических методов ... 500
3.3. Микробиологический анализ ... 500
3.3.1. Принципы санитарного контроля ... 500
3.3.2. Бактериологический анализ ... 501
3.3.3. Вирусологический анализ ... 502
3.3.4. Паразитологический анализ ... 502
3.3.5. Методы молекулярной биологии ... 503
3.3.6. Альгологический анализ ... 503
4. Исследование воды питьевого и производственного назначения ... 504
4.1. Исследования на способность воды к обработке ... 504
4.1.1. Изучение естественного или принудительного осаждения ВВ ... 504
4.1.2. Изучение коагуляции и флокуляции воды ... 504
4.1.3. Тест на декарбонатацию известью ... 510
4.1.4. Определение потребности в окислителях ... 511
4.1.5. Исследование на дегазацию–аэрацию ... 512
4.1.6. Тест на физико-химическое удаление железа ... 513
4.2. Измерение дополнительных параметров ... 513
4.2.1. Индекс забивания мембраны ... 514
4.2.2. Определение гранулометрического состава примесей ... 515
4.2.3. Тест на агрессивность воды ... 515
4.3. Анализ слабоминерализованных вод ... 516
5. Исследование сточных вод ... 517
5.1. Специфические анализы ... 517
5.1.1. Биохимическая потребность в кислороде ... 517
5.1.2. Химическая потребность в кислороде ... 518
5.1.3. Взвешенные вещества ... 518
5.1.4. Объем осаждаемых взвешенных веществ ... 519
5.1.5. Углеводороды ... 519
5.1.6. Азот ... 520
5.1.7. Фосфор ... 520
5.1.8. Сера ... 520
5.1.9. Полный щелочной титр ТАС ... 520
5.1.10. Тяжелые металлы ... 520
5.1.11. Токсичность ... 521
5.1.12. Индекс Мольмана ... 521
5.2. Тесты на способность к обработке ... 521
5.2.1. Определение потребления кислорода: респирометрия ... 521
5.2.2. Тест на нитрификацию ... 523
5.2.3. Тест на денитрификацию ... 523
5.2.4. Испытательный стенд ... 524
6. Исследование осадков ... 526
6.1. Взвешенные вещества в жидких осадках ... 526
6.1.1. Метод центрифугирования ... 526

6.1.2. Метод фильтрования ... 526
6.2. Сухой остаток, или сухие вещества ... 526
6.2.1. Сухой остаток при температуре 105 °С ... 527
6.2.2. Сухой остаток при температуре 175–185 °С ... 527
6.2.3. Сухой остаток при температуре 550 °С и летучие вещества ... 527
6.2.4. Сухой остаток при температуре 900 °С ... 527
6.3. Ускоренный метод определения титра ТАС и содержания летучих жирных кислот в жидких осадках ... 527
6.3.1. Измерение титра ТАС ... 528
6.3.2. Измерение содержания ЛЖК ... 528
6.4. Определение жиров и масел ... 528
6.5. Тяжелые металлы ... 528
6.6. Тест на фильтруемость ... 529
6.6.1. Тест на фильтруемость на воронке Бюхнера под вакуумом ... 529
6.6.2. Тест на фильтруемость осадка под давлением ... 531
6.6.3. Определение коэффициента сжимаемости ... 532
6.7. Определение предельного содержания сухого вещества в кеке ... 532
6.8. Тест на время капиллярного всасывания (CST) ... 533
6.9. Тест на дренируемость ... 534
6.9.1. Тест на дренируемость на воронке Бюхнера ... 535
6.9.2. Тест на дренируемость на решетках GDD, GDE6 и GDE8 ... 535
6.9.3. Тесты в промышленных условиях ... 536
6.10. Оценка содержания сухих веществ после обработки в промышленной центрифуге ... 537
6.10.1. Принцип метода ... 537
6.10.2. Используемое оборудование ... 537
6.10.3. Ход определения ... 538
6.10.4. Интерпретация результатов ... 539
7. Исследования гранулированных и порошковых материалов ... 539
7.1. Характеристики материалов ... 539
7.1.1. Гранулометрия фильтрующих материалов ... 539
7.1.2. Коэффициент сплюснутости ... 544
7.1.3. Хрупкость ... 545
7.1.4. Кислотостойкость ... 546
7.1.5. Плотность ... 546
7.1.6. Влажность ... 547
7.2. Исследование адсорбционной способности активированного угля ... 547
7.2.1. Гранулометрия порошкового активированного угля ... 547
7.2.2. Изотерма адсорбции (изотерма Фрейндлиха) ... 547
7.2.3. Зольность угля ... 549
7.2.4. Йодный индекс ... 550
7.2.5. Дехлорирующая способность ... 550
7.3. Специфический анализ ионообменных смол ... 550
7.3.1. Гранулометрия ... 550
7.3.2. Емкость смолы ... 550
7.3.3. Загрязненность смол ... 551
8. Опытно-промышленные испытания ... 551

Глава 6 **Живые организмы, обитающие в воде 554**

1. Введение ... 555
2. Принципы классификации живых микроорганизмов ... 556
   2.1. Вирусы ... 557
   2.2. Археобактерии ... 558
   2.3. Царство бактерий ... 558
   2.4. Царство растений ... 560
   2.5. Царство животных ... 562
3. Значение водных микроорганизмов в обработке воды ... 564
   3.1. Микроорганизмы, обитающие в природной пресной воде 564
      3.1.1. Бактерии ... 565
      3.1.2. Водоросли ... 565
      3.1.3. Зоопланктон ... 568
   3.2. Патогенные микроорганизмы ... 577
      3.2.1. Вирусы ... 578
      3.2.2. Бактерии ... 581
      3.2.3. Грибы ... 583
      3.2.4. Простейшие ... 583
      3.2.5. Черви ... 585
      3.2.6. Насекомые ... 587
   3.3. Биомасса микроорганизмов, используемых при очистке сточных вод ... 587
      3.3.1. Бактерии, участвующие в очистке сточных вод ... 588
      3.3.2. Микрофауна ... 589
      3.3.3. Микрофлора ... 590

Глава 7 **Коррозия металлов и бетона ... 592**

1. Коррозия металлов: модель локального элемента ... 593
   1.1. Анодные реакции и склонность к коррозии ... 594
   1.2. Катодные реакции и коррозионная способность воды ... 595
      1.2.1. Коррозия железа в условиях отсутствия кислорода .. 595
      1.2.2. Коррозия железа в присутствии растворенного кислорода ... 595
2. Образование защитных слоев и пассивация ... 596
   2.1. Кинетика реакций коррозии ... 597
   2.2. Пассивирование углеродистой стали природной водой ... 598
   2.3. Пассивирование железа магнетитом при высоких температурах ... 599
   2.4. Самопассивирующиеся сплавы ... 599
3. Морфология коррозии ... 600
   3.1. Общая коррозия ... 600
      3.1.1. Кислотная коррозия ... 600
      3.1.2. Щелочная коррозия ... 600
      3.1.3. Коррозия, вызываемая комплексообразователями .. 601
   3.2. Локальная коррозия ... 601
      3.2.1. Коррозия вследствие неравномерной (дифференциальной) аэрации ... 601
      3.2.2. Бугристые образования ... 601
      3.2.3. Электрохимическая коррозия ... 602

3.2.4. Точечная коррозия 603
3.2.5. Язвенная коррозия 603
3.2.6. Коррозия под действием механического напряжения 603
3.2.7. Внутрикристаллитная коррозия 604
3.2.8. Эрозионная коррозия 605
3.2.9. Кавитационная коррозия 605
3.3. Микробиологическая коррозия 605
3.3.1. Сульфатовосстанавливающие бактерии 605
3.3.2. Кислотопродуцирующие бактерии 606
3.3.3. Бактерии, вызывающие коррозию железа и марганца 606
3.3.4. Бактерии, образующие биопленки 606
3.3.5. Водоросли 606
3.3.6. Нитрифицирующие бактерии 607
3.3.7. Идентификация микробиологической коррозии 607
4. Коррозия металлов 607
4.1. Коррозия чугуна: графитизация 607
4.2. Нержавеющая сталь 608
4.2.1. Определение и типы сталей 608
4.2.2. Различные типы коррозии нержавеющей стали 610
4.2.3. Применение нержавеющих сталей 612
4.3. Алюминий 613
4.4. Медь 613
4.5. Оцинкованная сталь 614
4.6. Свинец 614
4.7. Сплавы на основе меди 615
4.7.1. Латунь 615
4.7.2. Медно-никелевые сплавы 616
5. Второстепенные параметры, влияющие на коррозию 616
5.1. Влияние минерализации 616
5.1.1. Влияние общей минерализации воды 616
5.1.2. Влияние хлоридов 617
5.1.3. Влияние сульфатов 618
5.2. Влияние температуры аэрированных вод 618
5.2.1. Ниже 60 °С 618
5.2.2. Выше 60 °С 618
5.3. Влияние состояния поверхности и чистоты вод 619
5.4. Влияние скорости циркуляции воды 619
5.5. Влияние величины pH на скорость коррозии железа в аэрированной воде 619
5.6. Влияние окислителей 620
5.6.1. Растворенный кислород 620
5.6.2. Окислители 620
5.7. Коррозионное действие морской воды 620
5.7.1. Защита от коррозии 621
5.7.2. Защита от биологического загрязнения 621
6. Защита от коррозии 622
6.1. Ингибиторы коррозии 622
6.1.1. Анодные ингибиторы 622
6.1.2. Катодные ингибиторы 623

6.1.3. Смешанные анодно-катодные ингибиторы 623
6.1.4. Поглотители кислорода 623
6.1.5. Органические ингибиторы 624
6.1.6. Защита цветных металлов: медь и алюминий 624
6.1.7. Применение ингибиторов в промышленных сетях и системах 625
6.2. Катодная защита 625
7. Измерение скорости коррозии 626
7.1. Общие положения 626
7.2. Калиброванные образцы 626
7.3. Испытания в режиме теплообменника 627
7.4. Измерение сопротивления линейной поляризации 628
7.5. Химические анализы 628
7.6. Контроль систем 628
7.7. Результаты реализации программы по борьбе с коррозией 628
8. Разрушение бетона 629
8.1. Механические причины 629
8.2. Химические причины 630
8.2.1. Агрессивное действие диоксида углерода: случай пресной воды 630
8.2.2. Воздействие сильной кислотности 631
8.2.3. Воздействие ионов аммония 631
8.2.4. Воздействие сульфатов 631
8.2.5. Воздействие сильных щелочей NaOH, KOH, Na_2CO_3 632
8.2.6. Бактериальная коррозия с образованием H_2S 632

Глава 8 Некоторые полезные сведения общего характера 634

1. Единицы измерения 636
1.1. Системы единиц 636
1.1.1. Международная система единиц (СИ) 636
1.1.2. Основные принципы 636
1.1.3. Основные единицы. Производные единицы обычных величин 639
1.1.4. Нерекомендуемые единицы, употребления которых следует избегать: система СГС и другие 642
1.2. Единицы СИ и англосаксонские единицы измерения 643
1.2.1. Длина 643
1.2.2. Площадь 643
1.2.3. Объем и емкость 644
1.2.4. Линейная скорость 644
1.2.5. Скорость фильтрации 645
1.2.6. Масса 645
1.2.7. Сила 645
1.2.8. Давление — напряжение 646
1.2.9. Вязкость 646
1.2.10. Объемная масса (плотность) и концентрация 647
1.2.11. Энергия — работа — теплота 648

1.2.12. Теплотворная способность ... 648
1.2.13. Мощность ... 649
1.2.14. Соотношения между различными единицами ... 649
1.3. Единицы измерения разных величин ... 651
1.3.1. Единицы ионизирующего излучения ... 651
1.3.2. Единицы окрашенности ... 651
1.3.3. Единица мутности ... 652
2. Математика ... 652
2.1. Алгебра — арифметика ... 652
2.2. Тригонометрические функции (угол измеряется в радианах) ... 653
2.3. Геометрические формулы ... 653
2.3.1. Площадь плоской поверхности ... 653
2.3.2. Поверхность и объем геометрических тел ... 655
2.4. Статистика ... 657
2.4.1. Определения ... 657
2.4.2. Свойство стандартного отклонения ... 658
2.4.3. Графический метод выравнивания кривой ... 659
3. Химия и химические реагенты ... 660
3.1. Строение вещества ... 660
3.1.1. Ионы — изотопы ... 661
3.1.2. Атомная масса элементов — моль — молярная масса ... 662
3.1.3. Классификация элементов — формула химического соединения ... 662
3.1.4. Правила наименования химических соединений и записи химических формул ... 665
3.1.5. Оценка концентраций ... 666
3.2. Характеристические константы растворов ... 670
3.2.1. Плотность ... 670
3.2.2. Удельная электрическая проводимость — удельное электрическое сопротивление ... 673
3.2.3. Вязкость жидкостей ... 679
3.2.4. Особо важные растворы ... 680
3.2.5. Таблица значений константы pK ... 692
3.2.6. Взаимосвязь между pH, титром ТАС и несвязанным CO_2 ... 693
3.2.7. Эквиваленты ПТПК (полная теоретическая потребность в кислороде) некоторых органических соединений в граммах на грамм вещества ... 694
3.3. Характеристические константы газов ... 695
3.3.1. Плотность газов (табл. 35) ... 695
3.3.2. Растворимость наиболее важных газов в воде (табл. 36, рис. 30, 31 и 32) ... 695
3.3.3. Кинематическая вязкость обычных газов ... 698
3.3.4. Зависимость от точки росы абсолютной влажности атмосферного воздуха при насыщении (рис. 33) ... 699
3.3.5. Хлор ... 700
3.3.6. Аммиак ... 702
3.3.7. Озон ... 702

3.4. Пределы осаждения металлов в форме гидроксидов (рис. 38) 704
3.5. Основные химические реагенты, используемые в процессах обработки воды 705
3.5.1. Осветление 705
3.5.2. Кислоты 706
3.5.3. Основания 706
3.5.4. Дезинфекция и обеззараживание — окислители 707
3.5.5. Реагенты, применяемые для декарбонизации и обескремнивания 708
3.5.6. Кондиционирование воды для котлов 708
3.5.7. Полиэлектролиты 709
3.5.8. Окислители 709
3.5.9. Восстановители 710
3.5.10. Разные реагенты 710
3.5.11. Газы 711
4. Гидравлика 711
4.1. Потери напора в трубопроводах на трение 711
4.1.1. Эмпирические формулы 711
4.1.2. Формула Кольбрука (Colbrook), предложенная исходя из экспериментов Никурадзе (Nikuradzé) 712
4.1.3. Трубопровод произвольной конфигурации 714
4.1.4. Незаполненный трубопровод круглого сечения 716
4.2. Частные случаи потери напора в трубопроводах, соединительных элементах, клапанах и т. п. при транспортировке воды 716
4.2.1. Резкое сужение 716
4.2.2. Резкое расширение 718
4.2.3. Входной конус 718
4.2.4. Расширяющийся конус 719
4.2.5. Изгибы трубы 720
4.2.6. Т-образные разветвления 721
4.2.7. Клапаны и краны 722
4.2.8. Открытые клапаны и соединения 724
4.3. Расчет систем, создающих перепад давления 726
4.3.1. Приблизительный расчет 726
4.3.2. Точный расчет измерительной системы, создающей перепад давления 726
4.4. Пропускная способность отверстий и патрубков 727
4.5. Течение воды в каналах 729
4.5.1. Эмпирические формулы расчета потери напора на трение 729
4.5.2. Применение универсальной номограммы 730
4.5.3. Расчет частных случаев потерь напора 730
4.5.4. Потери напора на решетке 730
4.5.5. Скорость уноса некоторых материалов 732
4.6. Водосливы 732
4.6.1. Тонкостенный прямоугольный водослив с малой скоростью подхода 732
4.6.2. Тонкостенный прямоугольный водослив, установленный в канале 733

4.6.3. Тонкостенный треугольный водослив 736
4.7. Потери напора при движении жидкости 736
4.8. Полезные сведения 738
5. Электричество 739
5.1. Единицы, обозначения 739
5.2. Определения и наиболее употребительные формулы 740
5.2.1. Постоянный ток 740
5.2.2. Переменный ток 740
5.3. Промышленное применение 741
5.3.1. Оборудование общего назначения 741
5.3.2. Асинхронные двигатели 742
5.3.3. Абонирование услуг электрической сети — контракт на поставку электроэнергии 747
5.4. Графические символы на электрических схемах (в соответствии со стандартами CEN) 748
5.4.1. Контакты и прерыватели 748
5.4.2. Переключатели 749
5.4.3. Управляющие органы 750
5.4.4. Трансформаторы 751
5.4.5. Двигатели 752
5.4.6. Показывающие электроизмерительные приборы и аппараты 753
5.4.7. Стандартизация в области электротехники 754
5.5. Различные численные значения 754
5.6. Индивидуальная безопасность 754
6. Контрольно-измерительная аппаратура 755
6.1. Принцип кодификации 756
6.2. Сочетания буквенных символов 757
7. Теплота 760
7.1. Некоторые понятия физики газообразного состояния и термодинамики 760
7.1.1. Идеальные газы 760
7.1.2. Водяной пар 761
7.1.3. Влажные газы 763
7.2. Некоторые понятия теплотехники 764
7.2.1. Теплотворная способность 765
7.2.2. Горение 766
7.3. Понятия теплообмена 767
7.3.1. Определения 767
7.3.2. Теплообменники 769
7.4. Охлаждающие системы 770
7.4.1. Мокрые охладители, или градирни 771
7.4.2. Сухие охладители 772
7.4.3. Охладители смешанного типа (мокрое-сухое охлаждение): «колонна без клубов пара» 772
7.4.4. Охлаждение загрязненной воды 773
7.5. Расширение материалов 774

Глава 9

Предварительная обработка 776

Введение 777
1. Сороудаление, процеживание, размельчение 778
1.1. Сороудаление 778
1.1.1. Условия применения 778
1.1.2. Различные типы решеток 780
1.2. Сита 784
1.2.1. Условия применения 784
1.2.2. Различные типы сит 785
1.3. Основные принципы выбора 789
1.4. Измельчение 789
1.5. Удаление и обработка отходов, собираемых с решеток 789
2. Удаление песка 791
2.1. Общие положения 791
2.1.1. Цель обработки 791
2.1.2. Условия применения 792
2.1.3. Количество песка 792
2.1.4. Обработка песка 792
2.2. Область применения 793
2.2.1. Удаление песка из поверхностных вод 793
2.2.2. Удаление песка из городских сточных вод 793
2.2.3. Удаление песка из промышленных сточных вод 794
2.2.4. Предварительная обработка осадка 794
2.3. Сооружения 794
2.3.1. Предварительная песколовка или яма для крупных предметов 794
2.3.2. Радиальные песколовки 795
2.3.3. Аэрируемые прямоугольные песколовки 796
2.3.4. «Металлургические» песколовки 797
2.4. Гидроциклон 798
3. Обработка отходов от чистки сетей. Технологическая линия Arenis 800
3.1. Природа веществ, извлекаемых при чистке сетей канализации 800
3.2. Регламентация по использованию 800
3.3. Обработка отходов от чистки канализационных сетей 801
3.4. Технологические линии обработки 801
3.4.1. Технологическая линия Arenis малой производительности 803
3.4.2. Технологическая линия Arenis большой производительности 803
4. Извлечение жиров и масел 803
4.1. Отделяемые вещества 803
4.2. Жироловки 804
4.2.1. Условия применения 804
4.2.2. Радиальная песколовка-жироловка 804
4.2.3. Прямоугольная песколовка-жироловка 805
4.2.4. Прямоугольная жироловка с аэраторами-смесителями в головной части 807
4.2.5. Технические характеристики жироловок 808

4.3. Маслоловушки ... 808
4.3.1. Условия применения ... 808
4.3.2. Гравитационные предварительные маслоловушки ... 809
4.4. Рекуперация масел и плавающих веществ в резервуарах и лагунах ... 810
5. Специфическая обработка жиров ... 811
5.1. Обрабатываемые вещества ... 811
5.2. Принцип способа Biomaster ... 811
5.2.1. Описание способа ... 811
5.2.2. Преимущества ... 813
5.3. Технические показатели ... 813
5.4. Другие процессы ... 813
5.4.1. Анаэробное сбраживание ... 813
5.4.2. Компостирование ... 814
5.4.3. Сжигание ... 814

Глава 10 **Флокуляторы, отстойники, флотаторы ... 816**

1. Смесители реагентов ... 817
1.1. Быстрые пропеллерные смесители ... 817
1.2. Статические смесители ... 818
1.2.1. Статические смесители на трубопроводах ... 818
1.2.2. Статические смесители, устанавливаемые в каналах ... 820
1.3. Смеситель Turbactor ... 820
2. Флокуляторы ... 820
2.1. Флокуляторы с механическим перемешиванием ... 822
2.1.1. Флокуляторы с барьерными мешалками ... 822
2.1.2. Флокуляторы с пропеллерными мешалками ... 822
2.2. Статические флокуляторы ... 823
2.3. Практическая реализация ... 824
3. Отстойники ... 825
3.1. Статические отстойники ... 825
3.1.1. Простые отстойники без скребкового механизма ... 826
3.1.2. Статические отстойники с механической скребковой системой удаления осадка ... 826
3.2. Тонкослойные статические отстойники ... 831
3.2.1. Трубчатые модули ... 831
3.2.2. Тонкослойные отстойники без флокуляции Sédipac D и 3D ... 832
3.2.3. Тонкослойный отстойник с флокуляцией Sédipac FD 836
3.3. Отстойники со слоем осадка ... 836
3.3.1. Отстойник Pulsator ... 837
3.3.2. Комбинация с тонкослойным отстаиванием ... 839
3.3.3. Область применения ... 843
3.4. Отстойники с рециркуляцией осадка ... 845
3.4.1. Отстойник Accelator ... 845
3.4.2. Отстойник Circulator ... 845
3.4.3. Отстойник Turbocirculator ... 845

3.4.4. Отстойник Thermocirculator ... 847
3.5. Отстойник-уплотнитель с рециркуляцией осадка Densadeg ... 847
3.5.1. Принцип действия ... 848
3.5.2. Преимущества отстойника-уплотнителя Densadeg ... 849
3.5.3. Различные модели аппарата Densadeg (2D30, 4D30, 2D100) ... 850
3.5.4. Области применения ... 850
3.6. Вторичные отстойники ... 852
3.6.1. Выбор типа осветлителя ... 852
3.6.2. Радиальные осветлители компании «Дегремон» ... 853
3.6.3. Прямоугольные осветлители SLG ... 857
3.7. Реактор Gyrazur с гранулированной контактной массой ... 858
3.7.1. Принципы и условия применения ... 858
3.7.2. Описание ... 859
3.8. Устройства для удаления осадка ... 861
3.8.1. Сбор осадка внутри отстойников ... 861
3.8.2. Отвод осадка ... 861
3.8.3. Общие положения ... 862
3.8.4. Автоматизация ... 862
3.8.5. Плавающие продукты ... 863
4. Флотаторы ... 863
4.1. Общее описание технологии ... 864
4.1.1. Общее описание флотационной установки ... 864
4.1.2. Напорные баки ... 865
4.1.3. Флотопродукты (сбор и удаление) ... 866
4.1.4. Перекрытие флотаторов ... 867
4.2. Флотаторы осветления ... 867
4.2.1. Радиальные флотаторы ... 867
4.2.2. Прямоугольные флотаторы ... 868
4.3. Флотаторы для уплотнения осадков ... 871
4.3.1. Общие понятия ... 871
4.3.2. Перекрытие для защиты от распространения запаха ... 872
4.3.3. Флотаторы-уплотнители типа FE и FES ... 872

Глава 11 **Биологические способы обработки ... 874**

1. Способы обработки вод с использованием свободной биомассы ... 875
1.1. Общие принципы ... 876
1.2. Системы аэрации ... 877
1.2.1. Критерии эффективности и сравнение аэрационных систем ... 877
1.2.2. Аэрация сжатым воздухом ... 880
1.2.3. Погружные механические аэраторы ... 886
1.2.4. Поверхностная аэрация ... 889
1.2.5. Производство сжатого воздуха ... 891
1.2.6. Сводка технических характеристик систем аэрации 895
1.3. Осветление обработанной воды ... 896

1.3.1. Функции осветлителя ... 896
1.3.2. Расчет параметров осветлителя ... 896
1.3.3. Технологические аспекты ... 899
1.4. Типы и конструкции реакторов с активным илом ... 899
1.4.1. Типы реакторов ... 900
1.4.2. Основные способы использования технологии активного ила ... 903
1.5. Биореакторы последовательного действия ... 909
1.5.1. Общие сведения ... 909
1.5.2. Установка Cyclor ... 911
1.6. Мембранный биореактор Ultrafor ... 915
1.6.1. Общие сведения ... 915
1.6.2. Принцип действия ... 916
1.6.3. Практическая реализация ... 918
1.6.4. Технические характеристики ... 920
1.7. Проблемы при эксплуатации ... 921
1.7.1. Вспухание ила ... 922
1.7.2. Вспенивание ... 923
1.7.3. Всплывание ила ... 923
2. Способы с фиксированными культурами ... 924
2.1. Орошаемые биофильтры ... 924
2.1.1. Основные характеристики ... 924
2.1.2. Применение и характеристики ... 924
2.2. Биологические фильтры ... 926
2.2.1. Общие сведения ... 926
2.2.2. Способ и установка Biofor ... 927
2.3. Смешанные культуры: способ и реакторы Météor ... 937
2.3.1. Общие сведения ... 937
2.3.2. Реактор Météor C ... 938
2.3.3. Météor N ... 938
2.3.4. Достоинства и недостатки ... 940
3. Стандартные компактные установки ... 941
3.1. Способ и установка Bio-S ... 941
3.1.1. Принцип действия ... 941
3.1.2. Описание установки ... 942
3.1.3. Применение и преимущества ... 942
3.2. Способ и установка S&P ... 943
3.3. Способ Rhizopur ... 945
4. Снижение производства осадка ... 946
4.1. Общие соображения ... 947
4.2. Способ Biolysis E: снижение производства осадка ферментативным путем ... 948
4.2.1. Принцип действия ... 948
4.2.2. Концепция ... 948
4.2.3. Технические характеристики ... 950
4.3. Способ Biolysis O: снижение производства осадка химическим путем ... 951
4.3.1. Принцип действия ... 951
4.3.2. Концепция ... 951
4.3.3. Технические характеристики ... 952

5. Программы расчета параметров биологических процессов: Ondeor 954

Глава 12 **Метановое сбраживание 958**

1. Общие положения 960
   1.1. Подкисление 960
   1.2. Контроль температуры 960
   1.3. Величина pH 961
   1.4. Безопасность 961
   1.5. Хранение газа 961
   1.6. Обработка газа 962
2. Свободные культуры 963
   2.1. Analift (метантенк с перемешиванием + отстойник-сгуститель) 963
      2.1.1. Концепция 963
      2.1.2. Применение способа Analift и его характеристики 964
   2.2. Anapulse (метантенк с иловым слоем) 964
      2.2.1. Концепция 965
      2.2.2. Применение способа Anapulse и его характеристики 966
3. Фиксированные культуры 967
   3.1. Anaflux (фиксированные культуры в псевдоожиженном слое) 968
      3.1.1. Концепция 968
      3.1.2. Применение способа Anaflux и его характеристики .. 968
4. Запуск установок метанизации и управление их работой 969
   4.1. Запуск и затравка 969
   4.2. Рабочие параметры 970
   4.3. Дальнейшая обработка 971

Глава 13 **Фильтры 972**

1. Фильтры с гранулированными материалами 973
   1.1. Условия эксплуатации 973
      1.1.1. Циклы 973
      1.1.2. Запуск фильтра в работу после промывки 974
   1.2. Поддержка загрузки 975
   1.3. Промывка фильтров 975
      1.3.1. Распределение промывающих воды и воздуха 975
      1.3.2. Потребление промывной воды по отношению к объему фильтрата 977
   1.4. Несущие полы открытых бетонных фильтров 978
2. Напорные фильтры 980
   2.1. Фильтры с промывкой только водой 980
   2.2. Фильтры с промывкой одновременно воздухом и водой .. 980
   2.3. Фильтры с промывкой последовательно воздухом и водой 983
3. Открытые фильтры 985
   3.1. Песчаные фильтры Aquazur 985

3.1.1. Фильтры Aquazur V 985
3.1.2. Высокоскоростные фильтры Aquazur 988
3.1.3. Фильтры Aquazur T 990
3.2. Двухслойные фильтры Médiazur 992
3.3. Фильтры Carbazur с активированным углем 993
3.3.1. Фильтр Carbazur G 993
3.3.2. Фильтры Carbazur V и GH 993
3.3.3. Фильтр Carbazur DF 994
4. Особые фильтры 995
4.1. Фильтры Filtrazur 995
4.1.1. Промывка фильтров Filtrazur 997
4.1.2. Преимущества фильтра Filtrazur 997
4.1.3. Стандартные размеры 998
4.2. Фильтры Greenleaf 998
4.2.1. Фильтрация 998
4.2.2. Промывка 999
4.3. Фильтры ABW 1000
4.3.1. Фильтрация 1001
4.3.2. Промывка 1001
4.4. Самопромывающиеся фильтры без задвижки 1002
4.5. Фильтры Colexer с восходящим потоком для извлечения масел 1002
5. Контроль за работой фильтров и их регулирование 1003
5.1. Фильтры с постоянным расходом до максимального загрязнения загрузки 1004
5.2. Фильтры с постоянным расходом и компенсацией забивания загрузки 1004
5.2.1. Регулирование батареи фильтров 1005
5.2.2. Регуляторы фильтров 1006
5.3. Фильтры с убывающим потоком фильтрата 1009

Глава 14 **Применение ионообменников 1012**

1. Противоточная регенерация 1013
1.1. Водная блокировка 1014
1.2. Воздушная блокировка 1014
1.3. Механическая блокировка 1015
1.3.1. Способы с восходящим потоком в производственном цикле 1016
1.3.2. Способ с нисходящим потоком в производственном цикле 1017
1.3.3. Использование смешанных фильтрующих слоев 1018
1.3.4. Эффективность ионообменников с противоточной регенерацией 1018
2. Подвижные слои 1018
2.1. Ионообменник непрерывного действия 1018
2.1.1. Ионообменник непрерывного действия с одной фильтрующей колонной 1019
2.1.2. Особые преимущества ионообменников непрерывного действия компании «Дегремон» 1020
2.2. Жидкие слои 1020

2.3. Турбулентные слои 1021
3. Электродеионизация 1022
4. Дополнительная обработка 1022
4.1. Удаление органических веществ 1022
4.2. Специальное применение 1022
4.2.1. Обработка сладких соков 1023
4.2.2. Применение на молокозаводе 1023
4.2.3. Обработка промышленных сточных вод 1024

Глава 15 **Разделение на мембранах 1026**

1. Существующие модули — геометрическая форма модулей 1027
1.1. Трубчатые модули 1028
1.2. Модули с полыми волокнами 1029
1.3. Пластинчатые модули 1031
1.4. Спиральные модули (рис. 6) 1032
1.5. Сравнение модулей с различными геометрическими формами мембран 1033
2. Разные типы соединения модулей (система обессоливания) 1035
2.1. Принципы работы 1035
2.2. Монтаж последовательной системы обработки — сброс от мембран обессоливания 1035
2.3. Монтаж системы последовательной обработки получаемой воды (многоступенчатая схема) 1037
3. Проектирование мембранных систем 1038
3.1. Системы обессоливания (обратный осмос, нанофильтрация) 1038
3.1.1. Выбор рабочих параметров и вида соединения модулей 1039
3.1.2. Риск образования отложений 1040
3.1.3. Риск забивания мембран 1041
3.1.4. Химическая чистка 1046
3.2. Системы, использующие мембраны осветления 1046
3.2.1. Модули 1046
3.2.2. Модули и блоки Aquasource 1047
3.2.3. Система с погружными мембранами 1049
3.2.4. Выбор рабочих параметров 1050
4. Основное применение мембран 1051
4.1. Применение мембран осветления 1052
4.1.1. Питьевая вода 1052
4.1.2. Обессоливание или повторное использование вод 1053
4.1.3. Сточные воды – мембранный биореактор – установка Ultrafor 1053
4.2. Применение мембран обессоливания 1056
4.2.1. Применение нанофильтрации 1056
4.2.2. Обессоливание солоноватых вод 1056
4.2.3. Обессоливание морской воды 1058

Глава 16 Дегазация, дезодорация, выпаривание 1070

1. Воздушные или газовые дегазаторы, установки для удаления CO_2 1071
1.1. Установки для удаления CO_2 1072
1.2. Воздушный дегазатор 1072
1.3. Газовый и паровой дегазаторы 1074
1.3.1. Газовый дегазатор 1074
1.3.2. Паровой дегазатор 1074
2. Измерение запахов и дезодорация 1075
2.1. Источники эмиссии пахучих соединений на сооружениях очистки сточных вод 1075
2.1.1. Ввод исходной сточной воды и предварительная обработка (очистка от песка, масел и первичное отстаивание) 1075
2.1.2. Биологическая обработка и вторичный отстойник .. 1076
2.1.3. Обработка осадков 1076
2.2. Основные загрязнения 1077
2.3. Анализы 1077
2.3.1. Химические анализы 1077
2.3.2. Органолептический анализ 1078
2.4. Вентиляция 1081
2.4.1. Цели 1081
2.4.2. Типы вентиляции 1081
2.5. Нормативно-правовое регулирование 1083
2.5.1. О помещениях и вентиляции 1083
2.5.2. Французское законодательство о запахах 1083
2.6. Дезодорация 1084
2.6.1. Физико-химическая обработка в промывочной колонне Azurair C 1084
2.6.2. Обработка активированным углем: способ Azurair A 1087
2.6.3. Биологическая обработка: способ Azurair B 1088
2.6.4. Некоторые типичные результаты 1089
3. Термические дегазаторы 1089
3.1. Дегазационный резервуар 1090
3.2. Дегазатор с насадкой 1090
4. Выпариватели морской воды 1092
4.1. Общие положения 1093
4.2. Морской бойлер 1094
4.3. Многоступенчатая дистилляция 1094
4.4. Многоступенчатая дистилляция с термокомпрессией пара 1096
4.5. Дистилляционный аппарат многоступенчатого мгновенного вскипания с рециркуляцией 1096
4.6. Механическая компрессия пара 1097
5. Выпариватель-кристаллизатор 1098
5.1. Нулевой жидкий сброс 1099
5.2. Пример: использование барды дрожжевого завода 1099

Глава 17

Окисление и обеззараживание 1102

Введение 1103
1. Окисление воздухом 1103
1.1. Стекание 1104
1.1.1. Каскад водосливов 1104
1.1.2. Стекание по пластинам 1104
1.1.3. Стекание по контактной массе 1105
1.2. Разбрызгивание воды в воздухе 1105
1.3. Ввод воздуха в жидкость 1105
1.3.1. Диффузия газа 1105
1.3.2. Аэраторы с контактной массой (загрузкой) 1106
2. Окисление и обеззараживание хлором 1107
2.1. Источники хлора 1107
2.2. Области использования 1108
2.3. Применение 1108
2.3.1. Применение для обеззараживания питьевой воды 1109
2.3.2. Другое применение 1111
2.4. Хлорамины 1111
3. Окисление и обеззараживание диоксидом хлора 1112
3.1. Получение 1112
3.2. Области использования 1113
3.3. Реализация 1114
4. Окисление и обеззараживание озоном 1114
4.1. Генерация озона 1115
4.1.1. Принцип генерации 1115
4.1.2. Озонаторы компании «Озония» 1120
4.2. Перенос озона 1124
4.2.1. Моделирование процесса переноса озона 1124
4.2.2. Концентрация озона при насыщении 1126
4.3. Выбор реакторов озонирования 1127
4.3.1. Кинетический аспект и гидравлика реактора 1127
4.3.2. Критерии выбора реакторов озонирования 1129
4.3.3. Реакторы озонирования 1129
4.4. Применение 1135
4.4.1. Обработка питьевой воды 1135
4.4.2. Городские сточные воды 1140
4.4.3. Дезодорирование и очистка газов 1142
4.4.4. Плавательные бассейны 1142
4.4.5. Промышленные сточные воды 1143
4.4.6. Применение в промышленности 1144
4.5. Каталитическое озонирование: способ Toccata 1144
5. Другие способы окисления и обеззараживания 1149
5.1. Перманганат калия 1149
5.2. Бром 1149
5.3. Перекись водорода 1150
5.4. Надуксусная кислота 1150
6. Обеззараживание ультрафиолетовым излучением 1150
6.1. Основные принципы и терминология 1151
6.1.1. Терминология 1151
6.1.2. Действие УФИ на ДНК и РНК 1151

6.1.3. Необходимые дозы ... 1152
6.2. Типы источников УФИ ... 1153
6.3. Биологический тест «Биопроба» ... 1153
6.4. Принципы расчета ... 1156
6.4.1. Усредненный расчет дозы УФИ ... 1156
6.4.2. Дискретный расчет дозы УФИ ... 1157
6.4.3. Определение дозы УФИ с помощью теста «Биопроба» ... 1158
6.5. Типы реакторов ... 1158
6.5.1. Закрытые реакторы малых размеров ... 1158
6.5.2. Закрытые линейные реакторы средних и больших размеров ... 1159
6.5.3. Открытые реакторы ... 1159
6.6. Реакторы для обработки питьевой воды ... 1159
6.7. Реакторы для обработки сточных вод ... 1161
6.7.1. Условия применения ... 1161
6.7.2. Типы реакторов ... 1161
6.8. Реакторы для обработки промышленных вод ... 1164
6.9. Устройства контроля и регулирования ... 1164
6.9.1. Устройства контроля ... 1164
6.9.2. Устройства регулирования дозы УФИ ... 1164
6.10. Безопасность и окружающая среда ... 1165
7. Критерии выбора окислителей и обеззараживающих средств 1165

Глава 18

Обработка жидких осадков ... 1168

Введение ... 1169
1. Общие технологические линии обработки осадков ... 1170
2. Уплотнение ... 1173
2.1. Статический уплотнитель ... 1174
2.1.1. Описание ... 1174
2.1.2. Расчет ... 1176
2.1.3. Реализация ... 1177
2.1.4. Скоростной статический уплотнитель ... 1178
2.1.5. Сгущение промывных вод фильтров и биофильтров ... 1178
2.2. Динамическое уплотнение ... 1178
2.2.1. Флотация ... 1179
2.2.2. Процеживание ... 1184
2.2.3. Центрифугирование ... 1189
3. Кондиционирование осадков ... 1190
3.1. Химическое кондиционирование ... 1192
3.1.1. Минеральные реагенты ... 1192
3.1.2. Синтетические полиэлектролиты ... 1194
3.2. Термическое кондиционирование ... 1196
3.2.1. Преимущества термического кондиционирования 1197
3.2.2. Эксплуатационные ограничения ... 1197
3.2.3. Реализация термической обработки осадков ... 1198
3.3. Другие виды кондиционирования ... 1200
3.3.1. Замораживание и размораживание ... 1200
3.3.2. Кондиционирование с помощью наполнителей ... 1200

3.3.3. Кондиционирование с помощью электроосмоса 1200
3.3.4. Инертные материалы для обезвреживания токсичных осадков 1201
4. Стабилизация жидких осадков 1201
4.1. Анаэробное сбраживание 1202
4.1.1. Параметры, влияющие на результат анаэробного сбраживания 1203
4.1.2. Результаты и преимущества сбраживания 1205
4.1.3. Утилизация биогаза 1206
4.1.4. Типы и расчет параметров метантенков для сбраживания осадков 1207
4.1.5. Общие расчетные данные 1211
4.1.6. Концепция метантенков осадков компании «Дегремон» 1211
4.1.7. Запуск установки для сбраживания и управление ею 1215
4.1.8. Способы повышения эффективности анаэробного сбраживания 1216
4.2. Аэробная стабилизация 1217
4.2.1. Аэрируемое хранение 1217
4.2.2. Аэробная мезофильная стабилизация 1217
4.2.3. Аэробное термофильное сбраживание 1218
4.3. Химическая стабилизация. Известкование 1219
4.3.1. Известкование жидких осадков 1219
4.3.2. Известкование обезвоженных осадков 1220
5. Ленточные фильтр-прессы 1220
5.1. Введение 1220
5.2. Принцип фильтрации на ленточном фильтр-прессе 1221
5.3. Оборудование компании «Дегремон» 1222
5.3.1. Фильтры Superpress LP и Superpress HP 1222
5.3.2. Ленточный фильтр-пресс для небольших очистных сооружений GDPress 1227
6. Центрифугирование 1228
6.1. Способность осадков к разделению при центрифугировании 1228
6.2. Непрерывно работающая цилиндроконическая осадительная центрифуга 1229
6.3. Основные геометрические параметры 1231
6.3.1. Диаметр ротора D и отношение L_t/D 1231
6.3.2. Угол конусности 1231
6.3.3. Высота витка H между шнеком и ротором 1232
6.3.4. Расстояние между шнеком и ротором в конической части 1232
6.3.5. Площадь поверхности осветления S с максимальным кольцом жидкости 1232
6.3.6. Внутренний объем ротора 1232
6.3.7. Противоточная и прямоточная системы 1232
6.3.8. Параметр Σ 1232
6.3.9. Шнек для выгрузки кека 1233
6.4. Центрифуга высокого давления 1234

6.4.1. Параметры, позволяющие увеличить содержание сухих веществ в кеке ... 1234
6.4.2. Рабочие переменные параметры ... 1235
6.4.3. Технологические параметры ... 1236
6.4.4. Пример прямого центрифугирования ... 1238
6.5. Реализация ... 1238
6.6. Преимущества и недостатки центрифугирования ... 1240
7. Фильтр-прессы ... 1242
7.1. Числовые параметры, характеризующие фильтруемость осадков ... 1242
7.1.1. Удельное сопротивление фильтрации ... 1242
7.1.2. Коэффициент сжимаемости ... 1244
7.1.3. Предельное содержание сухого вещества ... 1245
7.2. Классический камерный фильтр-пресс ... 1245
7.2.1. Общее описание классического фильтр-пресса ... 1245
7.2.2. Способы реализации ... 1246
7.2.3. Цикл фильтрации ... 1249
7.2.4. Расчет фильтр-пресса ... 1250
7.2.5. Результаты обезвоживания осадков после их минерального кондиционирования ... 1250
7.2.6. Результаты обезвоживания осадков, кондиционированных полимерами ... 1250
7.3. Фильтр-пресс с мембранными плитами ... 1252
7.3.1. Описание фильтров и показатели работы ... 1252
7.3.2. Нагревающий фильтр-пресс ... 1255
7.4. Автоматический фильтр-пресс ... 1256
7.5. Другие методы фильтрации ... 1257
7.5.1. Сушка осадков на слое песка ... 1257
7.5.2. Лагуны обезвоживания ... 1257
7.5.3. Вакуумные фильтры с вращающимся барабаном ... 1258
7.5.4. Шнековые прессы ... 1258
8. Транспортировка и складирование осадков ... 1259
8.1. Транспортировка осадков ... 1261
8.2. Складирование осадков ... 1262
8.3. Безопасность ... 1262

Глава 19 **Обработка обезвоженных осадков ... 1264**

1. Компостирование осадков ... 1266
1.1. Принципы и условия применения ... 1266
1.1.1. Содержание сухих веществ в исходной смеси и в конечном компосте ... 1267
1.1.2. Баланс питательных веществ ... 1268
1.1.3. Выбор углеродного носителя ... 1268
1.1.4. Созревание ... 1269
1.1.5. Основные способы компостирования осадков ... 1269
1.2. Способ Thermopostage ... 1270
2. Термическая обработка обезвоженных осадков ... 1272
2.1. Общие положения ... 1272
2.2. Характеристика энергетических возможностей осадка ... 1273
2.3. Тепловой баланс ... 1273

3. Сушка ... 1274
3.1. Принцип работы ... 1274
3.2. Поведение осадков во время сушки ... 1274
3.3. Технологии сушки ... 1275
3.4. Некоторые специальные технологии ... 1276
3.4.1. Барабанная сушильная установка ... 1276
3.4.2. Сушильная установка Naratherm ... 1276
3.4.3. Сушильная установка с тонким слоем ... 1278
3.4.4. Сушильная установка Innodry ... 1279
3.5. Концепция цеха сушки осадков ... 1280
3.6. Потребление энергии цехом сушки осадков ... 1285
3.7. Эксплуатация цеха сушки осадков ... 1286
3.8. Сушка осадков до умеренного содержания сухого вещества ... 1286
3.8.1. Цех сушки по способу Centridry ... 1287
3.8.2. Способ сушки Heliantis с использованием солнечной энергии ... 1288
3.8.3. Расчет парника Heliantis ... 1291
3.9. Сушка и когенерация ... 1291
3.10. Безопасность цехов сушки осадков ... 1292
3.10.1. Самопроизвольный нагрев высушенных осадков 1293
3.10.2. Основные характеристики пыли высушенных осадков ... 1294
3.10.3. Инженерные решения для обеспечения безопасности цеха сушки ... 1295
4. Термические методы разложения органических веществ осадков ... 1295
4.1. Общие положения ... 1295
4.2. Сжигание в псевдоожиженном слое: печь Thermylis-HTFB компании «Дегремон» ... 1299
4.2.1. Расчет печи ... 1299
4.2.2. Тепловой баланс ... 1299
4.2.3. Общие принципы работы печи Thermylis-HTFB ... 1301
4.2.4. Конструкция печи Thermylis-HTFB ... 1302
4.2.5. Оптимизация потребления энергии ... 1304
4.2.6. Эксплуатация ... 1309
4.3. Термолиз и пиролиз в обработке осадков ... 1310
4.3.1. Общие положения и определения ... 1310
4.3.2. Пиролиз в ярусных печах ... 1312
4.3.3. Термолиз со сжижением во вращающейся печи ... 1315
4.3.4. Способы термолиза с производством синтез-газа 1315
4.4. Разложение ОВ осадков путем совместного сжигания ... 1315
4.4.1. Сжигание вязких осадков совместно с бытовыми отходами: способ IC 850 ... 1316
4.4.2. Сжигание предварительно высушенных осадков с бытовыми отходами ... 1318
5. Методы очистки дымовых газов после термической обработки осадков ... 1318
5.1. Необходимые исходные данные для расчета установки по очистке дымовых газов ... 1319
5.2. Виды очистки дымовых газов ... 1321

5.2.1. Мокрый способ очистки ... 1321
5.2.2. Сухой способ очистки ... 1326
5.2.3. Полумокрый способ очистки ... 1329
5.2.4. Обработка загрязнений, содержащих оксиды азота ... 1331
6. Разложение органических веществ с помощью жидкофазного окисления ... 1332
6.1. Общее описание подкритического жидкофазного окисления ... 1333
6.2. Способ Minéralis подкритического жидкофазного окисления ... 1334
6.2.1. Выбор температуры и давления ... 1334
6.2.2. Выбор окислителя ... 1337
6.2.3. Катализаторы ... 1337
6.3. Специфика процесса по способу Minéralis ... 1337
6.3.1. Концентрация осадков (по СВ и ХПК), поступающих в систему жидкофазного окисления ... 1337
6.3.2. Реактор без разделения стадий процесса ... 1337
6.3.3. Разделение твердой и жидкой фаз ... 1338
6.4. Отделение аммиака ... 1339
6.4.1. Отделение внутри реактора ... 1339
6.4.2. Отделение вне реактора ... 1339
6.5. Меры безопасности при проектировании ... 1342
7. Нормативные документы ... 1342
7.1. Французское законодательство ... 1342
7.1.1. Административная система для контроля за работой сооружений ICPE ... 1342
7.1.2. Основные принципы регламентации работы сооружений ICPE ... 1343
7.1.3. Регламентация работы сооружений ICPE для термической обработки осадков ... 1343
7.2. Европейские нормативные документы, касающиеся сжигания (выписки) ... 1344

Глава 20 **Хранение и подача реагентов 1348**

1. Общие положения ... 1349
1.1. Упаковка и подготовка реагентов ... 1349
1.2. Размещение ... 1351
1.2.1. Хранение реагентов ... 1351
1.2.2. Удобство эксплуатации ... 1352
1.2.3. Меры предосторожности ... 1352
1.3. Расчеты по хранению ... 1352
1.4. Транспортировка и выгрузка ... 1353
1.5. Доступность ... 1353
1.6. Применяемые материалы ... 1354
1.7. Безопасность ... 1354
2. Дозирование жидких реагентов ... 1356
2.1. Насосы-дозаторы ... 1356
3. Хранение и дозирование сыпучих реагентов ... 1356
3.1. Хранение ... 1357

3.1.1. Особенности бункера ... 1357
3.1.2. Загрузка бункера ... 1357
3.1.3. Приспособления, предназначенные для облегчения выгрузки реагентов ... 1358
3.2. Дозирование реагентов ... 1358
3.2.1. Объемные дозаторы ... 1358
3.2.2. Гравитационное дозирование ... 1359
4. Приготовление суспензий и растворов из порошковых и гранулированных реагентов ... 1360
4.1. Общие принципы ... 1360
4.2. Приготовление растворов ... 1362
4.2.1. Хлорид натрия ... 1363
4.2.2. Сульфат алюминия ... 1363
4.2.3. Хлорное железо ... 1365
4.3. Известь ... 1366
4.3.1. Негашеная известь ... 1366
4.3.2. Известковая вода ... 1369
4.4. Разные реагенты ... 1372
4.4.1. Перманганат калия ... 1372
4.4.2. Карбонат кальция ... 1372
4.4.3. Бентонит (глина) ... 1373
4.4.4. Сульфат двухвалентного железа ... 1373
5. Хранение, дозирование и растворение газообразных реагентов ... 1373
5.1. Хлор ... 1373
5.1.1. Принципы подачи и дозирования ... 1374
5.1.2. Вакуумный хлоратор ... 1374
5.1.3. Определение и нейтрализация утечек хлора ... 1375
5.1.4. Схема комплектной установки ... 1377
5.2. Углекислый газ CO_2 ... 1377
5.2.1. Принцип действия установки введения CO_2 ... 1378
5.2.2. Примеры реализации ... 1378
5.3. Аммиак NH_3 ... 1379
6. Особые реагенты ... 1379
6.1. Полимеры (полиэлектролиты) ... 1379
6.1.1. Приготовление полиаминов (органических коагулянтов) ... 1379
6.1.2. Приготовление сополимеров акриламида (органические флокулянты) ... 1380
6.1.3. Разбавление в потоке ... 1383
6.2. Диоксид хлора ... 1383
6.2.1. Процесс обработки хлорита натрия хлором ... 1383
6.2.2. Процесс обработки хлорита натрия соляной кислотой ... 1384
6.2.3. Подача растворов диоксида хлора ... 1384
6.2.4. Предосторожности при использовании реагентов 1385
6.3. Порошковый активированный уголь ... 1385

Глава 21

Приборы, контроль и управление 1388

1. Приборы и измерения 1389
1.1. Общие положения 1389
1.2. Принципы измерения обычных параметров 1390
1.2.1. Измерение расхода 1390
1.2.2. Измерение уровня 1391
1.2.3. Измерение давления 1392
1.2.4. Измерение дифференциального давления 1392
1.2.5. Измерение температуры 1392
1.2.6. Измерение механического усилия, вращающего момента 1392
1.3. Специальные измерения при обработке воды 1392
1.3.1. Физические датчики 1392
1.3.2. Специальные анализаторы качества воды 1392
1.3.3. Анализаторы газов 1393
1.4. Датчики типа «все или ничего» 1393
1.5. Примеры использования приборов и измерений в процессах 1394
1.5.1. Примеры использования приборов и измерений на сооружениях обработки сточных вод 1394
1.5.2. Примеры использования измерений на станции очистки питьевой воды 1395
1.5.3. Примеры использования приборов и измерений при обработке осадков 1396
2. Оперативное управление в реальном времени 1396
2.1. Развитие требований к системам контроля и управления 1396
2.1.1. Станция питьевой воды 1398
2.1.2. Сточные воды 1402
2.1.3. Обработка осадков 1406
2.2. Технологии управления 1407
2.2.1. Местные (локальные) сети управления 1407
2.2.2. «Простые клиенты» 1408
2.2.3. Ethernet 1410
2.2.4. Объектно-ориентированное программное обеспечение 1410
2.2.5. Цифровая система контроля и управления или решение с автоматами-котроллерами 1412
3. Управление сооружением в отложенном времени 1412
3.1. Программное обеспечение для отчетов: Aquacalc 1412
3.2. Техническое обслуживание 1414
3.2.1. Управление компьютерным техническим обслуживанием 1415
3.2.2. Программа Aquamaint 1416
Заключение 1416

Глава 22

Обработка питьевой воды 1418

Введение 1419
1. Технологические линии обработки поверхностных вод 1420
1.1. Хранение исходной воды 1424
1.2. Забор воды 1425
1.2.1. Концепция сооружений водозабора 1425
1.2.2. Предварительная обработка на водозаборе 1426
1.3. Предварительное окисление 1426
1.3.1. Аэрация 1427
1.3.2. Химическое окисление 1427
1.4. Осветление 1428
1.4.1. Фильтрация без реагентов 1429
1.4.2. Коагуляция с последующей фильтрацией 1430
1.4.3. Полное осветление 1433
1.5. Доочистка: удаление органических веществ и микрозагрязнений 1441
1.5.1. Общие положения 1441
1.5.2. «Инструменты» доочистки 1442
1.5.3. Примеры применения 1444
1.6. Обеззараживание 1447
1.6.1. Определение 1447
1.6.2. Бактерицидное и остаточное действие 1448
1.6.3. Общие условия хорошего обеззараживания 1448
1.6.4. Условия применения различных реагентов 1449
1.7. Мембранные технологии 1451
1.7.1. Нанофильтрация 1451
1.7.2. Способ Cristal 1452
1.7.3. Способ Cristal Etendu 1453
1.7.4. Другие случаи применения мембран в производстве питьевой воды 1456
1.8. Проблемы, связанные с водорослями и зоопланктоном 1458
1.8.1. Удаление планктонных микроводорослей 1459
1.8.2. Удаление метаболитов водорослей 1460
1.8.3. Проблемы, связанные с зоопланктоном и цистами простейших 1461
1.9. Подпитка водоносных горизонтов 1462
1.10. Обработка осадков 1465
1.10.1. Происхождение осадков 1465
1.10.2. Коагуляция на фильтре 1465
1.10.3. Полная обработка воды 1465
2. Специфическая обработка 1466
2.1. Удаление железа 1468
2.1.1. Состояние железа в природных водах 1468
2.1.2. Физико-химическая деферризация 1471
2.1.3. Биологическое удаление железа — способ Ferazur 1476
2.2. Удаление марганца 1479
2.2.1. Естественное состояние марганца в природных водах 1479
2.2.2. Физико-химическое удаление марганца 1480

2.2.3. Биологическое удаление марганца — способ Mangazur 1483
2.3. Удаление аммония 1488
2.3.1. Физико-химические способы 1488
2.3.2. Биологическое удаление аммония (нитрификация) 1489
2.3.3. Биологическая обработка воды, содержащей аммоний, железо и/или марганец 1491
2.4. Удаление нитратов 1492
2.4.1. Физико-химические процессы — способ Azurion 1492
2.4.2. Биологические методы денитрификации 1494
2.4.3. Сравнение преимуществ двух способов удаления нитратов 1495
2.5. Удаление H_2S 1495
2.5.1. Физическое удаление отдувкой 1496
2.5.2. Химические технологии 1496
2.5.3. Биологические технологии 1497
2.5.4. Вывод 1497
2.6. Фторирование и дефторирование 1498
2.6.1. Фторирование 1498
2.6.2. Удаление фтора 1498
2.7. Удаление мышьяка 1499
2.7.1. Общие положения 1499
2.7.2. Способ GEH очистки подземных вод от мышьяка ... 1500
2.8. Другие металлоиды (или неметаллы) 1501
2.8.1. Удаление сурьмы 1501
2.8.2. Удаление бора 1502
2.8.3. Бром: проблема броматов 1502
2.8.4. Удаление селена 1502
2.9. Удаление тяжелых металлов 1503
2.9.1. Оценки различных технологических линий 1503
2.9.2. Особый случай применения европейских норм 1503
2.9.3. Проблема удаления свинца 1504
2.10. Радиоактивность 1505
2.11. Извлечение солей 1505
2.12. Удаление органических веществ 1505
2.12.1. Природные органические вещества — цветность 1505
2.12.2. Привкусы и запахи 1506
2.12.3. Органические микрозагрязнения 1506
2.12.4. Особый случай хлорированных растворителей 1507
3. Изменение кальций-углеродного равновесия 1507
3.1. Нейтрализация и/или реминерализация 1508
3.1.1. Нейтрализация агрессивной углекислоты 1508
3.1.2. Реминерализация 1508
3.1.3. Потребление реагентов 1516
3.2. Декарбонатация и/или умягчение 1516
3.2.1. Умягчение декарбонатацией 1516
3.2.2. Умягчение на ионообменной смоле 1519
3.2.3. Электродекарбонатация 1519
4. Компактные стандартные установки 1519
4.1. Установка UCD 1519
4.2. Установка Pulsapak 1521

4.3. Установка UEP 1521
4.4. Установка Ultrasource 1522
5. Реконструкция существующих станций 1523
5.1. Увеличение мощности и/или улучшение качества обработки 1523
5.2. Выход на новые нормы качества воды 1524
5.3. Выводы 1526

Глава 23 **Обработка городских сточных вод ... 1530**
1. Концепция технологической линии: ограничения 1531
1.1. Природа и изменчивость обрабатываемых ГСВ 1532
1.2. Обеспечение качества и надежности 1532
1.3. Конечное назначение осадка: глобальная оптимизация 1533
1.4. Воздействие на окружающую среду (эстетика, запахи, шумы): компактность 1536
1.5. Конструктивные решения 1539
1.6. Ориентация на длительное устойчивое развитие 1539
1.7. Частный случай реконструкции очистных сооружений 1539
2. Выбор технологий и линий обработки воды 1540
2.1. Выбор технологий в зависимости от ограничений 1540
2.2. Технические параметры различных технологических линий 1543
2.3. Обеззараживание ГСВ 1546
2.3.1. Выбор и расчет параметров обеззараживания 1546
2.3.2. Бактериологические подсчеты 1548
2.3.3. Извлечение яиц гельминтов 1550
3. Примеры типичных технологических линий обработки ГСВ 1550
3.1. Станция «Gabal El Asfar» (Египет) 1552
3.2. Станция «Valenton 2» (Верхняя Сена, Франция) 1553
3.3. Станция в южной части Милана (Италия) 1555
3.4. Станция в Брно (Чехия) 1557
3.5. Станция в Даляне (Китай) 1558
3.6. Станция в Корке (Ирландия) 1559
3.7. Станция в Айршире (Шотландия) 1560
3.8. Станция в Густрове (Германия) 1561
3.9. Станция в Валансе (Франция) 1562
3.10. Станция в Грассе (Франция) 1563
3.11. Станция в Семпре (Мексика) 1564
3.12. Станция «Marbella» (Биаритц, Франция) 1566

Глава 24 **Обработка и кондиционирование промышленных вод 1568**
1. Вода для котельных установок 1569
1.1. Обработка подпиточной воды 1569
1.1.1. Установки декарбонатации и умягчения воды, предназначенной для питания котлов низкого и среднего давления 1570

1.1.2. Технологические линии полной деминерализации (для котлов среднего и высокого давления) ... 1572
1.1.3. Установки дегазации ... 1575
1.2. Кондиционирование воды для котельных установок ... 1576
2. Конденсаты ... 1577
2.1. Конденсаты котлов высокого давления ... 1577
2.1.1. Обработка ... 1577
2.1.2. Кондиционирование ... 1580
2.2. Конденсаты котлов низкого давления ... 1581
2.2.1. Обработка ... 1581
2.2.2. Кондиционирование ... 1582
2.3. Пример: водоснабжение нефтеперерабатывающего завода ... 1583
3. Производственные воды ... 1583
3.1. Бумажная промышленность ... 1583
3.2. Аграрно-пищевая промышленность ... 1583
3.2.1. Производство пива и газированных напитков ... 1583
3.2.2. Минеральные воды и родниковая вода ... 1584
3.2.3. Производство крахмала и глюкозы ... 1584
3.3. Текстильные и красильные производства ... 1585
3.4. Ультрачистая вода для производства полупроводников и фармацевтической промышленности ... 1585
3.4.1. Технологическая линия подготовки ультрачистой воды для производства полупроводников ... 1586
3.4.2. Обработка сточных вод производства полупроводников ... 1591
3.4.3. Повторное использование воды в производстве полупроводников ... 1593
3.4.4. Воды для использования в фармацевтической промышленности ... 1595
4. Производство вод, нагнетаемых для поддержки добычи нефти ... 1599
5. Очистка рассолов ... 1601
5.1. Получение очищенной соли из исходной каменной соли 1601
5.2. Растворы для электролизных систем производства щелочи и хлора ... 1601
6. Вода для систем охлаждения ... 1602
6.1. Защита от засорений и биологического обрастания ... 1603
6.1.1. Подготовка подпиточной воды ... 1603
6.1.2. Подготовка воды для системы охлаждения ... 1603
6.2. Защита от образования отложений и коррозии ... 1606
6.2.1. Способ, называемый естественным равновесием ... 1606
6.2.2. Способы с применением ингибиторов отложений .. 1607
6.2.3. Способы с применением ингибиторов коррозии 1608
6.2.4. Сбросы ... 1610
6.3. Проектирование системы охлаждения ... 1611
6.3.1. Исходные данные ... 1611
6.3.2. Эксплуатационный баланс ... 1611
6.4. Разработки в целях экономии воды ... 1611

6.4.1. Рециркуляция конденсатов испарений в аграрно-пищевой промышленности ... 1612
6.4.2. Пример рециркуляции сточных вод в нефтепереработке ... 1612
6.5. Открытые прямоточные системы ... 1613
6.6. Системы охлаждения, снабжаемые морской водой ... 1614
6.6.1. Открытые системы ... 1614
6.6.2. Полуоткрытые системы ... 1614
6.7. Закрытые системы ... 1614
6.8. Подготовка систем охлаждения ... 1615
6.9. Контроль систем охлаждения ... 1615

Глава 25 **Производственные процессы и обработка сточных вод ... 1616**

1. Проектирование очистных сооружений и установок (общие положения) ... 1617
1.1. Организация потоков ... 1617
1.2. Внутренние системы рециркуляции ... 1619
1.3. Специальная предварительная обработка ... 1619
1.4. Первичная обработка ... 1619
1.5. Биологическая обработка ... 1620
1.6. Третичная очистка ... 1620
1.7. Обработка осадков ... 1622
1.8. Запахи ... 1622
2. Аграрно-пищевая промышленность ... 1623
2.1. Общие положения ... 1623
2.2. Предварительная обработка ... 1624
2.3. Биологическая обработка ... 1625
2.4. Третичная очистка ... 1626
2.5. Обработка осадков ... 1626
2.6. Удаление запахов ... 1627
2.7. Примеры ... 1627
3. Целлюлозно-бумажная промышленность ... 1631
3.1. Производство химической и полухимической бумажной массы ... 1631
3.1.1. Специфические процессы предварительной обработки ... 1631
3.1.2. Биологическая обработка ... 1632
3.1.3. Третичная очистка ... 1632
3.1.4. Обработка осадков ... 1632
3.1.5. Удаление запаха ... 1632
3.2. Производство бумаги и картона ... 1632
3.2.1. Обработка и внутренняя рециркуляция (сокращенная схема) ... 1633
3.2.2. Специфические процессы предварительной обработки ... 1633
3.2.3. Оптимизация общей технологической линии обработки (вода + осадок) и возможная рециркуляция ... 1634
4. Нефтяная промышленность ... 1639

4.1. Добыча нефти ... 1639
4.1.1. Очистка пластовой воды ... 1639
4.1.2. Обработка морской воды в целях ее использования для закачки в пласт ... 1640
4.2. Транспортировка и слив балластных вод ... 1641
4.3. Нефтепереработка ... 1641
4.3.1. Нефтесодержащие ливневые воды ... 1642
4.3.2. Производственные сточные воды ... 1642
4.3.3. Три примера типовых линий обработки сточных вод ... 1644
4.4. Осадки и отходы ... 1649
4.5. Отработанные содовые растворы ... 1649
5. Теплоэлектростанции ... 1649
5.1. Обработка серосодержащих сточных вод от процессов очистки дымовых газов теплоэлектростанций ... 1650
5.1.1. Происхождение серосодержащих сточных вод и их свойства ... 1650
5.1.2. Сооружение для очистки сточных вод от установок очистки дымовых газов ... 1650
5.2. Повторное использование сточных вод в качестве источника подпиточной воды ... 1653
6. Химическая промышленность ... 1657
6.1. Общие положения ... 1657
6.2. Внутренняя, или специфическая предварительная, обработка ... 1659
6.3. Сооружения заключительной обработки сточных вод ... 1660
6.4. Примеры ... 1661
7. Текстильная промышленность ... 1664
7.1. Предварительная обработка ... 1664
7.2. Биологическая обработка ... 1665
7.3. Третичная очистка ... 1665
7.4. Обработка осадков — удаление запахов ... 1665
7.5. Пример: очистные сооружения ассоциации текстильных предприятий в регионе Haute Vallée de La Touyre во Франции ... 1666
8. Черная металлургия ... 1667
8.1. Полуоткрытые системы ... 1668
8.1.1. Коксохимическая фабрика ... 1668
8.1.2. Доменные печи ... 1668
8.1.3. Цех конвертерной стали ... 1669
8.1.4. Непрерывная разливка и горячая прокатка ... 1670
8.2. Потоки специфических сточных вод ... 1671
8.2.1. Аммиачные воды коксохимического производства 1671
8.2.2. Сточные воды цеха холодной прокатки ... 1672
9. Цветная металлургия и гидрометаллургия ... 1674
9.1. Производство алюминия ... 1674
9.1.1. Производство глинозема ... 1674
9.1.2. Фторсодержащие сточные воды, образующиеся при электролизе глинозема ... 1675
9.1.3. Сточные воды от производства предварительно спекаемых анодов ... 1675

9.1.4. Производство алюминия из вторичного сырья 1675
9.1.5. Разливка и горячая прокатка алюминия 1675
9.2. Производство цинка и свинца 1677
9.2.1. Сточные воды участка обжига «цинковой обманки» 1677
9.2.2. Общий поток сточных вод 1677
9.2.3. Производство свинца 1678
9.2.4. Производство свинца путем переработки использованных автомобильных аккумуляторов 1678
9.3. Производство меди 1679
9.3.1. Пирометаллургический способ 1679
9.3.2. Гидрометаллургический способ 1679
9.4. Общие гидрометаллургические технологии производства 1680
10. Обработка поверхностей (обезжиривание и нанесение металлических покрытий) 1681
10.1. Рециркуляционная система 1682
10.1.1. Рециркуляция промывных вод после обработки на ионообменных смолах 1682
10.1.2. Меры сохранения активности обезжиривающих растворов 1683
10.2. Обезвреживание (детоксикация) 1684
10.3. Выпаривание 1684
10.4. Доочистка сточных вод 1685
10.4.1. Третичное фильтрование 1686
10.4.2. Доочистка на ионообменных смолах 1686
11. Автомобильная промышленность и металлообработка 1686
11.1. Обработка смазочно-охлаждающих жидкостей 1686
11.2. Разрушение СОЖ на водной основе 1687
11.2.1. Эмульсии 1687
11.2.2. Полусинтетические СОЖ 1688
11.2.3. Синтетические СОЖ 1688
11.3. Фосфатирование 1689
11.4. Окрасочные камеры 1689
11.4.1. Окраска методом катофореза 1689
11.4.2. Чистовое лакокрасочное покрытие 1689
12. Горнодобывающая промышленность 1690
12.1. Откачиваемые шахтные воды 1690
12.2. Сточные воды рудообогатительных предприятий 1692
12.3. Контроль шахт после их вывода из эксплуатации 1694



Глава 1

ВВЕДЕНИЕ 3

1. ФИЗИКА ВОДЫ 4
2. ХИМИЯ ВОДЫ 10
3. БИОЛОГИЯ ВОДЫ 20
4. ТЕРМИНОЛОГИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ВОДЫ 27

Глава 1

Вода и ее свойства

Введение

Во Вселенной существует молекула, которую человек жадно ищет на поверхности далекой планеты или в ее атмосфере и обнаружение которой помогло бы реализовать все безумные фантазии человечества: найти жизнь вне нашей планеты.

Эту молекулу можно представить в виде равнобедренного треугольника с характерным межатомным углом, равным 105° (см. рис. 1), возникшим вследствие отрицательного электрического заряда атомов, расположенных в двух его вершинах, вместо тех 90°, которые характерны для строго ковалентных связей; она также имеет электрический момент, который проявляется в физических и электрических свойствах.

Формула этой молекулы может быть записана очень просто: H_2O, т. е. данная молекула образуется при слиянии одного атома кислорода и двух атомов водорода, — **это вода**.

За словом возникает образ, связанный с космическими путешествиями, образ голубой планеты Земля.

Действительно, вода является наиболее распространенным минеральным веществом на поверхности Земли. Она образует гидросферу. Ее объем составляет $1385 \cdot 10^6$ км^3, из них 97,4 % находится в океанах, которые составляют 71 % от земной поверхности, 2 % — в виде льда и только 0,6 % (это составляет $8 \cdot 10^6$ км^3) —

в виде континентальных пресных вод (в том числе подземных вод и влаги в почве). На земной поверхности объем доступных пресных вод (рек, озер) составляет приблизительно 350 000 км^3; объем льда ледниковых шапок на полюсах, которые также являются пресной водой, равен $25 \cdot 10^6$ км^3. В атмосфере в виде пара и облаков находится 13 000 км^3 воды. Ежегодное испарение составляет 500 000 км^3, а на континенты выпадают осадки в объеме 110 000 км^3 в год.

Вода необходима для биологической жизни. Это главный компонент живой материи — в среднем вода составляет 80 %. У высших организмов процент содержания воды колеблется между 60 и 70 %. В морских организмах, таких как медузы или некоторые водоросли, содержание воды достигает 98 %. Напротив, в спорообразующих бактериях, которые являются выносливой формой с замедленной жизнедеятельностью, содержится только 50 % воды.

Как главный элемент неживой и живой материи, вода является также одним из важнейших элементов жизни и деятельности человека. Сейчас общий объем потребляемой воды, которая используется в домашнем хозяйстве, в промышленности и сельском хозяйстве, значителен — 250 м^3 в год на душу населения. Заметим, что эта величина колеблется от 100 м^3 для развивающихся стран до 2000 м^3 в США. И нет сомнения в том, что потребность человечества в воде не перестанет расти.

Это подразумевает крайнюю необходимость беречь воду и очищать ее для потребления, для специфических промышленных целей, а также ограничивать сброс загрязнений в окружающую среду.

1. Физика воды

1.1. Три состояния воды

Структура воды зависит от ее физического состояния.

Газообразное состояние воды (пар) четко соответствует формуле H_2O и, в особенности, угловой модели (см. рис. 1). Но конденсированные состояния (вода и лед) имеют более сложную структуру, и именно этим можно объяснить их нетипичные свойства (см. п. 1.2).

В твердом состоянии (лед) к центральной молекуле воды присоединяются четыре периферические и система приобретает форму тетраэдра (рис. 2).

Тетраэдрическая структура образуется благодаря соединению молекул под влиянием межмолекулярных, так называемых *водородных связей*: каждый атом водорода молекулы воды притягивается атомом кислорода (противоположной полярности) соседней молекулы. В зависимости от типа льда элементарные тетраэдры образуют различные кристаллические структуры. Наиболее распространена гексагональная форма симметрии, которая встречается в кристаллах снега в виде разнообразных шестиугольных снежинок (фото 1).



Фото 1. Лед (пример)

Изучение кристаллографических изменений, в особенности с помощью спектра Рамана комбинационного рассеяния, позволяет понять переход льда из рыхлого состояния **в жидкое**: с повышением температуры «пустоты» постепенно заполняются промежуточными свободными молекулами воды до полного разруше-

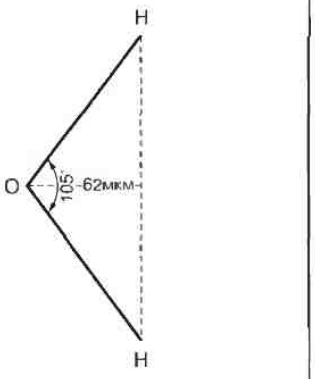


Рис. 1. Структура воды в газообразном состоянии (пар)

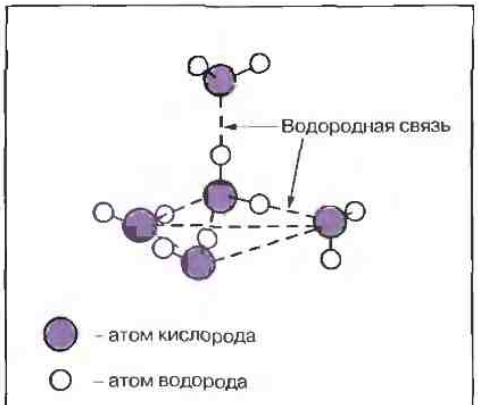


Рис. 2. Тетраэдрическая структура воды в твердом или жидком состоянии

ния кристаллической структуры после плавления. В жидкой воде структурная тетраэдрическая модель еще похожа на основную модель льда; но небольшие кластеры связанных молекул смешиваются со свободными молекулами, которые их замещают по мере того, как температура повышается до точки кипения, где на стадии образования пара все молекулы воды оказываются свободными.

1.2. Физические свойства

Для обработки воды наиболее интересны следующие ее физические свойства.

1.2.1. Плотность

Плотность (объемная масса) вещества зависит от температуры и давления вследствие изменения его молекулярной структуры.

При нормальном давлении плотность чистой воды достигает максимального значения при температуре 4 °С (а точнее, 3,982 °С). Температурная зависимость плотности воды приведена в табл. 1.

Зависимость плотности воды от температуры и давления вызывает различные последствия как в природе (явление стратификации озер), так и на сооружениях обработки воды (например, подъем ила в отстойниках).

Учитывая практические величины гидравлических давлений, воду принято считать несжимаемой жидкостью. Но на самом деле это слабоэластичная жидкость: ее объем снижается приблизительно на 0,048 % каждый раз, когда давление повышается на одну атмосферу.

Таблица 1
Плотность воды в зависимости от температуры

T, °C	*Плотность, кг/дм³*	*T, °C*	*Плотность, кг/дм³*
0	0,999 839	20	0,998 204
4	0,999 972	25	0,997 045
10	0,999 699	30	0,995 647
15	0,999 099	100	0,958 365

У морской воды, солесодержание которой равно 35 г/л, средняя плотность составляет 1,0281 кг/дм^3 при 0 °С; изменение солесодержания на 1 г/л изменяет плотность на 0,0008 кг/дм^3.

Примечание. Чистая пресная вода, являясь эталоном для измерения плотности жидкостей и твердых тел, имеет плотность, равную, по определению, 1,000 кг/дм^3.

1.2.2. Термические свойства

■ Удельная теплоемкость

Для воды в жидком состоянии величина удельной теплоемкости очень высока и составляет 4,18 кДж/(кг · °С) или кДж/(кг · К) (т. е. 1 ккал/(кг · °С) в старых единицах) при 20 °С. Она изменяется в зависимости от температуры от минимального значения 4,1784 кДж/(кг · К) при 30 °С до 4,2159 кДж/(кг · К) при 100 °С.

■ Энтальпия

Энтальпия перехода для плавления составляет 334 кДж/кг (или 6,01 кДж/моль) и для испарения — 2259 кДж/кг (или 40,657 кДж/моль) при нормальном давлении и температуре 100 °С.

Благодаря своим высоким показателям теплоемкости и энтальпии испарения вода, занимающая большие пространства на поверхности Земли, играет важную роль в терморегуляции планеты. По этой причине ее используют как жидкий теплоноситель.

1.2.3. Вязкость

Вязкость — это свойство жидкого тела (жидкости или газа) сопротивляться различным движениям, как внутренним (например, турбулентности), так и внешним (например, течению). Это сопротивление вызвано взаимным трением молекул при движении. Оно является основной причиной потери кинетической энергии и играет, таким образом, важную роль в обработке воды.

Принято различать два типа вязкости:

— **динамическая** (или абсолютная) вязкость μ, которая определяется отношением тангенциального (касательного) напряжения Т, Па, к градиенту скорости V, м/с, в направлении y, м, перпендикулярном плоскости скольжения:

$$\mu, \text{Па} \cdot \text{с} = T/(dV/dy),$$

причем наиболее привычная единица измерения вязкости μ — мПа · с;

— **кинематическая** вязкость ν — это отношение динамической вязкости μ к плотности жидкого тела ρ:

$$\nu, \text{м}^2/\text{с} = \mu, \text{Па} \cdot \text{с}/\rho, \text{кг}/\text{м}^3.$$

Динамическая вязкость воды снижается при повышении температуры (табл. 2) и повышается с увеличением содержания растворимых солей; поэтому морская вода более вязкая, чем речная (табл. 3).

Таблица 2
Динамическая вязкость воды в зависимости от температуры

Т, °С	*Вязкость динамическая μ, мПа · с*	*Т, °С*	*Вязкость динамическая μ, мПа · с*
0	1,797	20	1,007
5	1,523	25	0,895
10	1,301	30	0,800
15	1,138	35	0,723

Давление особенным образом влияет на абсолютную вязкость воды. Умеренное давление при низких температурах делает воду менее вязкой, в какой-то степени раздавливая ее молекулярную структуру, этим вода отличается от других жидкостей. Если давление продолжает повышаться, вода восстанавливает свою структуру жидкости, которая не подвержена внутреннему воздействию, и соблюдается общее правило, при котором вязкость повышается с повышением давления.

Таблица 3
Динамическая вязкость воды в зависимости от содержания солей

Содержание солей в ионах Cl⁻, г/л	*Вязкость динамическая μ при 20 °C, мПа · с*
0	1,007
4	1,021
8	1,035
12	1,052
16	1,068
20	1,085

1.2.4. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение — это характеристика поверхности раздела на границе двух фаз. Оно определяется как сила натяжения, которая действует на поверхности жидкости и стремится как можно больше сократить эту поверхность (рис. 3). Поверхностное натяжение вызывает капиллярный подъем уровня воды на 15 см в трубке диаметром 0,1 мм при температуре 18 °С. Оно снижается при повышении температуры (табл. 4).

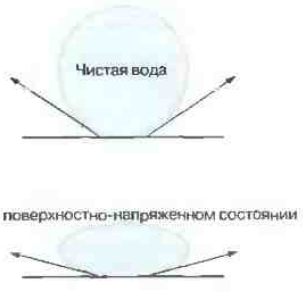


Рис. 3

Таблица 4
Поверхностное натяжение воды в зависимости от температуры

T, °C	*Поверхностное натяжение, мН/м*	*T, °C*	*Поверхностное натяжение, мН/м*
0	75,60	50	67,91
10	74,22	60	66,18
20	72,75	70	64,40
30	71,18	80	62,60
40	69,56	100	58,90

При добавлении растворенных солей поверхностное натяжение увеличивается (74,6 мН/м для водного раствора NaCl с концентрацией 1 моль/л при температуре 18 °С).

Другие вещества могут снижать поверхностное натяжение, они называются поверхностно-активными веществами (например, детергенты).

1.2.5. Электрические свойства

■ Диэлектрическая проницаемость воды

Абсолютная диэлектрическая проницаемость воды составляет 78,5 Ф/м и является наиболее высокой из известных величин. Это объясняет выраженную ионизирующую способность воды.

■ Удельная электрическая проводимость воды

Вода сама по себе плохо проводит электрический ток. Удельная электрическая проводимость самой чистой воды, которая когда-либо была получена, равна 4,2 мкСм/м при 20 °С (что соответствует удельному сопротивлению 23,8 МОм · см). Она повышается при растворении в воде солей (см. гл. 8, п. 3.2) и изменяется в зависимости от температуры.

1.2.6. Оптические свойства

Прозрачность воды зависит от длины волны света, который проходит сквозь нее. Если ультрафиолетовые лучи проходят хорошо, то инфракрасное излучение, столь же полезное с физической и биологической точек зрения, проникает с трудом. Вода хорошо поглощает оранжевый и красный цвета видимой части спектра, а синий цвет остается не поглощенным в толще воды.

По прозрачности воды часто оценивают некоторые формы ее загрязнения и эффективность очистки, а способность пропускать ультрафиолетовые лучи позволяет использовать их для обеззараживания воды.

1.3. Посторонние примеси в воде

Природная вода, а *тем более* та вода, которая является объектом обработки, никогда не бывает чистой. В ней содержатся посторонние примеси двух видов.



Рис. 4. Размеры различных частиц

■ Взвешенные вещества

Взвешенными веществами (ВВ) называют минеральные и органические вещества (ОВ), находящиеся во взвешенном состоянии из-за турбулентности воды или их удельного веса, который очень близок по значению к удельному весу воды, и не взаимодействующие с водой (рис. 4).

Среди них есть **коллоидные вещества** — это такие вещества, которые состоят из тонкодисперсных твердых веществ (0,01–5 мкм), характеризующихся очень большой удельной поверхностью (измеряемой в квадратных сантиметрах на грамм) и электростатическим зарядом (в природной воде, как правило, отрицательным), который накапливается на межфазовой границе твердое тело — жидкость (см. дзета-потенциал, гл. 3, п. 1.1.2).

Взвешенные вещества обычно бывают твердыми, но могут быть жидкими, не поддающимися смешиванию с водой (например, частицы масла во взвешенном состоянии в воде и др.). Если речь идет об эмульсии, которая не стабилизируется химическим веществом, говорят о **механической эмульсии**. Если эмульгаторы расположены на межфазовой границе вода — несмешивающаяся жидкость и препятствуют слиянию капелек, делая эмульсию очень устойчивой (например, «растворимые масла»), говорят о **химической эмульсии**.

■ Растворимые вещества, или истинные растворы

К растворимым веществам относятся минеральные (ионизированные более или менее) или органические соединения, макромолекулярные или микромолекулярные, а также газы, которые часто бывают растворимыми в воде (например, CO_2, SO_2, NH_3 и др.).

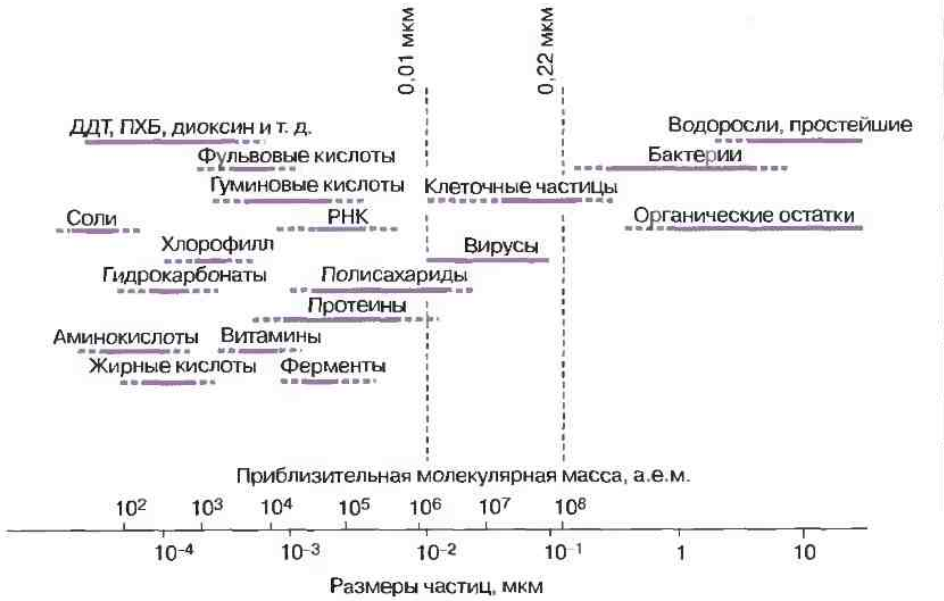


Рис. 5. Пример органических составляющих воды

Рисунок 5 дает представление о размерах (измеряемых в микрометрах) и молекулярных массах частиц [измеряемых в атомных единицах массы (а.е.м.) — см. гл. 8, п. 3.1.2], растворенных или находящихся во взвешенном состоянии в природных или сточных водах.

2. Химия воды

Энтальпия образования молекулы воды высока и составляет 242 кДж/моль (0,1 МПа; 298,15 К). Поэтому вода обладает большой устойчивостью. Эта устойчивость, а также электрические свойства — вода обладает сильной полярностью (1,84 Д) и высокой абсолютной диэлектрической проницаемостью (78,5 Ф/м) — делают ее особенно пригодной для растворения различных веществ. Бóльшая часть минеральных веществ, а также большое количество газов и ОВ могут растворяться в воде.

2.1. Вода как растворитель

Растворить вещество — значит преодолеть силы сцепления:

— межатомные (сильные химические связи): ковалентные связи (между атомами) или ионные (между ионами);

— межмолекулярные: связи (сцепления) между молекулами (водородная связь) и силами притяжения (связь Ван-дер-Ваальса).

Силы сцепления могут быть электростатического или кулоновского происхождения.

Растворяющая способность воды (за счет биполярности молекул) вызывает частичный или полный разрыв различных связей между атомами (диссоциация) и молекулами (ионизация) в веществах, которые растворяются и заменяют их новыми связями с собственными молекулами воды (гидратация), создавая новые разобщенные структуры. Полное растворение приводит к образованию растворов.

2.1.1. Растворимость химических веществ в воде

■ Растворимость газов

Таблица 5
Растворимость газов под давлением чистого газа в 1 бар

Газ	*Растворимость при 10 °С, мг/л*
N_2	23,2
O_2	54,3
CO_2	2318
H_2S	5112
CH_4	32,5
H_2	1,6

Растворимость газов подчиняется закону Генри (см. гл. 3, п. 14.1, и гл. 8, п. 3.3).

В качестве примера в табл. 5 приведена растворимость основных газов при давлении, равном 101,325 кПа (1 бар).

Сильно поляризованные молекулы (CO_2, H_2S) имеют гораздо бóльшую растворимость в воде, чем молекулы других газов.

Кислород лучше растворяется в воде, чем азот, поэтому смесь газов, выделенных из воды, более богата кислородом, чем атмосфера, с которой вода находилась в состоянии равновесия.

■ Растворимость жидкостей

Поскольку молекула воды обладает полярностью, то растворимость какой-либо жид-

кости в воде зависит от полярности молекул этой жидкости. Например, молекулы, которые содержат функциональные группы OH^- (спирты, сахара), SH^-, NH_2, очень поляризованы и поэтому хорошо растворимы в воде, в то время как другие неполяризованные жидкости (углеводороды, четыреххлористый углерод, масла, жиры и др.) являются слаборастворимыми.

Может иметь место частичная смешиваемость: например, вещество может смешиваться с водой только при температуре выше верхней критической (для смеси вода–фенол эта температура выше 63,5 °С), или ниже нижней критической (триметиламин растворим в воде только при температуре ниже 18,5 °С), или между двумя критическими температурами (например, система вода–никотин).

■ Растворимость твердых веществ

Вода представляет собой уникальное вещество, способное растворять минеральные соли. Растворимость солей зависит от температуры. В табл. 6 приведена растворимость различных солей при температуре 10 °С.

Растворение ионных или полярных соединений происходит путем связывания молекул воды со стороны атомов кислорода с катионами и со стороны атомов водорода — с анионами. Растворимость повышается с увеличением поляризации иона (например, от магния к кальцию, от карбонат-иона к хлор-иону), которая определяется отношением его заряда к квадрату его радиуса. Гидратация ионов формирует определенную многослойную структуру раствора. Чем меньше размер иона и выше его заряд, тем больше структура раствора отличается от структуры чистой воды. Ионы Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, F^-, HO^- называются структурообразующими ионами I типа: вязкость их раствора больше вязкости воды при одинаковой температуре.

Гидратация ионов средних размеров (K^+, Cs^+, NH_4^+, NO_3^-, ClO_4^-) приводит к потерям первоначальной структуры, которая не компенсируется. Они называются дезорганизующими и приводят к снижению вязкости. Такие слабополяризованные ионы, как четырехзамещенные ионы аммония NR_4^+ (R = алкильное соединение), слабо взаимодействуют с водой: они интегрируются в жидкость, не меняя сеть водородных связей воды. Они называются структурообразующими ионами II типа.

Полярные органические твердые соединения или соединения, поддающиеся ионизации, растворимы в воде (лимонная кислота). Обычные полимеры с длинной неполяризованной цепочкой, напротив, нерастворимы в воде (полиэтилен, ПВХ, целлюлоза, полимочевина и др.). Частичное растворение возможно при внедрении функциональных полярных соединений (например, детергентов, полиэлектролитов, таких как полиакриламиды).

Таблица 6
Растворимость минеральных солей при t = 10 °С

Соли	*Растворимость, г на 100 г раствора*
$CaCl_2$	39,19
$CaSO_4$	0,191
$CuSO_4$	14,4
$FeCl_3$	44,9
$FeSO_4$	17
KI	57,6
$KMnO_4$	4,12
K_2Cr2O_7	7,12
$MgSO_4$	21,7
NaCl	26,32
NaOH	39
Na_2CO_3	0,8

2.1.2. Изменение сродства с водой

Растворимость в воде зависит от природы вещества или по крайней мере от некоторых его составляющих. По отношению к воде существуют гидрофильные, т. е. способные к взаимодействию с водой (OH, CO, NH_2 и т. д.), и гидрофобные, т. е. отталкивающиеся от воды (CH_3–CH_2, C_6H_5), вещества. Следовательно, гидрофильность характеризует сродство соединения с водой.

■ Образование гидрофильных растворов

В некоторых случаях для приготовления растворов необходим третий реагент, играющий роль посредника. Он называется **солюбилизатором** для истинных растворов, **пептизатором** для коллоидных растворов, **эмульгатором** для эмульсий и **стабилизатором** для суспензий. Такие поверхностно-активные посредники создают настоящие связи между растворителем и веществом, которое надо растворить или поддержать в дисперсном состоянии.

Реагенты-посредники с амфифильными молекулами имеют гидрофобную (типа алкильного) углеродсодержащую структуру гигроскопического соединения (сульфонат, четырехкомпонентный аммоний или спирт). Сопутствующее взаимодействие гигроскопического полярного соединения с водой и сопутствующее взаимодействие гидрофобной неполярной цепи со слаборастворимыми соединениями вызывают:

— солюбилизацию этих соединений путем межфазового переноса;

— их диспергирование путем разрыва гидрофобных межмолекулярных взаимосвязей (действие таких детергентов, как алкибензенсульфонаты, тринатрийфосфат, мембранные липиды; действие эмульгаторов для стабилизации «растворяемых» масел).

■ Потеря гидрофильности

Другие соединения, используемые в роли посредников, напротив, могут разорвать связь между растворителем и растворенными веществами. В зависимости от ситуации такой реагент будет называться **осадителем**, **коагулянтом**, **флокулянтом**, **сгустителем**. Разрыв связи может быть результатом химического взаимодействия: потери ионов OH^- или нейтрализации ионизированных соединений. Посредник разрушает полярное взаимодействие с водой, перетягивая гигроскопическую часть и адсорбируя гидрофобную часть на поверхности пузырьков воздуха (флотация) или более или менее гигроскопического нерастворимого вещества.

Разрыв может быть результатом нейтрализации электростатических сил (действие поливалентных катионов и полиэлектролитов).

2.1.3. Концентрация и активность

Концентрацию растворенного вещества B в растворителе A можно описать несколькими способами:

— **мольная доля x_B**: отношение количества молей растворенного вещества B к общему числу молей растворителя и растворенного вещества (A + B);

— **молярность** [B]: количество молей вещества B, растворенного в литре раствора;

— **моляльность** [B]: количество молей вещества B, растворенного в килограмме растворителя.

Молекулы растворенного вещества ведут себя в растворителе так же, как и газ, находящийся в другом газе. Сильноразбавленные растворы подчиняются закону Рауля для воды

$$P_A = x_A \cdot P_A^*$$

и закону Генри для растворенного вещества

$$P_B = x_B \cdot H_B,$$

где:

P_A, P_B — парциальное давление растворителя и растворенного вещества соответственно;

x_A, x_B — мольная доля растворителя и растворенного вещества соответственно;

P_A^* — давление пара растворителя;

H_B — постоянная Генри растворенного вещества B в растворителе A.

Когда концентрация становится значительной, между молекулами растворенного вещества возникает взаимодействие и появляются отклонения от идеального раствора. Для учета этих отклонений следует заменить концентрацию растворенного вещества другой величиной, которая называется относительной активностью a_B. Активность — это термодинамическая величина, которая связана с концентрацией с помощью коэффициента активности, обозначаемого буквами γ или f в зависимости от единицы измерения концентрации:

$$a_B = f_B \cdot x_B, \text{ или } a_B = \gamma_B \cdot [B].$$

Если раствор очень сильно разбавлен, то значение этого коэффициента приближается к единице.

2.2. Процесс ионизации

Минеральное соединение, растворенное в воде, диссоциирует в большей или меньшей степени с появлением ионов, заряженных отрицательно (анионы) или положительно (катионы). Такое растворенное вещество называется электролитом, так как его раствор проводит электрический ток:

$$AB \Leftrightarrow A^+ + B^-.$$

Когда в одном растворе находится несколько электролитов, каждый диссоциирует в разной степени и свободные ионы могут соединяться между собой, создавая новые соединения. Если растворить, например, два соединения AB и CD, мы получим в растворе молекулы AB, CD, AD и CB в равновесии с ионами A^+, B^-, C^+ и D^-. Это равновесие может изменяться (принцип Ле Шателье) в зависимости от образования нерастворимых соединений, комплексов или газов. Если, например, соединение AD нерастворимо, равновесие почти полностью смещено вправо, согласно реакции

$$AB + CD \Leftrightarrow \underline{AD} + CB.$$

Сильные кислоты и основания, так же как и их соли, даже в относительно концентрированном растворе, полностью диссоциируют. Их называют **сильными электролитами** (например, азотная, серная и соляная кислоты, содовые основания и поташ, поваренная соль).

Другие вещества, такие как уксусная кислота CH_3COOH, сероводород H_2S, фосфорная кислота, только частично диссоциируют в растворе. Это **слабые электролиты**. К ним относятся **полиэлектролиты**, используемые, например, в процессах осветления и имеющие несколько стадий ионизации. Поэтому различают общую кислотность, которая определяется всеми потенциальными ионами H^+, и свобод-

ную кислотность, которая определяется только свободными ионами H^+, присутствующими в растворе.

Сама вода частично диссоциирует на ионы согласно обратимой реакции

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-.$$

Ион H^+ не существует в свободном состоянии в водном растворе. Каждый ион водорода соединяется с молекулой воды, образуя гидратированный ион водорода (гидроксоний) H_3O^+:

$$H^+ + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+.$$

Таким образом, в воде мы находим одновременно молекулы H_2O, гидроксил-ионы OH^- и гидроксоний H_3O^+.

■ Закон действующих масс

Закон действующих масс имеет вид равновесной химической реакции

1

$$mA + nB \Leftrightarrow m'C + n'D.$$

2

Скорости прямой и обратной реакций определяются уравнениями

$$V_1 = k_1 \cdot a_A^m \cdot a_B^n;$$

$$V_2 = k_2 \cdot a_C^{m'} \cdot a_D^{n'},$$

где a_A, a_B, a_C и a_D — активности веществ, определяющие действие соединений в растворе.

В равновесии $v_1 = v_2$, отсюда

$$k_1 \cdot a_A^m \cdot a_B^n = k_2 \cdot a_C^{m'} \cdot a_D^{n'};$$

$$\frac{a_A^m \cdot a_B^n}{a_C^{m'} \cdot a_D^{n'}} = \frac{k_2}{k_1} = K.$$

Буквой K обозначена константа термодинамической диссоциации. Для большего удобства используют величину pK:

$$pK = -\lg K.$$

В гл. 8, п. 3.2.5, табл. 33, приведены значения pK при 25 °C для обычно используемых кислот и оснований; эти значения существенно изменяются в зависимости от температуры.

■ Применение закона действующих масс к воде: водородный показатель pH

Если предположить, что коэффициенты активности равны единице (гипотеза, пригодная для очень разбавленных растворов), то формула записывается так:

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K.$$

Поскольку диссоциация всегда слабая, то концентрация молекул воды практически постоянна, и можно записать

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_e.$$

Величина константы диссоциации (или ионное произведение) воды равняется

примерно 10^{-14} (г-ион/л)^2 при 25 °С. Она меняется под действием температуры (табл. 7).

Таблица 7
Показатель константы диссоциации воды при разных температурах

Температура	*Константа диссоциации* $10^{14} \cdot K_в$	$pK_в$
0	0,12	14,938
15	0,46	14,340
20	0,69	14,163
25	1,01	13,995
50	5,31	13,275
100	54,30	12,265

В чистой воде

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ г-ион/л}.$$

Величину pH в водном растворе определяют, исходя из молярной концентрации ионов H^+ согласно формуле

$$pH = -\lg [H^+].$$

Она измеряется электрометрическим методом (pH-метр со стеклянным электродом).

Кислотной средой называют раствор, в котором величина pH < 7, щелочной средой — раствор, где pH > 7.

■ Сила кислот и оснований в водном растворе

Кислота — это вещество, способное отдавать ионы H^+. Основание — это вещество, способное связывать эти ионы. В водных растворах существует равновесие между катионом H^+ (или H_3O^+), который является носителем кислотных свойств, и анионом, рассматриваемым как основание, так как способен связывать H^+:

$$\text{Кислота} + H_2O \Leftrightarrow \text{Анион} + H_3O^+.$$

Применяя закон действующих масс к очень разбавленному раствору с $[H^+] = [H_3O^+]$, получаем

$$\frac{[\text{Анион}] \cdot [H^+]}{[\text{Кислота}]} = K_a; \qquad pK_a = -\lg K_a.$$

Значение K_a, определенное таким образом, называют **константой ионизации**. Например, уксусная кислота в воде находится в равновесии при $pK_a = 4{,}8$:

$$CH_3COOH + H_2O \Leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+.$$

Кислота тем сильнее, чем больше ионов H^+ она дает в воде, т. е. величина K_a большая или pK_a — маленькая. Основание тем сильнее, чем выше pK_a.

Таким образом, гидроксид иона аммония NH_4^+ — это слабая кислота, его pK_a равен 9,2 при 25 °С. Соответствующее основание NH_3 (NH_4OH в водной среде) — слабое основание.

■ Гидролиз солей

Соли могут быть классифицированы по четырем категориям согласно силе кислот и оснований, из которых они образованы:

— сильная кислота и сильное основание (например, хлористый натрий);
— слабая кислота и сильное основание (например, ацетат натрия);
— сильная кислота и слабое основание (например, хлористый аммоний);
— слабая кислота и слабое основание (например, формиат аммония).

Водные растворы солей трех последних категорий могут быть нейтральными, кислотными или щелочными в зависимости от взаимодействия с ионами воды. Например, при растворении соли AB, полученной из слабой кислоты AH и сильного основания BOH, диссоциированные анионы A^- соединяются с ионами водорода, полученными в результате ионизации воды, и образуют недиссоциированную кислоту AH. В результате концентрация гидроксидных ионов в растворе возрастает и он становится щелочным. Общее уравнение записывается так:

$$A^- + H_2O \Leftrightarrow OH^- + AH.$$

Например, гидролиз ацетата натрия при концентрации 0,01 моль/л приводит к раствору, где величина pH равна 8,4:

$$CH_3COO^- + H_2O \Leftrightarrow OH^- + CH_3COOH.$$

Растворы солей первой категории всегда нейтральны, так как образующиеся кислота и основание являются сильными электролитами (в растворе концентрации ионов H^+ равны концентрации ионов OH^-).

■ Величина pH водных растворов

С помощью величины pK_a можно рассчитать значение pH растворов кислоты, щелочи или растворов солей известной молярной концентрации C. При 25 °С:

— pH раствора кислоты:

$$pH = 1/2pK_a - 1/2lgC;$$

— pH раствора щелочи:

$$pH = 7 + 1/2pK_a + 1/2lgC;$$

— pH раствора соли:

- для соли слабой кислоты и сильного основания

$$pH = 7 + 1/2pK_a + 1/2lgC;$$

- для соли сильной кислоты и слабого основания

$$pH = 7 - 1/2pK_b - 1/2lgC;$$

- для соли слабой кислоты и слабого основания

$$pH = 7 + 1/2pK_a - 1/2pK_b,$$

где K_a и K_b являются константами диссоциации кислоты и соответствующего основания.

■ Растворимость малорастворимых солей. Произведения растворимости

Опыт показывает, что в насыщенном растворе малорастворимой соли AB (растворимость ниже 0,01 моль/л) произведение концентраций ионов $[A^+] \cdot [B^-]$ постоянно для данных температуры и ионной силы раствора. Это произведение, обозначаемое K_S, называется произведением растворимости.

Чем менее растворимо вещество, тем меньше значение K_S. Для карбоната кальция, растворенного в количестве 12 мг/л, произведение растворимости K_S равно $10^{-8,32}$ (г-ион/л)^2. По аналогии с величиной pH пишут $pK_S = -lgK_S$.

Присутствие других солей повышает ионную силу раствора и в результате изменяет растворимость. Повышение растворимости, называемое действием соли, отмечается, когда электролит не обладает ионом, общим с рассматриваемой солью. В противном случае растворимость уменьшается. Например, растворимость хлористого серебра уменьшается в 1000 раз в растворе 0,01 моль/л хлористого натрия.

■ Буферный раствор и буферная емкость

Буферный раствор — это раствор, в котором значение pH мало изменяется при добавлении небольшого количества кислоты или основания. Эти растворы представляют практический интерес, когда необходимо, чтобы реакция проходила при постоянном значении pH. Их получают путем смешения слабой кислоты и ее соли натрия или калия или слабого основания и его соли сильной кислоты, например: уксусная кислота + ацетат натрия (pH = 3,7–5,6), гидроортофосфат натрия + дигидрофосфат натрия (pH = 6,0–9,0) и т. д.

В целом буферная емкость раствора слабой кислоты сохраняется для соотношения концентраций кислота/соль, изменяющегося от 0,1 до 10, и значение $pH = pK_a \pm 1$.

Примечание. Одновременное присутствие свободного диоксида углерода и бикарбонатов (гидрокарбонатов) щелочных или щелочно-земельных металлов в воде придает ей буферную емкость, особенно во время их коагуляции солью в кислой среде (см. гл. 3, п. 1.2).

2.3. Окислительно-восстановительный процесс

Окислительно-восстановительные процессы очень важны при обработке воды, особенно когда смешиваются химические элементы, способные менять валентность (в виде устраняемого загрязнения или реагента обработки): углерод, азот, сера, железо, марганец, хром, мышьяк, хлор, озон и т. п.

Сама вода может участвовать, в зависимости от условий эксперимента, в окислительно-восстановительных процессах с такими возможными реакциями, как

$$2H_2O - 4e \Leftrightarrow 4H^+ + O_2;$$

$$2H_2O + 2e^- \Leftrightarrow 2OH^- + H_2.$$

В первом случае вода отдает электроны и является **донором**, она **восстановитель**, а акцептор электронов является окислителем и образуется свободный кислород. Во втором случае вода **принимает** электроны, она является **окислителем**, а донор электронов является восстановителем и образуется свободный водород. Но в отсутствие катализаторов реакции протекают очень медленно и в целом можно пренебречь действием воды с точки зрения окислительно-восстановительного процесса.

Сила пары окислитель–восстановитель, обычно называемой окислительно-восстановительной парой, определяется по отношению к системе H_3O^+/H_2 (стандартный или нормальный водородный электрод):

$$H_3O^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2H_2 + H_2O.$$

По соглашению стандартное изменение свободной энтальпии реакции равно нулю, если давление водорода равно 1 атм и если концентрация иона $[H_3O^+]$ достигает 1 г-ион/л.

Для окислительно-восстановительной пары Ox/Red

$$Ox + ne^- \Leftrightarrow Red$$

потенциал измеряется устойчивым платиновым электродом, погруженным в раствор с температурой T, K, который содержит одновременно окислитель и восстановитель. Потенциал определяется по уравнению Нернста (Nernst)

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где:

Ox — окислитель;

Red — восстановитель;

F — число Фарадея;

R — универсальная газовая постоянная;

E° — нормальный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, соответствующий [Ox] = [Red].

Нормальный электродный потенциал позволяет предвидеть направление реакции окислительно-восстановительного процесса. Чтобы реакция

$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \Leftrightarrow n_1Ox_2 + n_2Red_1$$

в результате взаимодействия двух пар

$$Ox_1 + n_1e^- \Leftrightarrow Red_1 \qquad (E_1^\circ)$$

и

$$Ox_2 + n_2e^- \Leftrightarrow Red_2 \qquad (E_2^\circ),$$

была возможна, нужно, чтобы E_1° был выше, чем E_2°.

Некоторые реакции окислительно-восстановительного процесса проходят при посредничестве ионов водорода или гидроксила (например, окисление Fe_2^+ ионами перманганата калия MnO_4^-). Чтобы уточнить условия этих разнообразных трансформаций, используют диаграмму зависимости окислительно-восстановительного потенциала от величины pH (или диаграмму Пурбэ), называемую также диаграммой стабильности, так как она определяет зоны, в которых различные химические формы термодинамически стабильны.

Для общей реакции

$$aOx + bH^+ + ne^- \Leftrightarrow cRed + dH_2O$$

уравнение Нернста при 25 °C записывается:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}06}{n}(a \cdot \lg[Ox] - c \cdot \lg[Red]) - \frac{0{,}06 \cdot b}{n} pH.$$

Потенциал линейно изменяется в зависимости от величины pH и концентраций окислителя и восстановителя. Прямые потенциала E в зависимости от величины pH для каждого значения концентраций разграничивают области термодинамического существования химических форм, которые могут быть твердыми, газообразными или растворенными. Диаграмма передает одновременно электрохимические и кислотно-щелочные равновесия (n = 0).

Диаграмма для воды установлена исходя из следующих двусторонних реакций разложения и диссоциации:

$$2H_2O \Leftrightarrow 2H_2 + O_2;$$

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-.$$

Она показывает (рис. 6):

— зону I — окислительную над прямой линией $E = 1{,}23 - 0{,}06pH$, в которой вода разлагается с выделением кислорода;

— зону II — восстановительную под прямой линией E = –0,06pH, в которой вода разлагается с выделением водорода;
— две зоны Ia и Ib — окислительные и соответственно кислые или щелочные, расположенные над прямой линией равновесия реакции диссоциации (частичное давление водорода равно двукратному частичному давлению кислорода) E = 0,82 – 0,06pH и с обеих сторон от прямой линии значение pH = 7;
— две зоны IIa и IIb — восстановительные и соответственно кислые или щелочные ниже той же прямой линии химического равновесия и разделенные прямой линией значение pH = 7.

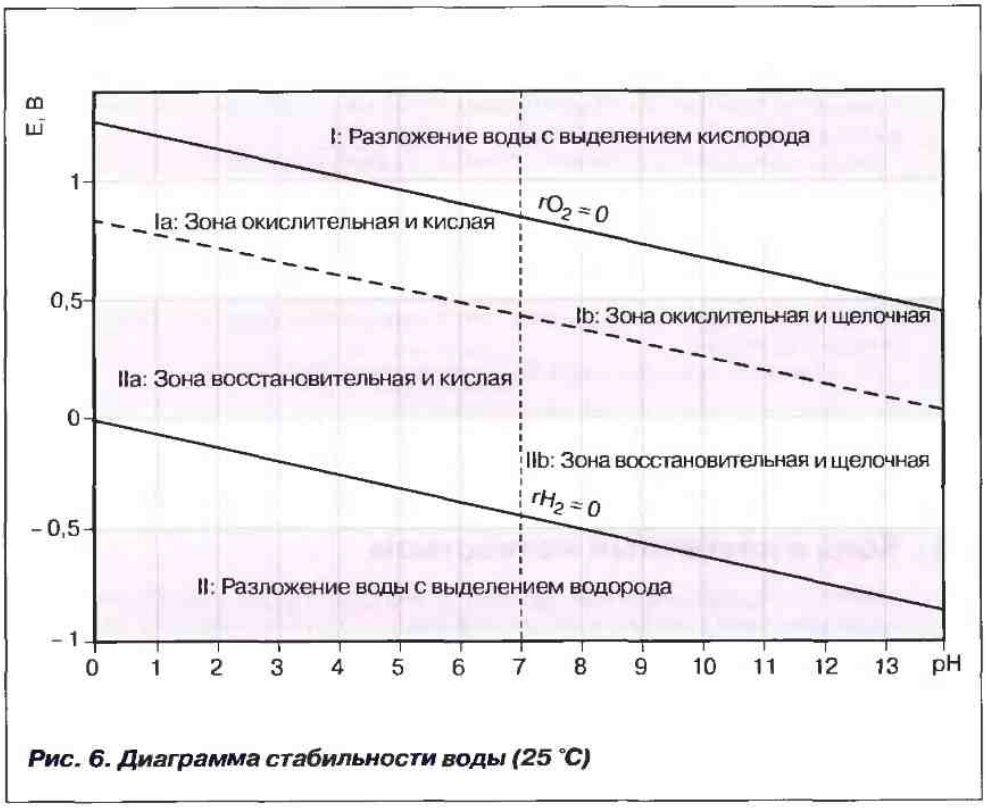


Рис. 6. Диаграмма стабильности воды (25 °C)

Вода термодинамически стабильна в зонах Ia, Ib, IIa и IIb. В этих зонах только очень сильные окислители или восстановители реагируют с водой с большой скоростью; например, хлор легко переходит в состояние аниона Cl^-:

$$Cl_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2\,Cl^-.$$

В общем, при введении хлора в воду происходит реакция

$$2Cl_2 + 2H_2O \Leftrightarrow 4H^+ + 4Cl^- + O_2$$

с выделением кислорода и ионов водорода.

Показатели rH (или rH_2) или rO_2 определяются соответственно как десятичный логарифм обратной величины парциального давления водорода или кислорода. **Показатель rH** служит для того, чтобы характеризовать состояние окислительно-вос-

становительной системы. Он может быть рассчитан исходя из потенциала E и величины pH согласно формуле

$$rH = \frac{EH}{0{,}029} + 2pH,$$

где EH — электродный окислительно-восстановительный потенциал по отношению к стандартному водородному электроду, выраженный в вольтах.

Таблица 8

Температура, °C	*K, мВ*
5	+257
10	+254
15	+251
20	+248
25	+245

Примечание. Отметим, что все вышеперечисленные потенциалы были определены по отношению к водородному электроду, но в реальности наиболее используемый электрод на измерительных аппаратах — это электрод, называемый комбинированным: платина–каломель ($Pt–Hg/HgCl_2$).

Следующая формула позволяет перейти от одного потенциала к другому:

$$EH = EHg + K \quad \text{и} \quad rH = \frac{EHg + K}{0{,}029} + 2pH,$$

где:

EHg — потенциал по отношению к платиново-каломельному электроду (определенный по прибору);

K — константа, изменяющаяся вместе с температурой (табл. 8).

3. Биология воды

3.1. Вода и клеточный метаболизм

Именно во внешней среде организмы ищут субстанции, называемые иначе основными метаболитами, которые необходимы для поддержания их деятельности, роста и размножения.

Вода необходима всем живым существам не только как их главная составляющая часть, но и как благоприятная среда для транзита продуктов питания и функционирования пищевых цепочек. В дальнейшем речь пойдет преимущественно о жизни в водной среде.

3.1.1. Основные понятия метаболизма

Метаболизмом называют совокупность биохимических реакций и энергетических превращений, сопровождаемых поглощением и выделением различных веществ, которые способствуют жизни живых существ. Все реакции ускоряются **ферментами** (специфическими комплексными протеинами) и разделяются на две категории:

— метаболизм **синтеза**, или **анаболизм** — эндоэнергетический (потребляющий энергию) процесс, необходимый организму для создания своей субстанции (особенно структурных протеинов ферментного запаса);

— **энергетический** метаболизм, или **катаболизм**, продуцирующий необходимую для анаболизма энергию благодаря экзоэнергетическим реакциям разложения продуктов питания или запасных веществ, особенно углеводов, богатых по-

тенциальной химической энергией, при участии аденозинтрифосфата (АТФ) для транспортировки энергии; наиболее важным процессом является совокупность реакций окисления, которые состоят в дегидрогенизации органических соединений. Они подразделяются на **дыхание** *аэробное* (в присутствии свободного кислорода, который принимает водород, чтобы образовать воду), *аноксидное* (без свободного O_2, но в присутствии минеральных соединений кислорода, таких как NO_3 или SO_4^{2-}, которые подвергаются химическому восстановлению, отдавая свой кислород) или *анаэробное* **брожение** (разложение органических соединений в среде без O_2 и минеральных соединений кислорода).

3.1.2. Питание живых существ

По способу питания живые существа можно разделить на две основные группы: **автотрофы** и **гетеротрофы** (рис. 7).



Рис. 7. Классификация живых существ по способу питания

3.1.2.1. Автотрофность

Автотрофные организмы способны осуществлять синтез своих основных метаболитов, усваивая неорганический углерод (CO_2, HCO_3^-) и даже метан, чтобы синтезировать углеводы, добавляя некоторые минеральные соли: аммиачный или нитратный азот (для синтеза аминокислот, протеинов и др.), фосфаты (входящие в состав дезоксирибонуклеиновой (ДНК), рибонуклеиновой (РНК) кислот и АТФ), микроэлементы и др. Эти организмы создают основу органической материи, естественным образом присутствующей в воде, откуда и происходит их название — **первичные продуценты.** Энергия, требуемая для этого процесса, может иметь два источника следующего происхождения:

— **солнечная энергия**, используемая с помощью пигментов-хлорофиллов **фотоавтотрофных** организмов (водоросли, водные растения, некоторые редкие фотосинтезирующие бактерии); комплексные реакции этой **ассимиляции** с помощью хлорофилла, называемой **фотосинтезом**, происходят подобно реакции образования молекулы глюкозы:

$$6CO_2 + 6H_2O \Leftrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 - 2{,}72 \text{ кДж/моль } (-650 \text{ кал/моль}).$$

Фотосинтез является самым важным количественным биологическим процессом в природе. Более того, практически все другие живые существа и источники традиционной энергии вытекают отсюда. Фотосинтез — это также главный источник свободного кислорода в нашей атмосфере и в воде.

Реакция фотосинтеза глюкозы обратима: справа налево идет реакция аэробного **дыхания** (см. выше);

— **химическая энергия**, получаемая **хемоавтотрофами** из химических реакций **окислительно-восстановительного процесса**. Многие из хемоавтотрофных бактерий важны для обработки воды, в особенности:

- нитрифицирующие бактерии: из рода *Nitrosomonas*, которые окисляют аммоний до нитритов, и из рода *Nitrobacter*, которые превращают нитриты в нитраты;
- некоторые ферро- и марганцевые бактерии, которые могут окислять ионы железа и марганца в оксиды и гидроксиды железа и марганца;
- сульфатобактерии (или сульфобактерии), которые окисляют некоторые восстановленные формы серы (в частности, H_2S) в свободную коллоидную серу (группа *Beggiatoa-Thiothrix*) или в серную кислоту (группа *Thiobacillus*).

Большинство этих бактерий в основном **аэробны**, кроме нескольких исключений, живущих в анаэробной среде (некоторые уксусно-кислые и метановые бактерии в процессах метанового сбраживания).

3.1.2.2. Гетеротрофность

Гетеротрофные организмы могут питаться только уже произведенными ОВ в результате деятельности автотрофов или других гетеротрофов, откуда и возникает понятие пищевой цепи.

В процессе катаболизма ОВ расщепляются на более простые молекулы, которые затем окисляются, выделяя энергию, необходимую для процесса анаболизма. Оба процесса являются поэтому взаимосвязанными **окислительно-восстановительными** реакциями. Органический субстрат используется одновременно как источник энергии в процессе катаболизма и как поставщик элементов для клеточного анаболизма.

Гетеротрофы включают в себя все нехлорофилловые организмы: бактерии (кроме хемоавтотрофов), грибы, животные.

Ферменты, необходимые для метаболизма, могут находиться внутри клетки или выбрасываться во внешнюю среду, чтобы разбивать там слишком большие молекулы для их проникновения через клеточные оболочки.

В соответствии с типом дыхания или используемым ферментом акцептором водорода, необходимого для реакций окисления процесса катаболизма, является либо свободный кислород в аэробной среде (например, бактерии активного ила), либо кислород в аноксидной среде, связанный в таких минеральных соединениях, как сульфаты, восстанавливаемые в H_2S и серу сульфоредуктирующими бактериями, или нитраты, восстанавливаемые в газообразный азот бактериями денитрификации, либо органические соединения в анаэробной среде (например, метановые бактерии).

Конечными продуктами аэробных реакций являются CO_2 и H_2O, когда процесс находится в аэробной фазе, CO_2 и CH_4 — когда процесс находится в анаэробной фазе. Наряду со строго аэробными или анаэробными бактериями существуют факультативные анаэробные бактерии; их катаболизм зависит от физико-химических условий среды.

3.1.3. Практические выводы

Применение описанных выше процессов рассматривается в гл. 2 (циклы углерода, азота и особенно серы) и в главах, посвященных биологической обработке питьевых вод, городских сточных вод ГСВ или промышленных сточных вод ПСВ. Эти процессы позволяют, например, понять, почему бактерии (гетеротрофы) при денитрификации требуют питания ОВ, тогда как для нитрифицирующих бактерий (автотрофов) этого не требуется; в первом случае нитраты поставляют кислород, используемый для дыхания, тогда как во втором случае окисление NH_4^+ (кислородом из внешнего источника) дает необходимую энергию для хемосинтеза основных метаболитов.

3.2. Вода — среда обитания микроорганизмов

3.2.1. Что такое микроорганизмы (микробы)

Хотя некоторые авторы применяют этот термин только к патогенным бактериям, а другие — к совокупности всех бактерий и вирусов, **микроорганизмы** (или **микробы**) в более широком смысле включают в себя группу живых организмов, одно- или даже многоклеточных, которые можно увидеть только через микроскоп: вирусы, бактерии, микроскопические водоросли, грибы, беспозвоночные (в частности, простейшие).

Некоторые из них **патогенны**; они относительно малочисленны по сравнению с общей популяцией микроорганизмов, но могут быть причиной серьезных заболеваний, вызванных водой; среди них можно найти как патогенных приспособленцев, так и собственно паразитов, для которых вода — только средство передвижения.

Другие, наоборот, могут играть **полезную** роль: первичные продуценты или деструкторы органической материи, агенты самоочищения в естественной среде, участники биологических процессов на сооружениях обработки вод и т. п.

Среди водных микроорганизмов **бактерии** играют особенно важную роль.

3.2.2. Структура клетки бактерии

Как все живые клетки, клетка бактерии (рис. 8) содержит **ДНК**, которая является носителем генетической информации: это главная составляющая **генов**, выстроенных в волокна, называемые **хромосомами**. Однако имеется существенное отличие бактерий от других живых существ:

— у всех **растений** и **животных** клетки состоят из многих хромосом, соединенных попарно (например, у человека 46 хромосом, или 23 пары); они сгруппированы в обособленном **ядре**, отделенном от цитоплазмы ядерной оболочкой; организмы такого типа называются **эукариотами**;

— у **бактерий** же основной генетический материал формирует единственную хромосому («бактериологическую хромосому»), два конца которой соединяются («кольцевая ДНК») и которая оголена, не имеет никакой оболочки, отделяющей ее от цитоплазмы; это характеристика, которую они разделяют только с синезелеными водорослями (или цианобактериями), в современной классификации объединенными с «настоящими» бактериями. Принято бактерии называть **прокариотами**.

У бактерий мы также находим кольцевую ДНК на маленьких независимых структурах хромосомы, **плазмидах**, которые несут, в частности, гены сопротивления антибиотикам.

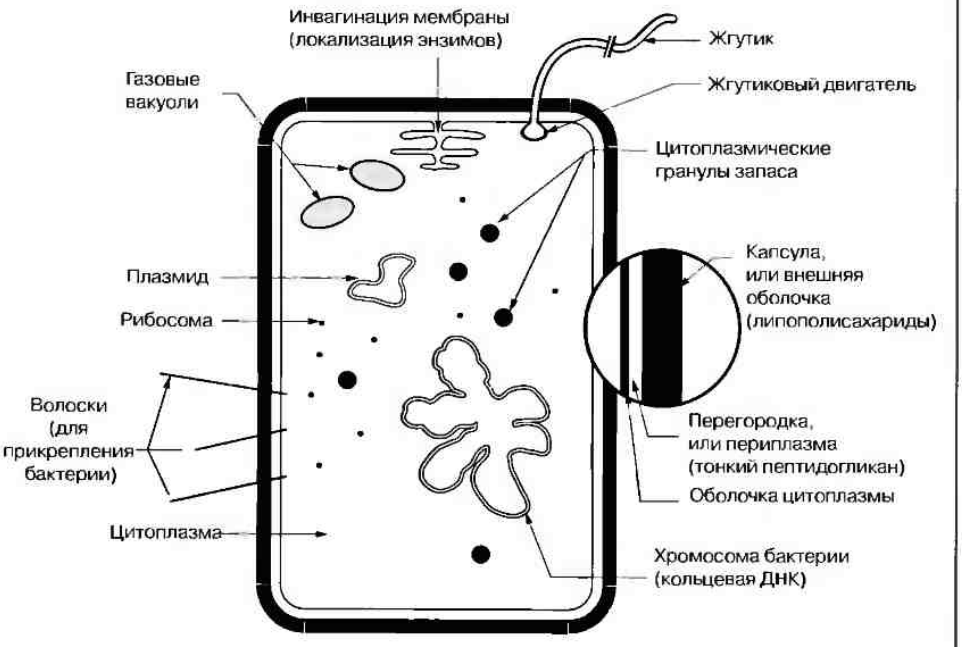


Рис. 8. Клетка бактерии (пример мембраны грамм-отрицательной бактерии вида Escherichia coli; у грамм-положительной бактерии вида Bacillus subtilis существует только оболочка цитоплазмы с перегородкой из плотного пептидогликана)

ДНК заведует размножением, сохраняет генетическую наследственность клетки в форме кода и управляет посредством **РНК** синтезом белков (и в особенности ферментов), происходящим в цитоплазме, на уровне **рибосом**. Клетка окружена твердой оболочкой, которая придает бактерии форму. У подвижных видов существуют реснички или жгутики.

3.2.3. Отношения бактерий с окружающей средой

Скорость размножения бактерий зависит от скорости переноса питательных веществ через оболочку цитоплазмы. Следовательно, эта скорость будет зависеть:

— от концентрации питательных веществ в среде;

— от температуры (от нее зависит скорость диффузии субстрата);

— от соотношения поверхности и объема; однако ввиду их маленького размера (от 0,4 до нескольких микрон) у бактерий это соотношение выше, чем у всех других организмов; этим объясняется то, что в очень благоприятных случаях можно наблюдать клеточное деление в течение 15–30 мин.

Бактерии живут только в среде, отвечающей определенным условиям: содержанию питательных веществ в воде, величине pH, уровню солесодержания, величине окислительно-восстановительного потенциала, температуре. Благоприятный окислительно-восстановительный потенциал довольно изменчив, в зависимости от того,

работают ли бактерии в аэробных или в анаэробных условиях. Эти условия тесно связаны с составом ферментов, выделяемых бактериями. Значительные изменения в характеристиках среды могут вызвать селекцию видов.

Бактерии в зависимости от оптимальной температуры для своих ферментов можно разделить на **термофильные** (температура выше 50 °С), **мезофильные** (температура около 30 °С), **психрофильные** (от 0 до 15 °С) и **криофильные** (от –5 до 0 °С).

Некоторые виды бактерий могут образовывать споры — клетки с замедленной жизнью и такой структурой, которая гораздо лучше переносит, например, жару и засуху. Когда условия становятся нормальными, споры прорастают и снова порождают активные бактерии.

Целая популяция бактерий может адаптироваться путем селекции и мутации к медленным изменениям состава субстрата, которым она питается.

3.3. Питательные вещества

3.3.1. Углеродсодержащие вещества

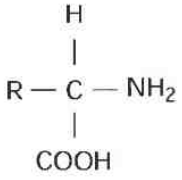
Как было отмечено, автотрофные организмы могут синтезировать свои собственные субстанции из минерального углерода, т. е. углекислого газа, HCO_3, а те редкие из них, что живут в анаэробной среде, — даже из метана.

Для **гетеротрофных** организмов главные питательные вещества принадлежат к трем классам органических соединений: углеводам, протеидам (сложным белкам) и липидам.

Углеводы (иногда называемые глюкозидами) известны под названием сахаров, по причине вкуса простейшего из них, поскольку они отвечают общей формуле $C_m(H_2O)_n$. Изобилие углеводов в растительных тканях делает их обычными продуктами питания гетеротрофных организмов.

Углеводы существуют в форме, не поддающейся гидролизу (моносахариды, такие как глюкоза) или поддающейся гидролизу (олигосахариды, такие как крахмал, целлюлоза и гликоген).

Протеиды, самые важные составляющие живой материи, лежат в основе цитоплазменного материала. Они состоят из простых **аминокислот**. Аминокислота является веществом, имеющим в своей молекуле одну или несколько карбоксильных групп COOH и одну или несколько аминных групп NH_2, связанных с одним и тем же атомом C:



Протеиды ведут себя так же, как кислоты или основания, в зависимости от величины pH среды, в которой они находятся. Кислотные и аминные группы могут прикрепляться друг к другу и создавать макромолекулы в виде длинной цепи, молекулярная масса которой может достигать высоких значений (50 000 и более). В зависимости от этой массы различают пептиды, простые протеины и сложные протеины.

Липиды, простые или сложные, являются эфирами жирных кислот и более или менее сложных спиртов. Они в основном нерастворимы, но могут эмульгироваться в воде. Они составляют как у растений, так и у животных важный резервный материал для удовлетворения их энергетических потребностей.

В некоторых условиях гетеротрофные организмы могут адаптироваться к потреблению других органических субстратов, таких как спирты, фенолы, альдегиды, углеводороды и т. п.

3.3.2. Азот, фосфор и микроэлементы

Кроме питательных веществ, упоминавшихся ранее, рост бактерий (автотрофных или гетеротрофных) нуждается в присутствии необходимых минеральных элементов, части из них — в следовых количествах.

Азот и фосфор составляют значительный процент бактериологической массы, которым нельзя пренебречь. Можно указать следующие средние значения:

N — от 7 до 10 %, P — от 2 до 7 %.

Азот и фосфор играют большую роль в составе и метаболизме клетки. Фосфор участвует главным образом в механизмах запасания или высвобождения энергии. Этот энергетический запас аккумулируется в фосфорных связях P–P, существующих в особых молекулах аденозинмоно-, ди- и трифосфорных кислот (АМФ, АДФ, АТФ).

Высвобождение энергии происходит при разрыве фосфорных связей, ведущем к переходу от АТФ к АДФ и к АМФ:

$$АТФ + H_2O \Leftrightarrow АДФ + Фосфаты + 30{,}5\ кДж/моль\ (7{,}3\ ккал/моль).$$

В качестве микроэлементов выступают главным образом металлы. Микроэлементы необходимы для жизни бактерий, и концентрации порядка микрограмма на литр в воде более чем достаточно для роста клеток. При более высоком содержании микроэлементы быстро становятся токсичными. Они регулируют многочисленные процессы в клетке, такие как трансмембранный градиент ионов (Na^+), а также участвуют в образовании некоторых макромолекул, объединенных в ферментативные комплексы.

Потребность в микроэлементах является общей для всех групп бактерий, но некоторые специфичны для той или иной группы. Так, никель необходим для энзимов, регулирующих метилирование ацетата метаногенных бактерий, и поэтому без него не обойтись в процессе метанового сбраживания.

3.4. Вещества, токсичные для бактерий

Как и все живые организмы, бактерии чувствительны к присутствию некоторых веществ, называемых **токсичными**, или **бактерицидными**. При концентрации выше определенного уровня эти вещества ингибируют развитие бактерий и уменьшают эффективность биологической обработки воды на основе их метаболизма. Токсичные вещества могут быть органическими (фенолы, алкиларилсульфонаты, гидроксиламины и др.) или неорганическими (тяжелые металлы, переходные металлы, цианистые соединения, сернистые соединения и др.). В табл. 9 приведены, в порядке общей информации, пороги токсичности, признанные для разных веществ в аэробной биологической обработке.

Механизм воздействия ядовитых веществ и их порог токсичности изменяются в зависимости от типа бактерий (например, достаточно от 0,2 до 0,3 мг/л цинка, чтобы ингибировать биологическую деферризацию). Особо нужно отметить, что предельная концентрация некоторых соединений может сильно увеличиваться вследствие адаптации микроорганизмов (например, фенола, формальдегида, алкиларилсульфонатов, сернистых соединений, цианистых соединений и др.).

С другой стороны, инактивация микроорганизмов может являться целью **обеззараживания** воды. Для этого используют вещество, способное действовать путем денатурации протеинов (обеззараживание в строгом смысле) или на конкретном метаболическом уровне (специфическое действие антисептиков и антибиотиков). Обеззараживание воды может осуществляться разными средствами: введением ионов тяжелых металлов (Ag^{2+}, Cu^{2+}), с помощью различных излучений (ультрафиолетового, нейтронного, рентгеновского и т. д.), различных пероксидов (O_3, H_2O_2, перуксусная кислота и др.); однако в случае больших расходов воды используются только сильные окислители (O_3 или соединения Cl_2) или ультрафиолетовое излучение — УФИ (см. гл. 3, п. 12, и гл. 17).

Таблица 9
Порог токсичности различных веществ в аэробной биологической обработке вод

Элемент или соединения	*Предельная концентрация, мг/л*
Кадмий	1–3
Хром шестивалентный	2
Медь	1
Никель	1–2,5
Свинец	1–2
Цинк	5–10
Цианистые соединения	1–1,6
Соединения серы	20
Алкиларилсульфонат	7–9,5
Спирт аллиловый	19,5
Хлороформ	18
о-Крезол	12,8
Динитрофенол	4
Формальдегид	135–175
Изотиоцианат	0,8–1,9
Фенол	5,6

4. Терминология, используемая при исследовании воды

Чтобы обрабатывать воду, нужно знать ее качество и, следовательно, уметь как можно точнее его охарактеризовать. В словаре специалистов по обработке воды некоторые термины (понятия) ощутимо отличаются от тех же терминов, употребляемых по другому поводу. Наиболее часто используются параметры, перечисленные ниже (см. гл. 5 или гл. 8, п. 3, где рассматриваются аналитические методики, определяющие эти параметры).

■ Мутность

В сочетании с данными о размере частиц ВВ и количестве ВВ мутность дает первое указание на содержание коллоидных веществ минерального или органического происхождения. Таким образом, понятие мутности противоположно понятию прозрачности. Мутность определяется либо величиной ограничения видимости определенного объекта [платиновая проволока, диск Секки (Secchi)], либо измерением света, рассеянного на 90° по отношению к падающему свету (см. гл. 5, п. 3.2.5) в приборах, называемых **турбидиметрами (мутномерами)**, которые оттарированы с помощью

контрольных опалесцентных суспензий (формазинов). Результаты этих измерений выражаются в NTU (от англ. *nephelometric turbidity unit* — нефелометрическая единица мутности), NFU (от англ. *nephelometric formazine unit* — нефелометрическая единица по формазину) или FAU (от англ. *formazine attenuation unit* — эта единица мутности принята в ЕЭС) в зависимости от условий проведения анализа.

■ Взвешенные вещества

Количество ВВ характеризует содержание в воде всех взвешенных частиц, размер которых позволяет задержать их фильтром определенной пористости или собрать их в виде осадка при помощи центрифугирования. Нет универсального соотношения между мутностью и содержанием ВВ, но такая корреляция может быть установлена эмпирически для каждого типа воды.

■ Индекс забивания (индекс Фоулинга)

Он описывает способность воды забивать фильтрующий материал. Следовательно, он также связан с количеством ВВ и важен для обработки воды на мембранах (см. гл. 5, п. 4.2.1).

■ Цветность

Цветность воды после ее фильтрации вызвана чаще всего присутствием растворенных или коллоидных ОВ. Обычно нет связи между цветностью и концентрацией ОВ. Цветность измеряется путем сравнения с платино-кобальтовым раствором, концентрация которого, выраженная в миллиграммах на литр (мг/л), называется также градусом Хазена, или градусом платиново-кобальтовой шкалы, и является единицей измерения цветности.

■ Объемная концентрация

Она представляет собой массу растворенного или рассеянного вещества в некотором объеме воды и выражается обычно в миллиграммах на литр (мг/л), граммах на кубический метр (г/м^3), граммах на литр (г/л) и др.

■ Концентрация в частях на миллион

Часть на миллион (ppm — от англ. *part per million*) — это часть вещества в растворе, смеси или суспензии **на миллион** частей другого вещества (в данном случае воды). Применение этой единицы измерения полностью правомерно к соотношениям между массами или объемами (например, миллиграмм на килограмм — это ppm), но она также используется в практике обработки вод как единица концентрации, эквивалентная 1 г/м^3 или 1 мг/л, поскольку плотность (объемная масса) воды (для чистой воды равная 1 кг/л) допускает эту приблизительную оценку с погрешностью, которой можно пренебречь.

В некоторых областях (американское влияние) используют также:

— ppb (от англ. *part per billon*), или одну миллиардную: одну тысячную одной миллионной, или 1 мкг/л или 1 мг/м^3;

— ppt (от англ. *part per trillon*), или одну триллионную: одну миллионную одной миллионной, или 1 нг/л.

■ Грамм-эквивалент

Грамм-эквивалент — это масса вещества в граммах, численное значение которой является отношением молекулярной массы вещества к числу зарядов ионов

Таблица 10
Соотношение между различными единицами жесткости воды

	Французский градус, °F	*Немецкий градус*	*$CaCO_3$, ppm*
Французский градус	1	0,56	10
Немецкий градус	1,786	1	17,86
$CaCO_3$, ppm	0,1	0,056	1

одного знака, на которые диссоциирует в водном растворе молекула данного вещества.

Например, молекула фосфорной кислоты H_3PO_4 высвобождает три положительных заряда ($3H^+$) и три отрицательных заряда (PO_4^{3-}), следовательно, один грамм-эквивалент H_3PO_4 равен 1/3 молярной массы H_3PO_4, выраженной в граммах, т. е. 33 г.

■ Нормальность

Раствор считается нормальным (N), если он содержит один грамм-эквивалент вещества в литре раствора. Используют и производные растворы разных нормальностей (10N, 1N, 0,1N и т. д.).

В общем виде, когда на объем V_1 раствора с нормальностью N_1 действует другой раствор с нормальностью N_2, объем V_2 определяется из соотношения

$$N_1V_1 = N_2V_2.$$

■ Миллиграмм-эквивалент на литр

На практике часто используют растворы, концентрация которых составляет миллиграмм-эквивалент на литр (мг-экв/л), что соответствует концентрации раствора 0,001N.

■ Французский градус (F)

Во Франции французский градус °F используется для измерения концентрации основных ионов в воде, определяющих ее жесткость, и соответствует концентрации раствора N/5000:

$$1 \text{ мг-экв/л} = 5 \text{ °F}.$$

Пример: раствор с концентрацией 25 °F (5 мг-экв/л) соли кальция (молярная масса которого равна 40 г, валентность — 2) содержит $\frac{40 \cdot 5}{2 \cdot 1000} = 0{,}1$ г/л = 100 мг/л кальция.

■ Соотношение различных «градусов»

В табл. 10 приведены коэффициенты перехода между разными единицами, которые также используются для измерения жесткости воды.

■ Гидротиметрический титр TH (жесткость воды)

Под гидротиметрическим титром (или жесткостью воды)* понимают концентрацию ионов щелочно-земельных ионов металлов, присутствующих в воде. Различают:

* Принятая в России терминология отличается от используемой в данном справочнике. В этой главе приводятся и российский, и французский термины. В дальнейшем для описания жесткости и щелочности воды в основном будут использоваться французские сокращения. — *Примеч. ред.*

— общий титр TH (от фр. *titre hydrotimétrique*), или общую жесткость воды, который характеризует содержание Ca и Mg;
— кальциевый титр TH, иначе обозначаемый TCa (от фр. *titre calcique*), или кальциевую жесткость, который характеризует содержание Ca;
— карбонатную жесткость; она определяется содержанием гидрокарбонатов и карбонатов Ca и Mg. Она равна титру TAC (см. ниже), если титр TH выше титра TAC, или титру TH, если титр TAC выше титра TH;
— некарбонатную (постоянную) жесткость, которая определяется содержанием Ca и Mg, связанных с анионами сильных кислот. Она равна разнице между общим титром TH и карбонатной жесткостью.

■ Щелочной титр TA (свободная щелочность воды) и полный щелочной титр TAC (общая щелочность воды)

Значения титров TA и TAC позволяют узнать содержание гидроксидов, карбонатов и гидрокарбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов, содержащихся в воде. Таблица 11 показывает, что:
— щелочной титр TA (от фр. *titre alcalimétrique*), или свободная щелочность, позволяет определить содержание гидроксидов и только половину содержания карбонатов;
— полный щелочной титр TAC (от фр. *titre alcalimétrique complet*), или общая щелочность, определяет содержание гидрокарбонатов.

Таблица 11
Содержание гидроксидов, карбонатов и гидрокарбонатов в зависимости от титров TA и TAC

Растворенное вещество	*Содержание, мг/л*	*Соответствующие значения титров TA и TAC*				
		если $TA = 0$	*если* $TA < \frac{TAC}{2}$	*если* $TA = \frac{TAC}{2}$	*если* $TA > \frac{TAC}{2}$	*если* $TA = TAC$
OH^-	3,4	0	0	0	2TA – TAC	TAC
CaO	5,6					
$Ca(OH)_2$	7,4					
MgO	4,0					
$Mg(OH)_2$	5,8					
NaOH	8					
CO_3^{2-}	6	0	2TA	TAC	2(TAC – TA)	0
$CaCO_3$	10					
$MgCO_3$	8,4					
Na_2CO_3	10,6					
HCO_3^-	12,2	TAC	TAC – 2TA	0	0	0
$Ca(HCO_3)_2$	16,2					
$Mg(HCO_3)_2$	14,6					
$NaHCO_3$	16,8					

В некоторых очень загрязненных водах (сточных) величина титра TAC показывает также присутствие слабых органических кислот (уксусной и др.). То же самое может

быть и в некоторых природных водах, очень мало минерализованных и сильно окрашенных (гуминовые кислоты).

■ Титр солей сильных кислот

В естественных водах нет свободных сильных кислот, имеются только соли этих кислот, и чаще всего встречаются сульфаты, хлориды и нитраты. Титр солей сильных кислот (SAF — от фр. *sels d'acides forts*) описывает общее их содержание.

■ Солесодержание

Общее солесодержание воды равняется сумме присутствующих катионов и анионов, выраженной в миллиграммах на литр.

Сухой остаток, полученный путем выпаривания, содержит меньше солей вследствие разложения гидрокарбонатов на карбонаты и CO_2, который улетучивается.

■ Перманганатная окисляемость

Перманганатная окисляемость определяет содержание в воде всех веществ, которые могут быть окислены с помощью перманганата калия $KMnO_4$, в первую очередь это касается ОВ, иногда окисляются и минеральные восстановители. Этот показатель применяется прежде всего для характеристики природных и питьевых вод. Существуют различные (по температуре, по величине pH реакционной среды, по времени контакта) методики определения перманганатной окисляемости, которые дают разные результаты. Термин «перманганатная окисляемость» принят во Франции, в других странах этот параметр иногда называют потребностью в перманганате и даже ХПК, и его не следует путать с параметром, приведенным ниже.

■ Химическая потребность воды в кислороде (ХПК)

Величина ХПК используется прежде всего для оценки сточных вод и определяется общим потреблением кислорода водой в горячем состоянии при окислении ее дихроматом калия. В этих условиях окисляется большая часть органических соединений и окисляемых минеральных восстановителей.

■ Биохимическая потребность воды в кислороде (БПК)

БПК — это количество кислорода, потребляемого при 20 °С в темноте в течение конкретного времени, необходимого для биохимического окисления ОВ, присутствующих в воде. На практике часто используют $БПК_5$, т. е. количество кислорода, потребляемого после 5 дней инкубации. $БПК_5$ можно использовать только для оценки содержания в воде хорошо окисляемого биохимическим путем органического загрязнения, если при этом блокируются реакции нитрификации.

■ Общий органический углерод (ООУ)

ООУ — это содержание в воде углерода, связанного в ОВ; определяется по измерению CO_2 после полного его окисления. Это измерение выполняется очень быстро, и для него нужна только небольшая по объему проба воды, однако его сложно соотнести с измерениями описанных выше параметров. В большинстве случаев перед определением ООУ необходимо удалить ВВ.

■ Азот по Кьельдалю

Азот по Кьельдалю (NK или ранее обозначавшийся как NTK) определяет содержание присутствующего в воде азота в органической и аммиачной формах. Его иногда ошибочно называют общим азотом.

■ Общий азот

Показатель NT (от фр. *azote total* — общий азот, также во французской литературе можно встретить аббревиатуру NGL — от фр. *azote global*) характеризует совокупность всех форм азота, присутствующих в воде, т. е. органический азот, аммиачный азот, нитрит- и нитрат-ионы. Таким образом, он соответствует содержанию NK с дополнением окисленных форм азота. Так же можно характеризовать и содержание неорганических (минеральных) форм азота (см. немецкие нормы):

$$N_{неорганический} = NT - N_{органический} = N\text{-}NH_4^+ + N\text{-}NO_3^- + N\text{-}NO_2^-.$$

■ Анализ сточных вод после двухчасового отстаивания

Во Франции иногда используют индекс ad_2 для показателей ХПК, ВВ, $БПК_5$, NH_4 и др., например $ХПКad_2$, обозначающий, что измерение ХПК было осуществлено в пробе, отстаивавшейся в течение двух часов, следовательно, уже не содержащей крупных частиц ВВ.



Глава 2

1. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ 35
2. ПИТЬЕВАЯ ВОДА 54
3. ВОДА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ 72
4. ГОРОДСКИЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ 103
5. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ 118
6. ОСАДКИ 159

Глава 2

Какую воду очищать? Для каких целей?

1. Природные воды

Запасы природной воды на Земле состоят из **подземных вод** (инфильтрация, водоносные горизонты), **поверхностных вод** — стоячих (озера, водохранилища) и проточных (реки, ручьи) — **и морских вод**.

Мы последовательно рассмотрим:

— кратко три упомянутых типа водных ресурсов;

— основные принципы круговорота элементов, играющих первостепенную роль в природе и обработке воды (углерод, азот, фосфор, сера, железо, марганец);

— факторы, угрожающие качеству континентальных пресных вод: эвтрофикация и различные загрязнения (химические, радиоактивные и др.).

Во Франции годовой объем использования **пресной воды** составляет около 40 млрд м^3 (40 км^3), из которых приблизительно 60 % потребляют теплоэлектростанции, 15 % идет на снабжение питьевой водой, 13 % — на сельское хозяйство и 12 % — на промышленность.

В пересчете на душу населения этот объем составляет чуть меньше 700 м^3/год. Франция, таким образом, находится где-то посередине на шкале потребления воды для разных стран, которое начинается с объемов на человека меньше 100 м^3/год и доходит до 2000 м^3/год и более.

В странах с большими объемами потребления воды важный вклад вносит ирригация (типичный пример — США). Обеспечивают такое водопотребление **возобновляемые ресурсы воды**, которые в глобальном масштабе суммарно оцениваются в 40 000 км^3/год, но распределяются они неравномерно (рис. 1). Средние значения водопотребления на одного человека скрывают существенные местные различия, по крайней мере в крупных странах: так, северо-восток США гораздо богаче водой, чем пустынный юго-запад, а северные чилийские пустыни засушливее южных областей.

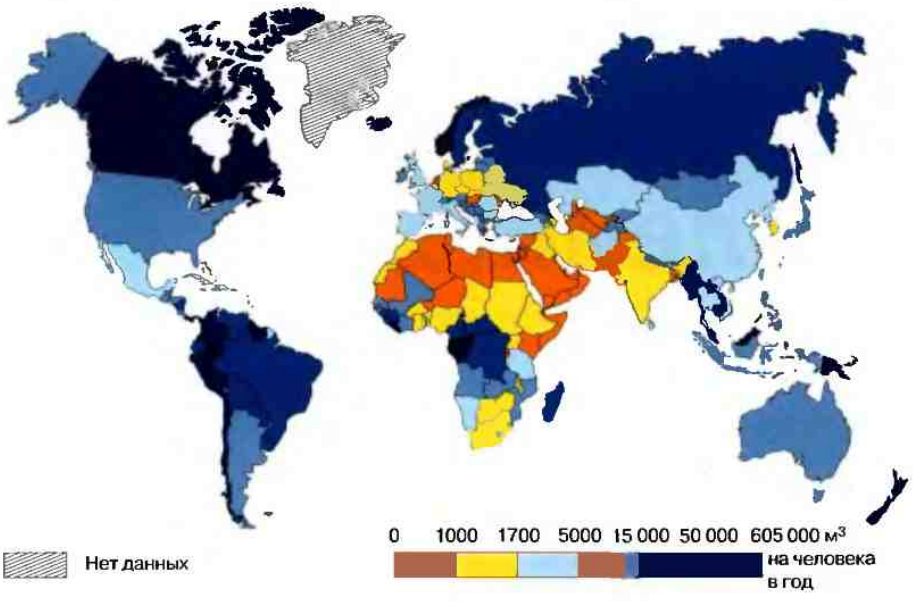


Рис. 1. Ресурсы пресной воды (на 2000 г.): средний речной сток и пополнение подземных вод

ООН в лице Всемирного совета по воде считает, что напряженность в обеспечении водой (**водный стресс**) возникает, если объем возобновляемых источников воды составляет меньше 1700 м^3/год на человека; объем меньше 1000 м^3/год считается критическим. Многие страны уже достигли этого предела (см. рис. 1) или быстро приближаются к нему (ввиду демографического роста), так что потребуется либо прибегнуть к транспортировке воды на дальние расстояния (и даже из-за границы), либо использовать новые ресурсы, включая повторное использование сточных вод или опреснение морской воды и возможности экономии воды путем борьбы с утечками из трубопроводов и с ее излишним расходованием.

1.1. Подземные воды

1.1.1. Происхождение

Подземные пласты, являющиеся резервуарами воды, называются **водоносными**.

Пористость и структура породы определяют тип горизонта и режим подземной циркуляции. Водоносный пласт может быть **открытым** (или **грунтовым**), если он достаточно близок к поверхности и доступен через колодцы. В этом случае вода поступает в пласт путем прямой инфильтрации дождевой воды. Глубина слоя колеблется в зависимости от количества удерживаемой воды.

Частный случай представляют **аллювиальные пласты** наносных грунтов, над которыми протекают поверхностные воды. Здесь качество воды непосредственно определяется качеством речной воды. Водоносный пласт может быть **закрытым**, если он заключен между двумя слоями непроницаемой породы. Пласты такого типа встречаются чаще всего и, как правило, являются самыми глубокими. В них устанавливается некоторое давление, причем пьезометрический уровень обычно располагается между покрывающей непроницаемой породой и поверхностью почвы. Если же этот уровень находится выше поверхности почвы, то пласты называют **артезианскими** (при бурении скважины вода бьет фонтаном).

Вода может либо насыщать весь объем геологического пласта, если он состоит из пористых пород, таких как песок, песчаник, аллювий, либо находиться только в компактных полостях или разломах каменной породы, если пласт состоит из вулканических, метаморфических или известняковых пород. В известняке первоначальные трещины постепенно расширяются благодаря растворению породы в протекающей воде, содержащей углекислый газ; это приводит к образованию больших полостей. Иногда образуется настоящая сеть подземных потоков, называемая **карстовой** структурой.

1.1.2. Общие характеристики

Геологические свойства породы оказывают определяющее влияние на **химический состав** удерживаемой воды. Прежде всего вода контактирует с грунтом, в котором она скапливается или протекает: при этом устанавливается равновесие между составами породы и воды. Вода, циркулирующая в песчаных или гранитных породах, подкислена и мало минерализована. Вода, циркулирующая в известняках, содержит бикарбонат кальция и часто имеет высокую жесткость.

Далее (табл. 1) представлены характеристики подземных вод по основным показателям химического состава. Отметим, в частности, их низкую микробиологическую загрязненность, малую мутность, постоянные температуру и химический состав, почти полное отсутствие кислорода, способствующего переходу в раствор нежелательных элементов.

Однако в карстовых водах наблюдаются резкие изменения качества, сопровождающиеся появлением мутности и различных загрязнений. Эти изменения связаны с объемом выпавших осадков и поверхностным смывом, поскольку в подземном горизонте отсутствует достаточная фильтрация.

1.1.3. Пригодность для питьевых целей

Вода из подземных источников издавна была эталоном чистой воды, имея естественные свойства высокого качества. Действительно, эта вода меньше подвержена случайным загрязнениям. Тем не менее на качество многих источников оказывают влияние поверхностные воды, например на карстовые воды и на аллювиальные

пласты. Если подземный водоносный пласт загрязнился, очень трудно вернуть ему первоначальную чистоту: загрязнители, попавшие в пласт, не только находятся в воде, но и адсорбируются горными породами и минералами.

Таким образом, подземные воды могут иметь концентрации элементов, сильно превышающие потребительские нормы. Это обусловлено составом породы, содержащей воду, и для некоторых элементов — восстанавливающими свойствами воды (например, в отношении Fe, Mn, NH_4^+, H_2S и т. д.).

Во всех случаях превышения допустимой действующими правилами концентрации одного или нескольких элементов подземные воды должны пройти обработку перед распределением.

1.1.4. Минеральная, родниковая и столовая вода

Французское законодательство определяет три типа воды, разливаемой в бутылки.

Минеральная вода — глубинная вода, которая может содержать некоторые элементы в концентрации, превышающей норму, допустимую для питьевой воды, и обладающая известными лечебными свойствами. Такая вода выпускается в бутылках, иногда перед этим она подвергается определенной обработке (естественное отстаивание, удаление железа простой аэрацией и фильтрованием через песок, восстановление первоначального содержания или удаление CO_2).

Родниковая вода — вода, которая должна в принципе соответствовать критериям пригодности для питьевой воды сразу при ее добыче (в отличие от минеральной воды) и не подвергаться никакой обработке. Некоторые исключения допускаются в плане устранения нестабильных компонентов (растворенное железо) такими же естественными методами, как и для минеральных вод.

Этим двум типам воды можно противопоставить тип **вода, очищенная до качества питьевой** (или **столовая вода**), который относится к разлитой в бутылки воде, единственным критерием качества которой является соответствие потребительским нормам, при условии применения допустимых способов очистки.

1.2. Поверхностные воды

Под определение «поверхностные воды» попадает вся вода, находящаяся на поверхности суши,— текущая или накапливаемая.

1.2.1. Происхождение

Поверхностные воды появляются либо из источников в местах выхода водоносных пластов на поверхность, либо вследствие выпадения атмосферных осадков. Вода собирается в потоки, характеризующиеся подвижной поверхностью контакта с атмосферой и существенной скоростью движения. Вода может также собираться в водоемы, естественные (озера) или искусственные (водохранилища), характеризующиеся почти неподвижной поверхностью контакта с воздухом, глубиной, которая бывает значительной, и длительностью пребывания в них воды.

1.2.2. Общие характеристики

Химический состав поверхностных вод зависит от свойств грунта, с которым соприкасается вода на своем пути. Во время движения вода растворяет различные элементы, содержащиеся в грунте. Содержание в воде растворенных газов (кислород, азот, углекислый газ) зависит от обмена с атмосферой через поверхность и от метаболической активности водных организмов в толще воды.

В табл. 1 представлены характерные компоненты поверхностных вод в сравнении с подземными водами. Следует отметить:

— наличие **растворенных газов**, особенно кислорода;

— значительное содержание **взвешенных веществ** (ВВ), по крайней мере в проточной воде; ВВ могут быть самыми разнообразными: от коллоидных до крупных частиц, захваченных потоком при сильном возрастании его мощности; в водохранилищах происходит естественное отстаивание крупных частиц, при этом остаточная мутность становится слабее и обусловлена коллоидами;

— наличие **органических веществ** (ОВ) природного происхождения, продуктов обмена веществ и разложения мертвых растительных и животных организмов, обитающих в водосборном бассейне или в реке;

— наличие **планктона**: поверхностные воды нередко являются средой бурного развития фитопланктона (микроскопических водорослей и др.) и зоопланктона, особенно при эвтрофикации водоема (см. п. 1.9). Некоторые из организмов могут выделять вещества, придающие воде вкус и запах, а также токсины;

— **суточные и сезонные изменения** (различия температуры, солнечной радиации): климатические вариации (температура, осадки, таяние снега), изменения растительного покрова (листопад). Они могут быть и случайными: внезапные ливни, грозы, аварийные загрязнения.

Качество воды в открытых водоемах изменяется от поверхности ко дну водоема (температура, величина pH, содержание O_2, Fe, Mn, окисляемость, количество планктона). Значения этих параметров изменяются в зависимости от периодического сезонного расслоения или перемешивания слоев воды.

1.2.3. Пригодность поверхностных вод для питьевых нужд

Поверхностные воды редко пригодны для питьевых нужд без какой-либо обработки. Помимо компонентов, отмеченных в п. 1.2.2, в поверхностных водах всегда присутствуют более или менее сильные **загрязнения** различными отходами:

— коммунального происхождения: загрязнение, происходящее от городских сточных вод даже после их обработки на очистных сооружениях;

— промышленного происхождения: органические (углеводороды, растворители, синтетические вещества, фенолы) или неорганические (тяжелые металлы, аммиак, токсичные вещества) загрязнители и микрозагрязнители;

— сельскохозяйственного происхождения: удобрения и пестициды (гербициды, инсектициды, фунгициды), приносимые дождевыми и дренажными водами; в зонах развитого животноводства — отходы, богатые соединениями азота и фосфора, а также органическими загрязнениями.

Кроме того, поверхностные воды всегда загрязнены бактериями различного происхождения.

1.3. Морские и солоноватые воды

Состав солей, наблюдаемый в различных океанах и морях Земли, устанавливается в результате равновесия между испарением, выпадением осадков, поступлением речной воды (с низким солесодержанием), с одной стороны, и обменом воды между взаимосвязанными морями и океанами — с другой. Как показывает табл. 2, содержание солей сильно варьируется. В табл. 3 приведен эталонный состав морской воды (в соответствии с классификацией, данной ASTM — *American Standard Methods*) с солесодержанием 36,4 г/л и соответствующим содержанием различных ионов.

Таблица 1
Основные различия между поверхностными и подземными водами

Показатель	*Поверхностные воды*	*Подземные воды*
Температура	Изменяется по сезонам	Относительно постоянна
Мутность, содержание ВВ (истинные или коллоидные)	Изменяются, иногда повышены	Отсутствуют или их немного (кроме карстовых вод)
Цвет	Определяется составом ВВ (глина, водоросли и др.), кроме мягкой и кислой воды (гуминовые кислоты)	Определяется в основном растворенными веществами (гуминовые кислоты) или осаждением (Fe, Mn)
Вкус и запах	Обычно имеется	Имеется редко (кроме H_2S)
Общая минерализация (или солесодержание, общее содержание растворенных солей и др.)	Определяется грунтом, осадками, сбросами и т. д.	Почти постоянна и, как правило, выше, чем у поверхностных вод из того же района
Двухвалентные ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} (в растворенном состоянии)	Обычно отсутствуют, кроме глубинной воды из эвтрофицированных водоемов (см. п. 1.9)	Обычно присутствуют
Агрессивный CO_2	Обычно отсутствует	Часто присутствует в большой концентрации
Растворенный O_2	Чаще всего близок к насыщению; отсутствует в сильно загрязненных водах	В большинстве случаев отсутствует
H_2S	Обычно отсутствует	Часто присутствует
NH_4^+	Присутствует только в загрязненных водах	Часто присутствует, не являясь при этом показателем микробного загрязнения
Нитраты	Обычно немного	Иногда высокое содержание
Двуокись кремния	Обычно умеренное содержание	Часто повышенное содержание
Минеральные и органические микрозагрязнения	Присутствуют в водах в индустриально развитых странах, но могут быть быстро устранены путем ликвидации источника загрязнения	Обычно отсутствуют, но аварийные загрязнения имеют более длительные последствия
Хлорированные растворители	Присутствуют редко	Могут присутствовать (при загрязнении пласта)
Биологические компоненты	Бактерии (в том числе патогенные), вирусы, планктон (животный и растительный)	Часто присутствуют сульфатредуцирующие и железобактерии
Эвтрофикация (см. п. 1.9)	Возможна; усиливается повышенными температурами	Нет

Таблица 2
Основные различия между поверхностными и подземными водами

Море (океан)	*Солесодержание, г/л*
Балтийское море	17
Черное море	22–25
Атлантический и Тихий океаны	32–38
Средиземное море	37–40
Красное море, Аравийский залив	40–47
Мертвое море	270

Таблица 3
Типичный состав морской воды по данным ASTM, pH = 8,2–8,3

Анионы	мг/л	мг-экв/л	*Катионы*	мг/л	мг-экв/л
Хлорид Cl^-	19 880	560	Кальций Ca^{2+}	440	22
Сульфат SO_4^{2-}	2740	57	Магний Mg^{2+}	1315	108
Нитрат-ион NO_3^-	–	–	Натрий Na^+	11 040	480
Бикарбонат HCO_3^-	183	3	Калий K^+	390	10
Бромид Br^-	68	0,9	Стронций Sr^{2+}	1,3	0,3
В сумме	22 871	620,9	В сумме	13 186,3	620,3

Таблица 4
Дополнительные показатели морской воды

Вещества	*Показатель*	*Открытое море*	*У побережья*	*Устье реки*
Взвешенные	ВВ, мг/л	0,2–2,0	2–200	20–5000
	Мутность, NTU	0,2–1,5	1,5–100	15–1000[2]
	Индекс забивания FI[1], %/мин	2–10	5–20[2]	Не определяется
Органические	Общий органический углерод, мг/л	0,5–2,0	0,5–5,0	1–10
	Поглощение ультрафиолета, %/м	0,8–2,0	1–15	2–30

[1] FI — определение см. в гл. 1, п. 4.
[2] Иногда выше.

Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что не только солесодержание, но и другие показатели морской воды могут сильно варьироваться и играть важную роль в зависимости от области ее использования (для охлаждения, для установок опреснения воды и др.).

■ Взвешенные вещества

Зоопланктон и фитопланктон являются основными взвешенными компонентами, обнаруживаемыми в открытом море; однако даже в наиболее продуктивных морях (с холодной водой, насыщенной кислородом) содержание планктона редко составляет более 1 мг ВВ на 1 л воды, несмотря на часто наблюдаемое «цветение воды» с содержанием более 10 000 клеток на 1 мл. Но у берегов действие прибоя и приливов может поддерживать во взвешенном состоянии десятки миллиграммов песка, ила и других веществ на литр воды. Вблизи населенных пунктов, предприятий, портов и пр. загрязнение может стать весьма значительным (слишком часто переоценивалась способность моря к самоочищению).

■ Растворенные органические вещества

Если не считать свежих загрязнений, в морской воде растворенные органические вещества представлены главным образом биологически не разлагающимися гуминовыми кислотами, которые являются последней стадией разложения органических веществ растительного происхождения. Их содержание можно оценить определением общего органического углерода (ООУ) в морской воде (проведение такого анализа затруднено присутствием хлоридов) или, что проще, измеряя поглощение ультрафиолетового излучения морской водой (см. табл. 4).

Загрязнения, появляющиеся вследствие деятельности человека, должны выявляться определением ООУ и специфическими методами анализа так же, как и в пресной воде (определение углеводородов, органического азота, полисахаридов и др.).

В **устьях рек** слияние речного потока с морской водой и действие приливов (подъем морской воды в русло реки, иногда с сильным волнением) являются причиной значительных и резких изменений солености и содержания ВВ. Возмущение, вызываемое вращением потока, поднимает взвесь осадков с образованием «илистой пробки», в которой содержание ВВ может достигать нескольких граммов на литр.

1.4. Цикл углерода

Углерод в природе существует в различных формах (табл. 5).

Углекислый газ CO_2 — основное соединение углеродного цикла. До появления жизни на Земле содержание CO_2 в воздухе зависело только от вулканической активности и уравновешивалось процессом выветривания силикатов. Последние при размывании их дождевой водой, насыщенной CO_2, могут замещаться карбонатами, которые в свою очередь разлагаются с выделением CO_2 при контакте с вулканическими породами.

Жизненные циклы, а затем и деятельность человека привели к преобразованию **геологического цикла** в соответствии с обобщенной схемой (рис. 2), где выделяются:

— циркуляция в **биологическом круговороте**: синтез (особенно фотосинтез, выполняемый водорослями и наземными растениями) — дыхание (или брожение в анаэробной среде);

— поступление CO_2, нарушающее равновесие (так как неполностью компенсируется последующей фиксацией), вследствие **деятельности человека**: сжигание органических (древесина) и ископаемых (нефть, уголь, газ) форм углерода или

Таблица 5
Углерод в природе

Углерод	*Формы*			
	растворенные	*твердые*	*жидкие*	*газообразные*
Элементарный	–	Алмаз, графит	–	–
Неорганический	CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-}	Карбонатные горные породы	–	CO_2, CO
Органический	Автохтонные или аллохтонные органические соединения, природные или синтетические	Живая материя, детрит, гумус, уголь	Нефть	CH_4, углеводороды

переработка карбонатных горных пород (производство цемента, обжиг извести) с выделением значительных количеств CO_2, вызывающих потепление на планете вследствие парникового эффекта.

К этому следует добавить появление различных источников метана, образующегося естественным путем при анаэробном брожении. Так, метан выделяется на рисовых плантациях, при пищеварении жвачных животных, из навоза, представляя дополнительный фактор нарушения равновесия в цикле.

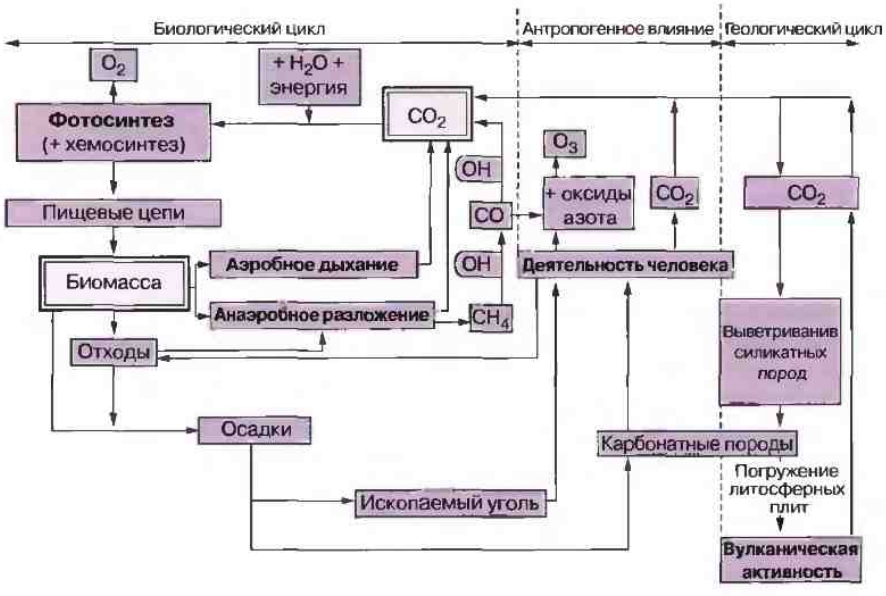


Рис. 2. Биогеохимический цикл углерода

В воде (рис. 3) растворенный CO_2 находится в равновесии с атмосферным CO_2, с одной стороны, и с карбонатными ионами раствора (HCO_3^-, CO_3^{2-}) — с другой. Бóльшая часть растворенного неорганического углерода содержится в воде океанов. Благодаря фотосинтетической активности водорослей и в меньшей мере водных растений он преобразуется в органические соединения. Общая масса поглощаемого при этом углерода составляет порядка 60 млрд т в год (против 110, фиксируемых наземными растениями). Из них 80 % впоследствии выбрасывается в форме CO_2 при дыхании, а 20 % остается в форме углерода органических частиц или растворенного органического углерода (РОУ), состоящего из выделяемых метаболитов и отходов.

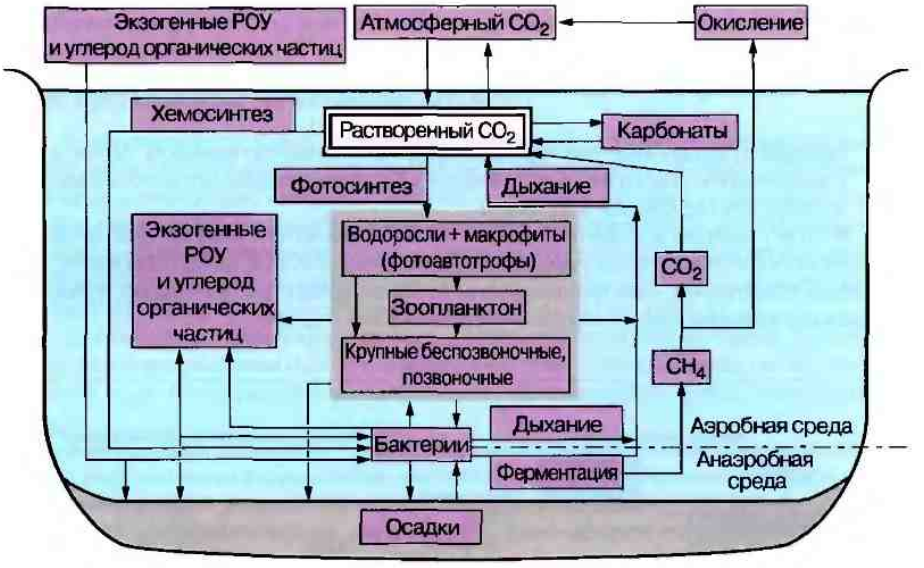


Рис. 3. Цикл углерода в воде

Биомасса, обеспечивающая круговорот углерода, состоит из организмов, являющихся первичными продуцентами (упомянутых выше водорослей, к которым добавляются фотоавтотрофные и хемоавтотрофные бактерии — см. гл. 1, п. 3.1.2.1), и из организмов, составляющих пищевые цепи (зоопланктон, крупные беспозвоночные, позвоночные). Углерод органических частиц, формирующийся в результате жизнедеятельности организмов, и субстанция погибших микроорганизмов (не считая малой доли, образующей донные отложения, которые впоследствии могут превратиться в углерод) подвергаются разложению под действием гидролитических ферментов бактерий. Органический углерод переходит в растворенную форму, пополняя уже существующий запас.

К формам органического углерода, возникшим в воде (эндогенным), добавляются другие формы, приносимые континентальными водами или сбрасываемые в виде загрязнений (экзогенные).

Часть растворимой органики усваивается гетеротрофными бактериями, а устойчивые соединения остаются в растворе (например, гуминовые кислоты). Ассимилированные вещества добавляются в процессе анаболизма к биомассе бактерий и разлагаются в процессе катаболизма с выделением:

— CO_2 в аэробной среде (дыхание в толще воды);

— CO_2 и CH_4 в анаэробной среде (брожение в толще ила и отложения, в частности, в болотах); CH_4 может быть далее окислен до CO_2 в аэробной среде.

CO_2, регенерированный при минерализации органического вещества, вновь ассимилируется, замыкая цикл углерода в воде.

1.5. Цикл азота

Цикл азота схематически изображен на рис. 4.

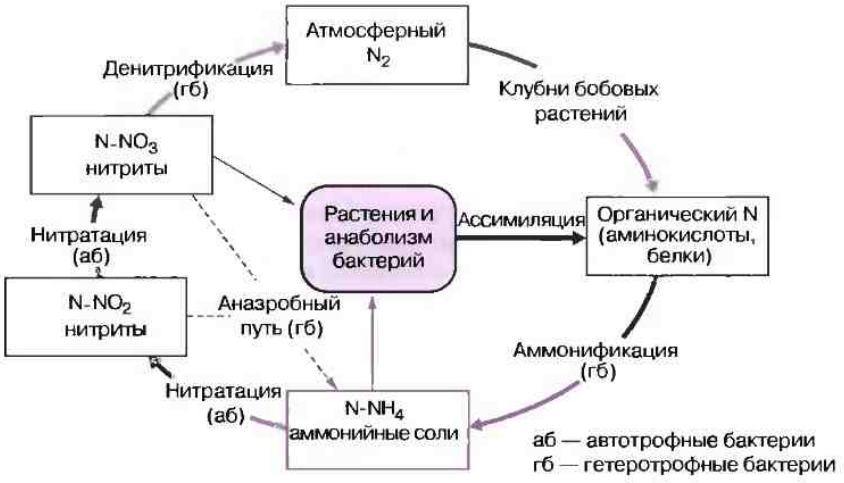


Рис. 4. Биогеохимический цикл азота

В аэробной среде азотные органические соединения превращаются в соли аммония (**аммонификация**), а затем окисляются в нитриты и нитраты, потребляя кислород. Эти реакции составляют процесс **нитрификации**:

— **нитритация** происходит под действием нитритных бактерий: *Nitrosomonas, Nitrosocystis, Nitrosospira, Nitrosoglea* и др.;

— **нитратация** — под действием нитратных бактерий: *Nitrobacter, Nitrocystis, Bactoderma, Macroderma* и др.

Все эти бактерии — автототрофы и строгие аэробы. Они используют энергию реакций окисления аммиака и нитритов для восстановления минерального углерода, получаемого из углекислого газа или карбонатов.

Чтобы реакция прошла полностью, необходимо 4,6 мг кислорода на 1 мг окисляемого азота согласно следующему упрощенному уравнению:

$$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O.$$

В действительности окисление всего аммонийного азота доходит только до стадии нитрата (образование промежуточных органических веществ, составляющих биомассу бактерий), и для этого достаточно 4,2 мг кислорода на 1 мг азота.

Процесс нитрификации снижает содержание кислорода в водоемах, так же как и ассимиляция органического загрязнения. Но нитраты образуют резерв кислорода, который возвращается при реакции денитрификации, происходящей в восстанавливающей (без поступления кислорода) среде. Таких условий не следует ожидать в речных потоках, но они существуют в толще донных отложений, и эти реакции играют важную роль при формировании состава грунтовых вод.

1.6. Цикл фосфора

Присутствие фосфора в воде обусловлено:

— природными источниками (эрозия, вымывание);

— рассеянными (удобрения) или локальными (стоки, особенно содержащие детергенты, к которым часто добавляют фосфаты) загрязнениями.

Различают следующие формы фосфора:

— минеральные растворимые (ортофосфаты, полифосфаты);

— органические растворимые;

— минеральные частицы (апатиты, фосфат железа, фосфаты, адсорбированные на ВВ);

— органические частицы (вещества живой клетки — ДНК, РНК, АТФ; фекалии и др.).

На рис. 5 представлен цикл фосфора в природных водах. Биохимические особенности этого элемента в сточных водах будут рассмотрены далее (см. гл. 4, п. 2.1.4).

Для своего развития водоросли и бактерии используют в основном ионы PO_4^{3-} (переход которых в раствор происходит под действием микробов, в частности, при выделении ими минеральных или органических кислот). Тем не менее они способны

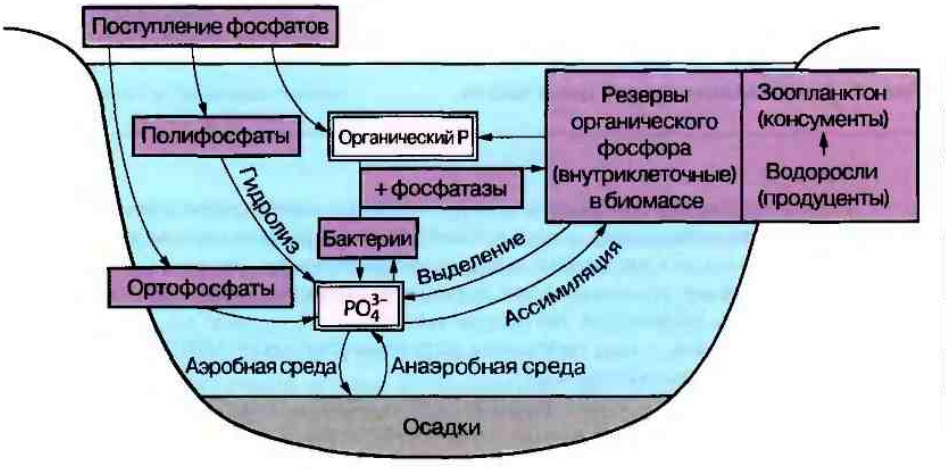


Рис. 5. Цикл фосфора в воде

также усваивать растворимые органические соединения фосфора благодаря особым ферментам, называемым кислыми или щелочными **фосфатазами** (в зависимости от величины pH, соответствующей их максимальной активности).

В течение жизни водных организмов и после их смерти выделяется фосфор, органический (растворимый и нерастворимый) или минеральный; все эти формы поступают в оборот в соответствии с различными механизмами, указанными выше, либо после минерализации бактериями.

Кроме того, существуют два встречных пути обмена фосфором между водой и донными отложениями:

— **осаждение** в аэробных условиях (в форме апатитов, солей железа и т. д.);

— **растворение** в анаэробных условиях (восстановление фосфатов в фосфиты и фосфины, растворение двухвалентного железа).

Запасы фосфора, содержащиеся в биомассе и отложениях, поддерживают условия эвтрофикации соответствующих водоемов (см. п. 1.9).

1.7. Цикл серы

Цикл серы схематически изображен на рис. 6. Положение микроорганизмов в царстве бактерий, участвующих в преобразовании форм серы, приведено в гл. 6, п. 2.3, табл. 3. Ферментативное восстановление серы анаэробами превращает серу органических соединений в H_2S, тогда как другие бактерии — аэробные — могут окислять H_2S с образованием коллоидной серы, а затем и серной кислоты:

— упрощенные **окислительно-восстановительные** реакции:

• у *Leucothiobacteriales* (бесцветных серных бактерий), например *Beggiatoa* или *Thiothrix*:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S;$$

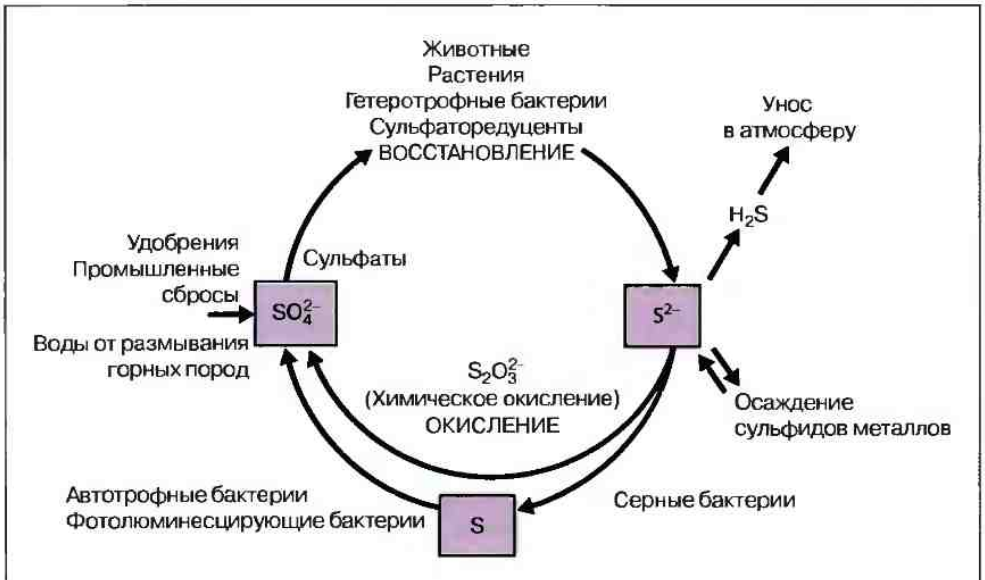


Рис. 6. Цикл серы

• у некоторых *Protobacteriaceae*, например *Thiobacillus thiooxydans*, которая окисляет серу в серную кислоту:

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4.$$

Конечным продуктом окисления в аэробной среде являются сульфаты, но в анаэробной среде они могут вновь восстанавливаться другими бактериями, выделяющими сульфатредуктазы (*Desulfovibrio desulfuricans*, некоторые виды *Clostridium)*. Эти ферменты катализируют общую реакцию:

$$H_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow H_2S + 4H_2O.$$

Существуют также бактерии, восстанавливающие сульфит (виды *Clostridium* и *Welchia*).

Некоторые из перечисленных бактерий способствуют коррозийным процессам в чугунных, стальных и бетонных канализационных трубах (см. гл. 7);

— реакции **фотосинтеза** у *Rhodothiobacteriales* (пурпурных серных бактерий), например *Chromatium*, *Thiospirillum* (фото 1) или *Thiopedia*, так же как и у *Chlorothiobacteriales* (зеленых серных бактерий), например *Chlorobium* или *Chlorobacterium*; восстановленная сера играет роль донора электронов для превращения минерального углерода (CO_2) в органическое вещество, при этом получается элементарная сера:



Фото 1. Thiospirillum, 1000-кратное увеличение

$$2H_2S + CO_2 \xrightarrow{\text{световая энергия}} (CH_2O)^* + H_2O + 2S.$$

Образовавшаяся сера либо откладывается в бактериальных клетках, либо выводится наружу, в зависимости от вида бактерий. В дальнейшем она может окисляться до серной кислоты:

$$2S + 3CO_2 + 5H_2O \xrightarrow{\text{световая энергия}} 3(CH_2O)^* + 2H_2SO_4.$$

В цитоплазме отчетливо видны отложившиеся гранулы элементарной серы (см. фото 1).

Следовательно, общая реакция такая:

$$H_2S + 2CO_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{световая энергия}} 2(CH_2O)^* + H_2SO_4.$$

1.8. Цикл железа и марганца

1.8.1. Реакции восстановления и солюбилизации

В анаэробной среде и при нехватке кислорода окисленные формы Fe(III) и Mn(IV) могут играть роль акцепторов электронов для бактериального окисления различных органических веществ, разлагаемых биологическим путем (углеводов, органических кислот и др.). Поскольку последней стадией является появление CO_2, этот процесс называется **восстановительной диссимиляцией**; он приводит к **солюбилизации оксидов железа и марганца** вследствие одновременного понижения окислительно-восстановительного потенциала и величины pH и сопровождается появлением в воде восстановленных ионов Fe^{2+} и Mn^{2+}.

Реакции окисления происходят под действием многих гетеротрофных бактерий, среди которых широко представлены роды *Acinetobacter, Bacillus, Pseudomonas* и

* В уравнениях реакций (CH_2O) обозначает синтезированное органическое вещество.

др. В природной среде они часто встречаются в подземных водах и донных отложениях, где являются важнейшим биогеохимическим фактором (из-за них возникает необходимость очищать подземные воды и глубинные воды озер от железа и марганца). Эти бактерии также можно обнаружить в забитых фильтрах, находившихся в условиях аноксии во время периода простоя.

1.8.2. Реакции окисления

В аэробной или микроаэробной среде в зависимости от величины pH некоторые виды бактерий находят благоприятные условия для своего развития, вызывая окисление Fe(II) и Mn(II).

■ Железо

Окисление железа (экзотермическое) катализируется некоторыми бактериями благодаря выделяемым ими окислительно-восстановительным ферментам (флавинам): нерастворимое трехвалентное железо в форме гидроксида $Fe(OH)_3$ или оксигидроксида FeO(OH) затем накапливается в слизистых выделениях этих бактерий (чехлы, стебельки, капсулы). Организмы, обладающие такой способностью, относятся в основном к *Siderobacteriales*, а именно:

— *Chlamydobacteriaceae*: *Leptothrix* (*L. ochracea, L. crassa, L. discophora*);
— *Crenothricaceae*: *Crenothrix* (*Cr. polyspora*), *Clonothrix* (*Cl. ferruginea, Cl. fusca*);
— *Siderocapsaceae*: *Siderocapsa, Ferrobacillus, Sideromonas*;
— *Gallionellaceae*: *Gallionella* (*G. ferruginea, G. Major*),

или к *Protobacteriaceae* (*Thiobacillus ferrooxydans*).

Окисление служит двум целям:

— снабжает автотрофные виды бактерий необходимой для их развития энергией;
— способствует детоксикации среды, удаляя растворимое железо, ядовитое для этих бактерий.

Среди всего многообразия бактерий три основных рода легко распознаются при микроскопическом наблюдении:

— *Leptothrix*: филамент (или трихома), содержащий нитеобразное скопление цилиндрических клеток, окруженное чехлом; сначала филамент тонкий и бесцветный, затем он утолщается и приобретает бурый цвет, все более и более выраженный по мере накопления окиси железа (фото 2);
— *Crenothrix*: трихома расширяется на концах, где спорообразующие клетки (конидии) выстраиваются в несколько рядов, чтобы образовать новые трихомы; развитие чехлов *Crenothrix* такое же, как у *Leptothrix*;
— *Gallionella*: отдельные клетки, закрепленные на спиральном стебельке (с ветвями или без них) и выделяемые им в окружающую среду; связь их, впрочем, слаба, и часто можно увидеть лишь пустые стебельки (фото 3).



Фото 2. Leptothrix ochracea, 400-кратное увеличение

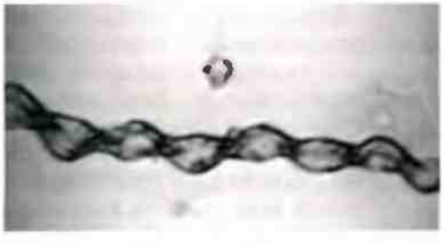


Фото 3. Gallionella ferruginea, 1000-кратное увеличение

■ **Марганец**

Большая часть упомянутых организмов (кроме *Gallionella*) может также вызывать окисление марганца в MnO_2 при условии, что полностью окислено железо, если оно также присутствовало в воде. Кроме того, специфическое воздействие в этом отношении оказывают и другие бактерии:

— настоящие бактерии: *Pseudomonas* (*Ps. manganoxydans*), *Metallogenium* (*M. personatum, M. symbioticum*);

— *Siderobacteriales*: *Leptothrix* (*L. echinata, L. lopholes*);

— *Hyphomicrobiales*: *Hyphomicrobium* (*H. vulgare*).

■ **Практическое значение**

В основе **биологической обработки** подземных вод в целях удаления железа и марганца лежит действие описанных микроорганизмов (см. гл. 22, пп. 2.1 и 2.2). Однако они могут оказаться нежелательными в системах канализации, вызывая **забивание колодцев**, в чугунных и стальных трубопроводах, вызывая **бактериальную коррозию** (см. гл. 7, п. 3.3).

1.9. Загрязнение и эвтрофикация

1.9.1. Общие понятия

В самом общем смысле термин **загрязнение** обозначает любое изменение природной среды в неблагоприятную сторону, вызванное деятельностью человека. Более конкретно: загрязнение воды — это попадание в воду различных типов сбросов, локальных или рассеянных, которые добавляют в среду либо калории (*тепловое загрязнение*), либо минеральные или органические вещества (*химическое загрязнение*), либо патогенные микроорганизмы (*микробиологическое загрязнение*).

Химическое загрязнение может вызываться:

— веществами, уже присутствующими в природной среде; в этом случае загрязнение оценивается относительно первоначального эталонного уровня (это относится к типичным питательным элементам, ускоряющим естественное развитие эвтрофикации — см. п. 1.9.2);

— веществами, которых нет в окружающей среде (например, некоторые тяжелые металлы и радиоактивные изотопы, органические микрозагрязнители — см. п. 2.6.3).

Во многих странах контроль за загрязнением обеспечивается сетью мониторинга с использованием датчиков и анализаторов физических и физико-химических параметров, а также наблюдениями за флорой и фауной, нацеленными на обнаружение индикаторных видов, показывающих нормальное состояние среды или же, наоборот, ее разложение (**биоиндикаторы**).

Страны, являющиеся членами Европейского союза, выполняют **рамочную директиву** (от 23 октября 2000 г.), нацеленную на изучение, восстановление (по возможности в перспективе до 2015 г.) и поддержание экологического состояния поверхностных вод. Во Франции разработка систем оценки качества воды (SEQ — от фр. *systèmes d'évaluation de la qualité*) ведется уже с 1992 г. Персоналом выполняется постоянный контроль экологического состояния континентальной водной системы (реки, водоемы, подземные воды, прибрежные воды) на основе биологических, физических и химических показателей (для этого была создана сеть непрерывного мониторинга в национальном масштабе).

Таким образом, реализуются три типа оценки:

— SEQ-физика — гидрологический аспект (потоки воды);

— SEQ-вода — физико-химический аспект;
— SEQ-био — биологический аспект.

На основе этих оценок в дальнейшем будет осуществляться охрана вод в европейском масштабе.

1.9.2. Эвтрофикация озер

Ранее этот термин обозначал естественное явление эволюции озер, которую можно описать следующим образом:

— молодое озеро имеет большую глубину и является **олиготрофным**: вода в нем голубая и прозрачная, растворенный кислород имеется по всей глубине, биомасса организмов невелика;

— по мере «старения» озера, благодаря первичному фотосинтезу (водоросли) и естественному пополнению извне, оно обогащается органическим веществом и последовательно становится **мезотрофным**, а затем **эвтрофным** (т. е. «многокормным»). Озеро приобретает следующие характеристики: уменьшается глубина вследствие возрастающего заиливания, изменяется цвет воды (от зеленого до коричневого), уменьшается прозрачность, разрастается биомасса, наблюдаются обилие планктонных водорослей в верхних слоях воды (**эпилимнион**) и дефицит кислорода в глубинных слоях (**гиполимнион**) с обогащением их растворенными восстановленными компонентами (железо, марганец, H_2S, NH_4^+). Окончательные стадии — пруд, болото, торфяник.

Переход от одной стадии к другой занимает много времени, исчисляемого тысячелетиями. Но этот естественный процесс ускорился, и во многих случаях развитие стало заметно в масштабе длительности человеческой жизни. Такое положение стало результатом заселения берегов, из-за которого в неподвижные воды попадают органические вещества и удобрения — **азот** и особенно **фосфор** (стоки от сельского хозяйства, бытовые и промышленные). Иногда условия создаются во время образования водоема (например, водохранилища, заполняемые без предварительного удаления имевшейся наземной растительности). Появление, а затем и доминирование **цианобактерий** (или синезеленых водорослей) в популяции водорослей служит одним из обычных индикаторов развития эвтрофикации.

Последствия такой искусственной эвтрофикации (относимой к загрязнениям, как указано выше) могут быть катастрофическими для туризма и рыболовства; с другой стороны, значительно возрастает стоимость производства питьевой воды из-за необходимости в оборудовании и реагентах для удаления и самих цианобактерий, и продуктов их обмена веществ, а также восстановленных химических соединений, присутствующих в воде гиполимниона.

Способы борьбы с эвтрофикацией водоемов:

— меры исправления: оксигенация, перемешивание слоев, борьба химическая (например, соли меди для уничтожения водорослей) или биологическая;

— меры предупреждения: отведение сточных вод в безопасный коллектор (например, как на озере Аннеси) или в обход водоема;

— глубокая очистка сточных вод, отводимых с очистных сооружений (снижение содержания ВВ, удаление азота и особенно фосфора).

В неподвижных водах накапливается все, что попадает в замкнутый водоем, поэтому они особенно подвержены всем формам **загрязнения** и их следует охранять наиболее тщательно.

1.9.3. Загрязнение рек

Хотя понятие **эвтрофикации** в точном смысле неприменимо к рекам, у многих из них проявляются определенные симптомы, описанные выше; особенно это касает-

ся обильного развития планктонных водорослей, за которым может последовать массовое разрастание макрофитов (пример во Франции — р. Луара). Чтобы изучать эти проблемы в крупных реках, их подразделяют на отдельные бассейны, к которым применяют прогностические модели с учетом гидрологии, метеорологии, локального и рассеянного притоков загрязнений. Для озер и водохранилищ одним из приоритетных средств борьбы с загрязнением служит дефосфатация сточных вод.

Что касается процесса **загрязнения рек**, его можно охарактеризовать многими биоиндикаторами. Во Франции, после долгого использования системы **сапробности**, а затем **биотических индексов**, в настоящее время используют стандартные индикаторы:

— **индекс IBGN** (от фр. *Indice biologique global normalisé* — общий стандартный биологический индекс) (NF T 90–350, декабрь 1992 г.): как упомянутые уже биотические индексы, на которых он основан, IBGN построен на анализе бентической макрофауны (черви, моллюски, ракообразные, личинки насекомых и др.) и дополнен экспертной системой. Но его трудно использовать для больших рек, для которых применяется индекс IBGA (от фр. *Indice biologique global adapté* — адаптированный общий биологический индекс), в нем учитывается географическое распределение видов;

— **индекс IBD** (от фр. *Indice biologique diatomées* —диатомовый биологический индекс) (NF T 90–354, июнь 2000 г.): заключается в анализе бентической флоры диатомовых водорослей (отобранных с любого погруженного субстрата). Диатомеи чувствительны к изменениям химического состава среды (органическое вещество, азот и фосфор, минерализация, величина pH и т. д.). Этот индекс выражается в баллах от 0 до 20, и по нему водоемы распределяют по пяти классам качества воды.

Вместе с другими показателями (рыбы, макрофиты, олигохеты, птицы и т. д.) эти методы позволяют оценивать: биологическое качество реки и его эволюцию во времени и пространстве; отрицательное воздействие загрязнения путем сравнения индексов выше и ниже по течению от места сброса (исчезновение чувствительных видов, появление устойчивых видов, уменьшение числа видов, увеличение числа особей каждого вида); эффективность очистки сточных вод и тенденции к эвтрофикации и т. д. Эти биоиндикаторы использует упомянутая выше система оценки SEQ-био.

1.9.4. Загрязнение подземных вод

Загрязнению подвергаются главным образом неглубокие водоносные слои (грунтовые, аллювиальные, карстовые). Благодаря повсеместному присутствию подземной водной фауны (ракообразные, простейшие и т. д.), проникающей на глубину в несколько сотен метров, можно выработать общий индекс, пригодный для этой среды.

1.10. Радиоактивность

1.10.1. Природная радиоактивность

Радионуклиды космического (^{3}H, ^{14}C и др.) и земного (элементы семейств урана и тория) происхождения, а также ^{40}K присутствуют в природной среде и представляют собой источник облучения местного населения. Тем не менее доля радиации, приходящаяся на питьевую воду, обычно мала и, как правило, обусловлена ^{40}K.

■ **Подземные воды**

Радиоактивность подземных вод обусловлена в основном радием, который имеется во всех скальных породах. Радий малорастворим, но продукт его распада, радон-222 (химически инертный разреженный газ без запаха и цвета), хорошо растворяется в холодной воде под давлением и может доходить даже до водопроводного крана потребителя.

Присутствие других радиоактивных элементов — урана, тория, свинца и полония — связано с гранитными породами, залежами урана, бурого угля, фосфатов. Преобладающие формы представлены ураном-238, составляющим в месторождениях более 99 %, и продуктом его распада — ураном-234.

Таблица 6
Диапазоны радиоактивности

Общая активность α-излучения, Бк/л	*Общая активность β-излучения, Бк/л*	*Радий, Бк/л*	*Активность β-излучения ^{40}K, Бк/л*	*Уран, мкг/л*
0,24–7,70	1,4–6,3	0,13–1,8	0,3–5,0	1–70

В качестве примера в табл. 6 приведены диапазоны радиоактивности, обнаруженной в водах Франции. Еще более высокие значения радиоактивности вод отмечены на территориях, богатых гранитом: в Испании (60 Бк/л) и Финляндии (100 Бк/л).

■ **Поверхностные воды**

Радиоактивные элементы, присутствующие в атмосфере, попадают в аэрозоли и уносятся дождевой водой: это в первую очередь ^{3}H и ^{222}Rn, а также аргон, бериллий, фосфор.

К этому прибавляется растворение радиоактивных элементов грунта (радон, уран). Природная радиоактивность поверхностных вод, как правило, очень мала; именно деятельность человека может значительно ее повысить.

■ **Урановые рудники**

Радиоактивный фон над месторождениями урана всегда повышен, независимо от их использования. В таких районах обычно потребляют воду из собственных колодцев, хотя следовало бы обязательно обрабатывать ее на станциях очистки. Загрязнение поверхностных вод проявляется в увеличении минерализации и радиоактивности, обусловленной, как правило:

— ^{230}Th, ^{226}Ra (α-излучение);
— ^{228}Ra, ^{210}Pb (β-излучение).

Те же проблемы вызываются отходами от золотодобывающих предприятий, где часто имеется уран (см. гл. 25, п. 12).

1.10.2. Искусственная радиоактивность

Большая часть источников β-излучения (исключая ^{40}K и ^{228}Ra) связана с различными сферами «атомной» деятельности человека: военной (ядерные испытания в

атмосфере), промышленной (выработка энергии), медицинской (радиодиагностика и терапия), научной и т. д. Основные **элементы**, выбрасываемые в окружающую среду:

— ^{58}Co, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{3}H (жидкие отходы атомных электростанций);

— ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{3}H, ^{106}Ru, ^{131}I, ^{239}Pu (газообразные отходы электростанций и ядерные испытания в атмосфере);

— ^{131}I (больницы).

Загрязнение поверхностных вод, обычно невысокое, может происходить различными путями: через радиоактивные осадки, смывание поверхностных отложений ливневыми водами, сброс жидких отходов, аварийные выбросы. Например, выбросы в атмосферу при аварии на Чернобыльской АЭС оцениваются в количествах: ^{131}I — $5 \cdot 10^{17}$ Бк и ^{137}Cs — $7 \cdot 10^{16}$ Бк.

Тритий ^{3}H (Т) образуется в атмосфере естественным путем, но он также в значительных количествах выбрасывается в окружающую среду электростанциями и при ядерных взрывах.

В природе 99 % трития находится в форме тритированной воды. Она в виде паров проникает через почву, легко включается в биологические жидкости, но в противоположность другим радиоактивным элементам не остается в отложениях или взвесях.

Обычно в воде отмечаются следующие количества трития:

— дождевая вода ≈ 2 Бк/л;

— подземные воды < 10 Бк/л;

— поверхностные воды < 20 Бк/л.

Для сведения: европейские нормативы питьевой воды устанавливают максимум содержания трития 100 Бк/л.

2. Питьевая вода

2.1. Необходимые объемы

Считается, что человек потребляет для питья и приготовления пищи в среднем 2,5 л воды в сутки. Этот объем зависит от климатических условий и может доходить до 3–4 л в жарких странах, но остается незначительным по сравнению с **бытовым потреблением** воды. Последнее варьируется от нескольких литров в сутки в странах со слабым развитием системы общественного водоснабжения и низким уровнем бытового комфорта до нескольких сотен литров в высокоразвитых странах (табл. 7).

Табл. 8 дает представление об объемах воды, потребляемых на различные бытовые нужды.

К воде, используемой на бытовые нужды, следует добавить воду, **потребляемую сферой обслуживания** (офисы, торговля) и различными общественными учреждениями и службами (школы, больницы, бассейны, уборка улиц) — иногда в значительных количествах (фото 4). Кроме того, питьевым водопроводом пользуются некоторые **промышленные предприятия**.

Наконец, в объеме потребления воды должны учитываться потери воды при распределении, зависящие от состояния водопроводной сети. **Эффективность водопроводной сети** определяется как отношение объема воды, учтенной у потребителей, к объему воды, выходящему с водопроводной станции. Хороший водопровод обеспечивает эффективность не менее 80 %.

Во **Франции** половина всех водопроводных сетей не достигает эффективности 70 %, а четверть сетей — 60 %. В итоге общее годовое потребление воды во Фран-

Таблица 7
Потребление воды

Жилой сектор	*Распределение*	*Объем потребляемой воды на человека, л/сут*	
		Предел	*Средний*
Городской	В жилые помещения Водоразборные колонки	70–300[1] 25–70	165 40
Сельский	В дома или из водоразборных колонок	25–125	60

[1] Максимум дан для коттеджа с садом.

Таблица 8
Потребление воды на бытовые нужды

Назначение	*Объем, л*	*Назначение*	*Объем, л*
Слив в туалете	5–10	Мытье посуды вручную	15–20
Принятие душа	30–40	Посудомоечная машина	30–40
Принятие ванны	100–200	Мытье автомашины	150–200
Стиральная машина	90–120	Полив сада	200–600



Фото 4. Бассейн в Шату (Ивелин, Франция)

Таблица 9
Потребление аоды а различных услоаиях проживания (по справочнику компании «Lyonnaise des eaux»)

Жилой сектор	*Объем на человека, $м^3$/год*
Сельские дома	12–50
Частные дома	110
Многоквартирные дома:	
— доступное жилье	60
— элитное жилье	200
Учреждения	25
Париж	150
Лион	140
Нью-Йорк	500

ции составляет около 6 млрд $м^3$, или в среднем 100 $м^3$ на человека в год, или 275 л на человека в сутки. В табл. 9 показаны объемы потребления воды в различных условиях проживания.

2.2. Нормы качества воды

Во всех случаях вода, подаваемая потребителю через сеть распределения, должна быть обработана до качества **питьевой**, т. е. **соответствовать требованиям (нормам)**, дей- ствующим по отношению к воде, пред- назначенной для потребления человеком, даже если непосредственно для питьевых целей расходуется лишь малая ее доля. Действительно, экономически невыгодно устраивать двойную сеть распределения: один водопровод для питьевой воды, а другой — для воды более низкого качества, предназначенной на другие нужды. Следует также учесть высокий риск ошибочных и перекрестных соединений.

Следовательно, необходимо подвергать воду обработке в каждом случае, когда хотя бы один из анализируемых показателей превышает действующие в данной стране нормы. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) установила рекомендации для каждого показателя, которые могут быть адаптированы в каждой стране в зависимости от санитарного состояния и экономических условий для включения в национальные законодательные нормы.

В **Европейском союзе** качество питьевой воды определяется директивой, которую все государства, входящие в ЕС, должны затем переносить в национальное законодательство. Первоначальная директива была выпущена в 1980 г. и внесена во французское законодательство 3 января 1989 г. Она определяла **нормативные уровни и предельно допустимые концентрации** (ПДК) для 64 показателей качества воды. В обновленной директиве (98/83/CE), опубликованной 5 декабря 1998 г. в Официальном журнале европейских сообществ (JOSE) и внесенной во французское законодательство декретом 2001–1220 от 20 декабря 2001 г., были пересмотрены только величины ПДК.

Последняя европейская директива закрепляет несколько **параметрических величин** (введение некоторых из них в действие распределено во времени), определяемых по критерию влияния на здоровье потребителя, по образцу рекомендаций ВОЗ. По сравнению с первоначальной директивой некоторые показатели исключены, другие изменены в сторону ужесточения (Sb, As, Pb, Ni, полициклические ароматические углеводороды и др.), третьи введены впервые (акриламид, B, Ba, бензол, броматы, тригалогенметаны, метаболиты пестицидов и др.; во Франции к ним добавлены хлориты и микроцистин — токсин водорослей). Более того, в этой директиве впервые четко определено, что **нормы должны быть соблюдены в воде, вытекающей из крана потребителя**. Таким образом, не допускается возможности ухудшения качества воды во время ее прохождения через водопроводную сеть.

Из-за частых пересмотров нормативной документации в этой области мы вынуждены адресовать читателя для уточнения численных значений показателей качества к недавно опубликованным официальным источникам (издания национальных правительств и министерств здравоохранения, публикации и веб-сайт ВОЗ).

Примечание. Во Франции упомянутые выше параметрические величины были переименованы в **предельные** (или **эталонные**) **показатели качества** в зависимости от конкретного случая.

2.3. Выбор источника водоснабжения

Выбор источника воды для обработки и последующего распределения через сеть питьевого водоснабжения зависит от многих факторов. Для каждого из имеющихся в распоряжении ресурсов (подземные или поверхностные воды из различных водоемов) нужно оценить:

— **количество**: источник должен при любых обстоятельствах обеспечивать необходимый объем воды. В странах с изменчивым выпадением осадков может понадобиться водохранилище для сбора воды в периоды дождей, чтобы ее хватило на время засушливого периода;

— **качество**: качество отбираемой исходной воды должно соответствовать действующим в стране правилам. Во Франции декрет 2001-1220 (см. п. 2.2), основанный на европейской директиве от 16 июня 1975 г. (75/440/CEE), определяет три класса качества поверхностной исходной воды (A1–A3), соответствующих трем типовым технологическим линиям обработки T1–T3 (T1 можно уподобить прямой фильтрации, T2 — полному осветлению, T3 — осветлению с доочисткой), которые завершаются обязательным обеззараживанием. Исходная вода, выходящая за пределы класса A3, может использоваться для водоснабжения только в исключительных случаях. Аналогичные ограничения действуют в отношении подземных вод.

Природная вода очень разнообразна, и потому в каждом случае следует определять технологии и сооружения, наиболее пригодные для целей обработки. Оценка должна выполняться с учетом изменчивости качества исходной воды за долгий предшествующий период времени (суточные, сезонные, климатические вариации) и возможных изменений, предполагаемых в будущем (строительство плотин, урбанизация и т. п.). Кроме того, следует помнить, что в настоящее время подземные воды нельзя назвать чистыми: в них не только часто имеются железо и марганец, но водоносные горизонты бывают загрязнены и бактериями, и нитратами, и пестицидами, и хлорированными растворителями, и углеводородами;

— **экономичность**: для каждого из доступных ресурсов следует оценить инвестиционные и эксплуатационные затраты (на хранение и подачу исходной воды, на ее обработку, на хранение и распределение чистой воды).

2.4. Биологические примеси

Любая вода может быть заселена микроорганизмами (автохтонными или аллохтонными), которые более подробно рассмотрены в гл. 6.

2.4.1. Бактерии и вирусы

Бактерии, являющиеся индикаторами фекального загрязнения, попадают в окружающую среду при сбросах городских сточных вод (как очищенных, так и неочищенных). Они служат показателем возможного заражения бактериями или вирусами, патогенными для человека (см. гл. 6, п. 3.2).

Развитие **обычных микроорганизмов** может создать серьезные проблемы в распределительных сетях: расходование растворенных кислорода и хлора, коррозия, появление неприятного привкуса.

2.4.2. Другие микроорганизмы (фитопланктон и зоопланктон)

Поверхностные воды содержат многочисленные организмы, растительные и животные, составляющие фитопланктон и зоопланктон соответственно (см. гл. 6, п. 3.1). Они образуют **биомассу**, которую необходимо удалять.

Некоторые из них (особенно актиномицеты и цианобактерии, т. е. синезеленые водоросли) выделяют соединения, придающие воде неприятный **вкус** и **запах** (например, геосмин). Более того, в процессе развития или после смерти некоторые синезеленые водоросли выделяют **метаболиты, токсичные** для высших животных (нейро- и гепатотоксины).

Кроме того, наличие водорослей и беспозвоночных в водопроводе (*Asellus*, веслоногие, нематоды, олигохеты, личинки насекомых) представляет собой эстетический раздражитель, а их бурное размножение приводит к значительным нарушениям (осадок, анаэробные условия), что вызывает жалобы потребителей.

Наконец, почти все поверхностные воды разносят **простейших паразитов**, в частности вызывающих эпидемии гастроэнтеритов (амебы, *Giardia*, *Cryptosporidium*, *Cyclospora*).

2.5. Минеральные примеси

Одни из минеральных примесей оказывают влияние на органолептические качества воды, ее внешний вид или свойства в водопроводных сетях, но не сказываются ощутимо на здоровье потребителя, тогда как другие примеси вызывают побочные эффекты.

2.5.1. Примеси (показатели), не оказывающие ощутимого влияния на здоровье

■ Мутность

Мутность вместе с цветностью — первые параметры, непосредственно воспринимаемые потребителем. Слишком большая мутность вызывает у части потребителей отвращение. Мутность должна устраняться также и по другим причинам:

— для обеспечения последующего качественного обеззараживания воды;

— для удаления загрязнителей, адсорбированных на взвешенных частицах (тяжелые металлы и др.);

— во избежание накопления осадка в трубопроводах.

■ **Цветность**

Цветность может быть обусловлена некоторыми минеральными примесями (железо и др.), но чаще она появляется из-за наличия в воде растворенных органических веществ (гуминовые и фульвовые кислоты). Чтобы воду было приятно пить, цвет должен быть устранен. При этом удаляются и нежелательные органические вещества, например предшественники галопроизводных углеводородов или тригалогенметанов.

■ **Минерализация**

Щелочность и жесткость, обусловленная кальцием, в сочетании с величиной pH и растворенной углекислотой определяют кальций-углеродное (возможен термин «кальций-углекислотное») равновесие в воде (см. гл. 3, п. 13). Чтобы избежать отложения накипи или коррозии труб, в водопровод стараются подавать стабилизированную воду, т. е. находящуюся в состоянии кальций-углеродного равновесия. Слишком большое содержание сульфатов изменяет вкус воды и, в присутствии магния, может придать ей слабительные свойства. Повышенное содержание хлоридов делает воду коррозийной и влияет на ее вкус.

■ **Некоторые металлы**

Железо и марганец могут вызывать окрашивание и являются причиной отложений в трубах. В результате происходит коррозия. Кроме того, как и другие металлы (медь, алюминий, цинк), они ухудшают органолептические свойства воды.

■ **Растворенные газы**

Наличие сероводорода служит показателем анаэробных условий и сниженного окислительно-восстановительного потенциала; H_2S придает неприятный запах и может вызывать коррозию, поэтому его нужно удалять.

■ **Аммоний**

Аммоний не оказывает ощутимого воздействия на здоровье потребителей, но его наличие в поверхностных водах служит показателем загрязнения. В глубинных водах оно может быть обусловлено восстановительными условиями среды. Аммоний нужно удалять из питьевой воды, поскольку он взаимодействует с хлором (образуя хлорамины) и является питательным веществом для некоторых бактерий, которые могут размножаться в сетях распределения.

2.5.2. Примеси, оказывающие влияние на здоровье

■ **Тяжелые металлы**

Сбрасываемые с промышленными сточными водами (ПСВ) кадмий, хром, медь, никель, свинец, ртуть должны особенно тщательно удаляться из питьевой воды (см. действующие нормы: ВОЗ, Европейский союз, USEPA и т. д.). Как правило, они адсорбированы на взвешенных веществах, находящихся в исходной воде, и удаление ВВ в достаточной мере гарантирует их удаление. Тяжелые металлы также могут находиться в растворе, и требуется определенное значение pH, чтобы они выпали в осадок в форме гидроксидов после коагуляции-флокуляции.

В некоторых случаях эти металлы (например, ртуть) образуют комплексы либо с природными органическими веществами, либо с другими загрязнителями, поэтому при обработке воды эти комплексы нужно разрушить или удалить.

■ Нитраты

Нитраты, повсеместный рост концентрации которых в исходной воде наблюдается в наше время, следует устранять, когда их содержание превышает 50 мг NO_3/л, поскольку они являются причиной метгемоглобинемии (или цианоза) грудных детей и даже рака.

■ Асбестовые волокна

Хотя асбест признан канцерогенным при вдыхании пыли, канцерогенный эффект волокон асбеста, содержащихся в питьевой воде, не выявлен. Тем не менее желательно обеспечить как можно лучшее удаление асбеста, так как его волокна могут попадать в водяные пары (при кипячении, в душе и т. п.). Хорошее снижение мутности позволяет быть уверенным в достаточном его удалении.

■ Жесткость

Жесткость не оказывает реального воздействия на здоровье, но умягчение воды на ионообменниках приводит к увеличению содержания натрия в воде, а повышенное содержание натрия, по-видимому, благоприятствует гипертонии.

■ Фтор

Повышенное содержание фтора вызывает появление пятен на зубной эмали и флюороз костей. Фтор следует удалять специальной обработкой, если его концентрация превышает примерно 1 мг/л.

■ Сурьма

Исходя из предположения, что сурьма влияет на состав крови, ВОЗ (1994) и Европейский парламент (1998) ограничили допустимое содержание сурьмы в питьевой воде величиной 5 мкг/л.

■ Мышьяк

В некоторых водах содержатся естественные примеси мышьяка. Он может являться причиной кожного рака и, возможно, других форм рака, а также болезней системы кровообращения. Допустимый предел содержания мышьяка в потребляемой воде постоянно снижают (в настоящее время — 10 мкг/л).

■ Барий

Барий может вызывать сердечно-сосудистые нарушения. Его примеси в воде, как правило, естественного происхождения; допустимая концентрация в питьевой воде регламентирована (порядка 0,7 мг/л).

■ Бор

Чаще всего вносится в ограниченном количестве с городскими и промышленными сточными водами. В пресной воде бор достигает избыточных концентраций только в воде некоторых районов, где имеются естественные примеси, но распространение использования боратов в моющих средствах может изменить ситуацию. Воздействие бора на здоровье пока еще обсуждается, тем не менее в качестве предосторожности Европейская директива (1998) ограничивает содержание бора концентрацией 1 мг/л, а ВОЗ (1998) рекомендует 0,5 мг/л.

■ Селен

Селен широко распространен, но токсичен для человека, действуя на печень, ногти и волосы. Концентрация селена в питьевой воде ограничена уровнем 10 мкг/л (ВОЗ, ЕС и др.).

2.5.3. Методы изучения воздействия веществ на здоровье человека

Исследовать непосредственное влияние какого-либо конкретного вещества на человека достаточно тяжело. Мы можем обнаружить несчастные случаи, вызванные острой токсичностью некоторых продуктов, приводящей к смерти (т. е. отравления). Также можно проводить эпидемиологические исследования, цель которых — выявить корреляцию между приемом внутрь некоторых веществ и смертностью, риском раковых или других заболеваний.

Тем не менее при множестве факторов, воздействующих на каждого индивидуума, и мобильности населения в наше время эпидемиологические исследования оказываются длительными и дорогостоящими, а результаты их зачастую спорны. Поэтому предпочтительнее использовать экспериментальные методы.

Для уточнения наших познаний о воздействии различных загрязняющих веществ на здоровье потребителей опыты и исследования проводятся не на человеке, а на определенных видах животных, чувствительность которых признана сопоставимой с чувствительностью человека. Полученные на животных результаты затем экстраполируются на человека при помощи соответствующих моделей перехода.

Эффекты, наблюдаемые на различных животных, могут выражаться различным образом:

— **острая токсичность**: вещество вызывает быструю смерть животных — DL_{50} соответствует летальной дозе, вызывающей смерть 50 % животных в течение данного времени (например, 24 ч);

— **хроническая токсичность**: метаболизм животного способен выдерживать без риска некоторую максимальную дозу, вводимую ежедневно в течение всей жизни, это ADI (от англ. *Acceptable Daily Intake*), или допустимая суточная доза, при превышении которой возрастает риск смерти;

— **цитотоксичность**: исследования токсичности могут выполняться с использованием клеточных культур вместо отдельных живых организмов — изучаемый продукт вызывает смерть некоторого процента клеток;

— **мутагенность**: потребление продукта может вызывать мутации, иногда наследуемые (т. е. изменение структуры некоторых генов), во всех клетках организма либо в какой-то их части. Риск мутагенности существует при любой поглощаемой дозе. Он мал при невысокой дозе и возрастает, когда доза повышается;

— **канцерогенный эффект**: контакт животного с изучаемым веществом или проглатывание может вызывать рост злокачественной опухоли. Как и мутагенность, канцерогенный эффект может проявляться при любой принятой дозе.

2.6. Органические примеси

Методы изучения влияния органических примесей на здоровье человека в основном те же, что и упомянутые методы для изучения минеральных примесей (см. п. 2.5.3).

В журнале «*Chemical Abstracts*» к настоящему времени описано свыше 15 млн органических соединений; все они в большей или меньшей степени могут находиться в воде. Однако все понимают, что прямой исчерпывающий анализ всех органических соединений в пробе воды остается невыполнимой задачей. Тем не менее различают две крупные категории примесей:

— **«искусственные» органические микрозагрязнители**, порожденные деятельностью человека (например, пестициды, углеводороды и др.), содержание которых находится на уровне нескольких микрограммов на литр (отсюда их название). Они могут представлять опасность для здоровья населения и будут описаны далее, особенно наиболее опасные из них (см. п. 2.6.3);

— **природные органические вещества** (ПОВ), которые в пробе воды составляют не менее 80–90 % от содержания органических веществ.

В рамках рутинных анализов состав органических веществ характеризуется измерением общих показателей, либо определением реакционных групп, либо определением конкретных веществ (микрозагрязнителей, в первую очередь тех, которые можно ожидать в данном районе) при помощи хроматографических методов (см. гл. 5, п. 3.2).

2.6.1. Общие показатели

К общим относятся показатели, которые не могут быть выражены в концентрации какого-либо определенного органического соединения, но отражают обобщенную характеристику большого количества веществ.

Даже если невозможно связать общие показатели с характеристиками токсичности и цитотоксичности или канцерогенности и мутагенности или установить их предельную величину, их контроль на всем пути обработки воды позволяет оптимизировать управление сооружениями и сравнивать между собой различные технологии. Например, в США рекомендуют усиливать обработку осветлением, если содержание растворенного органического углерода превышает 4 мг/л.

Наиболее интересны следующие показатели:

— **перманганатная окисляемость** и **содержание ООУ**, отражающие общую концентрацию органических веществ. Желательно, чтобы содержание ООУ и окисляемость были снижены соответствующей обработкой насколько это возможно, особенно их биоокисляемая фракция, служащая основой развития микроорганизмов в трубопроводах. К тому же часто бывает необходимо различать растворимые фракции ООУ: биоразлагаемый растворенный органический углерод (БРОУ), усваиваемый органический углерод (УОУ) и устойчивый растворенный органический углерод (УРОУ) (табл. 10);

— **поглощение ультрафиолетового излучения с длиной волны 254 нм**, отражающее содержание групп с двойной связью (алифатических, карбоксильных, бензольных);

— **общая концентрация хлорорганических веществ** (или **общая концентрация окисленных галогенсодержащих соединений**), отражающая концентрацию хлорированных (галогенированных) органических соединений. Она возрастает после хлорирования воды и должна быть снижена насколько возможно до поступления воды в кран потребителя.

2.6.2. Природные органические вещества

Природные ОВ не опасны для здоровья человека, но представляют собой помеху для всех технологий обработки питьевой воды. В частности, они являются основой для появления нежелательных субпродуктов окисления (см. п. 2.8.2), таких как тригалогенметаны, галогенуксусные кислоты и галоацетонитрилы, образующиеся при хлорировании, или альдегиды с фруктовым (апельсиновым) запахом, образующиеся при озонировании. ОВ, кроме того, являются причиной забивания мембран и конкурируют с «искусственными» микрозагрязнениями в процессах адсорбции на гранулах активированного угля.

На рис. 7 и 8 показана прямая зависимость потребности в хлоре и количества образующегося при хлорировании хлороформа от содержания фенольного углерода (измеренного по ядерному магнитному резонансу углерода-13) фульвовых кислот и гидрофобных природных ОВ. Исследование природных ОВ хотя и сложно, но явля-

Таблица 10
Различные формы органического углерода (французская система)

ООУ = *общий* органический углерод (фр. COT)

- Углерод органических частиц = нерастворимый органический углерод (фр. COP) = *частицы* (во взвешенном состоянии: бактерии, микроводоросли, простейшие, органические остатки).
- РОУ = *растворенный* органический углерод (фр. COD), определяемый как ООУ после фильтрации через мембрану 0,45 или 0,22 мкм.
  - **БРОУ** = *биоразлагаемый* растворенный органический углерод (или удаляемый биологическим путем, фр. CODB), составляющий 10–30 % РОУ. Его определяют, внося в пробу воды автохтонные бактерии или бактерии, собранные на действующем биологическом фильтре, и измеряя снижение РОУ после инкубации при 20 °С в течение 3–30 дней, в зависимости от случая, мг С/л. Считается, что порог выживания бактерий в водопроводной сети находится на уровне 0,1–0,2 мг С/л.
    - **УОУ** = *усваиваемый* органический углерод (фр. COA) — это фракция БРОУ, которая может превратиться в биомассу бактерий (путем анаболизма). Методика определения заключается в изучении развития чистой культуры бактерий в пастеризованной пробе воды в течение нескольких дней. Отмеченный максимум развития сравнивают с контрольными культурами тех же бактерий, выращиваемыми на легко усваиваемом субстрате, ацетате натрия. Результаты выражают в микрограммах углерода в ацетатном эквиваленте (мкг ас-С экв/л).
    - Неассимилируемая фракция, минерализуемая до CO_2 (путем катаболизма).
  - **УРОУ** = *устойчивый* растворимый органический углерод (фр. CODR) — это неокисляемая биологическим путем фракция РОУ. Ее определяют косвенным путем по разности УРОУ = РОУ – БРОУ

ется важной предпосылкой для лучшего и полного понимания явлений, происходящих в процессе обработки воды.

Природные ОВ, ввиду их сложной и разнообразной структуры, изучают главным образом спектроскопическими методами (такими как инфракрасное или ультрафиолетовое поглощение, ядерный магнитный резонанс углерода-13). Так, использование методов газовой хроматографии и масс-спектроскопии позволило установить, что фрагменты термического разложения ОВ, экстрагированных из воды различного происхождения, обязательно содержат следующие биополимеры, служащие основой растительной и животной биомассы: **полисахариды** (целлюлоза, крахмал), **аминосахара** (находятся в клеточных стенках бактерий и грибов), **полифенольные соединения** (продукты разложения танинов и лигнинов) (рис. 9).

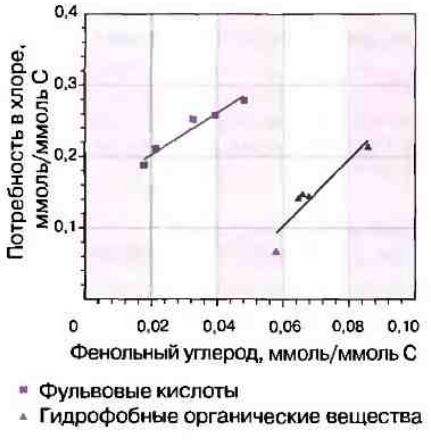


Рис. 7. Влияние фенольных органических соединений на потребность в хлоре

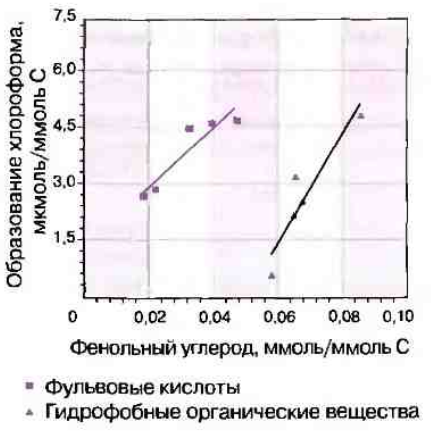


Рис. 8. Влияние фенольных органических соединений на образование хлороформа при хлорировании воды

2.6.3. Искусственные органические микрозагрязнители

■ Средства для борьбы с вредителями и болезнями растений

Средства борьбы с вредителями и болезнями растений используют главным образом в сельском хозяйстве для борьбы с врагами растений (гербициды, инсектициды, фунгициды, альгициды и др.). Одни из них гидролизуются довольно быстро, а другие весьма устойчивы и аккумулируются в пищевой цепи. Пестициды, чаще все-

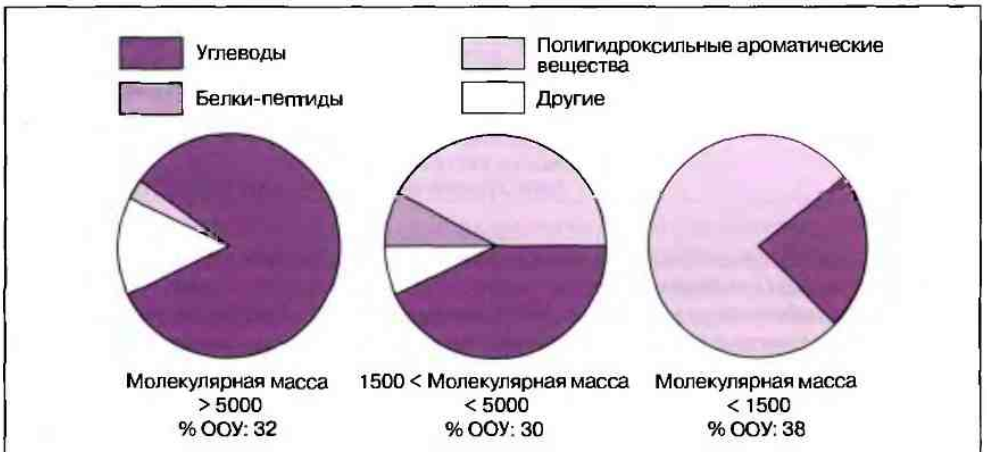


Рис. 9. Распределение фракций органического углерода в воде реки Сены (по А. Брюше)

го встречающиеся в аграрных странах, принадлежат к семействам триазинов (атразин, симазин, тербутазин и др.) и фенилкарбамидов (изопротурон, диурон и др.). Некоторые из этих продуктов токсичны, другие являются мутагенами или канцерогенами. В издании ВОЗ 1994 г. опубликованы гигиенические рекомендации относительно пестицидов, важнейшие из которых приведены в табл. 11.

Таблица 11
Рекомендаций ВОЗ от 1994 г.

Соединение или группа изомеров	*Рекомендуемая концентрация, мкг/л*	*Допустимая суточная доза для человека, мкг/кг*
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д)	30	10
Алахлор	20	–
Альдикарб	10	4
Альдрин и дильдрин	0,03	0,1
Атразин	2	0,5
Хлордан (совокупность изомеров)	0,2	0,5
ДДТ (совокупность изомеров)	2	20
Гептахлор и гептахлорэпоксид	0,03	0,1
Гексахлорбензол	1	–
Изопротурон	9	3
Линдан (гексахлорциклогексан или гексахлоран)	2	5
Метолахлор	10	3,5
Симазин	2	0,52
Трифлуралин	20	7,5

Для усиления защиты европейским и французским законодательством (см. п. 2.2) установлены еще более жесткие параметрические величины: 0,1 мкг/л для отдельного вещества (исключения: альдрин, дильдрин, гептахлор и гептахлорэпоксид — 0,03 мкг/л) и 0,5 мкг/л для суммы определяемых веществ.

Наиболее важное новшество в недавно установленных законах заключается в обязательности контроля за метаболитами пестицидов (продуктами химического или биохимического распада первоначальных молекул): установленная для них параметрическая величина та же, что и для исходного пестицида. Присутствие этих веществ в воде ставит новую задачу в ее обработке, поскольку метаболиты пестицидов, как правило, более полярны, чем их предшественники, и удалить их труднее. Так, дезэтилатразин, основной продукт разложения атразина, хуже адсорбируется на активированном угле.

■ Галоформные соединения

См. п. 2.8 («Загрязнение воды, возникающее при ее обработке»).

■ Хлорированные растворители

Хлорированными растворителями были загрязнены многие глубинные воды вследствие промышленных сбросов, слива в заброшенные шахты, утечек с мест захоронения промышленных отходов. Они в большей или меньшей степени являются канцерогенами или мутагенами, и потому важно их удалить.

Хлорированные растворители упоминаются в рекомендациях ВОЗ, приведенных в табл. 12. Для некоторых из них европейские нормы ниже норм ВОЗ.

Таблица 12
Рекомендации ВОЗ

Вещество	мкг/л	*Вещество*	мкг/л
CCl_4	2	1,1-Дихлорэтен	30
CH_2Cl_2	20	1,2-Дихлорэтен	50
1,2-Дихлорэтан	30	Трихлорэтилен	70
1,1,1-Трихлорэтан	2000	Тетрахлорэтилен	40

■ Фенолы и их производные

Фенолы и их производные указывают на промышленное загрязнение. Самый заметный раздражитель от их присутствия — привкус хлорфенола, который появляется во время хлорирования уже при крайне низком содержании фенола. Если содержание чистого фенола обычно достаточно снизить до 1 мкг/л, чтобы предотвратить появление привкуса, то в некоторых других случаях привкус еще чувствуется при содержании 0,1–0,01 и даже 0,0005 мкг/л (2,6-дибромфенол). Такие концентрации трудно выявить даже самыми совершенными методами хроматографического анализа.

Порог органолептического обнаружения хлорфенолов гораздо ниже величин, опасных для здоровья потребителей: эти вещества удаляют до уровня, когда они перестают обнаруживаться на вкус или по запаху.

■ Углеводороды

Углеводороды попадают в поверхностные или подземные воды в основном от сброса нефтепродуктов, слива масел и из различных промышленных сточных вод. Особенно хорошо растворимы ароматические углеводороды.

Биологическое окисление углеводородов происходит медленно. При аварийном загрязнении их присутствие на речных водозаборных сооружениях ограничено во времени, но может оказаться продолжительным в подземных водах (бывает до нескольких лет, в зависимости от удерживающих свойств грунта). По этой причине источники подземных вод должны особенно строго охраняться от загрязнения углеводородами.

Вредные свойства и токсичность:
— создание пленки на поверхности, которая мешает реоксигенации поверхностных вод и задерживает их самоочищение;
— нарушение работы водопроводных станций — флокуляция и отстаивание ухудшаются, фильтрующий материал может надолго пропитаться углеводородами;
— появление привкусов и запахов с различными порогами чувствительности, зависящими от состава продуктов (от 0,5 мкг/л для бензина до 1 мг/л для масел и смазок). Некоторые новые добавки к бензину, вводимые вместо соединений свинца, такие как метилтертиобутиловый эфир (МТБЭ), часто обнаруживают в водоносных слоях, например, в США. Порог чувствительности для запаха этой добавки составляет порядка 15–20 мкг/л;
— токсичность: в питьевой воде ее следует опасаться при дозах, превышающих порог появления запаха и привкуса. Отмечались поражения кожного покрова, вызванные веществами, добавляемыми в мазут. Кроме того, бензин и выхлопные газы являются главным источником **бензола** в окружающей среде. Это вещество канцерогенно для человека, и по рекомендациям ВОЗ допускается его концентрация не выше 10 мкг/л. Европейское законодательство более жестко и допускает параметрическую величину в питьевой воде до 1 мкг/л. В бензине также имеются толуол и ксилолы. Эти вещества менее токсичны, чем бензол.

■ Полициклические ароматические углеводороды

Некоторые из полициклических ароматических углеводородов являются сильными канцерогенами, и важно полностью их удалять. Рекомендованный ВОЗ предельный уровень бензапирена равен 0,7 мкг/л, в то время как европейское законодательство относительно этого соединения крайне жестко: максимально допустимая концентрация — 0,01 мкг/л. Из других полициклических ароматических углеводородов следует упомянуть бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(g,h,I)перилен и инден(1,2,3-Cd)пирен, содержание которых по европейским нормам в сумме не должно превышать 0,1 мкг/л. Кроме того, необходимо обращать внимание на возможную диффузию этих углеводородов в водопроводную воду из старых трубопроводов и резервуаров, покрытых масляной краской.

■ Полихлорбифенилы

Полихлорбифенилы (ПХБ) разрабатывались до середины 1970-х гг. для различных целей: пластификаторы, растворители, смазочные материалы, жидкие теплоносители. В частности, они применялись при производстве трансформаторов и конденсаторов. Во Франции они известны под торговым названием «Pyralene» («Пирален»). Их концентрации в воде обычно очень низки, но их иногда обнаруживают после аварий или работ на старых трансформаторах.

При горении или пиролизе ПХБ выделяют вещества, которые, по всей видимости, очень токсичны: полихлордибензфураны («фураны») и полихлордибензодиоксины («диоксины»). Эти вещества особенно устойчивы и благодаря этому широко распространяются в окружающей среде. Они могут поглощаться живыми организмами и передаваться через пищевые цепи. В природной воде они чаще всего находятся в виде взвеси, и поэтому основная их часть удаляется при осветлении.

■ Моющие средства

Моющие средства, или детергенты, — синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), появление которых в воде обусловлено сбросом городских или промышленных сточных вод.

В действительности моющие средства содержат ПАВ и вспомогательные добавки.

ПАВ снижают поверхностное натяжение, улучшают смачивание контактирующих с водой частиц. Различают следующие группы:

— **анионные ПАВ**: долгое время широко использовались вещества, устойчивые к биологическому разложению — «прочные», с разветвленной цепью, такие как алкилбензолсульфонаты. Вместо них теперь используют детергенты с линейной цепью (лаурилалкилсульфонаты — ЛАС), биологически окисляемые не менее чем на 80 %. Определение концентрации анионных ПАВ проще проводить титрованием с метиленовой синью, таким методом удобно прослеживать процесс биоразложения во времени;

— **неионные ПАВ**: в настоящее время используются вещества на основе этоксилированных алкилфенолов или спиртов. Их применение имеет тенденцию к расширению, но методы их количественного определения пока не разработаны. Этоксилированные нонилфенолы с одной, двумя или тремя этоксигруппами считаются весьма токсичными и практически больше не используются. Однако они могут появляться при анаэробном разложении этоксилированных алкилфенолов с более длинной цепью, особенно на станциях очистки;

— **катионные ПАВ**, представленные четвертичными солями аммония, используются мало и лишь в особых случаях, связанных с их биостатическими свойствами.

Вспомогательные добавки:

— собственно вспомогательные добавки, такие как полифосфаты, карбонаты, силикаты;

— связывающие и комплексообразующие вещества: полифосфаты, нитрилтриуксусная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА);

— вещества, усиливающие действие главных компонентов: аминированные оксиды, карбоксиметилцеллюлоза, алканоламиды;

— другие добавки: отбеливатели, пербораты, синька, красители, ароматизаторы;

— минеральные коллоиды, улучшающие внешний вид продуктов;

— ферменты, способствующие гидролизу некоторых загрязнений.

До использования биологически разлагаемых продуктов **концентрации анионных детергентов в речной воде** составляли от 0,05 до 6 мг/л. Теперь они значительно снизились.

Концентрации неионных детергентов трудно сравнивать из-за использования различных методов анализа, имеющих неодинаковую точность и предел обнаружения. Из-за токсичности самых коротких нонилфенолов (NP, NP1, NP2, NP3) сейчас внимание исследователей сосредоточено прежде всего на их обнаружении в различных природных средах, в том числе в водной среде.

Отрицательные воздействия, вызванные присутствием детергентов в воде, следующие:

— образование пены, собирающей загрязнения и способной разносить бактерии и вирусы (в аэрозоле); для возникновения устойчивой пены достаточна концентрация анионных детергентов от 0,3 мг/л;

— замедление переноса кислорода в воду, даже в отсутствие пены, из-за образования изолирующей пленки на поверхности, из-за чего замедляются процессы естественной или искусственной очистки;

— появление мыльного привкуса при содержании гораздо меньшем, чем порог пенообразования;

— возрастание содержания фосфата вследствие сочетания полифосфатов с ПАВ, что способствует эвтрофикации водоемов; поэтому в некоторых странах большая часть полифосфатов заменена на нитрилтриацетат;

— рост содержания бора в поверхностных и глубинных водах из-за значительных количеств пербората натрия, добавляемого к детергентам.

За исключением нонилфенолов детергенты нетоксичны для бактерий, водорослей, рыб и других пресноводных организмов, по крайней мере пока их концентрация не превышает 3 мг/л. Что же касается нонилфенолов, их летальная концентрация (CL_{50}) для водных организмов варьируется от 0,1 до 0,3 мг/л.

Наконец, ферменты, добавляемые к моющим средствам, не представляют опасности ни для природной среды, ни для станций очистки.

■ Другие микрозагрязнители и возникающие проблемы

Кроме классических загрязнителей, упомянутых выше, тысячи нежелательных веществ способны загрязнять водную среду. Хотя законодательство охватывает лишь ограниченное количество веществ, некоторые места водозабора в последнее время были запрещены после выявления веществ, не подлежавших никакой регламентации. Так, на востоке Франции один из водозаборов, снабжавший 30 000 человек, был закрыт после обнаружения следов динитротолуола. Среди самых нежелательных веществ, считающихся канцерогенными, фигурируют фторированные или нитропроизводные аминобензола (анилина), а также нитрозамины.

Множество новых проблем, связанных с водной средой, возникло в середине 1990-х гг. Особо отметим обнаружение «следовых» количеств некоторых групп **медикаментов**, в том числе веществ, являющихся причиной **эндокринных нарушений**. Действительно, речь идет не только об отходах медикаментов, например о синтетических гормонах из противозачаточных таблеток или продуктах их окисления. Было доказано, что многие природные вещества (гормоны, естественно экскретируемые человеком, гормоны растений) или синтетические соединения (хлорорганические пестициды, ПХБ, фталаты, бисфенол А, нонилфенолы, трибутилолово и др.) способны влиять на эндокринную систему (регулирующую функции размножения) водных организмов и млекопитающих. Сокращение популяции некоторых животных (аллигаторов во Флориде, серых тюленей в Балтийском море и др.) приписывается влиянию таких веществ. Что касается человека, изучается возможная связь между наличием этих веществ и снижением мужской репродуктивности. Учащение случаев рака яичек, простаты и грудных желез, другой патологии половых органов также можно отнести на счет эмергентов. Многие национальные и международные организации [Организация экономического развития, Управление по охране окружающей среды США (USEPA), Европейский союз] выполняют исследовательские программы по тестированию тысяч конкретных веществ и по созданию биологических и химических методик определения содержания или воздействия этих соединений.

Вероятнее всего, регламентирование будет развиваться, и во всяком случае заводы питьевой воды, построенные компанией «Дегремон», в будущем должны гарантировать устранение этих **эмергентных загрязнителей**.

2.7. Радиоактивность

Облучение человека радиоактивными веществами (см. п. 1.10) приводит к риску патологических последствий, вызванных радиацией, особенно риску появления злокачественных опухолей или, при сильном облучении, летального поражения жизненно важных органов и систем (пищеварительной и нервной систем, кроветворения и др.). Существует также риск проявления генетических эффектов с последствиями для здоровья потомства, хотя до сих пор они не отмечались.

Очищенная вода должна соответствовать действующим в каждой стране нормам. Применяемая технология зависит от состава загрязнений: коагуляция-флокуляция, осаждение известью, фильтрация через активированный уголь, ионообменники или обратный осмос и т. д. (см. гл. 22, п. 2.10).

2.8. Загрязнение воды, возникающее при ее обработке

Внесение какого-либо реагента в воду может вызывать две формы загрязнения: примеси из самого реагента и продукты его реакции с присутствующими в воде ОВ.

2.8.1. Примеси, вносимые с реагентом

Во многих странах использование реагентов подлежит согласованию с санитарными органами. Законодательством предусматривается предел содержания примесей в каждом продукте, который должен соблюдаться изготовителями. Должен проводиться точный анализ применяемых реагентов. При обнаружении примесей важно проконтролировать, чтобы при намеченной технологической линии обработки эти примеси устранялись.

■ Минеральные коагулянты

Некоторые коагулянты производятся из минералов или металлов и могут содержать значительные количества примесей. Чтобы получить сульфат алюминия из боксита или хлорное железо из металлолома, сырье обрабатывают кислотой. При этой обработке растворяются также и примеси (вольфрам, марганец, мышьяк).

Другие коагулянты производятся из побочных продуктов других производств. Хлорсульфат железа (из сульфата железа, полученного при производстве титана) может содержать довольно много марганца.

■ Полиэлектролиты, вспомогательные добавки

Синтетические полиэлектролиты изготавливаются полимеризацией мономеров (например, акриламида, аминов и др.).

При обработке питьевой воды нормами каждой страны могут устанавливаться: разрешенные к применению типы мономеров, максимально допустимое остаточное содержание мономера в полимере и/или максимальная доза, вносимая при проведении обработки (во Франции для полиакриламида: не более 0,025 % мономера акриламида и максимальная применяемая доза 0,4 мг/л, чтобы не превысить европейскую параметрическую величину 0,1 мкг/л в водопроводной воде).

■ Хлор и его производные

В зависимости от способа получения **жидкий хлор** может содержать различные примеси, например Br_2, CCl_4, $CHCl_3$, HCl, гексахлорэтан, гексахлорбензол, соли железа.

Двуокись хлора ClO_2 в зависимости от способа производства также содержит примеси — хлориты и хлораты, в большем или меньшем количестве, а при реакции с ОВ в воде она восстанавливается до хлорита. **Гипохлорит натрия** (жавелевая вода) также содержит хлораты.

■ Известь для корректировки величины pH воды

Чистота гашеной и негашеной извести редко превышает 93 %, и ее примеси (в основном нерастворимые: $CaCO_3$, SiO_2 и т. д.) могут значительно увеличить мут-

ность питьевой воды, если использовать известковую воду, не осветленную в сатураторе.

2.8.2. Побочные продукты окисления

В гл. 3, п. 12, рассматриваются механизмы реакций между различными обеззараживающими и окисляющими реагентами и загрязнениями в воде.

Как отмечено в п. 2.6, внесение окислителей (Cl_2, H_2O_2, O_3) в качестве обеззараживающих агентов при их реакции с ОВ в воде приводит к появлению побочных продуктов окисления (например, тригалогенметаны, галогенуксусная кислота и др.), одни из которых опасны для здоровья человека (канцерогенное и/или мутагенное действие), а другие придают воде неприятные запахи и привкусы. В основном это относится к хлору и гипохлориту, но нет ни одного окислителя, не дающего побочных продуктов окисления; например, озон при определенных значениях pH и температуре воды (см. гл. 17, п. 4) может окислять Br^- в бромат (его параметрическая величина 10 мкг/л).

Реакция образования тригалогенметанов может происходить при непосредственном воздействии либо хлора, находящегося в воде в форме ClO^-, либо другого галогена (брома или йода) в форме XO^-, который потом может быть замещен хлором согласно общей реакции

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3XO^- \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + CHX_3 + 2OH^-.$$

Углеродными ОВ, вступающими в эту реакцию, являются в основном метилкетоны или, по сути, все органические соединения, дающие при окислении метилкетоны. Большинство этих предшественников тригалогенметанов поступают в воду из гумуса и из продуктов разложения водорослей.

Хлорирование органических веществ приводит к образованию и других соединений, на сегодняшний день пока еще не идентифицированных (рис. 10). В настоящее

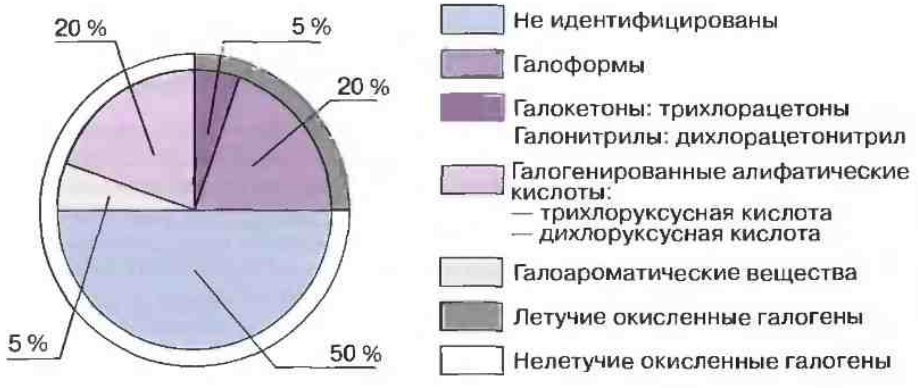


Рис. 10. Галогенные соединения, содержащиеся в воде после ее хлорирования

время эти побочные продукты окисления систематически изучаются, а их содержание в питьевой воде ограничивается национальными нормами.

Для ограничения количества побочных продуктов в воде до минимума разработаны современные технологии ее обработки (см. гл. 22). Тем не менее, как предупреждает ВОЗ, эти нововведения не должны снижать необходимый уровень обеззараживания воды (предостерегающий пример — холера в Перу в 1991 г.).

2.9. Внешнее загрязнение воды

Материалы, из которых изготовлено оборудование для обработки и распределения воды («каучуковое» уплотнение стыков, растворители для красок и поверхностных покрытий, мономеры и материал пластиковых трубопроводов и др.), могут стать источником загрязнения.

Некоторые из этих материалов могут оказаться более или менее токсичными, а другие могут служить источником питательных органических веществ для обычных бактерий и благоприятствовать их размножению в водопроводах. Во многих странах (США, ЕС) изданы списки веществ, запрещенных при изготовлении любого оборудования, контактирующего с водой, и утверждены методы испытаний для допуска новых материалов.

Материалы трубопроводов и арматура также подвергаются воздействию коррозии в водной среде, при этом высвобождаются металлы, из которых наиболее опасен **свинец (риск отравления — сатурнизм)**. Так как новыми европейскими нормами предусмотрено снижение к 2013 г. содержания свинца в воде из крана потребителя до величины 10 мкг/л, предполагаются значительные затраты на замену, облицовку и изоляцию старых свинцовых трубопроводных разветвлений.

3. Вода в промышленности

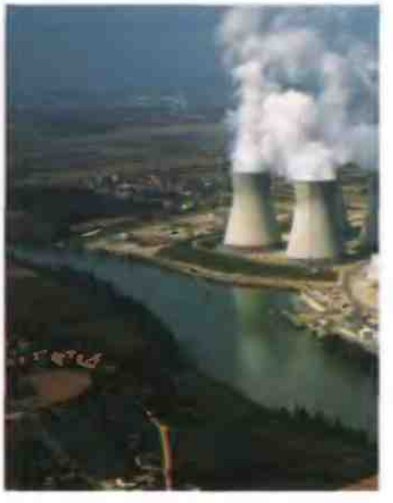


Фото 5. Градирни на атомной электростанции

3.1. Использование воды и требования к ее качеству

Потребности промышленности в воде очень разнообразны как в количественном, так и в качественном плане (фото 5).

Кроме того, ужесточение требований в сфере охраны ресурсов и окружающей среды (нормы сброса, налоги и т. д.) заставляет промышленность более эффективно расходовать воду, что все чаще приводит к использованию воды по схемам повторного или оборотного водоснабжения либо в пределах одного цеха, либо на уровне промышленного предприятия. Этим объясняются значительные вариации забора воды на разных промышленных площадках.

3.1.1. Области применения воды

Вода может быть предназначена (рис. 11 и табл. 13):

— только для одной производственной задачи:



Рис. 11. Оборотное водоснабжение и повторное использование воды

Таблица 13
Главные направления использования воды в отраслях промышленности

Направление использования	*Область применения*
Испарение	Котельные установки, увлажнение воздуха
Теплообмен	Конденсирование пара, охлаждение жидкостей и твердых тел, нагревание
Промывка (мокрая очистка) газов	Черная металлургия, сжигание бытовых отходов, очистка дыма от оксидов серы
Промывка твердых веществ	Уголь, руда, сельскохозяйственные продукты
Транспорт (перенос) твердых веществ	Бумажная масса, угольный порошок, пульпа, пищевые продукты, электрофорез красителей
Промывка поверхностей	Гальваническое производство, полупроводники, микроэлектроника
Промывка емкостей и реакторов	Красильни, пищевая промышленность, химия
Транспорт (перенос) ионов	Ванны для нанесения гальванических покрытий, жидкости для водной резки
Тушение	Кокс, шлак, грануляция, литье
Создание давления	Вторичное извлечение нефти
Кинетическая энергия	Резка, снятие окалины со стали, грануляция

- в **открытой системе водоснабжения**, или в прямоточной системе;
- в **системе оборотного водоснабжения** с ухудшением качества воды или без такового (возможно применение термина «система рециркуляции»);

— для двух различных производственных задач в системах **повторного** или **последовательного (каскадного) водоснабжения**.

3.1.2. Оборотное водоснабжение без ухудшения качества воды

При оборотной системе водоснабжения одна и та же вода используется множество раз, мало загрязняясь, для решения одной и той же производственной задачи. Различные потери воды в жидкой форме (утечки, уносы, осадки и т. д.) и в виде пара (частая причина потерь) компенсируются дополнительной подпиткой системы. Как правило, при использовании воды не происходит заметного ухудшения ее качества из-за появления посторонних ионов, растворения газов, органических или минеральных веществ. Лишь уже имеющиеся соли концентрируются при испарении воды.

Два типичных примера чистой системы оборотного водоснабжения — охлаждение воды в градирне, которую называют полуоткрытой системой (см. пп. 3.3.2, 3.3.3), и система водоснабжения котельных установок с возвратом конденсатов.

Степень рециркуляции R, равная отношению циркулирующего потока Q к потоку подпиточной воды A, может быть высокой, и в результате (при большой скорости испарения) происходит рост концентрации растворенных солей. Поэтому возникает необходимость предварительной очистки подпиточной воды от малорастворимых солей и периодической продувки системы в целях снижения концентрации солей в циркулирующей воде.

Расчет и поддержание **степени концентрирования C** в циркулирующей воде имеют решающее значение и должны проводиться путем регулирования расхода частичной или полной продувки D. Как показано на рис. 12, величину C можно рассчитать, исходя из солевого баланса, измерив концентрацию солей в циркулирующей воде S и концентрацию солей в подпиточной воде s, или на основе измерения расходов воды:

— баланс воды имеет вид уравнения $A = E + D$, где E — расход воды испарения;

— баланс концентрации солей имеет вид уравнения $A \cdot s = D \cdot S$.

Тогда

$$C = \frac{S}{s} = \frac{A}{D} = \frac{E + D}{D},$$

где:

A — расход подпиточной воды;

D — расход продувочной воды (преднамеренный и через утечки);

E — расход воды испарения;

S — концентрация солей в системе;

s — концентрация солей в подпиточной воде.

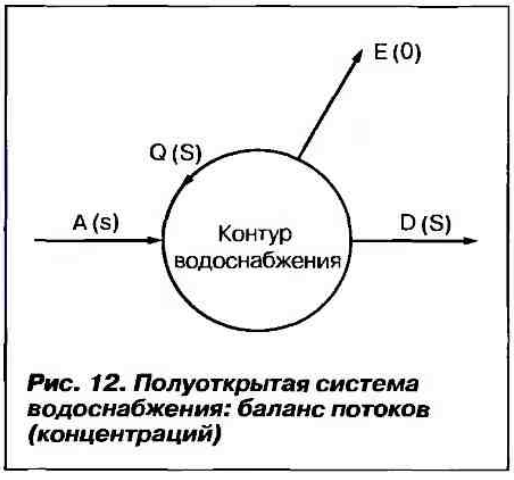


Рис. 12. Полуоткрытая система водоснабжения: баланс потоков (концентраций)

В полуоткрытой системе охлаждения воды величина C может варьироваться от 1 до 6 и даже до 10. Если нет дополнительного поступления хлоридов, например, в котельных установках, то величина C может быть гораздо выше [около 100 — на атомных электростанциях типа PWR (от англ. *pressured water reactor* — реактор с водой под давлением)].

3.1.3. Оборотное водоснабжение с ухудшением качества воды

Если в воду при ее использовании попадают посторонние вещества, возможно ее повторное использование, и это происходит при решении следующих производственных задач:

— **связанных с охлаждением**:
- промывка газа, содержащего HCl (сжигание бытовых отходов);
- промывка газа, содержащего SO_2 (дымы от котельных установок);
- промывка газа, содержащего HF, HCN (доменные газы и др.);
- снятие окалины со стали и поливка прокатных станов с загрязнением воды маслами и окалиной;
- грануляция азотных удобрений с растворением в воде аммонийного азота;
- удаление шлака и тушение кокса с растворением в воде сернистых соединений;

— **без охлаждения**:
- промывка в гальваническом производстве с попаданием в воду растворимых солей;
- промывка газов в производстве фосфатов;
- перемещение сырьевых материалов с попаданием в воду взвешенных веществ, а также солей (обогащение руды, гидрометаллургия).

Степень концентрирования солей определяется не одним только испарением и часто становится практически неопределимой, если извне поступают хлориды. Более того, из-за конденсации влаги бывает также трудно оценить дополнительное количество подпиточной воды (при промывке влажных газов). В таких случаях только степень рециркуляции R позволяет оценить объем подпиточной воды.

В зависимости от количества внесенных в систему загрязнений они должны удаляться на установке очистки, встроенной в систему водоснабжения или в обводную линию (см. рис. 11).

Если загрязнение значительное (например, при промывках газов), то содержание солей и загрязнений в подпиточной воде становится малозначащим, и следовательно, ее очистки не требуется. Решаемая задача в таком случае становится подобной задаче повторного использования промышленных сточных вод.

Если загрязнение незначительное (например, контуры со сверхчистой водой), то наличие загрязнений в подпиточной воде оправдывает ее тщательную очистку. Значение очистки воды, циркулирующей в самой системе водоснабжения, снижается в количественном плане, но не по качеству очистки.

3.1.4. Повторное и последовательное использование воды

Экономии воды путем оборотного водоснабжения может оказаться недостаточно при нехватке доступных ресурсов. В этом случае приходят к повторному использованию воды — так называется другой способ, заключающийся в последовательном использовании воды для двух разных производственных задач, возможно, с промежуточным этапом накопления и обработки.

Второе использование зачастую менее «благородно», чем первое, и тогда проме-



Рис. 13. Повторное использование воды

жуточная очистка воды становится ненужной. Например, сливы воды из полуоткрытой системы сталеплавильного цеха можно сразу направить в систему промывки доменных газов (рис. 13). В засушливых странах по такому принципу все чаще используют для производственных целей городские сточные воды.

3.1.5. Выбор источников водоснабжения

Независимо от экономического аспекта критериями выбора источника водоснабжения являются следующие:

Таблица 14
Главные направления промышленного использования воды и возможные ее источники

Направление использования		*Приемлемые источники воды (часто после соответствующей обработки)*
Вода для чистых производств	Пиво, газированные напитки[1] Пищевые продукты[1] Бумага белая Ткани Красильни Химические производства	Питьевая вода Вода из скважин Малозагрязненная поверхностная вода Обессоленная вода Сточные воды после глубокой очистки
Вода деминерализованная и сверхчистая	Фармацевтика[1] Котлы среднего и высокого давления Растворы для различных ванн Промывка в гальванике Сверхчистая вода	Вода из скважин Поверхностные воды Обессоленная вода Сточные воды после глубокой очистки
Охлаждающая вода в полуоткрытых системах	Атмосферное охлаждение	Поверхностные воды с малым содержанием Cl Сточные воды после третичной очистки
Охлаждающая вода в открытых системах	Конденсаторы и обменники	Поверхностные воды Морская вода Сточные воды после первичной или физико-химической обработки
Вода для промывки газов или перемещения материалов	Промывка газов в металлургии и при сжигании Промывка угля	Поверхностные воды процеженные и отстоянные Сточные воды после предварительной обработки

[1] В настоящее время не допускается повторное применение сточных вод даже после глубокой их очистки.

— пригодность воды для данного назначения: кальций-углеродное равновесие, общая жесткость, температура и, в случае опасности концентрирования, содержание SO_4^{2-}, SiO_2, Ca^{2+}, Cl^- и т. д.;

— пригодность воды для определенных видов предусмотренной обработки (мембраны, ионообменники).

В табл. 14 предложен выбор доступных источников воды в зависимости от ее назначения.

Морскую воду можно использовать без уменьшения содержания солей для решения двух задач:

— охлаждение конденсаторов;

— повышение отдачи нефтяных пластов на оффшорных платформах нефтедобычи.

В остальных случаях необходимо ее обессоливание.

3.2. Вода в котельных установках

3.2.1. Оборот воды в котельной

В зависимости от давления, на котором работает парогенератор, различают котлы низкого, среднего и высокого давления (НД, СД и ВД) (табл. 15).

Таблица 15
Классификация котлов

Тип / Давление	НД	СД	ВД
Бар (0,1 МПа)	0,5–20	20–45[1]	45

[1] Граница между СД и ВД в различных национальных нормативах варьируется от 40 до 80 бар.

Каков бы ни был рассматриваемый тип котлов, упрощенная схема оборота воды выглядит так, как показано на рис. 14.

Котел заполняется питающей водой, которая состоит частично из конденсата, называемого также оборотной водой, частично из новой воды, более или менее очищенной, которая называется подпиточной.

Пар, выделяющийся в зоне испарения, часто содержит пузырьки с увлеченными газами, особенно углекислым. При повышенном давлении пар переносит (отдувает) соли, такие как силикаты и, при высоких температурах, хлориды.

Вода в нижней части котла, остающаяся в жидкой форме, насыщается всеми веществами, которые содержались в испарившейся воде (за исключением тех, что были унесены с паром). Для снижения их концентрации необходимо проводить «слив» или «откачивание» (возможен термин «продувка»); при этом из котла сливают часть воды в канализацию.

Если котел действует в непрерывном режиме и если (для упрощения) пренебречь небольшим количеством соли, уносимой паром, то стабильное равновесие концентраций достигается при равенстве масс солей, удаляемых при откачивании, и солей, поступающих с подпиточной водой (поскольку конденсированная вода считается чистой), т. е. условия равновесия те же, что и в п. 3.1.2:

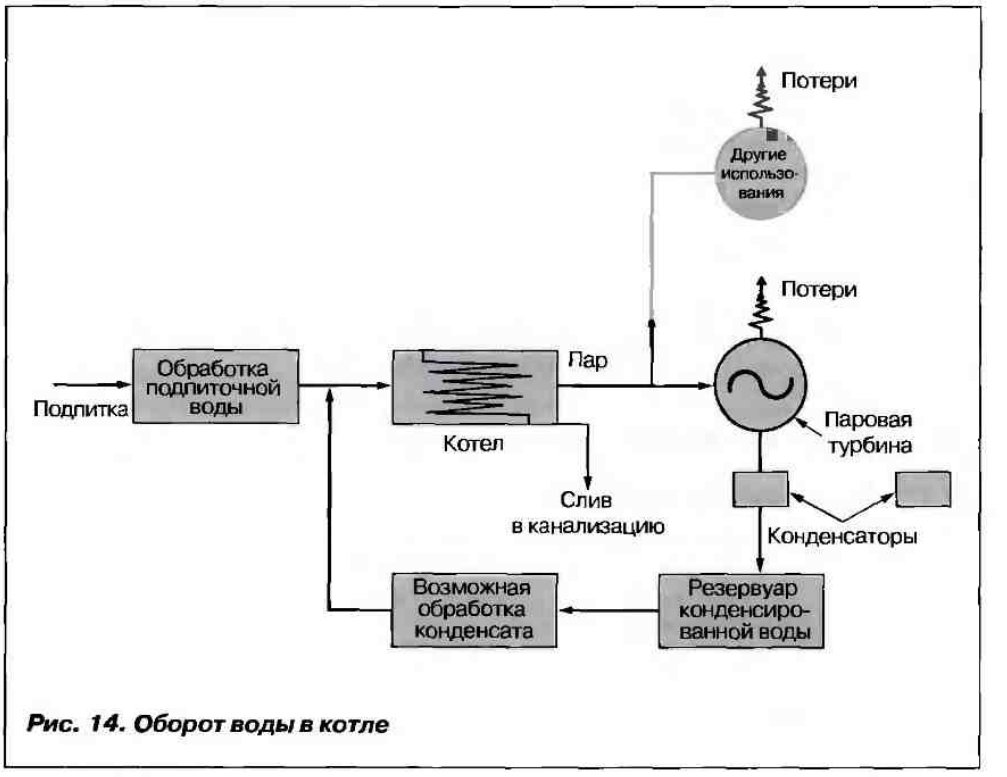


Рис. 14. Оборот воды в котле

$$S = s\frac{A}{D}.$$

Если пар уходит полностью, а мощность очистной установки выражена не массой подлиточной воды, а массой выработанного пара T, т (следует помнить, что A = T + D), тогда степень концентрирования выражается уравнением

$$\frac{S}{s} = \frac{T+D}{D}.$$

Степень концентрирования стремятся увеличить, чтобы уменьшить забор подлиточной воды, но только в экономически допустимых пределах (см. п. 3.2.2).

3.2.2. Опасности, вызываемые солями и примесями в воде

Проблемы, которые возникают из-за состава воды в котле или связанной с ним турбине (выработка электричества), следующие:

— **образование накипи**, обусловленное кристаллическими осаждениями на стенках котла, затрудняет теплопередачу и вызывает локальный перегрев, являясь причиной «прожогов». Накипь тем опаснее, чем меньше ее теплопроводность. Приведем сравнительные величины теплопроводности, ккал/(м^2 · ч) на 1 °C:

- сталь — 15;
- $CaSO_4$ — 1–2;
- $CaCO_3$ — 0,5–1;
- SiO_2 — 0,2–0,5.

— Накипь в котле появляется главным образом из-за наличия в воде солей кальция (карбонатов и сульфатов), менее растворимых при нагревании, чем на холоде, или из-за повышенной, при данной щелочности воды, концентрации силикатов. В котлах с большим объемом выпаривания пересыщение раствора может наступить в перегретой поверхностной пленке при уровне солесодержания, который еще не требует проведения продувки. Как мы узнаем из гл. 24, применение кондиционирующих минеральных или органических веществ позволяет избежать отложений, накипи и коррозии и благодаря этому снизить затраты как на обработку подпиточной воды, так и на конструкционные материалы котлов;

— **увлечение воды паром**, более или менее значительное, в виде пузырьков в потоке пара (пена и туман) вызывает одновременно и снижение энергоемкости пара и отложение солевых кристаллов в пароперегревателях и на турбинах. Степень увлечения зависит от вязкости и поверхностного натяжения воды, которые в свою очередь зависят от щелочности, наличия органических веществ и общего солесодержания. Объем увлекаемой воды зависит также от характеристик котла и режима выпаривания;

— **увлечение солей паром**: летучие минеральные вещества уносятся при температуре кипения. Самые вредные из них — силикаты, образующиеся при температуре выше 250 °С. Они откладываются на лопатках турбин, причиняя сильный ущерб их работоспособности. Масса увлекаемой соли растет с повышением давления и температуры и зависит от концентрации соответствующих веществ в котле;

— **коррозия** самого различного происхождения и вида: либо под действием растворенного кислорода, либо из-за кислотности среды, обусловленной, в частности, углекислым газом, либо от прямого воздействия воды на железо. Прежде чем приступать к изучению способов коррекции состава воды, следует рассмотреть допустимую концентрацию опасных компонентов в жидкой фазе в зависимости от параметров котла и, возможно, параметров турбины. Исходя из этих величин и учитывая возможность откачивания воды при продувке, определяют допустимые величины концентрации соли в подпиточной воде.

Чем меньше объемы воды, сливаемой из котла (а значит, чем выше содержание солей в котле), тем больше Zотмечается нарушений в его работе, связанных с рассмотренными выше проблемами.

3.2.3. Требования к качеству питающей воды для обычных генераторов пара

Далее приведены сведения из проекта Европейского стандарта для водоснабжения котлов с водяными и дымогарными трубами, в котором определяются предельно допустимые уровни содержания для наиболее опасных примесей: железо, медь, силикаты (отложения), Ca, Mg (накипь), а также электропроводность, отражающая суммарную концентрацию ионов (коррозия, качество пара).

■ Котлы с дымогарными трубами

Параметры качества питающей воды для паровых котлов (за исключением воды, вводимой для охлаждения пара) и котлов с перегретой водой приведены в табл. 16.

■ Котлы с водяными трубами

Характеристики питающей воды для генераторов пара или перегретой воды с естественной или управляемой циркуляцией приведены в табл. 17.

Таблица 16
Требуемое качество воды для котлов с дымогарными трубами

Параметр	*Единица измерения*	*Питающая вода для паровых котлов, содержащая растворенные вещества*	*Подпиточная вода для котлов с перегретой водой*	
Рабочее давление	МПа	> 0,05 до 2	> 2	Весь диапазон
Внешний вид	–	Прозрачная, без взвеси твердых веществ		
Электропроводность при 25 °С	мкСм/см	Не определена, только примерные значения для воды в котлах		
Величина pH при 25 °С[1]	–	> 8,5[2]	8,5[2]	> 7,0
Титр ТН (общая жесткость, Ca + Mg)	ммоль/л	< 0,02[3]	< 0,01	< 0,05
Железо Fe	мг/л	< 0,3	< 0,1	< 0,2
Медь Cu	мг/л	< 0,05	< 0,03	< 0,1
Кремнезем SiO_2	мг/л	По максимально допустимому содержанию в котлах		–
Кислород O_2	мг/л	< 0,05[4]	< 0,02	–
Масло/смазка	мг/л	< 1	< 1	< 1

[1] При наличии в системе медных сплавов величина pH должна поддерживаться в пределах 8,7–9,2.
[2] При питании котла умягченной водой ее величина pH должна быть > 7,0 с учетом значения pH воды в котле.
[3] При рабочем давлении < 0,5 МПа допускается максимальная общая жесткость 0,05 ммоль/л.
[4] В случаях непрерывной работы и/или с использованием экономайзера при периодическом действии или действии без дегазатора должны контролироваться реагенты для образования пленки и избыток восстановителей кислорода.

Таблица 17
Требуемое качество воды для котлов с водяными трубами

Параметр	*Единица измерения*	*Питающая вода, содержащая растворенные вещества*			*Обессоленная питающая вода и вода, добавляемая для охлаждения пара*	*Подпиточная вода для котлов с перегретой водой*
Рабочее давление	бар (0,1 МПа)	0,5–20	20–40	40–100	Весь диапазон	Весь диапазон
Внешний вид	–	Прозрачная, без взвеси твердых веществ				
Прямая электропроводность при 25 °С	мкСм/см	Не определена, только требования к величине для воды в котлах			–	Не определена, только требования к величине для воды в котлах
Катионная электропроводность при 25 °С[1]	мкСм/см	–	–	–	< 0,2	–

Таблица 17 (окончание)

Параметр	*Единица измерения*	*Питающая вода, содержащая растворенные вещества*			*Обессоленная питающая вода и вода, добавляемая для охлаждения пара*	*Подпиточная вода для котлов с перегретой водой*
Величина pH при 25 °C[2]	–	> 9,2[3]	> 9,2	> 9,2	> 9,2[4]	> 7,0
Титр ТН	ммоль/л	< 0,02[5]	< 0,01	< 0,005	–	< 0,05
Концентрация калия и натрия (Na + K)	мг/л	–	–	–	< 0,01	–
Железо Fe	мг/л	< 0,05	< 0,03	< 0,02	< 0,02	< 0,2
Медь Cu	мг/л	< 0,02	< 0,01	< 0,003	0,003	< 0,1
Кремнезем SiO_2	мг/л	По максимально допустимому содержанию в котлах			< 0,02	–
Кислород O_2	мг/л	< 0,02[6]	< 0,02	< 0,02	< 0,1	–
Масло/смазка	мг/л	< 1	< 0,5	< 0,1	< 0,1	< 1
Концентрация ООУ	мг/л	См. примеч. 8		< 0,5[7]	< 0,2	См. примеч. 8
Перманганатная окисляемость как вариант	мг/л	5	3	5	–	

[1] Подходит для оценки влияния органических реагентов кондиционирования.
[2] При наличии в системе медных сплавов величину pH следует поддерживать в пределах 8,7–9,2.
[3] При питании котла умягченной водой ее величина pH должна быть 7,0 с учетом значения pH воды в котле.
[4] Для вводимой охлаждающей воды допускаются только летучие щелочные реагенты.
[5] При рабочем давлении < 1 бар допускается максимальное значение титра ТН на уровне 0,05 ммоль/л.
[6] Вместо соблюдения этой величины при периодическом действии или работе без дегазатора должны контролироваться реагенты для образования пленки и/или избыток восстановителей кислорода.
[7] При рабочем давлении 60 бар рекомендуется величина ООУ < 0,2 мг/л.
[8] Органические вещества обычно являются смесями из нескольких компонентов. Состав таких смесей и поведение каждого компонента при эксплуатационных условиях в котле трудно предвидеть. Органические вещества могут разрушаться с образованием углекислоты или других кислотных продуктов разложения, увеличивающих титр ТН и вызывающих коррозию и отложения. Они также могут привести к образованию пены или увлекаться паром. Эти явления должны быть насколько возможно ослаблены.

3.2.4. Контроль состава воды в котлах НД (< 20 бар) и СД (< 80 бар)

С развитием средств автоматического контроля в котельных установках можно ограничить ручной контроль, выполняемый оператором, по следующим параметрам (в нормальном режиме состав воды в котлах контролируется один раз в сутки) (табл. 18).

3.2.5. Частные случаи

■ Котлы с принудительной циркуляцией и парогенераторы атомных электростанций

Некоторые типы парогенераторов, используемые на атомных электростанциях, не имеют бойлеров и возможности откачивания воды, так что все растворенные в

Таблица 18
Параметры контроля воды

Параметр	*Очищенная вода*[1]	*Питающая вода котла*	*В котле*
pH	X	X	X
Титр TH	X	X	
Титры TA и TAC	X	X	X
SiO_2	X	X	X
PO_4^{3-}			X
N_2H_4/SO_3^{2-}			X

[1] Подпиточная вода перед кондиционированием.

питающей воде примеси остаются на испаряющей поверхности или в паре. Поэтому необходимы нормативы, которые должны ограничивать содержание посторонних веществ в воде в соответствии с пределами, допустимыми для пара.

Это же относится ко всем классическим котлам категории «с принудительной циркуляцией» или к котлам в химической промышленности, называемым «котлы регенерации», характеризующимся отсутствием бойлера и непрерывной продувкой воды для снижения концентрации солей.

■ Газовые турбины для когенерации (электричества и тепла)

В некоторых газовых турбинах используется технология инжекции воды или пара, позволяющая увеличить мощность и/или снизить температуру сгорания и тем самым существенно уменьшить содержание оксидов азота в дыме. Поэтому, чтобы избежать коррозии и отложений на горячих поверхностях, используемая деминерализованная вода должна практически не содержать примесей: как правило, требуется электропроводность ниже 1 мкСм/см и содержание двуокиси кремния менее 0,1 мг/л.

■ Котлы высокого давления, или с повышенным тепловым потоком

Для очень мощных котлов должно быть снижено насколько возможно содержание всех растворимых солей, особенно силикатов. Эти ограничительные условия установлены разработчиками котлов и должны соблюдаться.

Возвратный конденсат может вносить в питающую воду такие примеси:

— растворенные соли (утечка из конденсаторных теплообменников или увлечение из котла);

— продукты коррозии, вызванной попаданием кислорода.

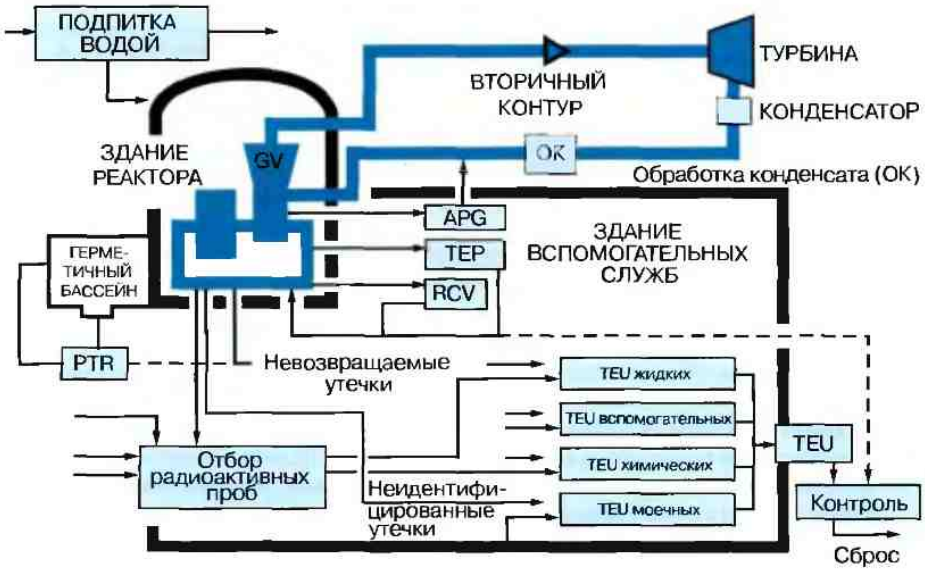
При необходимости перед возвращением в котел конденсат можно очищать (см. гл. 14 и 24).

3.2.6. Атомные электростанции с реакторами типа PWR

На электростанциях с реакторами типа PWR имеется два отдельных контура (рис. 15):

— первичный контур, обеспечивающий выведение тепла из сердцевины реактора, — это активный контур;

— вторичный контур, где происходит испарение и в котором находятся турбина, конденсатор, иногда блок очистки конденсата, подогреватель и подающий насос; за исключением случаев утечки на уровне генератора, этот контур неактивен.



APG — контур слива воды из парогенераторов (GV)
GV — парогенератор
PTR — контур очистки и охлаждения воды бассейнов
RCV — контур химического и объемного контроля
TEP — обработка первичных сточных вод
TEU — конечная обработка сточных вод

Рис. 15. Контуры атомной электростанции с реактором типа PWR

Таблица 19
Показатели качества подпиточной воды (первичный контур)

Параметр	*Единица измерения*	*Ожидаемая величина*	*Предельная величина*
Кислород	мг/кг	–	< 0,10
Хлориды + фториды	мг/кг	–	< 0,10
Натрий	мг/кг	–	< 0,015
Общая электропроводность при 25 °C	мкСм/см	< 1,0[1]	< 2,0[1]
		25[2]	< 30[2]
Кремний общий или ионизированный	мг/кг	< 0,1	< 0,2
Сульфаты	мг/кг	< 0,01	< 0,05
Кальций, магний, алюминий	мг/кг	–	< 0,015

[1] Некондиционированная вода.
[2] Вода, кондиционированная гидроокисью лития.

На уровне первичного контура вода поддерживается в жидком состоянии под давлением около 150 бар и с температурой на выходе из реактора 320 °С (температура возврата 280 °С).

Чтобы полностью контролировать коррозию в обоих контурах, вода должна удовлетворять строгим требованиям.

Первичный контур кондиционируется двумя реагентами:

— гидроксид лития для поддержания щелочного значения pH и предотвращения коррозии;

— борная кислота, играющая роль замедлителя нейтронов и позволяющая управлять мощностью, развиваемой реактором.

■ Первичный контур

Рекомендованные и предельные характеристики подпиточной воды для первичного контура приведены в табл. 19.

Время циркуляции воды в первичном контуре составляет примерно минуту. В воде контура под давлением могут накапливаться различные радиоактивные примеси, попадающие через микропротечки из каналов с топливом или возникающие при активации продуктов коррозии. Поэтому системы очистки часто размещают на линии первичного контура.

■ Вторичный контур

В табл. 20 приведены показатели качества подпиточной воды вторичного контура (деминерализованной и кондиционированной).

Таблица 20
Показатели качества подпиточной воды (вторичный контур)

Параметр	*Единица измерения*	*Ожидаемая величина*	*Предельная величина*
pH при 25 °С	–	9	8,5–9,2
Натрий	мкг/кг	< 1	< 2
Хлориды	мкг/кг	< 2	–
Сульфаты	мкг/кг	< 2	–
Катионная электропроводность при 25 °С	мкСм/см	< 1	–
Электропроводность при 25 °С	мкСм/см	2–3	–
Кремний общий	мкг/кг	< 50	–
Кремний ионизированный	мкг/кг	–	< 20
Взвешенные вещества	мкг/кг	< 50	–
Морфолин[1]	мг/кг	4–8	≥ 4
Аммиак[1]	мг/кг	0,3	0,2–0,5

[1] В зависимости от типа кондиционирования.

3.3. Системы охлаждения

3.3.1. Структура систем охлаждения

В промышленных процессах охлаждения различают два этапа:
— передача отводимого тепла в охлаждающую жидкость путем прямого или, что более распространено, непрямого контакта через теплообменное оборудование;
— передача тепла от охлаждающей жидкости в окружающую среду.
Основные виды охлаждаемого оборудования:
— конденсаторы и теплообменники;
— масляные, воздушные, газовые, жидкостные холодильники;
— двигатели, компрессоры;
— домны, печи, прокатные станы, линии непрерывной разливки, конвертеры;
— химические реакторы и др.
Характеристики устройств охлаждения зависят от следующего:
— тип конструкции (трубчатые, пластинчатые и др.);
— режим циркуляции воды (внутренняя или внешняя циркуляция, скоростные показатели и др.);
— состав металла, контактирующего с водой (сталь, нержавеющая сталь, медь и ее сплавы, алюминий и др.);
— конструктивные материалы в оборудовании системы (бетон, дерево и др.).
Существуют три вида систем охлаждения (рис. 16), в которых горячая вода может:
— сбрасываться прямо в море, в реку или в канализацию — **открытая система**;
— охлаждаться при контакте со вторичным носителем (воздух или вода) и возвращаться в охлаждаемое оборудование, не вступая в контакт с воздухом, — **закрытая система**;

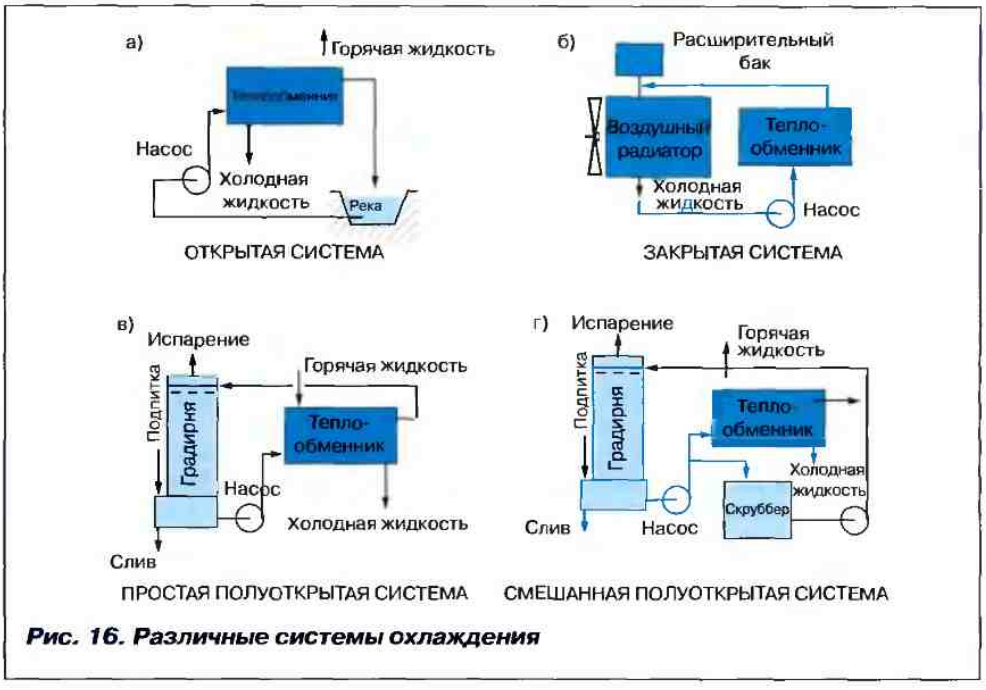


Рис. 16. Различные системы охлаждения

— охлаждаться с частичным испарением в градирне и затем возвращаться в оборудование — **полуоткрытая система**.

Открытые системы (см. рис. 16, *а*), требующие огромных объемов воды и создающие значительное «тепловое загрязнение» окружающей среды, сегодня используются только в старых системах и при охлаждении морской водой.

В закрытых системах (см. рис. 16, *б*), т. е. без испарения, объемы подпиточной воды невелики (компенсация утечек), но ограничена эффективность теплоотвода. Поэтому их используют в основном в малых системах охлаждения или для особых целей.

Полуоткрытые системы (см. рис. 16, *в*) распространены больше всего, поскольку они меньше воздействуют на окружающую среду, чем открытые системы, и более экономичны, чем закрытые системы.

Существуют также полуоткрытые системы, называемые **смешанными системами** (см. рис. 16, *г*), в которых вода напрямую контактирует с загрязняющими веществами технологического происхождения (например, промывка газов).

3.3.2. Полуоткрытые системы

На рис. 17 воспроизведен рис. 16 (вариант *в*), но с указанием различных потоков воды, характеризующих систему охлаждения, вместе с показателями температуры и концентрации.



Рис. 17. Схема полуоткрытой системы охлаждения: потоки воды

V, м^3, — общий объем воды в системе, состоящий из объемов:

— бассейна с горячей водой;

— бассейна с холодной водой;

— теплообменников;

— соединительных трубопроводов и др.

Q, м^3/ч, — расход циркулирующей горячей воды, поступающей в охладитель (градирню).

ΔT, °C, — разница между температурой входящей в охладитель и выходящей воды.

T_{max}, °C, — температура слоя воды, контактирующего с самой горячей поверхностью системы (температура «кожи»).

W, ккал/ч, — мощность градирни, представлена формулой

$$W = 1000Q \cdot \Delta T.$$

E, м^3/ч, — расход испарения, т. е. количество испаряемой воды для обеспечения охлаждения потока циркуляции Q.

Испаряемый объем состоит из воды, не содержащей растворенных солей. Принимая скрытую теплоту парообразования равной 560 Мкал/м^3 (2340 МДж/м^3), получаем теоретическое уравнение

$$E = \frac{Q \cdot \Delta T}{560}.$$

Воздух, пропускаемый через градирню (от 700 до 1000 объемов на 1 объем воды), разогревается при контакте с водой и тоже участвует в отводе тепла. Поэтому формула более приближена к реальности.

E_V, м³/ч, — расход капельного уноса. Это вода, увлекаемая потоком воздуха в виде мелких капель. Она имеет тот же состав, что и циркулирующая вода.

Разработчики стремятся снизить капельный унос насколько это возможно. Сегодня его величина составляет примерно 0,005 % от значения Q, но на практике часто принимают в расчет следующее соотношение, учитывающее ухудшенную работу сепараторов капель:

$$E_V = 0{,}01Q\ \%.$$

D, м³/ч, — общий расход воды на разбавление (путем продувки и отбора), рассчитанный с учетом необходимости поддержания предельно допустимой концентрации растворенных солей. При полном отсутствии утечек, чтобы избежать осаждения и коррозии, приходится сливать из циркулирующей воды объем **P**, сюда прибавляется потеря воды E_V, так что в результате

$$P + E_V = D.$$

A, м³/ч, — расход подпиточной воды, который должен компенсировать сумму потерь воды в системе — испарение и разбавление:

$$A = E + D = E + E_V + P.$$

t, ч, — время пребывания, в течение которого концентрация введенного реагента снижается вдвое, поскольку проводится слив воды из системы:

$$t = \frac{V}{D}\ln 2 \approx 0{,}7\frac{V}{D}.$$

C — степень концентрирования, это отношение концентрации S солей, растворенных в воде системы, к их концентрации s в подпиточной воде (а также отношение добавляемого объема к объему деконцентрации, как было показано ранее). Из формулы в п. 3.1.2 следует, что $A = C \cdot D$, поэтому

$$E + D = CD \text{ и } D = \frac{E}{C-1}.$$

3.3.3. Используемые объемы воды

3.3.3.1. Охлаждение конденсаторов на электростанциях

■ Объемы циркуляции

16–17 м³/с — для обычной теплоэлектростанции при полной нагрузке (500 МВт), $\Delta T = 8{,}4\ ^\circ C$;

46–47 м³/с — для атомной теплоэлектростанции при полной нагрузке (1300 МВт), $\Delta T = 12{,}6\ ^\circ C$.

■ Подпитка воды в полуоткрытые системы

При степени концентрирования от 3 до 4 и в зависимости от влажности воздуха вводят от 2,4 до 3,6 м³/ч воды на 1 МВт.

3.3.3.2. Охладители в различных отраслях промышленности

В табл. 21 приведены приблизительные величины циркулирующих объемов воды для некоторых технологических производственных процессов (кроме промывки газов).

3.3.4. Проблемы, характерные для систем охлаждения

Проблемы могут быть вызваны:

— засорением, в том числе из-за размножения живых организмов;

Таблица 21
Объем циркулирующей воды

Вид производства	*Объем воды*
NH_3	250–350 $м^3$/т
Мочевина	65–100 $м^3$/т NH_4NO_3 80–100 $м^3$/т
Метанол (из нефтепродуктов)	100–250 $м^3$/т
Кокс	0,8–10,0 $м^3$/т кокса
Домны	1–30 $м^3$/т чугуна
Конвертеры	От 2–3 до 10 $м^3$/т стали, в зависимости от того, производится пар или нет
Непрерывное литье	5–20 $м^3$/т стали
Прокат полос	10–20 $м^3$/т стали
Проволочный стан	2–8 $м^3$/т стали

— отложением накипи;
— коррозией.

3.3.4.1. Засорение

Засорение может быть вызвано любыми экзогенными и эндогенными веществами, способными накапливаться в системе, не считая накипи и обрабатываемых продуктов (табл. 22).

Засорение может происходить из нескольких источников:

Таблица 22
Причины засорений и связанные с этим проблемы

Тип	*Прямые проблемы*
Взвешенные и коллоидные вещества	Отложения, эрозия, перерасход ингибитора, коррозия из-за разницы в степени аэрации под отложениями
– Атмосферная пыль – Оксиды, ил и глина – Растительные остатки	Закупорка отверстий
– Водоросли и бактерии – Грибы и дрожжи	Разрастание плесени Повреждение древесины
Растворенные вещества – Органические вещества – Азот и фосфор	Рост водорослей, закисление среды
Углеводороды (через протечки)	Пленки

— подпиточная вода;
— атмосферный воздух;
— производство продукции;
— эндогенное размножение живых организмов.

■ Подпиточная вода

В ней могут содержаться:
— частицы, которые можно удалить путем фильтрации. Это необходимо, чтобы избежать оседания частиц в тех местах системы, где циркуляция замедлена;
— неустойчивые коллоидные вещества: слабый подъем температуры или сгущение могут вызвать их осаждение в виде липкого адсорбирующего геля;
— такие вещества, как Fe^{2+} и Mn^{2+}, которые растворены в отсутствие кислорода, но выпадают в осадок в аэрированной среде.

■ Атмосферный воздух

Градирня — это превосходный промыватель воздуха. Все частицы, принесенные воздухом, попадают в циркулирующую воду:
— летучий песок (в пустынных областях, зонах погрузки руды);
— водный аэрозоль, богатый NaCl в прибрежных зонах;
— пыль извести и оксидов в черной металлургии и производстве цемента;
— HCl и SO_2 вблизи от печей сжигания и топок;
— NH_3 и NH_4NO_3 на предприятиях по производству удобрений.

Газы или растворимые соли постоянно изменяют химический состав циркулирующей воды, зачастую по-разному при различных направлениях ветра. Следовательно, при разработке установок для очистки и кондиционирования воды в системе водоснабжения нужно иметь необходимую информацию об источниках возможного загрязнения.

■ Производство продукции

Следует различать два варианта:
— простая полуоткрытая система: загрязнение в основном имеет случайный характер и происходит из-за протечек масла, жидкостей (растворителей) и охлажденных газов (NH_3), накопление которых в системе до опасных концентраций не должно допускаться (за счет мер профилактики, введения соответствующих правил эксплуатации и т. д.);
— смешанная полуоткрытая система: постоянное загрязнение обусловлено вторым назначением используемой воды (промывка или транспортировка).

■ Размножение живых организмов

Система охлаждения представляет собой благоприятную среду для развития живых организмов. Здесь имеются воздух, тепло и свет, которые при определенных условиях могут способствовать быстрому и неуправляемому размножению микробов и даже макроорганизмов.

Из патогенных организмов, для которых существуют благоприятные условия в системах охлаждения, следует назвать *амеб* и *Legionella pneumophila* — бактерию, вызывающую легионеллез. Заражение человека происходит при вдыхании аэрозолей, поэтому важно следить за исправностью сепараторов капель и бороться с образованием минеральных отложений и биопленок, способствующих размножению этих бактерий.

Помимо проблем засорения системы вследствие биологического зарастания утолщение изолирующей пленки снижает коэффициент теплообмена и увеличивает потери напора. Зарастание влечет за собой более широкое распространение коррозии, что может привести к протечкам в системе.

3.3.4.2. *Отложение накипи*

Накипь — это осаждение малорастворимых солей кальция, иногда кремния, на стенках оборудования. Определяют осаждение этих солей следующие основные параметры:

— температура, при повышении которой растворимость упомянутых солей снижается;
— концентрация ионов;
— локальная турбулентность.

■ Соли кальция

В виде накипи чаще всего осаждаются следующие малорастворимые соли:

— карбонаты, в основном $CaCO_3$ в форме кальцита, арагонита или латерита, — самый частый вид накипи (см. гл. 3, п. 13), обычно встречающийся в системах без регулирования величины pH или при значении pH воды в системе более 8,5;

— сульфаты кальция, растворимость которых максимальна при 40 °C; могут осаждаться на холоде в форме гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ или в тепле в безводной или полугидратированной форме (см. гл. 8, п. 3.2.4). Сульфаты кальция лучше растворяются, чем карбонаты, и растворимость их не зависит от величины pH, но уже отложившийся сульфат кальция практически не растворяется в циркулирующей воде;

— ортофосфат $Ca_3(PO_4)_2$ и гидроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$; образуют твердую накипь;

— полифосфаты и фосфонаты (продукты кондиционирования воды — см. гл. 24); могут осаждаться в форме кальциевых солей при использовании в избыточных дозах.

■ Двуокись кремния

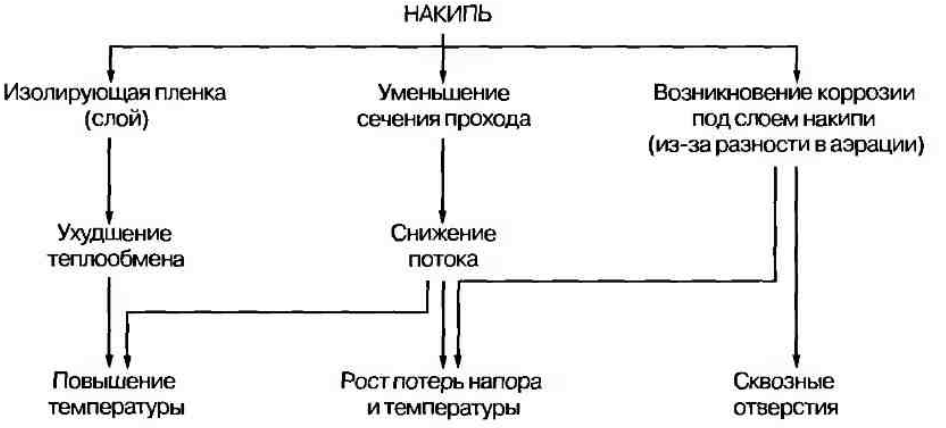
Напомним, что двуокись кремния в воде представлена несколькими формами:

— ионизированная растворимая SiO_2;

— коллоидная SiO_2, часто в виде высокодисперсных алюмосиликатов кальция и/или алюминия (глина) с размером частиц в несколько десятков нанометров.

Растворимость двуокиси кремния зависит от величины pH и температуры (см. гл. 8, п. 3.4.2). Силикатная накипь тверда, прочно прикрепляется к стенкам оборудования и обладает изолирующими свойствами.

■ Опасности, вызываемые накипеобразованием



3.3.4.3. Коррозия

Коррозия — это повреждение различных материалов при контакте с водой. Процессы коррозии рассматриваются в гл. 7. Самым частым проявлением ее на стальных материалах является образование точечных отверстий или вспуханий (гетерогенная коррозия вследствие неодинаковой аэрации), которые могут привести к серьезной перфорации или разрушению трубопроводов.

■ **Опасности, вызываемые коррозией**



3.4. Производственные воды

Потребности в воде и ограничения по ее качеству в системах охлаждения и в котлах — общие для всех отраслей промышленности; рекомендации в этих случаях одинаковы для любых предприятий. Требования к воде, используемой для производства продукции, напротив, в каждой отрасли особые и потому будут рассматриваться по отдельности.

Кроме того, в п. 5 данной главы обсуждается состав сточных вод в тех же отраслях промышленности и проводятся некоторые сопоставления (потребляемые количества воды, описание процессов, в которых используется вода и в то же время образуются жидкие отходы, и т. д.).

3.4.1. Производство пива и газированных напитков

3.4.1.1. Пивоварение

■ **Назначение воды:**

— приготовление пива;
— промывка чанов, оборудования и территорий;
— охлаждение;
— при необходимости мытье бутылок.

■ **Качество подпиточной воды**

Показатели качества соответствуют отраслевым рекомендациям, которые определяются качеством выпускаемого пива. Так, бикарбонаты, которые осаждаются при добавлении солода, богатого фосфатом кальция, в пивоварении недопустимы.

В первом приближении можно указать следующие правила:
— систематическое удаление бикарбонатов (осаждением либо подкислением и дегазацией);
— обеспечение как можно меньшей концентрации Mg (< 10 мг/л);
— поддержание отношения SO_4–Cl выше 1 (мягкость пива);
— обеспечение концентрации Na < 100 мг/л для уменьшения горечи;
— поддержание концентрации NO_3 < 50 мг/л и NO_2 < 1 мг/л (допустимые пределы для питьевой воды, отсутствие токсичности при брожении).

■ **Необходимые количества воды**

4–6 л на 1 л пива:
— приготовление пива — 1,5 л;
— промывки — от 1,5 до 3 л;
— охлаждение — от 1 до 2 л.

3.4.1.2. Газированные напитки

На приготовление 1 л напитка необходимо от 1 до 5 л воды. Часть ее входит в состав конечного продукта и должна соответствовать, как минимум, нормам для питьевой воды.

Часто изготовители сами устанавливают особые требования к качеству воды. Из них мы упомянем поддержание титра TAC (полного щелочного титра) на уровне менее 5 °F и общего солесодержания менее 500 мг/л. А в воде, предназначенной для промывок, должен содержаться избыток остаточного хлора — несколько миллиграммов на миллилитр.

3.4.1.3. Минеральная и ключевая вода

Для природных минеральных вод, родниковой и столовой воды в бутылках действуют особые нормы, налагающие, как правило, меньше ограничений, чем нормы питьевой воды.

Кроме этого, они дополнительно предписывают удалять все нестойкие компоненты, которые могут образовать осадок в бутылках во время хранения, такие как железо или марганец.

3.4.2. Производство молока

При производстве молока вода используется для следующего:
— дезинфекция оборудования и емкостей;
— мытье помещений;
— промывка продуктов;
— восстановление молока;
— охлаждение.

На разные потребности расходуется от 2 до 5 л воды на 1 л молока.

3.4.3. Сахарные и сахарорафинадные заводы

3.4.3.1. Переработка сахарной свеклы

На рис. 18 изображена упрощенная схема процессов переработки сахарной свеклы. Технологии обработки промышленных вод используются для очистки подпиточной воды и непосредственно сока. Будучи потребителями больших объемов

воды, сахарные заводы постепенно уменьшают ее потребление, вводя в действие внутренние системы оборотного и повторного водоснабжения:

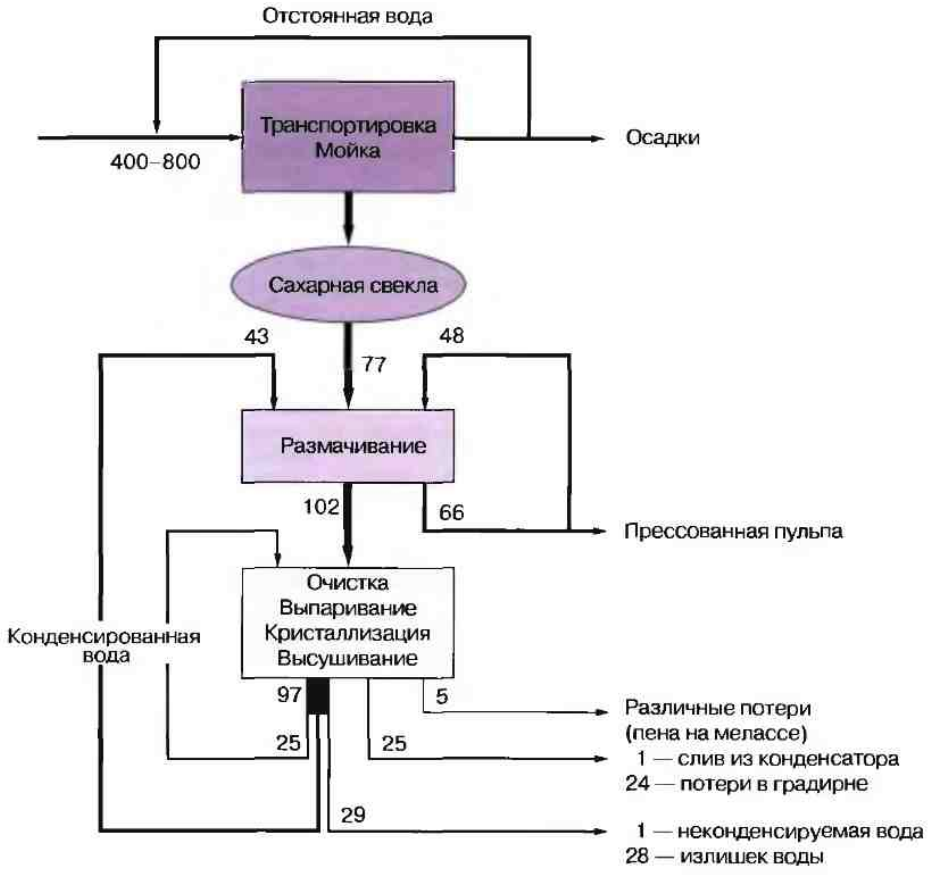


Рис. 18. Цикл воды на сахарном заводе, перерабатывающем свеклу. Баланс в м³ на 100 т сахарной свеклы

— **промывка сахарной свеклы**: оборот загрязненной воды через отстойник со скрепером;

— **размачивание свекольной стружки** (приготовление сырого сока): обработка конденсированной аммиачной воды для повторного применения при размачивании;

— **обработка разбавленного раствора**:

- декальцинация раствора после второй обработки карбонатом (для защиты испарительного оборудования от накипи);
- деминерализация раствора (снижение выхода мелассы);

• обесцвечивание патоки на активированном угле или адсорбирующих смолах;

— **сгущение раствора, кристаллизация сахара** при помощи концентрирования сока в испарителях;

— **обработка отходов производства** (стоков или мелассы) в целях снижения выхода сахарной мелассы и уменьшения потерь сахара:

• обработка стоков на катионообменной смоле, заряженной хлоридом магния (процесс «Quentin»); замещение ионов Na и K на Mg уменьшает остаток сахара в мелассе;

• деминерализация стоков и мелассы на ионообменниках (если нужно — с дополнительной очисткой) для получения сахарного раствора;

— **подпитка водой**:

• заливка в котлы в начале сезона переработки свеклы или при неожиданной нехватке возвращаемого конденсата;

• постоянная подача воды в системы охлаждения турбогенераторов и на первичную обработку свеклы.

Поскольку сахарная свекла содержит в среднем 77 % воды, на сахарном заводе образуются излишки воды (см. рис. 18).

Отметим, что из 28 м^3 избыточной воды фактически 10 м^3 возвращается на промывку свеклы, 8 м^3 используется для других целей промывки и подпитки котлов и только 10 м^3 возвращается в природную среду.

3.4.3.2. Переработка сахарного тростника

Очистка исходного сока сахарного тростника требует применения технологий осветления, аналогичных используемым в обработке воды:

— ускоренное отстаивание сока, осветленного известью;

— флотация очищенного сока в целях отделения пустой багассы;

— обеззараживание контуров циркуляции воды (обязательное).

3.4.3.3. Рафинирование сахара (свекольного или тростникового)

Перенасыщенные сиропы и сахарные растворы должны пройти обработку для более или менее полного обесцвечивания.

3.4.4. Консервирование овощей и фруктов

В среднем на производство 1 т консервов овощей и фруктов требуется 40 м^3 воды.

Для производственной воды обычно необходимо умягчение, по крайней мере частичное. Но снижение общего солесодержания может оказаться полезным для предотвращения коррозии консервных банок.

3.4.5. Текстильная промышленность

В текстильной промышленности вода используется для котельных установок (большие объемы подпитки), для производства (крашение, прополаскивание) и для систем кондиционирования воздуха (увлажнение и обеспыливание). В результате потребляются большие объемы воды (табл. 23), причем отмечаются существенные различия не только по количеству, но и по качеству воды в зависимости от вида обрабатываемых волокон и производственных задач:

— для подготовки нитей, особенно при выработке синтетических тканей, требуется умягченная или деминерализованная вода;

Таблица 23
Потребление воды в текстильной промышленности

Вид волокна	*Обработка*	*Необходимое количество воды, л/кг волокна*
Хлопок	Расшлихтовка	3–9
	Промывка, варка	26–43
	Отбеливание	3–124
	Мерсеризация	232–308
	Крашение	8–300
Шерсть	Обезжиривание	46–100
	Крашение	16–22
	Мытье, прополаскивание	334–835
	Нейтрализация	104–131
	Отбеливание	3–22
Нейлон	Обезжиривание, расшлихтовка	50–67
	Крашение	17–33
Акрил	Обезжиривание	50–67
	Крашение	17–33
	Окончательная промывка	67–83
Полиэфир	Обезжиривание	25–42
	Крашение	17–33
	Окончательная промывка	17–33
Вискоза	Расшлихтовка и крашение	17–33
	Окончательная промывка	4–13
Ацетат	Промывка и крашение	33–50

Таблица 24
Потребление воды целлюлозно-бумажными фабриками

Фабрики (процессы)	*Вода, $м^3/т$*
Приготовление бумажной массы (циркуляция в пределах цеха):	
– крафт неотбеленный	20–30
– крафт отбеленный	40–60
– сульфитное отбеливание	40–70
– полухимическая технология	12–20
– химико-термомеханическая технология	15–40
Переработка макулатуры (общее потребление):	
– обработка без очистки от красок	1,5–10
– обработка с очисткой от красок	8–20
Изготовление бумаги (общее потребление):	
– комплексное предприятие	15–20
– отдельное предприятие	10–20

— для отбеливания и окраски волокон необходима умягченная вода, часто с удалением углекислоты;
— для кондиционирования воздуха в прядильных и ткацких цехах (обратный осмос, ионообменники) требуется деминерализованная вода.

3.4.6. Целлюлозно-бумажное производство

Больше всего воды в этой отрасли потребляется на следующие нужды:
— выработка пара;
— приготовление бумажной массы;
— изготовление бумаги.

3.4.6.1. Потребление подпиточной воды

До 1975 г. потребление воды составляло от 100 до 300 $м^3$ на 1 т бумажной массы. Позднее, благодаря политике строгого контроля за сбросами, приведшей к усилению роли систем оборотного водоснабжения, оно существенно снизилось (табл. 24). Показатели водооборота по отдельным цехам на предприятиях также остаются высокими.

3.4.6.2. Качество воды

Для бумажного производства требуется в основном устранение мутности и цветности исходной воды, а также удаление временной жесткости.

Рекомендации для американской бумажной промышленности устанавливают также некоторые характеристики воды в зависимости от типа бумаги (табл. 25).

3.4.7. Нефтяная промышленность

3.4.7.1. Вода или пар для нагнетания в нефтяные пласты (принудительное извлечение нефти)

Чтобы **поддерживать давление в пласте**, из которого извлекают нефть, или если при высокой вязкости нефти нужно сделать ее более текучей, используют технологии, уже ставшие классическими: в нефтяную залежь нагнетают либо воду (пресную воду, в открытом море — морскую воду, воду из скважин, отделенную от нефти), либо пар (для разогрева).

На разных месторождениях требуется закачать пяти-шестикратный объем воды по сравнению с объемом добытой нефти.

Требования к составу воды:

— вода не должна усиливать **физическое уплотнение** в пласте вокруг скважины нагнетания. В зависимости от пористости (проницаемости) грунта вода, добытая из пласта и закачиваемая обратно, не должна содержать масел [< 10, даже < 2 ppm и частиц крупнее предельного размера (*удаление частиц размером > 2 мкм по* меньшей мере на 98 %)];

— вода должна быть **химически совместимой**, т. е. не образовывать нерастворимых осадков при смешивании с водой, находящейся в пласте. Например, нежелательно закачивать морскую воду (с большим содержанием SO_4^{2-}) в пласт с водой, богатой Sr^{2+} или Ba^{2+}, без предварительной обработки нанофильтрацией для удаления большей части сульфатов;

— вода не должна вносить в пласт **микроорганизмы**, способные к размножению (например, сульфатредуцирующие бактерии); зачастую необходимо обеззараживание воды.

Таблица 25
Рекомендации Совета бумажной промышленности США (NCPI) по качеству воды

Характеристика	*Предельная концентрация в производственной воде*			
	Тонкая бумага	*Крафт-бумага (оберточная)*		*Бумага на основе механической пульпы*
		отбеленная	*неотбеленная*	
Мутность, мг SiO_2/л	10	40	100	50
Цветность, мг Pt-Co/л	5	25	100	30
Титр ТН, °F	10	10	20	20
Титр ТСа (кальциевая жесткость), °F	5	–	–	–
Титр ТА (щелочной титр), °F	7,5	7,5	15	15
Fe, мг/л	0,1	0,2	1,0	0,3
Mn, мг/л	0,05	0,1	0,5	0,1
Остаточный хлор, мг/л	2,0	–	–	–
Силикаты растворенные, мг/л	20	50	100	50
Солесодержание, мг/л	200	300	500	500
Свободный CO_2, мг/л	10	10	10	10
Хлориды, мг/л	–	–	–	75

При нагнетании пара (60–120 бар) он вырабатывается из местных источников пресной воды или повторно используемой, добытой из пласта воды. В зависимости от типа котельной установки при этом, как минимум, требуются:

— полная деминерализация (путем обратного осмоса или ионного обмена) — для классических котлов;

— удаление окиси кремния и полное умягчение (обычно титр ТН < 0,05 °F) — для котлов с сильным уносом (около 20 %), часто применяемых для этой цели.

3.4.7.2. Вода на нефтеперегонных и нефтехимических предприятиях

Потребности нефтеперегонных предприятий в воде велики и необходимы для нормальной работы установок перегонки нефти.

Источником воды могут служить поверхностные воды, вода из подземных пластов и даже частично морская вода.

Потребность в подпиточной воде имеют следующие установки:

— котлы, служащие генераторами пара, необходимого для многих технологий; однако часть пара неизбежно теряется;

— системы охлаждения — главные потребители воды, даже если степень концентрирования у них повышена (от 3 до 8);

— установки обессоливания;

— некоторые установки крекинга и перегонки;

— различные службы (вода для мойки, санитарная и др.);

— противопожарные системы.

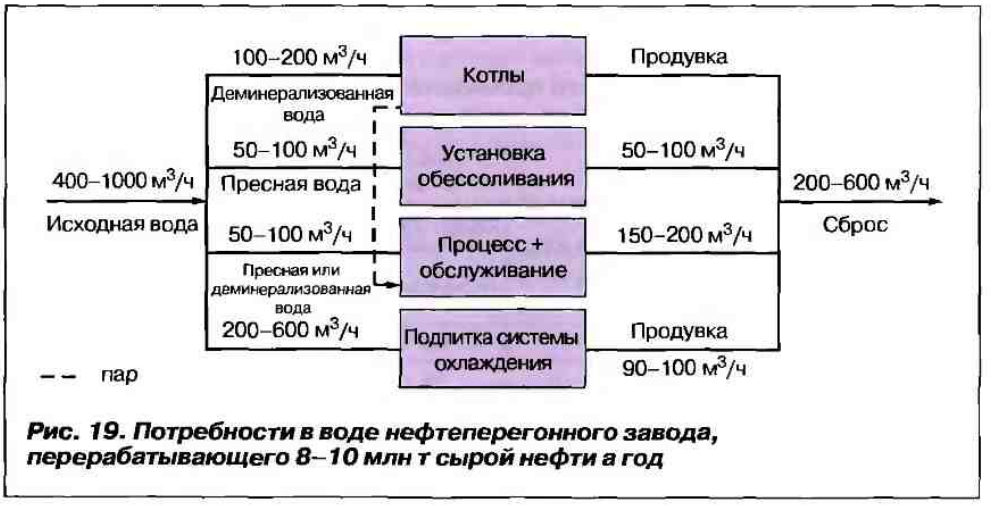


Рис. 19. Потребности в воде нефтеперегонного завода, перерабатывающего 8–10 млн т сырой нефти а год

Требования к качеству воды очень разнообразны и зависят от назначения воды (рис. 19). На схеме предполагается, что действуют полуоткрытые системы охлаждения. Для открытых систем (охлаждение морской водой) расход воды заметно повышается.

Установки обессоливания нефти дистилляцией при атмосферном давлении часто питаются повторно используемой водой, например закисленным конденсатом из установок крекинга после проведения отгонки аммиака и сероводорода. Это позволяет экономить пресную воду и уменьшить объем сброса.

3.4.8. Черная металлургия

Крупнейший потребитель воды — черная металлургия в течение долгого времени использовала полуоткрытые системы, приспособленные к особым условиям работы. В этой отрасли следует выделить два основных направления использования воды:

— непрямое охлаждение через теплообменники, часто связанное с высокой температурой воды. Подпиточная вода (при необходимости) должна подвергаться декарбонатации* и деминерализации. Эти системы также могут быть закрытыми;

— прямое охлаждение (либо при промывке газа, либо при грануляции продуктов или снятии окалины), во время которого вода загрязняется и постоянно должна проходить очистку в системе. Подпиточная вода — исходная природная или после декарбонатации.

■ Коксовальные установки

— Непрямая первичная или прямая конечная конденсация газов.

— Мокрое пылеулавливание из газов при загрузке разогретого угля в печь и при выгрузке кокса.

■ Доменные печи

— Охлаждение устройств доменной печи, таких как сопла, темпели, задвижки горячего дутья, корпуса домен.

— Промывка доменных газов.

* В России принят термин «декарбонизация», имеющий тот же смысл, что и термин «декарбонатация», применяемый во Франции, который будет использоваться в дальнейшем. — *Примеч. ред.*

■ Прямое восстановление

Процесс прямого восстановления является крупнейшим потребителем воды:
— промывка и охлаждение отходящих газов от процесса восстановления губчатого железа. Используемые объемы воды (от 5 до 15 $м^3$/т железа) больше, чем на доменных печах, и из-за высокой температуры газов вода на выходе из скруббера сильно нагревается (50–70 °С);
— охлаждение машинного оборудования (компрессоры и масляные охладители).
Значительные объемы деминерализованной воды используются для выработки пара для конверсии рабочего газа.

■ Конвертеры

В процессе конверсии задействованы мощные системы:
— для охлаждения вытяжного зонта и фурмы кислородного дутья (иногда обеспечивается испарением);
— для промывки газа с улавливанием тепла путем частичного сжигания газа и парообразования в котле низкого давления.

■ Электропечи и ковшовая металлургия

Варка высокосортной стали осуществляется в электродуговых печах либо в ковшах, разогреваемых индукцией или дуговым разрядом; она может завершаться вакуумным дегазированием стали. Вода используется для трех целей:
— обычное охлаждение печей и ковшей;
— выработка пара для вакуумных струйных насосов;
— охлаждение изложниц и электродов деминерализованной водой.

■ Непрерывная разливка слябов и болванок

Обычно действуют три системы:
— закрытая система охлаждения изложниц деминерализованной или умягченной подплиточной водой;
— полуоткрытая система охлаждения машины с соответствующим кондиционированием воды;
— система орошения машины и слябов или болванок с образованием частиц окалины и шлака от кислородной резки.

■ Станы горячего проката

Вода нужна для заполнения двух типов систем:
— системы непрямого охлаждения печей, компрессоров, моторов и др.;
— системы прямого охлаждения, выполняющие три функции: охлаждение металла, охлаждение клети прокатного стана, снятие окалины со стали.
«Горячие» станы бывают разных конструкций.

▶ СТАНЫ ПРОКАТА ПОЛОС

Самые мощные станы проката полос перерабатывают за 1 ч от 300 до 1000 т стали в виде слябов.
Циркулирующие потоки воды составляют:
— прямое охлаждение — от 10 до 25 тыс. $м^3$/ч;
— непрямое охлаждение — от 5 до 10 тыс. $м^3$/ч.
Отдельные системы охлаждают моторы, масляные ванны и печи для разогрева. Они часто бывают дополнительно оснащены:

— автоматическим гранулятором, создающим большие количества гранулированного шлака;
— системой охлаждения слябов в бассейне, канале или орошением, использующей значительные объемы воды без внесения сильного загрязнения.

▶ ДРУГИЕ СТАНЫ

— Станы листового проката, или станы кварто.
— Блюминг-слябинг.
— Станы для проката профилей, балок, заготовок.
— Прокат прутка и проволоки.
— Трубопрокатные станы.

■ **Станы холодного проката**

Изготовление металлического проката малой толщины, оцинкованного, луженого или без покрытия, требует предварительной обработки поверхности, такой как обезжиривание и в особенности травление. Последнее все чаще выполняют соляной кислотой, регенерируемой *на месте*.

Для окончательной промывки в цехах цинкования и лужения требуется снабжение деминерализованной водой. Очень чистая умягченная вода требуется также для приготовления ванн с растворимым маслом.

3.4.9. Металлургия меди

Металлическую медь можно получать из руды сухим способом или путем растворения в зависимости от свойств сырья. Гидрометаллургические процессы, использующие растворение в серной кислоте и электролиз (см. п. 3.4.10), распространяются все шире, поскольку позволяют перерабатывать бедные руды, даже прежние отходы от флотации.

Прокат меди позволяет производить профили, кабели и провод из длинных литых заготовок.

Операции первичной обработки включают в себя гидравлическое снятие окалины с поверхности металла, вследствие чего оксиды меди в виде взвеси оказываются в воде. Эту медь можно извлекать с экономической выгодой. В остальном условия эксплуатации систем снятия окалины и охлаждения аналогичны таковым в черной металлургии.

3.4.10. Гидрометаллургия

Гидрометаллургия занимается извлечением урана, золота, кобальта и др., используя следующие основные процессы:

— извлечение металла воздействием кислоты или щелочи (растворение);
— отделение твердых частиц от жидкости фильтрованием или отстаиванием;
— концентрирование металлов экстракцией растворителями или на ионообменниках;
— осаждение разными способами.

Преимущество этих процессов в том, что они проводятся без нагрева и при этом минимизирована проблема коррозии. Применяемые технологии часто бывают похожи на технологии обработки воды, и потому в них может использоваться опыт, приобретенный в этой отрасли. Определяющими параметрами, в частности, при осветлении жидкости служат:

— **взвешенные вещества**: после отстаивания жидкость часто еще может содержать от 100 до 200 мг ВВ/л, а иногда до нескольких граммов на литр. Эти остаточные компоненты мешают как при прямом извлечении металла, так и при кон-

центрировании-очистке органическим растворителем или на ионообменных смолах. Во многих случаях желательно снизить содержание ВВ до 10–20 мг/л;

— **коллоидная окись кремния**: в жидкостях оксиды кремния находятся в ионизированной форме (силикаты или фторосиликаты) с концентрацией до 200–500 мг/л или в форме малоионизированного геля полисиликатов. Этот дисперсный коллоид электроположителен, но не коагулируется обычными методами. Его можно осадить на смолах или добавлением растворителей;

— **сульфат кальция**: при обработке известняков и доломитов серной кислотой получается раствор, пересыщенный $CaSO_4$ и вызывающий отложение накипи и осаждение. Пересыщение устраняют, внося микрокристаллы гипса в качестве затравки, перед любой обработкой;

— **органические вещества**: они мешают в двух случаях:

- при жидкостно-жидкостной экстракции — остаточный растворитель мешает осаждению металла, особенно электролитическому;
- при сорбции на угле — некоторые адсорбированные органические вещества не вымываются во время химической регенерации. Другие же вещества могут образовать с металлом неадсорбирующийся комплекс.

3.4.11. Автомобильная и авиационная промышленность

Автомобильная промышленность представлена механическими заводами, изготавливающими двигатели, коробки скоростей, кузова, сборочными заводами и многочисленными независимыми субподрядными предприятиями. Требования к водоснабжению очень разнообразны в зависимости от обстоятельств. Тем не менее можно выделить три группы потребностей:

— охлаждение, главным образом компрессоров и кондиционеров воздуха;

— приготовление различных ванн для гальванической обработки и окраски деталей, в которых обычно используется деминерализованная вода;

— подача умягченной воды или воды с низкой минерализацией на линии металлообработки и шлифовки.

Авиационная промышленность имеет аналогичные потребности.

3.4.12. Электронная промышленность

Электронная промышленность предъявляет самые высокие требования к качеству воды. Основная масса воды служит для промывания кремниевых пластин после каждой операции нанесения элементов и схем.

В табл. 26 показано развитие спецификаций качества воды для промывки микросхем динамической оперативной памяти (DRAM — от англ. *dynamic random access memory*). Все уменьшающиеся размеры элементов микросхемы не допускают попадания с водой ни частиц осадка, ни бактерий (даже мертвых), ни солей — все это может привести к достаточно крупным дефектам.

Примечание. Каждый производитель, в зависимости от типа памяти, интегральной схемы и других изделий, которые он выпускает, предъявляет особые требования к качеству воды, но во всех случаях курс на миниатюризацию приводит к их ужесточению, причем требования должны соблюдаться с высокой степенью надежности (см. гл. 24). Любое нарушение, вызывающее увеличение доли отбракованных изделий, может привести к вынужденной остановке производства и значительным финансовым убыткам.

3.4.13. Фармацевтическая и биотехнологическая промышленность

Эти две отрасли предъявляют все более возрастающие требования к качеству воды:

— входящей в состав медикаментов и особенно растворов для инъекций. Качество воды определяется различными национальными стандартами (фармакопей), и, в частности, вода не должна содержать (см. гл. 24, п. 3.4.4):

- любые бактерии;
- любые вирусы;

Таблица 26
Сверхчистая вода для электронной промышленности — пример возрастания требований к качеству

Характеристики воды	*Единица измерения*	*Тонкость гравировки*				
		0,9 мкм	*0,7 мкм*	*0,5 мкм*	*0,35 мкм*	*0,25 мкм*
		Память DRAM				
		1 Мбайт	*4 Мбайт*	*16 Мбайт*	*64 Мбайт*	*256 Мбайт*
Удельное сопротивление (25 °C)	МОм · см	17,8	18,0	18,2	18,2	18,2
Бактерии	КОЕ/л	1000	100	10	1	1
ООУ	ppb	50	10	5	1	0,5
SiO_2	ppb	5	3	1	1	0,2
Катионы	ppt	1000	500	50	5	2
Анионы	ppt	–	–	100	50	10
Кислород	ppb	500	100	10	5	1
Частицы размером > 0,5 мкм	ед./л	2500	100	–	–	–
Частицы размером > 0,2 мкм	ед./л	15000	1000	100	–	–
Частицы размером > 0,1 мкм	ед./л	–	5000	500	100	50
Частицы размером > 0,05 мкм	ед./л	–	–	5000	1000	500

- не вызывать пирогенный эффект (после инъекции не должно происходить повышения температуры тела), что предполагает отсутствие, например, антител и остатков бактерий, убитых во время стерилизации, — мембран или межклеточных компонентов;

— используемой для выращивания определенных культур бактерий или дрожжей, из которой затем извлекают активные вещества.

В двух этих случаях технологические линии очистки воды должны соответствовать спецификациям, установленным изготовителями; следует отметить, что использование мембран обеспечивает гарантированное качество и надежность воды (см. гл. 24, п. 3).

4. Городские сточные воды

4.1. Происхождение и способы сбора

Понятие ассенизации включает в себя сбор, перемещение и обработку городских сточных вод.

Городские сточные воды составляются:

— из **использованных** вод, или **сточных** вод;

— из **дождевых** вод, или, точнее, **избыточных вод при дождливой погоде**;

— из **паразитных** вод — подземных (инфильтрационных) вод, попадающих в негерметичную сеть канализации.

Городские сточные воды (ГСВ) имеют главным образом бытовое происхождение (сливы после мытья, из туалетов и др.), но некоторая их часть может быть промышленного происхождения (весьма разнообразного в различных городах).

Промышленные предприятия, создающие загрязнения, значительные по объему или требующие особой обработки, оснащаются автономной системой очистки (по крайней мере, во Франции). В зависимости от полноты очистки ПСВ затем сбрасываются в окружающую среду или направляются через систему канализации на городские очистные сооружения. Состав загрязнений и их предельные концентрации в воде, отводимой в канализацию, часто определены нормативами, как показано в таблице французского «Сборника общих технических условий» (CCGT, вып. 81, разд. II), см. табл. 30 в п. 4.3.3 (фото 6).

Условно принято, что суточные объемы и загрязнения ПСВ оцениваются по параметру **эквивалент-житель** (ЭЖ), величина которого рассчитывается на основе средних показателей сбрасываемых загрязнений в бытовых сточных водах от одного жителя (табл. 27).

В ассенизации населенных пунктов используются две основные непрерывно действующие системы канализации для сбора сточных вод:

— **единая (общесплавная)** система, собирающая сточные и дождевые воды в одну сеть канализации;

— **раздельная** система, состоящая из двух сетей канализации: одна — для сбора дождевых вод, размеры которой сопоставимы с общесплавной системой канализации, и другая (меньших объемов) — только для приема собственно сточных вод.

Таблица 27
Величины загрязнений на одного ЭЖ а сутки

Величина	*Показатель*
$БПК_5$, г	60
ХПК, г	120–150
ВВ, г	70–90
Азот по Кьельдалю (NK), г	12–15
Фосфор общий (PT), г	2,5–3

Раздельные системы канализации стали вводиться не так давно (после 1970 г.), а до этого они везде были общесплавными. В настоящее время в населенных пунктах редко встречается только один тип системы канализации.

Раздельные системы, с помощью которых дождевые воды с крыш и внутренних территорий подаются в канализационную сеть сточных вод, называются **псевдораздельными**.

В общесплавных системах канализации во избежание их переполнения обычно имеется ливневый водослив, с помощью которого во время сильного дождя наиме-



Фото 6. Сооружения очистки сточных вод в г. Коломб (Верхняя Сена, Франция). Производительность 1 035 000 м^3/сут

нее загрязненная часть потока дождевых вод сбрасывается прямо в реку. В этом случае на очистные сооружения поступает лишь более или менее значительная часть начального потока загрязнений. Такой сброс загрязнений в реку во время дождя, а также низкая способность к самоочищению сети канализации в сухую погоду являются двумя принципиальными недостатками общесплавных сетей. Но их функционирование легче контролировать при условии, что обязательным свойством сети канализации является ее **герметичность**, отсутствие загрязнения грунтов или водоносных слоев (из-за утечек) и попадание в нее **паразитных вод** из водоносных слоев или смывов с поверхности.

Движение сточных вод происходит насколько это возможно гравитационным самотечным потоком (под уклон); тем не менее часто в силу топографических условий необходимы промежуточные станции подъема сточных вод, после которых могут следовать довольно длинные напорные участки.

Укажем также два способа ассенизации, не связанные с коммунальной канализационной сетью:

— **индивидуальная** или **групповая** ассенизация, обслуживающая одно или несколько близко расположенных жилищ (часто называемая **автономной ассенизацией**). Бытовые сточные воды напрямую сливаются в установку очистки, после которой они обычно отводятся на грунт (чаще всего это септические ямы с отводом сточных вод на специально подготовленную грунтовую площадку — рис. 20);

— сбор, вывоз автотранспортом и обработка **нечистот** на центральной очистной станции. Этот способ ассенизации заключается в том, что наиболее концентрированные стоки собирают в закрытую емкость при каждом домовладении и регулярно вывозят автоцистерной на центральную станцию очистки. Он еще используется в некоторых местах, где старые здания и плотная застройка населенных пунктов препятствуют строительству канализационных сетей. Иногда этот способ применяют для вывоза загрязнений, извлеченных в процессе чистки септических ям. В азиатских странах такой тип сбора и переработки нечистот (*night soils*) еще остается весьма распространенным.

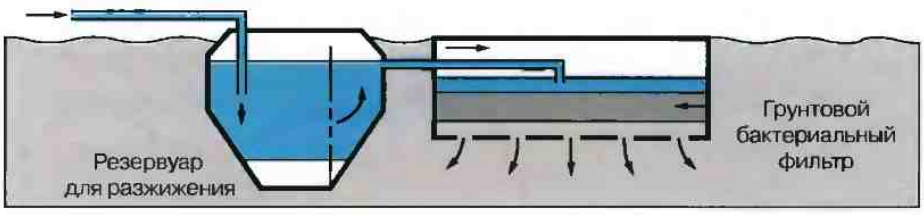


Рис. 20. Септическая яма с отведением сточных вод на фильтрующую грунтовую площадку

4.2. Объемы вод, подлежащих обработке

4.2.1. Сточные воды

Объем сбрасываемых сточных вод в расчете на человека в сутки, как правило, возрастает с увеличением размера населенного пункта вследствие различий в образе жизни и большого вклада других источников стокообразования. Объем сточных вод зависит от географического положения и уровня развития города, региона и страны. На него также может влиять размер платы за потребление питьевой воды.

Объем ГСВ во многих сельских районах не превышает 150 л/сут на 1 жителя в сухую погоду, а во Франции в городах с несколькими десятками тысяч жителей он составляет около 200 л/сут. В Париже, где значительный объем воды идет на мытье улиц, этот показатель превышает 300 л/сут. Во многих американских и швейцарских городах он превышает 400 л/сут на человека. Нередкие случаи стекания ручейков в общесплавную сеть, так же как и плохое состояние трубопроводов, — дренаж грунтовых вод в канализацию, более или менее сосредоточенный (паразитная вода), — приводят к раздуванию показателей. Такое положение обходится дорого, поскольку расчет очистных сооружений основан на величине загрязняющей нагрузки, а также заданной гидравлической мощности.

Объем ГСВ колеблется в течение суток. В небольших поселках чаще отмечают два пиковых расхода сточных вод, в крупных населенных пунктах — только один. Общественное развитие приводит к преобладанию последнего типа изменений расхода (рис. 21). Чем короче канализационная сеть и чем меньше населения подключено к ней, тем больше суточные колебания. Похожее действие может оказывать множество установленных в сети канализации промежуточных станций подъема сточных вод.

Как общая закономерность отмечается, что потоки загрязнений (см. потоки по БПК, ВВ, NK на рис. 21) изменяются сильнее, чем расход несущих их сточных вод, причем максимальные концентрации соответствуют пиковым расходам.

Кроме того, несмотря на то что ход кривых одинаков, поток каждого вида загрязнения изменяется «автономно», и в типичном примере на рис. 21 соотношение максимальных и минимальных значений различно (табл. 28).

Во многих странах сухую погоду определяют по среднему расходу в дневное время Q_m. Если известен суточный поток Q_j, то поток Q_m обычно находится между

$$\frac{Q_j}{14} \text{ и } \frac{Q_j}{18}$$

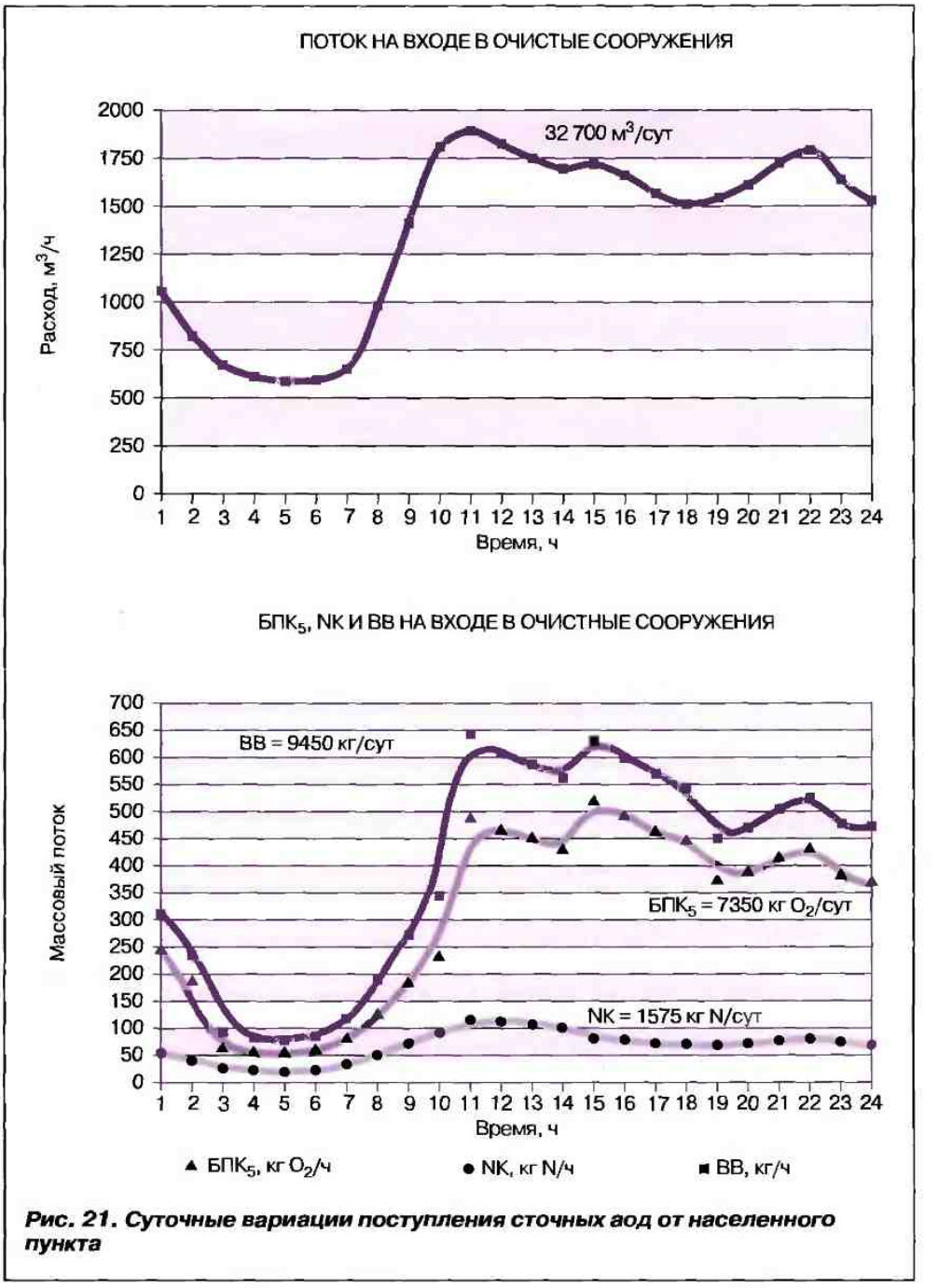


Рис. 21. Суточные вариации поступления сточных вод от населенного пункта

и достигает пикового значения Q_p в сухую погоду. В раздельных сетях величину потока Q_p приближенно вычисляют по формуле

$$Q_p, \text{ л/с} = Q_m\left(1{,}5 + \frac{2{,}5}{\sqrt{Q_m}}\right),$$

где Q_m — среднесекундный дневной поток, $Q_m = \frac{Q_j, \text{ л}}{86\,400}$ в пределах пикового значения коэффициента $\frac{Q_p}{Q_m} \leq 3$.

Таблица 28
Суточные вариации потоков загрязнений

Показатель	*Расход*	*ВВ*	*БПК*	*NK*
Отношение макс/мин	3,1	6,3	7,6	5,5

Помимо суточных колебаний все чаще отмечаются заметные недельные и даже сезонные вариации объема сточных вод, в том числе и в крупных городах. Эти вариации, прямо связанные с отпускными сезонами, отражают массовый отъезд горожан в места зимнего и летнего отдыха.

4.2.2. Дождевые воды

Расход дождевых стоков зависит:
— от наклона и площади поверхности водосбора;
— от коэффициента ее непроницаемости для воды;
— от выпавшего объема осадков.

Формулы, учитывающие эти различные параметры, были предложены Како (Caquot). Развитие моделирования позволяет не только подсчитать объемы, поступающие со всего водосборного бассейна или его части, но также получить информацию в реальном времени, исходя из количества выпавших осадков, определенного по плювиометру.

Для европейских урбанизированных зон площадью несколько сотен гектаров максимальная величина расхода дождевых вод за пятилетний период наблюдений составляет порядка 200 л/с на 1 га.

4.3. Оценка загрязнения вод в сухую погоду

4.3.1. Взвешенные вещества

Нагрузку по взвешенным веществам в сточных водах в расчете на 1 жителя за сутки можно в первом приближении считать такой:
— раздельная канализация: 60–80 г, из них 70–80 % — летучие вещества;
— общесплавная канализация: 70–90 г, из них 60–80 % — летучие вещества.

Сбрасываемое каждым жителем загрязнение увеличивается с ростом уровня жизни и, как правило, размера города, но этот рост отстает от увеличения объема сточных вод, что проявляется в тенденции сбора все более разбавленных потоков. Плохое состояние канализационных труб, пропускающих паразитную воду, усиливает эту тенденцию.

Указанные выше количества ВВ определены после процеживания на решетке и отделения песка из исходных сточных вод и не учитывают загрязнения, собранные на стадии предварительной обработки и перечисленные ниже.

■ Процеживание на решетке

— 2–5 л загрязнений на 1 жителя в год, отделенных на решетке с прозором 40 мм.
— 5–10 л загрязнений на 1 жителя в год, отделенных на решетке с прозором 20 мм.

— 10–25 л загрязнений на 1 жителя в год, отделенных на решетке с прозором 6 мм.

После сцеживания и прессования содержание воды в этих отходах составляет 60–75 %.

■ Отделение песка

В общесплавной системе канализации количество отделенного песка составляет около 12 л на 1 жителя в год на территории, застроенной особняками, и 5 л при застройке многоквартирными домами.

■ Отделение жировых веществ

Количество жиров в сточных водах варьируется в разных странах и зависит от вида застройки. Во Франции отмечается масса липидов от 16 до 18 г на 1 ЭЖ (эквивалентного жителя) в сутки. Но только часть их может застывать при охлаждении (фракция, зависящая от температуры) и, следовательно, извлекаться в жироловке — обычно лишь 10–20 % от общего содержания, т. е. 1,5–3,5 г на 1 ЭЖ в сутки при температуре около 15 °С (см. гл. 9, п. 4.1).

4.3.2. Загрязнение углеродными органическими веществами

Нагрузка $БПК_5$ (обозначение БПК должно пониматься как $БПК_5$, если не указано иначе), приносимая с бытовыми сточными водами, после их предварительной очистки оценивается следующими величинами (на человека в сутки):

— раздельная канализация: 50–70 г;

— общесплавная канализация: 60–80 г.

Величина 60 г на 1 ЭЖ в сутки установлена как ориентир Европейской директивой № 91/271/CEE от 21 мая 1991 г. Примерно треть этого загрязнения растворима, а остальные две трети находятся в виде частиц (оседающих или нет). В общесплавной системе канализации содержание оседающего органического загрязнения, как правило, выше, чем в раздельной, но сильно варьируется в разных местах.

Отношение $\frac{ХПК}{БПК_5}$ для ГСВ чаще всего остается в пределах 2–2,8. Это отношение выше в развитых странах (2,2–2,8) и ниже в развивающихся странах (2–2,3).

4.3.3. Другие загрязняющие вещества

■ Азот

В бытовых сточных водах концентрация NK составляет 20–25 % от величины $БПК_5$. Суточное поступление NK находится в пределах 10–15 г/сут на 1 жителя.

■ Фосфор

Суточное поступление фосфора составляет 2,5–3 г на 1 жителя. В основном оно обусловлено продуктами обмена веществ и использованием моющих средств. Введение норм, относящихся к применению детергентов, приводит к постепенному снижению поступления фосфатов.

■ ПАВ

Широкое распространение биоокисляемых детергентов (ПАВ) вызывает трудности при эксплуатации очистных сооружений из-за образования пены, но их потребление продолжает расти.

■ Микроэлементы

Одни из самых вредных загрязнений — это тяжелые металлы (особенно в осадках от процесса очистки ГСВ). Главный их источник — промышленность, если металлообрабатывающие предприятия связаны с городской сетью канализации (даже при наличии специальной предварительной очистки ПСВ), а также коррозия трубопроводов, в том числе и в жилых помещениях, и др. Медь, цинк, кадмий, хром, свинец, ртуть, никель — наиболее часто встречающиеся загрязнители. Их концентрации обычно меньше 1 мг/л. Сброс в канализацию, а тем более в окружающую среду токсичных веществ и соединений (например, цианидов, циклических гидроксидных соединений) запрещен законами. Тем не менее в сети канализации обнаруживаются компоненты растворителей (пятновыводителей), моющих и бытовых средств и др., составляющих «устойчивую» фракцию ХПК, не разлагаемую биологическим путем. Такие продукты, как хлорированные растворители, ПХБ, полициклические ароматические углеводороды, весьма устойчивы и остаются при рассеивании в окружающей среде в виде следов (порядка 10^{-9}–10^{-6}); некоторые из них (см. п. 2) попадают из питьевой воды.

В табл. 29 приведены средние показатели для ГСВ во Франции.

Таблица 29
Характеристики городских сточных вод во Франции

Параметр	*Пределы вариации*	*Оседающая фракция, %*
pH	7,5–8,5	–
Сухой остаток, мг/л	500–1500	10
Общее содержание ВВ, мг/л	150–500	50–70
$БПК_5$, мг/л	100–400	25–40
ХПК, мг/л	300–1000	25–40
ООУ, мг/л	100–300	–
NK, мг/л	30–100	8–12
$N\text{-}NH_4^+$, мг/л	20–80	0
$N\text{-}NO_2^-$, мг/л	< 1	0
$N\text{-}NO_3^-$, мг/л	< 1	0
Детергенты, мг/л	6–13	0
Фосфор, мг/л	4–18	10–20
Липиды	50–120	8–20

Согласно французскому «Сборнику общих технических условий» поступающая на очистные сооружения сточная вода считается «нормальной» при среднечасовых показателях, приведенных в табл. 30.

Таблица 30
Требования к качеству поступающей на очистные сооружения сточной воды

Показатель	*Величина*
pH	5,5–8,5
Температура	< 25 °C
rH	> 18 (на выходе из коллектора)
Цианиды (содержание ионов CN^-)	< 0,5 мг/л
Хром шестивалентный (Cr)	< 0,2 мг/л
Тяжелые металлы в сумме (Zn + Pb + Cd + Cr + Cu + Hg + Ni)	< 10 мг/л
Любой из металлов (Zn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni)	< 2,0 мг/л
Ртуть Hg	< 0,2 мг/л
Фенолы	< 5,0 мг/л
Углеводороды	< 30 мг/л
Ингибирующее влияние на нитрификацию	Не более 20 %

4.3.4. Патогенные загрязнения

ГСВ содержат множество микроорганизмов, в том числе патогенных: бактерии, вирусы, простейшие, гельминты (см. гл. 6).

Поскольку определение патогенных организмов в воде — длительная процедура, при текущем контроле используется подсчет **индикаторных видов**. Чаще всего в качестве индикаторных служат общие колиформные бактерии (также называемые колиформами) или фекальные виды, в основном *Escherichia coli*, а иногда и фекальные стрептококки. В 100 мл ГСВ обычно насчитывается 10^7–10^9 общих колиформных бактерий, в том числе 10^6–10^8 фекальных кишечных палочек.

Примечание. На различных площадках в пробах сточных вод отношение общего числа общих колиформных бактерий к числу фекальных кишечных палочек колеблется от 4 до 7.

Подсчет числа индикаторных микробов в очищенных ГСВ позволяет оценить действенность проведенного обезвреживания (или частичного обеззараживания): эффективность выражается числом логарифмических единиц (степени 10), на которые сократилось количество бактерий после обработки, например 3lg единицы, если достигнуто снижение титра общих колиформных бактерий с 10^7 до 10^4 на 100 мл воды.

Примечание. Разумеется, само по себе исчезновение колиформных палочек в сточной воде не означает полного уничтожения патогенных микробов.

4.4. Оценка загрязнения воды в дождливую погоду

Переливы из общесплавной канализационной сети или даже сброс избыточной дождевой воды из раздельной сети канализации вносят значительные объемы загрязнения в окружающую среду. Если очистные сооружения в сухую погоду работают нормально, то обильные дожди становятся главной причиной выноса загрязнений в природную среду. Это иллюстрируется в табл. 31 и 32 на теоретическом примере и примере Парижского региона.

Таблица 31

Теоретический пример города с населением 10 000 жителей на площади 170 га с 30%-й поверхностной гидроизоляцией территории: массы, т/год, сбрасываемые очистными сооружениями и коллекторами (общесплавными или раздельными)

Параметр загрязнения	*Сброс с очистных сооружений (эффективность 90 %)*	*Переливы из общесплавных сетей*	*Сброс из дождевой сети раздельной системы канализации*
ВВ	10–17	40–200	25–100
ХПК	30–50	40–130	10–50
$БПК_5$	10–17	15–30	2,5–10

Для улучшения такой ситуации следует:

— либо обрабатывать упомянутые избыточные воды по мере их поступления (см. гл. 23, п. 3), например, физико-химическим способом;

— либо накапливать их и направлять на очистку во время малой загрузки общих очистных сооружений.

Таблица 32

Средние данные по 10 водосборным бассейнам Парижского региона

Стоки при дождливой погоде	*Годовые нагрузки по загрязнениям с 1 га гидроизолированной поверхности, кг/год*		*Среднегодовая концентрация, мг/л*		*Поток через станцию очистки на 100 жителей с 1 га (эффективность 90 %), кг/год*
	Ливневая система	*Общесплавная канализация*	*Ливневая система*	*Общесплавная канализация*	
БПК	90	165	25	65	237
ХПК	630	810	180	310	521
ВВ	665	1225	235	485	225
Углеводороды	15	22	5,5	6,5	0,3
Pb	1	1	0,35	0,4	0,1

Отметим, что стекающая по поверхности территории вода содержит почти исключительно взвешенные вещества (смыв с непроницаемых поверхностей), и можно считать, что около 85 % БПК и ХПК, 70 % азота (NK), 90 % углеводородов и более 95 % металлов (Pb, Zn, Cu) находятся здесь в виде частиц.

К тому же стекающая вода обычно содержит больше металлов, особенно Zn, Cd, Pb, вследствие коррозии кровель, водосточных труб, истирания авторезины, остатков от сгорания углеводородов и т. д. Эта вода также содержит микробные загрязнения (из-за смыва помета животных), и в ливневой канализации в первые часы выпадения осадков создаются концентрации, близкие к концентрациям в сточных водах в сухую погоду, например 10^8 колиформных бактерий на 100 мл.

4.5. Окислительно-восстановительный потенциал — септичность

Достаточно «свежие» бытовые сточные воды имеют окислительно-восстановительный потенциал EH порядка 100 мВ, что соответствует величине pH около 7 и ве-

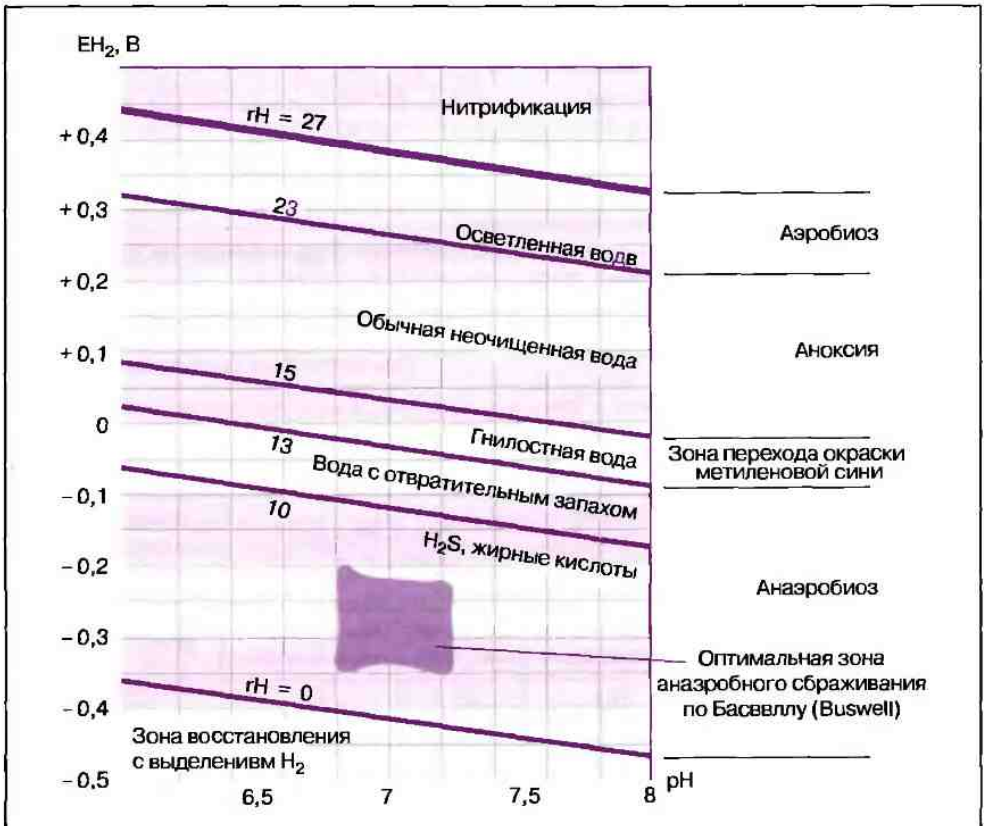


Рис. 22. Диаграмма зависимости потенциала EH от аеличины pH для сточных вод при разных значениях rH

личине rH от 17 до 21 (см. гл. 1, п. 2.3). Потенциал ниже +40 мВ (т. е. rH = 15 при pH = 7) или отрицательный характеризует среду как восстановительную (септичные воды, гнилостное брожение, наличие восстановителей). Потенциал свыше 300 мВ (т. е. rH = 24 при pH = 7) указывает на аномально окисляющую среду (быстрое поступление воды в сеть — дождь или паразитная вода).

В присутствии SO_4^{2-} септичность сточной воды приводит к образованию сульфидов (S^{2-}) и вызывает выделение H_2S, а также коррозию сети.

На рис. 22 показана классификация воды в зависимости от значений pH и rH.

Отметим, что главную роль в **образовании сульфидов в канвлизации** играют четыре фактора:

— температура: при ее значении ниже 15 °C редко наблюдается содержание S^{2-} больше 2–3 ppm;

— концентрация SO_4^{2-} в воде: S^{2-} в основном образуется под действием сульфатредуцирующих бактерий;

— концентрация загрязнения: фактически чем больше БПК, тем быстрее развивается анаэробиоз и тем больше «корма» находят сульфатредуцирующие бактерии;

— время пребывания в канализационной сети, т. е. длина трубопроводов и скорость протекания стоков.

Таким образом, в длинных сетях (со временем пребывания > 12 ч) концентрация S^{2-} может достигать 5–10 ppm при температуре 20 °C, 20–30 ppm при 25–28 °C и даже 50–70 ppm при длительном перетекании (около 24 ч) в жарких странах — если в воде содержалось SO_4^{2-} более 300 ppm.

4.6. Содержимое выгребных ям

Состав содержимого выгребных ям может изменяться в зависимости от условий; существует два основных типа герметичных выгребных ям для нечистот:

— «безводные» (обычная частота очистки — раз в год): с небольшой примесью воды к фекальным массам и сильноконцентрированные, ХПК составляет 12–30 г/л;

— оборудованные спуском воды (более частая очистка): с большим разбавлением содержимого, ХПК порядка 2 г/л.

Таблица 33
Состаа содержимого выгребных ям

Параметр	*Обычные значения*		*Частные случаи*
	Франция	*Япония (night soils)*	*Саудовская Аравия (г. Таиф)*
pH	7,7–8,5	6,4–7,9	6,2
ХПК, г/л	2–30	8–15	1,75
БПК, г/л	1,5–10	5–9	0,42
ВВ, г/л	2–10	20–35	0,66
NK, г/л	0,5–2,5	3,5–6	0,17
$N\text{-}NH_4$, г/л	0,4–2	3–4	0,12

Объем выгребной ямы позволяет проводить вывоз более или менее регулярно, допуская или не допуская первичное разложение нечистот. В табл. 33 приведены характеристики состава нечистот в разных странах.

4.7. Конечная цель очистки: показатели качества

Целью очистки сточных вод перед их сбросом является **защита окружающей среды**, кроме случаев **повторного использования сточных вод** (см. п. 4.8).

К настоящему времени законодательство постепенно разграничило уровни требований к составу сбрасываемых вод, чтобы адаптировать их к показателям качества, установленным соответствующими органами власти.

Например, Европейская директива от 21 мая 1991 г. по вопросу очистки ГСВ (№ 91/271/CEE) определила три типа зон в зависимости от свойств принимающей среды: обычные зоны; зоны, подверженные эвтрофикации; зоны, устойчивые к эвтрофикации. К ним применяются различные значения показателей качества.

Перенос этих положений во французское законодательство (22 декабря 1994 г.) привел к выработке общих норм соответствия, изложенных в табл. 34.

Тем не менее локальные показатели качества, установленные местными органами власти с учетом приоритетных видов использования воды в водоеме ниже по течению от места сброса (рыбная ловля, купание, питьевое водоснабжение), могут превышать рекомендованные европейские нормы. Во Франции такие локальные стандарты обычно принимают на основе планов благоустройства территорий (SAGE, SDAGE и др.).

Чтобы учесть случайный характер гидрологических колебаний в реках, показатели качества считаются достигнутыми в пределах оцениваемого потока, если количество неудовлетворительных (по предельным концентрациям и эффективности одновременно) суточных проб за год не превышает предписанной величины, которая устанавливается в зависимости от общегодового количества отбираемых проб.

Таблица 34
Нормы для сброса очищенных городских сточных вод во Франции

Зона	*Эквивалентное население*	*Параметр*	*Предельная концентрация, мг/л*	*Минимальная эффективность очистки, %*
Обычная	2000–10 000	$БПК_5$[1]	25	70
	> 10 000	$БПК_5$[1]	25	80
	Любое	ХПК[1]	125	75
	Любое	ВВ[1]	35	90
Подверженная эвтрофикации	10 000–100 000	Общий азот[2]	15	70
	> 100 000	»	10	70
	10 000–100 000	Общий фосфор[2]	2	80
	> 100 000	»	1	80

[1] Норма для среднесуточной пробы.
[2] Норма для среднегодовой величины, в дополнение к требованиям для обычной зоны.

При этом ни в одной пробе не допускается превышение порога, определенного для показателей по $БПК_5$, ХПК и содержанию ВВ (соответственно 50, 250 и 85 мг/л).

Эти правила допустимого отклонения приближаются к понятию «процентиль», практикуемому в настоящее время в Великобритании. Например, предел процентиля 95 означает, что норма сброса не должна быть превышена в 95 % отобранных проб.

При сбросе сточных вод в эстуарий или в море соответствующие нормы сброса учитывают виды деятельности, присущие данной прибрежной зоне (туризм, купание, выращивание моллюсков).

4.8. Повторное использование сточных вод

4.8.1. Сельскохозяйственное использование

Сточные воды уже давно используются в сельском хозяйстве — поля для распределения на них сточных вод представляли собой первые очистные системы. Почва служит эффективным фильтром: каждый гектар поля содержит от 1 до 2 т микробов-«очистителей».

Сегодня основной целью повторного использования сточных вод в земледелии является скорее полив растений, а не почвенная очистка или внесение питательных веществ.

В распределительной системе полива должны быть предусмотрены устройства для предотвращения коррозии и отложений; во всяком случае, рекомендуется предварительное отстаивание необработанных сточных вод. Во многих случаях рекомендуется также предварительная биологическая обработка, которая позволяет, в частности, в значительной мере устранить запахи и риск неполадок, связанных с выделением H_2S (накопительные резервуары).

С подобным использованием сточных вод связаны две группы риска:

— **риски санитарные** в отношении сельскохозяйственных рабочих, окружающего населения и потребителей сельхозпродукции, особенно свежей. В зависимости от местного санитарного состояния, методов агрономии, обычаев и климатических условий степень рисков может различаться. Однако следует избегать использования необработанных сточных вод или даже вод после вторичной очистки для полива овощей, употребляемых в сыром виде, или поблизости от места их выращивания. Полив сточными водами лугов для покоса *не* создает больших проблем; однако это не относится к пастбищам, паркам для отдыха и др. Наиболее подходящими направлениями являются садоводство, свекловодство, производство зерновых и масличных культур. Распределению сточных вод путем ирригации отдается предпочтение по сравнению с поливом (из-за аэрозольного загрязнения). Возможности повторного использования сточных вод все более ограничиваются нормами, различающимися в разных странах и даже в разных штатах США (табл. 35);

— **риски для почв и выращиваемых культур**: заиливание и засоление почв, поступление токсичных веществ. Физические свойства почвы могут видоизменяться под действием орошения. В частности, структура глинистых почв разрушается при избыточном поступлении натрия и недостатке промывания (особенно в зонах с малым количеством атмосферных осадков). Поэтому важно знать коэффициент RAS поглощения натрия сточными водами:

$$RAS = \frac{(Na^+)}{\sqrt{\frac{(Ca^{2+}) + (Mg^{2+})}{2}}}.$$

Таблица 35
Примеры международных норм, касающихся повторного использования городских сточных вод в сельском хозяйстве

	Ирригация в овощеводстве, полив площадок для спорта, гольфа	*Орошение пастбищ, полив парков*	*Ирригация полей для зерновых и технических культур*
США, шт. Калифорния (статья 22)			
Критерии	CT < 2,2/(100 мл) Мутность < 2 NTU Уничтожение вирусов > 5lg	CT < 23/(100 мл)	CF нет
Требования к обработке	Вторичная + осветление фильтрацией или ультрафильтрацией + обеззараживание	Вторичная + обеззараживание	Вторичная
Франция, нормы EPA 92	CF < 1/100 мл Cl_2 > 1 мг/л Общий азот < 2 мг/л	CF < 200/100 мл БПК < 30 мг/л ВВ < 30 мг/л Cl_2 > 1 мг/л	CF < 200/100 мл БПК < 30 мг/л Cl_2 > 1 мг/л
Требования к обработке	Вторичная + фильтрация + обеззараживание	Вторичная + обеззараживание	Вторичная + обеззараживание
Нормы ВОЗ	CF < 1000/(100 мл) ОН < 1 ед./л	ОН < 1 ед./л	ОН < 1 ед./л
Израиль	БПК < 15 мг/л ВВ < 15 мг/л CT < 2,8/(100 мл)	БПК < 60 мг/л ВВ < 50 мг/л	БПК < 35 мг/л ВВ < 30 мг/л CT < 250/(100 мл)

Примечание. CT — общие колиформные бактерии; CF — фекальные (кишечные) колиформные бактерии; ОН — яйца гельминтов.

Опасность возникает при приближении коэффициента RAS к 10; как правило, это происходит только при добавлении концентрированных промышленных сточных вод (спиртовые, сахарные, сыроваренные заводы) или при загрязнении морской водой.

Высокое содержание соли в сточных водах (> 1–2 г/л, в зависимости от вида культуры) вызывает трудности и требует тщательного контроля за составом поливной воды и развитием засоления сельскохозяйственных земель. Для предотвращения накапливания соли необходим дренаж полей.

Соотношение содержания C : N остается важным и для поливной воды. Отношение содержаний N : P : K обычно показывает сильный избыток азота в бытовых сточных водах. Наконец, одним из последствий повторного использования воды в сельском хозяйстве может оказаться обогащение водоносного слоя нитратами (если только вода не прошла очистные сооружения с нитрификацией–денитрификацией).

Сточные воды также используют для полива территорий для отдыха, гольфа, парков и т. п. Зачастую такой полив производится путем разбрызгивания. В этом случае необходима глубокая доочистка сточных вод после осветления и извлечения и органических загрязнений, которая должна оканчиваться обеззараживанием (см. гл. 17).

4.8.2. Использование в промышленности

Сточные воды после физической обработки могут служить источником воды, вполне подходящей для промышленных потребностей, в частности для охлаждения в открытых и полуоткрытых системах и для некоторых видов промывки. В настоящее время имеются многочисленные примеры такого применения сточных вод.

Для некоторых других промышленных потребностей необходимо глубокое удаление органических загрязнений, и потому рекомендуется биологическая очистка сточных вод с нитрификацией и денитрификацией.

Полная третичная очистка сточной воды, включающая в себя стадию мембранной фильтрации в целях глубокого осветления и/или обессоливания (см. гл. 3, п. 9, и гл. 15, п. 4), может оказаться обязательной для наиболее требовательных к качеству применений, например добавление деминерализованной воды в котлы среднего и высокого давления (часто используется, особенно в США) (см. гл. 15, п. 4, гл. 24, п. 4, и гл. 23, п. 3).

4.8.3. Использование в быту и городском хозяйстве

Повторное использование очищенных сточных вод в жилых зданиях или в масштабах города возможно с различными уровнями их качества и по нескольким вариантам водоснабжения:

— **частичное оборотное водоснабжение в пределах зданий**. Такое техническое решение нашло множество воплощений в Японии. Чаще всего оно заключается в использовании обработанных сточных вод для слива в туалетах, мойки полов и т. д. Ввиду возможного контакта с потребителями рекомендуется очистка мембранной фильтрацией с последующим химическим обеззараживанием, что избавит от риска любого заражения;

— **водоснабжение городских сетей** для мойки (улиц, грузовиков, автобусов и т. п.), ирригации парков, а также противопожарной сети. При этом не должно возникать ни помех для эксплуатации трубопроводов (отложения, рост бактерий, коррозия и т. п.), ни санитарных рисков. Поэтому рекомендуется третичная очистка и обеззараживание очищенных сточных вод (осветление + обеззараживание, мембранный биореактор и др.);

— **заполнение резервуара**, служащего запасом исходной воды для питьевой водоподготовки;

— **частичная закачка в подземные водоносные слои**;

— создание подземных **гидравлических барьеров, препятствующих поступлению морской воды** в прибрежные водоносные слои.

Три последних направления требуют применения полных технологических линий обработки на основе разумных технических средств, позволяющих получать воду почти питьевого качества. Для них также требуется особенно **высокая надежность** обработки, достигаемая благодаря использованию мембран, часто в две ступени (осветление и обессоливание), и определенному запасу по технологическим процессам и оборудованию.

Такие технологические линии уже внедрены в зонах с большой потребностью в воде (типичный пример — станция «West Basin» в Калифорнии — фото 7) и доказали,

что критерии питьевого качества воды могут выдерживаться постоянно. Тем не менее прямой возврат воды в сеть питьевого водоснабжения реализован на сегодняшний день только в Виндхуке (Намибия). Хотя такой вариант и возможен, он имеет следующие недостатки:



Фото 7. Станция «West Basin» (использование очищенных сточных вод в быту и в городском хозяйстве)

— психологическое предубеждение;
— необходимость быстрой реакции операторов в случае аварийных ситуаций.

Поэтому все же **следует предпочесть непрямой возврат воды в систему питьевого водоснабжения** (через водоносные слои, резервуары).

5. Промышленные сточные воды

5.1. Природа сточных вод

В то время как бытовые сточные воды имеют более-менее одинаковые характеристики, широкое разнообразие промышленных сточных вод требует особого изучения их в каждой отрасли промышленности, а часто — и применения особых технологий.

Для принятия решений о потребностях и использовании тех или иных способов обработки ПСВ кроме необходимых данных анализа их состава существенное значение имеет информация о технологиях производства и организации систем водоснабжения. В гл. 25 будут рассмотрены многие примеры технологических линий обработки ПСВ в разных отраслях индустрии.

5.1.1. Происхождение сточных вод

В промышленности можно выделить четыре крупные категории ПСВ.

■ Сточные воды от производственных процессов (фото 8)

Бóльшая часть производственных технологических процессов приводит к появлению загрязнений в результате контакта воды с газами, жидкостями или твердыми веществами. Потоки этих сточных вод могут быть непрерывными или периодическими. Они даже могут образовываться лишь в отдельные сезоны (например, в аграрно-пищевой промышленности сбор и переработка сахарной свеклы длится два месяца в году).

Обычно расход сточных вод и концентрация содержащихся в них загрязнений известны, если речь идет об отлаженном и регулярном производстве; если же промышленное предприятие работает в периодическом режиме (синтетическая химия, фармацевтика, бытовая химия), то анализ постоянно меняющихся сбросов сточных вод, как правило, затруднен. В последнем случае необходимо наличие бассейнов-усреднителей для приема сточных вод, которые также служат для их подачи на очистные сооружения, особенно биологические, во время остановки производства.



Фото 8. Сооружения для подготовки технологической воды и очистки сточных вод на нефтеперегонном заводе «Pemex» (Салина Круз, Мексика). Производительность 6000 м^3/сут

■ Особые сточные воды

Некоторые сточные воды следует выделять в отдельные потоки:

— для проведения специфической обработки, возможно, с рекуперацией некоторых компонентов и/или воды и их возвратом в производство;

— для направления в промежуточные накопительные резервуары, чтобы затем равномерно вводить их в общую линию обработки сточных вод (возможно, с предварительным обезвреживанием).

К ним относятся:

— отработанные растворы гальванических и травильных ванн, отработанные содовые растворы, аммиачные воды от коксовальной установки;

— конденсаты в производстве бумаги, маточные растворы в аграрно-пищевой и химической отраслях промышленности;
— токсичные и концентрированные сбросы сточных вод.

■ **Сточные воды вспомогательных систем**

— Бытовые сточные воды (от столовых и т. д.).
— Воды из систем отопления (сливы из котлов, элюаты регенерации ионитов).
— Жидкие осадки от обработки воды подпиточных вод.
— Сливы из систем охлаждения.

■ **Случайные сбросы сточных вод**

Забывать о них не следует, поскольку они могут возникать в результате:
— аварийной утечки продуктов производства во время их перемещения или хранения;
— слива воды после мытья производственных помещений или оборудования;
— слива загрязненных вод, в том числе после ливней, вызывающих гидравлическую перегрузку очистных сооружений.
Такие сточные воды часто направляют в отдельный «бассейн для наблюдения».

5.1.2. Общие характеристики сточных вод

Для правильного проектирования сооружений очистки ПСВ необходимо располагать следующей информацией:
— типы, объемы и цикличность производства, потребляемое сырье;
— состав воды, поступающей на предприятие;
— возможность разделения потоков сточных вод и/или создания оборотных систем водоснабжения;
— суточные расходы сточных вод по категориям;
— среднечасовые и максимальные потоки сточных вод (длительность и периодичность по категориям);
— средний и максимальный (периодичность и длительность) поток загрязнения по категориям загрязнителей и для специфического загрязнения в данной отрасли.
Часто бывает полезно знать о вторичном загрязнении сточных вод, даже случайном, которое может серьезно нарушить работу некоторых установок на очистных сооружениях (клеи, смолы, волокна, масла, песок, токсичные соединения и др.).
В рамках проектирования нового предприятия эту информацию, собранную после анализа производства, сравнивают с данными, полученными на аналогичных, уже существующих предприятиях. Часто бывает необходимо знать и состав поступающей на производство воды.

5.1.3. Состав загрязнений

Загрязнения, перечисленные ниже, классифицированы в зависимости от способов обработки сточных вод, которыми их можно в значительной мере удалить.

■ **Нерастворимые компоненты, удаляемые физическими методами, с флокуляцией или без нее**

— Плавающие вещества (смазки, алифатические углеводороды, гудроны, органические масла, смолы и др.).
— Взвешенные вещества (песок, оксиды, гидроокиси, пигменты, коллоидная сера, латекс, волокна, добавки для процесса фильтрации).

■ **Органические компоненты, удаляемые адсорбцией**

Красители, детергенты, фенольные соединения, нитропроизводные, хлорпроизводные.

■ **Компоненты, удаляемые осаждением**

— Металлы Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Hg, Pb, Cr, Cd, Ti, Be, осаждаемые в определенной зоне значений pH, сульфиды.
— Анионы: PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, F^-.

■ **Компоненты, удаляемые дегазацией или отгонкой**

H_2S, NH_3, SO_2, CO_2, фенолы, легкие или ароматические углеводороды, хлорпроизводные.

■ **Компоненты, устраняемые окислительно-восстановительными реакциями**

CN^-, Cr(VI), S^{2-}, Cl_2, NO_2^-.

■ **Минеральные кислоты и щелочи**

— Соляная, азотная, серная и плавиковая кислоты.
— Различные щелочи.

■ **Компоненты, концентрируемые ионным обменом или обратным осмосом**

— Радионуклиды, I*, Mo*, Cs*.
— Соли сильных кислот и оснований, органические соединения ионизированные (ионный обмен) или нейтральные (обратный осмос).

■ **Биологически окисляемые компоненты**

Например, сахара, протеины, фенолы. После акклиматизации некоторые органические соединения, например формальдегид, анилин, детергенты и даже ароматические углеводороды, а также некоторые минеральные вещества ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}) могут окисляться биологически.

■ **Компоненты, окисляемые сильными окислителями (O_3, $O_3 + H_2O_2$)**

Многие органические вещества более или менее адсорбируемы: пестициды, макромолекулярные соединения, полициклические ароматические углеводороды, ПХБ, детергенты и др.

■ **Цветность**

Промышленные сточные воды могут иметь высокую цветность. Она обусловлена коллоидами (пигменты, сульфиды) или растворенными веществами (органические вещества, нитропроизводные).

Примечание. В том, что касается состава сточных вод, следует отметить:
— по соотношению ХПК/$БПК_5$ промышленные сточные воды часто сильно отличаются от ГСВ; оно изменяется на разных стадиях обработки, и окончательная величина может превышать 10;
— присутствие активных токсичных соединений может маскировать наличие биоокисляемых веществ и сильно искажать результаты определения «потенциальной» $БПК_5$.

Возможности биологической обработки сточных вод рассмотрены в гл. 5.

5.2. Нормы сброса

Устанавливаемые нормы сброса ПСВ сильно варьируются:

— список параметров загрязнения обширнее, чем для ГСВ, и имеет свои особенности в зависимости от отрасли промышленности, страны и даже конкретного водного бассейна;

— требования законодательства, касающиеся особых загрязнений (в частности, углеводородов, тяжелых металлов, F^-, CN^-, фенолов), зависят от применяемых методик их определения и неодинаковы в разных странах.

ПСВ могут сбрасываться либо непосредственно в окружающую среду, либо в городскую канализацию с выходом на сооружения биологической обработки, причем они не должны нарушать функционирование этих сооружений.

Хотя на сегодняшний день используются нормы по концентрации загрязнений в сбрасываемых ПСВ, все чаще устанавливаются ограничения по максимальному суточному сбросу или сбросу на единицу продукции. Также должны приниматься во внимание среднемесячные и максимальные суточные сбросы. В любом случае нормы должны учитывать чувствительность методик определения загрязнений и возможности технологий обработки сточных вод. Сложность данной проблемы иллюстрируют данные из табл. 36 (см. также гл. 5, табл. 2) и табл. 37.

Для предприятий, использующих в производстве более пяти металлов (в том числе железо и алюминий), может быть затруднено соблюдение нормы по сумме металлов (< 15 мг/л). Для них после оценки потенциального вреда для окружающей среды может быть установлен больший уровень сброса по сумме металлов, но он не должен превышать 20 мг/л.

Таблица 36
Методики определения содержания некоторых органических соединений и допустимые нормы для ПСВ

Соединения	*Методики*	*Диапазон существующих норм, мг/л*
Цианиды свободные (по Эпштейну)	Франция: T 90.108 США: ASTM D 203682 C	0,05–0,20
Цианиды общие (кроме сернистых форм)	Франция: T 90.107 США: ASTM D 203682 A	0,2–6,0
Фенолы, уносимые с водяным паром (диамиламилофосфат)	Франция: T 90.204	0,05–5,0
Фенолы общие	–	1–10
Углеводороды нерастворимые (осаждение на хлопьях осадка, экстракция, гравиметрия)	*Франция: T 90.202*	2–10
Углеводороды общие при переработке нефти (инфракрасная спектрофотометрия по двум пикам)	Франция: T 90.203	1–30
ПАВ анионные	США: ASTM D 2330	0,1–2,0

Таблица 37
Примеры норм для металлов, мг/л

Металлы общие	*ФРАНЦИЯ Гальванопластика, обработка поверхностей*	*НИДЕРЛАНДЫ Сжигание отходов (промывка газов)*	*ФРГ Удаление серы из дыма (промывка газов)*	*ШВЕЙЦАРИЯ Нормы на сброс в озеро*
Ag	–	0,1	–	0,1
Al	5	–	–	10
Cd	0,2	0,05	0,05	0,1
Cr(III)	3	0,2	0,5	2
Cr(VI)	0,1	0,1		0,1
Cu	2	0,5	0,5	0,5
Fe	5	–	–	2
Hg	–	0,05	0,05	0,01
Ni	5	0,5	0,5	–
Pb	1	0,5	0,1	0,5
Se	–	–	–	2
Sn	2	2	–	–
Zn	5	0,5	1	2

Примечания:

1. Нормы сброса 2002 г., определяющие допустимую концентрацию веществ, мг/л, были установлены для очищенной сточной воды без отстаивания.

2. Во Франции кроме вышеуказанных норм, недопустимых для превышения по отдельным металлам, определено, что сумма Zn + Cu + Ni + Al + Fe + Cr + Cd + Pb + Sn не должна превышать 15 мг/л.

Что касается других металлов или металлоидов, используемых на предприятиях (цирконий, ванадий, молибден, кобальт, магний, титан, бериллий и т. д.), нормы сброса, выраженные допустимой концентрацией каждого элемента, должны при необходимости определяться соответствующим решением.

5.3. Влияние систем оборотного водоснабжения и чистых технологий

Два последовательных мероприятия в промышленности — создание оборотных систем водоснабжения и так называемых чистых технологий — привели к снижению объема сбросов и уменьшению потока загрязнений.

5.3.1. Система оборотного водоснабжения

Оборотное водоснабжение в первую очередь предписывалось для систем охлаждения в целях уменьшения потребления воды, а затем стало применяться в целях ограничения сбросов. Оно широко внедрено в черной металлургии (удельное потребление снизилось с 200 м^3 воды на 1 т стали до 5 и даже до 3 м^3) и в бумажной промышленности (снижение с 50–100 до 5 м^3 и менее на 1 т бумаги). Введение об-

оротного водоснабжения облегчается тем, что основные загрязнения нерастворимы и устраняются простым физико-химическим способом очистки в контуре системы или, что бывает чаще, на обводной линии.

Внедрение систем оборотного и повторного использования воды приводит к снижению расходов сточных вод, хотя они и становятся более концентрированными, даже если общий поток загрязнений снижается.

5.3.2. Чистые технологии

Участвовать в «длительном устойчивом развитии», меньше загрязнять при большей продуктивности — вот цель, призванная побуждать промышленность к ответственности перед окружающей средой.

Известно о многих успешно реализованных мероприятиях, служащих яркими примерами такого подхода, из которых мы рассмотрим лишь наиболее характерные и имеющие отношение к жидким отходам. Замена газообразных выбросов на жидкие сбросы, происходящая в результате промывки газов, должна не просто служить для перенаправления загрязнений, а оправдываться лучшей очисткой жидких отходов или рециркуляцией промывных вод в технологическом процессе (например, на заводах по выпуску аммиачной селитры).

Эти мероприятия могут выполняться в нескольких направлениях:

— **прекращение образования жидких отходов** путем разработки и использования новых «сухих» технологий, которые уже могут применяться при обработке поверхностей (например, в гальванике):

- замена хромирования горячим ионным нитрированием;
- замена кадмирования нанесением ионизированных паров алюминия;
- замена оцинковки рильсановым (пластмассовым) покрытием;
- использование вместо органических растворителей сверхкритического CO_2 и даже воды и т. д.;

— **отделение и возможное повторное использование токсичных или дорогостоящих растворенных веществ**:

- растворители, выделяемые перегонкой в цехах окраски (углеводороды), из сульфоновых смол (дихлорэтан), в фармации (этанол), при выделке кожи (керосин);
- улавливание белков, латекса на мембранах ультрафильтрации (пищевая промышленность — прослаивание бумаги);
- трехвалентный хром из ванн хромирования, собранный на ионообменной смоле, затем вновь используется в виде хромата или хромовой кислоты в ваннах пассивации с повторным использованием элюатов в рабочих ваннах;

— **отделение взвешенных веществ** технологического происхождения и возможное их возвращение в процесс производства:

- осадки после отстаивания, в том числе биологические, в производстве картона;
- масла на маслоочистительных, маргариновых, мыловаренных заводах и др.;
- жиры и белки со скотобоен, при изготовлении кормов для животных и т. д.;

— **отделение образовавшихся растворенных соединений**:

- аммония, находящегося в воде после выработки кокса, в сточной воде производства аминокислот, в возвратных потоках из метантенков и т. д. Его отделяют путем продувки воздухом или паром, а затем улавливают конденсацией или сульфатированием.

5.4. Аграрно-пищевая промышленность

Для всей аграрно-пищевой промышленности свойственны следующие характеристики сточных вод: загрязнение в основном органическое и биологически разлагаемое, с общей тенденцией к быстрому прокисанию и брожению. Все эти сточные воды обрабатывают биологическим методом, хотя в них может недоставать азота и фосфора.

5.4.1. Свинофермы

Загрязнение сточных вод свиноферм зависит от типа содержания свиней, способа и периодичности чистки загонов, типа кормов (табл. 38 и 39). В жарких странах обливание свиней водой приводит к превышению обычного расхода сточных вод.

Таблица 38

Сброс от 1 головы в сутки	Водоструйная мойка	Сухая чистка
Вода	17–25 л	11–13 л
$БПК_5$	100–200 г	80–120 г
NK	18–35 г	–
ХПК	300–500 г	–

Таблица 39
Состав навоза

Показатель	Величина, г/л
ВВ	30–80
ХПК	25–60
$БПК_5$	10–30
NK	2–5
NH_4^+ общий	3–4
Cl^-	0,8
SO_4^{2-}	1,5–2
ТАС	400–1500 °F
pH	7–8

5.4.2. Бойни и мясная промышленность

5.4.2.1. Промышленные скотобойни

Промышленная скотобойня состоит из собственно бойни, цехов переработки субпродуктов и кишок и характеризуется *наличием слива навозных масс*, что дает более 50 % загрязнений в сточных водах.

Загрязнение сточных вод с промышленных скотобоен зависит:

— от доли собираемой крови ($БПК_5$: 150–200 г/л, ХПК: 300–400 г/л, NK: 25 г/л), которая может достигать на крупных скотобойнях 90 %;

Таблица 40
Распределение потребляемой воды

Цех (участок)	Объем, л/кг массы туши
Забой скота	
Крупный рогатый	4,8, в том числе промывка внутренностей
Свиньи	4,1
Промывка внутренностей	2,0
Субпродукты говяжьи	2,4
Обработка крупного рогатого скота	0,4–0,7
Мытье кузовов грузовиков	0,20–0,60

— от способа удаления навозных масс при отказе от гидравлического способа;
— от объема переработки субпродуктов и кишок;
— от наличия дополнительных цехов (засол, консервирование).

На современных скотобойнях удается снизить объем сточных вод. В Европе эти объемы оцениваются следующими величинами:
— от 6 до 9 л/кг туши крупного рогатого скота (320–350 кг);
— от 5 до 11 л/кг туши свиньи (80–90 кг).

По данным анкетирования, проведенного Центром исследований сельскохозяйственных машин и механизации сельского, водного и лесного хозяйства (CEMAGREF), потребляемые объемы воды распределяются так, как показано в табл. 40, а образующиеся загрязнения — так, как показано в табл. 41.

Таблица 41
Образующиеся загрязнения, г/кг массы туши

Показатель	*Бойни для крупного рогатого скота и общие*	*Бойни для свиней*
ХПК	32,3±5,2	27,3±9,0
$БПК_5$	13,2±2,2	13,2±4,3
Жиры (экстрагируемые хлороформом)	5,2±1,5	–
Азот общий	1,6±0,3	1,6±0,5
ВВ	11,8±2,5	9,3±3,4

Отметим, что:
— цехи переработки субпродуктов и кишок создают более 50 % загрязнения по ХПК от всей бойни;
— иногда встречающееся высокое содержание ВВ обусловлено волокнистыми целлюлозными веществами, не разлагаемыми биологическим путем;
— нагрузка от дополнительных цехов (засола, консервирования) по $БПК_5$ составляет 10–20 г/кг конечного продукта.

5.4.2.2. Бойни для птицы

На бойнях для птицы загрязнения в сточные воды вносят следующие основные участки производства:
— забой птицы;
— ошпаривание и ощипывание с влажным или сухим (пневматическим) удалением пера;
— потрошение с удалением (гидравлическим или сухим) и промывкой.

Наличие или отсутствие оборота транслортирующей загрязнения воды влияет на ее загрязненность. Цех варки и сушки субпродуктов (корма для животных) вносит загрязнение, примерно в 10 раз меньшее, чем вся бойня.

Даже с отдельной сетью сбора производственных сточных вод для извлечения из них белка нередок бывает разброс концентраций загрязнений из-за сложности устройства предприятий и инерционности канализационных стоков. Выделение горячих потоков сточных вод может способствовать более экономичному их охлажде-

нию и более легкому удалению содержащихся в них в большом количестве жиров с помощью специальной обработки.

Анкетирование CEMAGREF, проведенное на пяти предприятиях, дало следующие средние величины для образующихся загрязнений на 1 кг массы тушек (со средней массой 1,4–1,5 кг) (табл. 42).

Таблица 42

Показатель	*Величина*
Объем сточных вод, л	8,1±0,9
ХПК, г	21±6
$БПК_5$, г	9,3±2,5
ВВ, г	4,5±1

5.4.2.3. Кожевенная, клеевая и желатинная промышленность

■ Выделка кожи

На кожевенных фабриках выполняется общая предварительная обработка шкур: замачивание, золение в ваннах с известью и добавлением сульфидов, промывка (отмочно-зольный цех). Сточные воды содержат до $^3/_4$ всей загрязняющей нагрузки.

Последующий этап обработки — дубление, которое может производиться:

— в дубильных цехах с применением растительных дубителей или солей хрома, которые попадают в сточные воды;

— в цехах выделки лайковой кожи с применением рассола NaCl и квасцов (дающих неорганические загрязнения).

Сбросы загрязнений и объемы сточных вод от кожевенных фабрик составляют:

— от 20 до 120 $м^3$/т при дублении хромом (2–3 кг Cr^{3+} на 1 т кожи);

— от 20 до 90 $м^3$/т при дублении растительными дубителями;

— от 200 до 250 кг ХПК и от 75 до 150 кг ВВ на 1 т кожи (около 30 кг ВВ от 1 головы скота).

На крупных фабриках добиваются раздельного сбора:

— сточных вод от предварительной обработки шкур;

— сливов из дубильных чанов (3–6 г/л Cr^{3+}, pH = 3,5);

— щелочных сульфидных вод.

Сточные воды от кожевенных фабрик содержат белковые коллоиды, жиры, волосы, красители, хлориды и сульфиды.

■ Производство клея и желатина

В производстве клея и желатина сырьевыми материалами служат кости, поставляемые бойнями, и кожа, поставляемая с кожевенных фабрик. Материал подвергают кислотной солюбилизации, а затем щелочному гидролизу в известковом молоке; свиная кожа проходит только через промывку кислотой перед флотацией жиров.

Объемы сточных вод могут составлять 60–70 $м^3$ на 1 т костей и соответствуют 50 кг нагрузки по $БПК_5$ на 1 т клеевой продукции.

5.4.2.4. Утилизация белков из сточных вод скотобойни

Возможные потери белка со сточными водами оцениваются в количестве 2 т на 1000 т скота. Их можно вернуть в форме белкового шлама, который образуется при первичной физико-химической обработке после предварительного процеживания, удаления песка и жира. Такая обработка, проводимая с использованием минеральных или органических флокулянтов, позволяет снизить $БПК_5$ и содержание ВВ в сточных водах на 80–85 и 85–90 % соответственно.

Примечание. Бытовые сточные воды и воды от мойки помещений и транспорта, разумеется, должны собираться отдельно от сточных вод цехов забоя животных.

5.4.3. Молочные заводы

■ **Происхождение сточных вод**

— Пастеризация и розлив в пакеты: утечки молока, разбавленная промывная вода с различными значениями pH.
— Изготовление сыра и казеина: слив депротеинизированной сыворотки, богатой лактозой.
— Изготовление масла: отходы пахты, обедненной жирами, но богатой лактозой и белками.

Сыворотку и пахту все чаще подвергают дополнительной обработке (что снижает загрязненность сточных вод):
— извлечение белков ультрафильтрацией;
— деминерализация и извлечение лактозы из сыворотки электродиализом.

■ **Оценка сточных вод** (табл. 43 и 44)

Объем сточных вод молокозавода зависит от наличия оборотных систем (охлаждение и сбор конденсата) и составляет 1–6 л/л переработанного молока. Их концентрация зависит также от вида производимых продуктов и допустимых потерь.

Таблица 43
Сточные воды в молочной промышленности

Цех (участок)	*Объем воды, л/л молока*	*БПК, мг/л*	*ВВ, мг/л*
Молоко	1–3	600–1800	300–600
Сухое молоко и масло	1–2	500–1500	200–400
Казеин	2–4	400–500	100
Сыры	2–4	1500–2500	500–1000
Многопрофильные цехи	3–6	300–750	120
Цехи йогуртов, свежих продуктов	2–4	1500–2500	600–800

Примечания:
1. Отношение ХПК–$БПК_5$ составляет порядка 1,4 в молоке и 1,9 в сыворотке.
2. Сбросы по NK варьируются от 1 до 20 г на 100 л молока.
3. $БПК_5$ общего потока сточных вод может варьироваться от 700 до 1600 мг/л.
4. Величина pH после гомогенизации обычно составляет от 7,5 до 8,8.

5.4.4. Пивоварение

■ **Происхождение сточных вод**

— Потери при розливе в бутылки.
— Мойка (возвращаемых бутылок, чанов брожения и хранения, полов помещений).

Таблица 44
Типичный состав молочных продуктов, г/л

Показатель	Цельное молоко		Снятое молоко	Молочная сыворотка	Пахта
	коровье	козье			
$БПК_5$	90–120	–	50–73	34–55	60–70
Ca	1,25	1,3	1,2	–	1,2
K	1,5	2,0	–	–	–
P	0,95	0,9	0,9	0,8	0,95
C	1,1	1,3	1	–	1
Сухое вещество	130	114	–	60–45	–
Жиры	39	33	0,8	0,5–2,0	3
Растворимые азотсодержащие вещества + белок	33	29	35	7,9	30
Лактоза	47	43	50	47–50	44
Молочная кислота	–	–	–	2–6	1
Зольный остаток	8–9	8	–	5–7	–

— Фильтрация сусла и отделение взвеси или дрожжей.
— Слив со дна чанов и т. д.

■ **Загрязнение**

Вызвано пивом (со дна танка, бой тары и др.), дрожжами и разными частицами (барда, кизельгур, диатомеи).

■ **Оценка сточных вод** (табл. 45)

— От 400 до 700 л сточных вод на 100 л произведенного пива (в среднем 500 л) в основном при разливе в бутылки и бочки.
— От 400 до 800 г $БПК_5$ на 100 л пива в зависимости от степени извлечения дрожжей и барды.
— Значение pH обычно щелочное.

Таблица 45

Цех (участок)	$БПК_5$, мг/л	ВВ, мг/л
Мойка бутылок	200–400	100
Мойка бродильных чанов и фильтров	1000–3000	500
Мойка танков для хранения	5000–15 000	50

Примечание. Отношение ХПК–$БПК_5$ после отстаивания в среднем равно 1,8. Наблюдается недостаток питательных веществ, поскольку соотношение БПК : N : P составляет примерно 1000 : 10 : 1.

5.4.5. Переработка картофеля, крахмальные заводы

Картофель содержит от 12 до 20 % крахмала, 70–80 % воды и много белков.

■ **Происхождение загрязнений**

Загрязнения образуются в следующих производственных цехах:
— общие: мойка и перевозка клубней (почва и растительные остатки), снятие кожуры в соде или паром (большое содержание мякоти, которую можно извлечь, крахмала, белков);
— специальные: приготовление жареного картофеля и чипсов (высокое содержание жиров), бланширование (большая величина БПК).

Таблица 46
Сточные воды при переработке картофеля

Цех или участок	*Объем воды, $м^3/т$*	*ВВ, кг/т*	*$БПК_5$, кг/т*
Приготовление			
– перевозка и мойка	2,5–6,0, рециркуляция	20–200	–
– снятие кожуры, нарезка	2–3	–	5–10
Нарезка: **варка**	2–4	–	10–15
Чипсы: **жарение**	2,2–5,0	5–10	5–15
Производство крахмала			
– мойка, измельчение, растирание	2–6 (кипяток)	Мякоть возвращаемая	20–60[1]
– прессование и очистка	1		

[1] В том числе вода для подготовки.

В табл. 46 приведены типичные показатели для сточных вод при переработке картофеля.

5.4.6. Производство крахмала

Одни заводы по производству картофельного крахмала извлекают крахмал из клубней маниока и картофеля, другие крахмальные заводы извлекают крахмал

Таблица 47
Состав сточных вод

Исходное сырье	*Объем воды, $м^3/т$*	*$БПК_5$, кг/т*
Кукурузный крахмал	2–4	3–5
Пшеничный крахмал (отделение под действием тяжести)	10–12	40–60
Рисовый крахмал	8–12	5–10

влажным способом из более богатого зернового сырья (пшеница, рис, кукуруза). В последнем случае загрязнение образуется при выпаривании воды и состоит из летучих органических кислот. Значительное загрязнение растворимым белком также образуется в цехах производства патоки, если они имеются.

Состав сточных вод при производстве крахмала зависит от особенностей переработки исходного сырья после общей промывки (табл. 47).

Сточные воды чаще всего кислые вследствие либо молочнокислого брожения, либо обработки сульфитом (значение pH обычно равно 4–5).

5.4.7. Сточные воды других отраслей аграрно-пищевой промышленности

Таблица 48
Состав сточных вод

Производство	*Происхождение*	*Объем сточных вод и загрязнений*	
		$м^3$/т	*кг ХПК/т*
Растительное масло	Получение оливкового масла	0,8–7,0	50–80
	Получение пальмового масла	5	80
Рафинирование масла	Конденсоры и дезодораторы	0,2[1]	0,5–1,0
	Промывка масла центрифугированием	0,15 (pH = 10; 50–80 °C)	3–5
	Промывка массы	0,6 (pH = 1–2)	2–6 (в том числе 2–5 г/л PO_4^{3-})
	Производство маргарина	0,1 (30 °C)	0,2–0,5
Консервирование фруктов, овощей; быстрое замораживание	Мытье, снятие кожуры	15–30	8–38
	Бланширование	5–10	–
Фруктовый сок[2]	Прессование	0,15–0,25 (pH = 3–4)	0,3–1
Переработка сахарной свеклы	Промывка и перевозка	0,4–1,2[1]	2–3 (200–600 кг ВВ)
	Вода после прессования	0,2	–
	Избыточные конденсаты	0,1	(NH_4^+)
	Элюаты регенерации	–	(соли)
Переработка сахарного тростника	Промывка тростника	5–10	14–25
	Барометрическая колонна	0,5–1,5	–
	Избыточные конденсаты	0,1	–
Винные и спиртовые заводы[3]	Виноградные выжимки — флегма	3–6	6–12
	Осадок от вина	2–3	60–200
	Вино	0,6–1,2	25–35
	Тростниковая или свекольная патока	1,2–1,8	80–100
	Тростниковый или свекольный сок	0,8–1,6	25–40
	Зерно	0,1–0,2	2–8

Таблица 48 (окончание)

Производство	*Происхождение*	*Объем сточных вод и загрязнений*	
		$м^3$/т	*кг ХПК/т*
Рыба, производство муки и консервирование	Промывка и термообработка	15–30	40–60
	Приготовление	1–5	15–25
Квашение капусты	Промывка	–	20–40
Кулинарные полуфабрикаты	Приготовление, термообработка	–	15–45

[1] При закрытой системе водоснабжения.
[2] Величины на 100 л сока.
[3] Величины на 100 л чистого спирта.

5.5. Текстильная промышленность

Текстильная отрасль промышленности весьма разнообразна, поэтому проще охарактеризовать главные источники загрязнений, чем сами сточные воды.

5.5.1. Промывка и расчесывание шерсти

Исходная шерсть — материал, содержащий очень много грязи (250–600 кг на 1 т), которая распределяется так:

— от 25 до 30 % жиров (жиропот и жирные кислоты);
— от 10 до 15 % земли и песка;
— от 40 до 60 % органических солей и пота.

Поэтому происходит значительное загрязнение промывных вод, которое зависит от технологии промывки и проводимой утилизации отходов (жиропот → ланолин) (табл. 49). Величина ХПК может достигать 60 г/л.

Таблица 49

Параметр		*Вносимое загрязнение, кг/т немытой шерсти*
ХПК	после извлечения жиров	100–200
$БПК_5$	после извлечения жиров	24–40
Жиры		100–150
ВВ		20–30

Сточные воды обычно нагреты (до 40–80 °С) и имеют величину pH в интервале 8,2–8,4. За счет внедрения внутренней оборотной системы водоснабжения удается достигнуть снижения расхода воды от 7 до 3 $м^3$ на 1 т немытой шерсти.

5.5.2. Предварительная обработка при отделке тканей

Речь идет главным образом о натуральных волокнах (табл. 50).

Таблица 50

Предварительная обработка тканей	Объем, $м^3/т$	$БПК_5$, кг/т	Примечания
Мерсеризация хлопка	60	20–60	pH = 12–14
Отваривание хлопка и льна (щелок для варки и прополаскивание)	5–6	60–150	pH = 11–13 (жировые вещества)
Расшлихтовка ткани (удаление крахмала)	10–20	20–50	$\frac{ХПК}{БПК} \cong 1{,}5$

5.5.3. Отделка тканей

Отделка тканей вносит обычно большое количество загрязнений и включает в себя следующие операции: отбеливание, крашение, набивка, аппретирование.

Таблица 51
Красители и загрязнения при отделке тканей

Продукты	Растворимые в воде	Нерастворимые в воде
Красители	Кислые (шерсть) Основные Лейкоэфиры (индигозоль) Прямые[1] (хлопок) Металлосодержащие (Ni, Co, Cr) Хром Реагенты[1]	Пигменты и дисперсная взвесь Сера (pH < 8,5) Азоторганические красители + нафтолы Анилиновый черный
Вспомогательные продукты	Минеральные кислоты Органические кислоты (уксусная, лимонная, муравьиная, винная) Окислители (NaOCl, H_2O_2, бораты) Восстановители Альгинат (при набивке) Карбоксиметилцеллюлоза (при набивке) Замедлитель Детергенты	Каучук Крахмал

[1] Прямые красители и реагенты приготовлены на растворах NaCl или Na_2SO_4.

Объем сточных вод сильно варьируется в зависимости от сочетаний процессов выполняемой отделки, и можно привести лишь приблизительные значения:

— акриловые ткани: 35 $м^3$/т;
— шерсть: 70 $м^3$/т;
— хлопок: 100 $м^3$/т;
— махровая ткань: 200 $м^3$/т.

Нагрузка по загрязнениям в сточных водах зависит:

— от типа ткани: натуральная или синтетическая;
— от технологии окраски (расправленная, плюсовка, в автоклаве) и набивки;
— от используемых продуктов и их растворимости в воде (табл. 51).

В результате попадания загрязнений в сточные воды предприятия, прошедшие предварительную обработку, они становятся более разбавленными и имеют следующие типичные характеристики:

— величина pH от 4 до 12, чаще щелочная; 4,5 для сточных вод от шерстяного трикотажа; 11 — от хлопка;
— ХПК от 250 до 1500 мг/л, или 50–150 кг/т;
— $БПК_5$ от 80 до 700 мг/л, с отношением ХПК–$БПК_5$, изменяющимся от 2,2 до 5;
— цветность от 500 до 2000 мг/л Pt-Co;
— взвешенные вещества от 30 до 400 мг/л (невысокое содержание — волокна, волосы, пух), хотя иногда достигают 1000 мг/л (от хлопка);
— Cr(VI) от 1 до 4 мг/л и S^{2-} от 0 до 50 мг/л;
— температура повышается с уменьшением используемых объемов воды.

Стирка джинсовой ткани с пемзой (1 кг пемзы на 1 кг ткани) может повлечь за собой массивный сброс ВВ.

5.5.4. Фабрики-прачечные

В зависимости от размера прачечные могут сбрасывать много загрязнений, содержащих применяемые средства для стирки (карбонат натрия, триполифосфат, мыло, биоокисляемые детергенты, подсинивающие вещества, производные хлора).

Объемы сточных вод от современных прачечных с противотоком промывающей воды составляют порядка 2 $м^3$ на 100 кг белья, что соответствует 1,5–2 кг $БПК_5$.

5.6. Целлюлозные и бумажные фабрики

Целлюлозно-бумажные предприятия обычно имеют в своем составе два производства: производство бумажной массы и изготовление бумаги, сточные воды от которых содержат различные загрязнения. На некоторых предприятиях эти два процесса интегрированы.

5.6.1. Производство бумажной массы

5.6.1.1. Технологии производства небеленой массы

Состав сточных вод зависит:

— от происхождения используемого сырьевого материала: типа древесины, смолистой или твердой (и даже срока ее хранения), добавления других материалов, таких как багасса, солома, хлопок, макулатура и т. д.

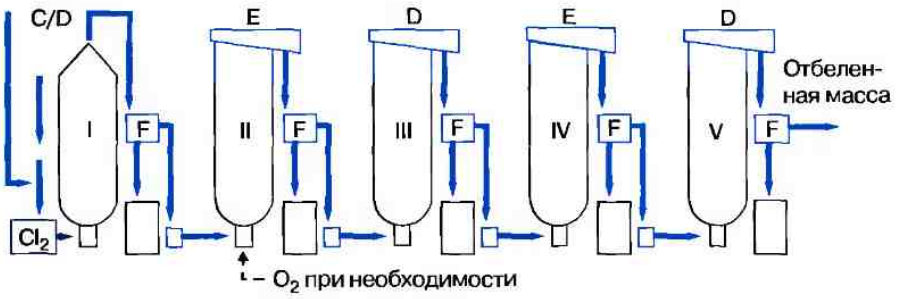
Примечание. В этом производстве во все возрастающих объемах утилизируется макулатура, но для извлечения достаточно пригодного волокна требуется ее обработка с удалением краски и даже отбеливание;

— от технологии производства: для разрушения структуры древесины и более или менее полного отделения целлюлозы от гемицеллюлозы и особенно от лигнина используют пять основных технологий:

- **химические технологии** позволяют получить массу для изготовления высококачественной бумаги (печатной, писчей):
  - **технология крафт**, наиболее используемая, основана на варке древесины в щелочной среде (NaOH, Na_2S) и растворяет 40–50 % сухого вещества древесины (выход 50–60 %). Органические вещества остаются в виде варочных растворов («черных щелоков») и в промывной воде бумажной массы. Отбеливание такой массы снижает конечный выход продукции приблизительно на 10 % и решающим образом сказывается на цветности сточных вод;
  - **бисульфитная технология** основана на варке древесины в кислой среде (солюбилизация лигнина бисульфитами Ca, Mg или NH_4); такая бумажная масса почти всегда уже отбелена, общий выход достигает 50 %;
- **«полухимические» технологии** сочетают химическое воздействие с механической обработкой: самая известная — NSSC (от англ. *Neutral Sulphite Semi Chemical* — нейтральная сульфитная полухимическая), дающая выход около 75 %;
- **механические и термомеханические технологии** обработки древесины достигают эффективности 90–95 % и применяются при выработке пульпы, предназначенной для изготовления газетной бумаги;
- **химико-термомеханическая технология**, позволяющая получать бумажную массу с повышенным выходом (90 %), предназначенную для изготовления печатной и писчей бумаги. При этом потребляется меньше воды, но больше энергии и не выделяется газ с неприятным запахом.

5.6.1.2. Отбеливание бумажной массы

Для многих назначений небеленая бумажная масса непригодна (из-за цвета, непроницаемости и пр.), поэтому ее необходимо отбеливать. На рис. 23 показана тра-



C — хлорирование
C/D — введение хлора и двуокиси хлора
E — щелочная экстракция
F — фильтр

Рис. 23. Типичная последовательность процессов «классического» отбеливания хлором и двуокисью хлора

Таблица 52
Производство бумажной массы: потребление воды и нагрузка по загрязнениям в сточных водах

Технология производства	*Выход[1], %*	*Потребление воды, $м^3/т$*	*$БПК_5^2$, кг/т*	*ВВ, кг/т*	*Цветность, кг/т Pt-Co*
Механическая	> 90	15–25	10–20	10–30	–
Бисульфитная					
– небеленая масса	60	40–60	25–50	10–110	10–30
– отбеленная масса	50	50–100	20–60	20–50	75–150
Крафт					
– небеленая масса	55	20–60	10–20	5–15	20–50
– обычное отбеливание	45	30–80	10–40[3]	5–10	100–240
– отбеливание $O_2 + O_3 + H_2O_2$ (OZP[4])	45	–	1–20	–	40–80
Химико-термо-механическая					
– отбеленная масса	> 90	10–30	20–40	10–30	–
Масса после удаления краски	50–80	15–30	15–20	20–40	–

[1] Выход процесса — отношение веса полученной бумажной массы к весу использованной древесины.
[2] Отношение ХПК–$БПК_5$ варьируется от 6 до 2,5 в зависимости от типа древесины.
[3] Величины с учетом полного возврата варочного «черного щелока».
[4] Описание способа OZP см. ниже.

диционная последовательность процессов отбеливания химической бумажной массы хлором и двуокисью хлора, а в табл. 52 приведены показатели по сточным водам для процесса производства бумажной массы, из которых становится видно влияние цеха отбеливания на состав сточных вод (ХПК и цветность).

Действительно, побочные продукты солюбилизации лигнина с помощью хлора содержат множество хлорированных органических веществ, определяемых показателями AOX (концентрация органических веществ, окисляемых хлором и его аналогами), TOCl (общая концентрация хлорорганических веществ, от фр. *T = total, O = organique*, Cl = *chlore*), концентрацией диоксинов и фуранов. Большинство из них растворимо и уносится сточными водами, но часть закрепляется на волокнах и попадает в бумагу, в том числе следы диоксинов. Отметим, что самые лучшие очистные сооружения удаляют лишь 40–60 % этих веществ.

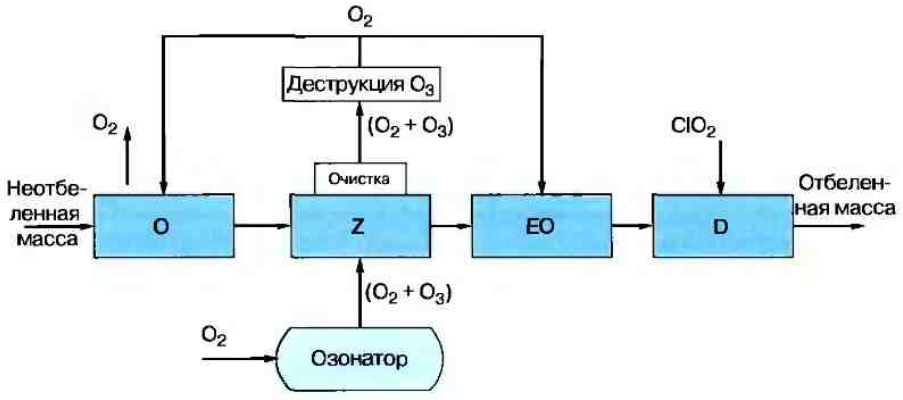
■ Отбеливание бумажной массы озоном

Проводимые с конца 1980-гг. многочисленные исследования показали, что возможны замена хлора озоном с получением таких же высоких характеристик конеч-

Таблица 53
Отбеливание: содержание ХПК и хлорированных производных (выраженное в AOX на 1 ADt[1] массы)

Процесс	Крафт хвойных пород		Крафт лиственных пород	
	AOX, кг/т	ХПК, кг/т	AOX, кг/т	ХПК, кг/т
Обычное отбеливание Cl_2/ClO_2	≈ 2	63	–	38
Обычное отбеливание Cl_2/ClO_2 с делигнификацией O_2	≈ 0,8	32	0,5	27
Делигнификация O_2 и отбеливание ZD[2]	≈ 0,1	6	0,1	3
Делигнификация O_2 и отбеливание ZP[3]	0	6	0	3

[1] ADt — от англ. *Air Dry Ton* — тонна воздушно-сухой массы, единица измерения, принятая в целлюлозно-бумажной промышленности.
[2] Бумажная масса качества ECF.
[3] Бумажная масса качества TCF.
Примечание. Z — стадия озонирования; D — отбеливание двуокисью хлора; P — стадия обработки перекисью водорода.



O — делигнификация чистым кислородом
Z — отбеливание озоном
EO — промывка-экстракция в атмосфере O_2
D — стадия отбеливания ClO_2
DOR — разрушение O_3
Очистка — удаление кислот и волокон из газа

Рис. 24. Типичная схема отбеливания химической пульпы озоном / двуокисью хлора

ного продукта (белизна, механические свойства волокна и т. д.) и даже полный отказ от хлорных реагентов отбеливания. В качестве варианта разработан процесс, названный OZP, который объединил кислородную делигнификацию (O) с обработкой озоном (Z), а затем перекисью водорода H_2O_2 (P), в результате чего получается бумага качества **TCF** (от англ. *totally chlorine free* — не содержащая хлора). Строка OZP в табл. 53 показывает снижение загрязнения (ХПК сточных вод уменьшается в 2–10 раз). Еще более выгодно, как следует из рис. 24, после делигнификации кислородом оставлять только одну стадию отбеливания озоном с последующей промывкой массы и экстракцией окисленных загрязнений в атмосфере O_2 и конечной стадией ее отбеливания диоксидом хлора. Такая технология является самой экономичной, чаще всего используется в настоящее время при изготовлении бумаги качества **ECF** (от англ. *elementary chlorine free* — не содержащей элементарного хлора) и позволяет почти в 10 раз снизить сброс хлорированной органики со сточными водами, а также снизить величину их ХПК (см. табл. 53).

Отметим, что уже продемонстрированы в промышленных условиях или на крупных пилотных установках следующие возможности озоновой технологии:

— отбеливание макулатурной массы после удаления из нее краски;

— отбеливание каолина и карбоната кальция, являющихся наполнителями в составе листовой бумаги;

— улучшение механических характеристик волокон, полученных термомеханическим способом (за счет удаления части остаточного лигнина).

Поскольку для современного производства бумажной массы требуется от 3 до 5 кг O_3/ADt массы (при производительности озонаторов от 100 до 500 кг O_3/ч), ее отбеливание становится крупным направлением использования озона (известны реализации в Швеции, Финляндии, Южной Африки, Бразилии, США, Японии и др.).

Отметим, что экономический оптимум достигается при концентрации O_3 в озонсодержащем кислороде на выходе из озонатора от 10 до 13 % по весу, что в настоящее время возможно при низких энергозатратах — около 12 кВт · ч на 1 кг O_3 (см. гл. 17, п. 4).

Озон используется:

— для обработки бумажной массы с высокой консистенцией (30–40 % ВВ) — в этом случае применяют смесители под давлением 2 бара;

— для бумажной массы средней густоты (10–12 % ВВ) — в этом случае используют кислород с содержанием озона 12–13 % и смешивание происходит под давлением 12–13 бар, причем необходимо избежать разложения озона. В системе производства озона, разработанной компанией «Озония» (дочерняя компания группы «Дегремон»), потери энергии не превышают 3 % и общее энергопотребление на сжатие газа и его введение в бумажную массу составляет 5–6 кВт на 1 кг использованного озона.

5.6.1.3. Сточные воды

«Черные щелоки» после варки, сильно концентрированные, обычно обрабатываются отдельно (выпаривание, сжигание и извлечение утилизируемых реагентов).

На современных предприятиях производства бумажной массы различают четыре источника сточных вод:

— процессы выпаривания (конденсаты);

— промывки и сливы (при опорожнениях);

— подготовка древесины (очистка от коры, распиливание, прессование);

— отбеливание.

Образующиеся в результате сточные воды характеризуются следующими параметрами:

Таблица 54
Характеристики загрязнений конденсатов

Показатель	*Бисульфитный способ производства, г/л*	*Крафт-способ производства, г/л*
pH	1,8–2,2	8–9
ХПК	4–10	4–7
БПК	2–5	1–2
SO_2	0,2–2,0	0,4–1,0
Ацетат	2,5–4,0	–
Метанол	0,2–1,2	–
Муравьиная кислота	0,15–0,50	–

— большой расход — от 15 м^3/т (механический способ производства) до 100 м^3/т (химический способ производства), но имеется тенденция к его уменьшению;

Таблица 55
Нормы для сбросов загрязнений предприятиями IPPC (от фр. Industries papier et papier carton — предприятия по производству бумаги и бумаги для картона)

Вид бумажной массы	*ХПК, кг/т*	*БПК, кг/т*	*ВВ, кг/т*	*AOX, кг/т*	*Общий азот, кг/т*	*Общий фосфор, кг/т*	*Расход воды, м^3/т*
Крафт с отбеливанием	8–23	0,3–1,5	0,6–1,5	< 0,25	0,1–0,25	0,01–0,03	30–50
Крафт без отбеливания	5–10	0,2–0,7	0,3–1	0	0,1–0,2	0,005–0,02	15–25
Сульфитная с отбеливанием	20–30	1–2	1,0–2,0	0	0,15–0,50	0,02–0,05	40–55
Химико-термомеханическая	10–20	0,5–1	0,5–1,0	0	0,1–0,5	0,005–0,010	15–20
Механическая (газетная, туалетная бумага, салфетки)	2–5	0,2–0,5	0,2–0,5	0,01	0,04–0,10	0,004–0,010	12–20
Вторичная масса без удаления краски (бумага для гофрирования, газетная)	0,5–1,5	0,05–0,15	0,05–0,15	–	0,02–0,05	0,002–0,050	< 7
Вторичная масса с удалением краски (ткани и т. д.)	2–4	0,05–0,02	0,1–0,3	–	0,05–0,10	0,005–0,010	8–15
Отдельное производство (особые виды, отделка под дерево)	0,5–2,0	0,1–0,5	0,3–0,5	–	0,05–0,20	0,005–0,020	10–15

— большое содержание нерастворимых загрязнений (опилки и волокна, $CaCO_3$, глина) с одновременным наличием «неоседающих» взвешенных веществ (порядка 10–30 % от общего содержания ВВ);

— растворимые загрязнения, состав которых зависит от технологии основного производства:

- $БПК_5$ — от 100 до 1000 мг/л;
- ХПК — от 300 до 4000 мг/л (возможность биоокисления ХПК зависит от вида древесины — хвойные или лиственые породы);
- цветность значительная и устойчивая к биологическим способам обработки.

Ранее были приведены (см. табл. 52) типичные (для различных предприятий) величины показателей загрязнения, отнесенные к 1 т готовой продукции, причем для новых предприятий производства бумажной массы характерны минимальные значения показателей.

Из перечисленных видов жидких отходов отдельно можно обрабатывать **конденсаты от выпаривания черных щелоков, являющихся источником** концентрированных загрязнений: они составляют менее 10 % от объема сбросов, но содержат 30–50 % $БПК_5$ от общего количества в сточных водах. Характеристики конденсатов представлены в табл. 54.

■ Нормы сброса

В производстве бумажной массы нормы очистки сточных вод часто устанавливают по отношению к массе готовой продукции (табл. 55). Кроме того, часто встречаются нормы по цветности воды, выраженные показателем эффективности обесцвечивания.

Вообще говоря, эффективности снижения ХПК и цветности воды связаны между собой, и трудно достигнуть высоких показателей без достаточных затрат.

5.6.2. Картонно-бумажные фабрики

Производство: бумагу изготавливают из новой массы, из макулатуры (с удалением или без удаления краски) или из тряпья.

Использование этих сырьевых материалов, по отдельности или в смеси, обеспечивает производство всех сортов бумаги, начиная от тонкой белой и кончая упаковочной или гофрированным картоном.

В зависимости от желаемых свойств конечного продукта в массу добавляют вспомогательные вещества и наполнители:

— минеральные наполнители (каолин, $CaCO_3$, тальк, TiO_2);

— органические наполнители (крахмал, латекс);

— красители, сульфат алюминия, вещества для непроницаемости.

Удаление краски может выполняться двумя способами:

— противоточная промывка большим объемом воды;

— механическая флотация с меньшим расходом воды, но с добавлением реагентов (соды, силиката натрия, жирных кислот, неионных детергентов) и с большим отходом взвешенных веществ.

Во время утилизации макулатуры в сточные воды попадают и некоторые отбросы, такие как скрепки, пластик, лента. В результате сточные воды характеризуются переменным содержанием волокон и нерастворимых материалов.

Большинство современных бумагоделательных машин имеют два внутренних контура водоснабжения (рис. 25):

— **первичный контур**, называемый коротким, который обеспечивает немедленное повторное использование воды, стекающей со стола машины и содержащей большое количество **волокон**;

— **вторичный контур**, собирающий воду из отсасывающих камер, прессов и устройств промывки, в котором обычно имеется рекуператор волокон (сборщик массы).

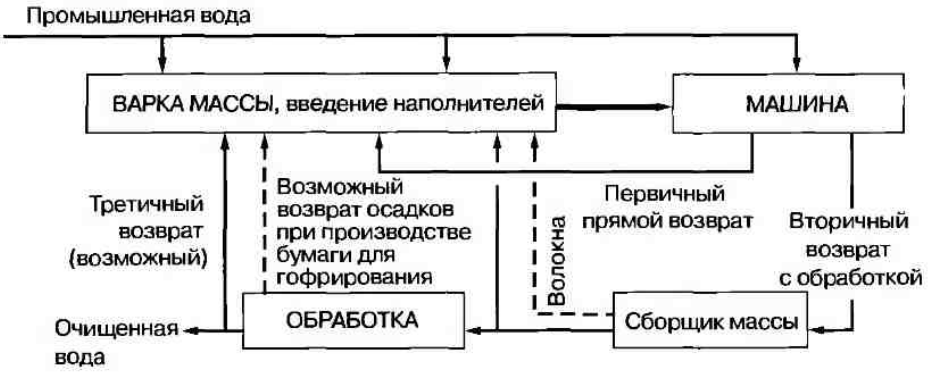


Рис. 25. Упрощенная схема водных контуров на бумажной фабрике

Внешний (по отношению к машине), или **третичный, контур** собирает избыточную воду из вторичного контура и от вспомогательных процессов и производств. В этом контуре находится установка для общей обработки сточных вод, на основе которой можно организовать, в зависимости от качества изготавливаемой бумаги,

Таблица 56
Параметры загрязнения в расчете на 1 т бумаги или картона (до очистных сооружений)

Тип продукции	*Потребление воды, $м^3/т$*	*ВВ, кг/т*	*$БПК_5$, кг/т*
Газетная бумага	10–20	8–20	2–5
Мелованная глянцевая бумага	10–20	10–20	2–5
Печатно-писчая бумага	10–30	12–25	3–8
Упаковочная крафт-бумага	5–15	8–15	1–3
Листовой картон (новая масса)	15–20	2–8	2–7
Бумага для гофрирования	1,5–10,0	10–25	10–20
Высококачественная и специальная бумага	Сильно зависит от типа продукции		
Бумажная ткань	20–40	20–30	5–10

Таблица 57
Бумага и картон: действующие во Франции нормы сброса на новых предприятиях, кг/т продукции за месяц

Состав бумаги или картона	*Показатель*	*Без наполнителя*	*С наполнителем или с покрытием*	*С наполнителем и покрытием*
		Класс 1	Класс 2	Класс 3
Более 90 % новых волокон	ВВ $БПК_{5(бо)}$ $ХПК_{(бо)}$	0,7 0,7 2,5	0,7 0,7 3	0,7 0,7 3
		Класс 4	Класс 5	Класс 6
Более 90 % вторично используемых волокон	ВВ $БПК_{5(бо)}$ $ХПК_{(бо)}$	0,7 0,7 3	0,7 0,7 4	0,7 0,7 4

Примечание. Индекс (бо) указывает, что проба воды не подвергается отстаиванию перед проведением анализа. Допускается суточный максимум сброса, превышающий в два раза месячный максимум.

оборотную систему водоснабжения и повторное использование осадков. Такая система может охватывать до 100 % осадков и 50–100 % воды на фабрике, перерабатывающей макулатуру. Практический выбор параметров рециркуляции основан на глубоком знании технологий производства бумаги и обработки вод.

Величина ХПК сточных вод картонно-бумажных фабрик обычно превышает $БПК_5$ в 2–3 раза. Содержание растворенных органических загрязнений особенно высоко при изготовлении бумаги из макулатуры. В табл. 56 приведены характеристики загрязнения в третичном контуре системы водоснабжения бумажной фабрики, а в табл. 57 — действующие во Франции нормы сброса с бумажных фабрик в реки.

5.7. Нефтяная промышленность

В нефтяной отрасли промышленности можно выделить четыре вида деятельности, в процессе которой производятся разные типы специфических сточных вод и сбросов.

5.7.1. Добыча нефти

Сбросами являются пластовые воды, извлеченные вместе с сырой нефтью, а также осадки от бурения скважин; их характеристики приведены в табл. 58. Добыча нефти на морских платформах отличается сконцентрированными весовыми нагрузками и ограничениями, связанными с компактностью размещения оборудования.

5.7.2. Транспорт сырой нефти и нефтепродуктов

На погрузочных терминалах необходимо собирать и обрабатывать сливаемую из танкеров балластную воду, а иногда и промывную воду.

5.7.3. Нефтеперегонные заводы

Различают простую нефтеперегонку, основанную на дистилляции сырой нефти, и нефтепереработку, включающую сооружения для проведения парофазного кре-

Таблица 58
Добыча и перегонка нефти. Характеристика основных жидких отходов (сточных вод)

Происхождение	*Объем воды, % к обработанной нефти*	*Углеводороды, мг/л*	*Другие загрязнения*
Бурение скважин Отходы бурения и осадки	–	–	Соли, бентонит, лигносульфонаты
Добыча нефти Пластовая вода	От 0 до 600	От 200 до 1000 после трехфазного сепаратора	NaCl, песок, глина
Транспортировка Балластная вода	25–30 % от емкости танкера	После хранения в среднем 50–80 парафина и воска	NaCl, песок
Промывка танкеров		500–1000 в эмульсии	Детергенты, щелочи
Перегонка нефти Обессоливание	5–6	50–150 (легкие углеводороды)	NaCl, иногда фенол S_2^-
Каталитический парофазный крекинг	6–10	100–150	S_2^-, RSH[1], фенолы, NH_4^+, F^-
Конденсаты атмосферной перегонки	2–2,5	50	Фенолы, NH_4^+
Конденсат вакуумной перегонки	1–1,5	150	Фенолы, NH_4^+
Дождевая вода	–	Варьируется	Песок
Другие источники Растворы соды после обессеривания			
Каталитический парофазный крекинг: фенольная сода	–	0,3–5,0	Фенолы: 10–60 мг/л
Парофазный крекинг путем удаления сернистых продуктов с помощью соды (способ «Мегох»): сернистая сода	–	–	S^{2-}, RSH S^{2-}: 20–80 мг/л RSH: 0,3–10 мг/л Фенолы: 0,2–2,0 мг/л
Смазочные масла: экстракты ароматические, непарафиновые			Фурфурол, метилэтилкетон

[1] RSH — общее наименование меркаптанов — серосодержащих органических соединений, в которых R является углеводородным ароматическим или алифатическим радикалом.

кинга, а часто также и жидкофазного крекинга, увеличивающие объемы жидких отходов и сброс загрязнений. Небольшие объемы использованных содовых растворов содержат значительные загрязнения (сода, S^{2-}, меркаптаны, фенолы).

Общим загрязнением в трех названных выше видах деятельности являются углеводороды (табл. 58).

Доля растворимых органических загрязнений (окисленные соединения, фенолы, альдегиды) в процессе крекинга возрастает, тогда как перегонка тяжелой и сернистой нефти повышает загрязнение сульфидами.

5.7.4. Нефтехимия

Существует три типа промышленных комплексов (рис. 26), производящих основные нефтехимические продукты:

— **комплексы синтетического газа**, основанные на **реформинге** водяным паром (данная технология постоянно развивается, включая процессы синтеза NH_3 и метанола);

— **олефиновые комплексы**, наиболее известные, основанные на **парофазном крекинге** лигроина, газойля или керосина;

— **ароматические комплексы**, основанные на **каталитическом реформинге** с синтезом бензола, толуола, ксилола и их производных.

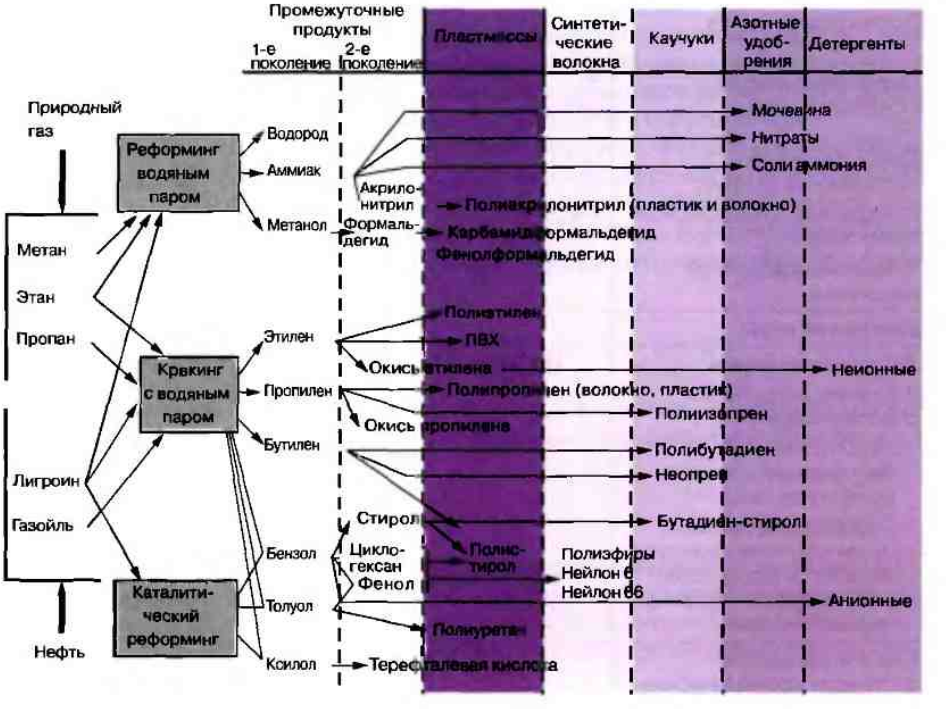


Рис. 26. Организация нефтехимического производства (схема Французского института нефти)

Таблица 59

Добыча и перегонка нефти. Характеристика основных жидких отходов (сточных вод)

	Продукты, процессы	*Растворенные органические загрязнения*	*Другие загрязнения*
Парофазный крекинг	Этилен, пропилен, бутадиен	Фенолы, органические кислоты	S^{2-}, RSH, углеводороды
Химия синтетического газа	Метанол (конверсия лигроина с водяным паром и частичное окисление)	Метанол, тяжелые спирты	–
	Мочевина	$CO(NH_2)_2$, $(CONH_2)_2NH$	Мочевина от 1 до 10 г/л, NH_4OH от 0,1 до 0,5 г/л
	Переработка олефиновых фракций C_4 и C_5		
	Метилтерциобутилэтер (этерификация изобутилена)	Метанол, изобутилен	–
	Метилэтилкетон (гидратация бутена-1)	Бутанол	Серная кислота, катализаторы
Окисленные или хлорированные промежуточные продукты	Окись этилена (прямое окисление этилена)	Этиленгликоль, ацетальдегид, CO_2, углеводороды	Углеводороды
	Окись пропилена (хлоргидрин)	*Дихлорпропан*, диизопропиловый эфир	Щелочные воды, $CaCl_2$, осадок $CaCO_3$
	Третичный бутанол (тербутанол)	Окись пропилена, изобутан, ацетон	–
	Ацетальдегид (окисление этилена)	Ацетальдегид, уксусная кислота, оксалаты	Кислые воды
	Уксусная кислота (окисление ацетальдегида, метанол, CO)	Муравьиная кислота, ацетаты, ацетон	Кислые воды, иодиды, родий
	Фенол (окисление кумола)	Бензол, кумол	Бентониты, $AlCl_3$, углеводороды
Виниловые мономеры	*Винилацетат* (из ацетилена)	Ацетальдегид, ацетон, акролеин, $FeCl_3$	–
	Винилхлорид (хлорирование этилена)	Дихлорэтан	HCl, NaCl, углеводороды
	Акриловая кислота, акрилаты, метакрилаты (окисление пропилена)	Уксусная кислота, акролеин	Катализаторы, $(NH_4)_2SO_4$
	Акрилонитрил (аммоксидирование пропилена)	CN^-, ацетонитрил	Катализаторы, $(NH_4)_2SO_4$

Таблица 59 (окончание)

	Продукты, процессы	*Главные органические загрязнения*	*Другие загрязнения*
Виниловые мономеры	Капролактам (нейлон 6) через гидроксиламин	Циклогексан, лактам, амины, гидроксиламин	$(NH_4)_2SO_4$, кислая среда
	Адипиновая кислота	Циклогексан, бензол	Нитраты, NaOH
	Терефталевая кислота (окисление пропилена)	Уксусная кислота, ароматические кислоты, ксилол	Катализаторы
	Полиэфиры, полиолы	Полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль	–
Каучуковые мономеры	Бутадиен (дегидрирование бутана)	Углеводороды олефиновые	–
	Неопрен, полихлорпрен	Хлорпроизводные	–
	Стирол (дегидрирование этилбензола)	Бензол, этилбензол	$AlCl_3$, масла, диатомовые водоросли
Полимеры и смолы	Полиэфиры: – волокна; – смолы	Терефталевая кислота, этиленгликоль, адипиновая и малеиновая кислоты, этиленгликоль	Кислая среда
	Полиэтилен: – низкой плотности; – высокой плотности	–	Масла, примеси, пылевидный полиэтилен, катализаторы
	Полипропилен (сухой способ)	Гексан, неионные детергенты	Слабая кислотность, Al^{3+}, Ti^{4+}, пылевидный ПП, детергенты
	ПВХ	Метанол, поливинилацетат	Сильная кислотность, поливиниловая кислота, мелкие частицы ПХВ
	Каучуки: – бутадиен-стирольный – полибутадиен	Стирол и бутадиен Бутадиен, акрилонитрил, окисленные соединения	Мыла, катализаторы, Al^{3+}, коагулированный латекс, катализаторы Ti^{4+}, NH_4^+
	Эпоксидные смолы	Эпихлоргидрин, ароматические фенолы	–
	Акриловые смолы	Диметилметакрилат	CN^-
	Полиуретановые смолы	Диизоцианаты, полиэфирполиолы	–
	Фенольные смолы	Ацетальдегид, формальдегид, фенолы	H_2SO_4, неионные детергенты

Производство полимеров, как правило, осуществляется на предприятиях, не входящих в названные комплексы, за исключением полиэтилена и отчасти полипропилена.

Сточные воды промышленных нефтехимических комбинатов загрязнены сырьевыми веществами, растворителями, катализаторами и даже полимерами в виде взвеси или эмульсии. Отмечаются значительные сбросы минеральных солей:

— NaCl после синтеза хлорированных соединений (ПВХ и растворители);
— $CaCl_2$ при производстве оксида пропилена и оксида этилена;
— $(NH_4)_2SO_4$ при производстве капролактама и акрилатов.

Сбросы $AlCl_3$ связаны с реакциями алкилирования, осуществляющимися в процессе разгонки на фракции и получения этилбензола и кумола (с кислотностью H_3PO_4).

В табл. 59 приведены свойства основных загрязнений на различных нефтехимических предприятиях.

Таблица 60
Специфические сточные воды черной металлургии (нерециркулируемые простыми и экономичными способами)

Цех	Процесс	Объем, л/т кокса или $м^3$/т стали	Главные загрязнения	
Коксохимические установки	Аммиачная вода[1] разбавленная	110–160	Гудрон Фенол NH_4^+ свободный NH_4^+ связанный H_2S, CN^-, SCN^-	 1–4 г/л 2–6 г/л 0,5–4,0 г/л
	Аммиачная вода концентрированная	30–60	NH_4^+ свободный HCO_3^- S^{2-}	8–14 г/л 1–4 г/л
	Побочные продукты и конденсат окончательной продувки	10–100	Фенол CN^-	0–50 мг/л 100–400 мг/л
	Слив установок промывки загружаемого угля от пыли	50–300	ВВ	
Холодная прокатка стали	Травление H_2SO_4, травление HCl	2	Fe^{2+} (основной загрязнитель)	50–300 мг/л
	Прокат с высокой степенью утончения листа	1	ВВ Масла ХПК	0,2 г/л 0,4–0,6 г/л 0,7–1,2 г/л
	Электролитическое обезжиривание перед лужением	1,5–2,0	ВВ Масла ХПК Силикаты	0,5–1,0 г/л 0,1–0,2 г/л 0,3–0,5 г/л

[1] Солесодержание разбавленной аммиачной воды зависит от обогащения угля ионами Cl^-. Их почти нет в угле Южной Африки, но они присутствуют в значительных количествах в угле областей Сара и Лотарингия, расположенных в Европе.

5.8. Черная металлургия

В черной металлургии выделяют четыре вида деятельности: в одних образуются сточные воды, сильно загрязненные растворенными веществами (коксовые заводы, некоторые цехи горячего проката) и потому требующие тщательной переработки (табл. 60); в других образуются сточные воды с большим содержанием взвеси (оксиды, ВВ, нерастворимые углеводороды), которые можно почти полностью использовать в оборотной системе водоснабжения (табл. 61).

Таблица 61

Сливы водных контуров предприятий черной металлургии, которые могут быть рециркулированы

Цех	*Происхождение*	*Удельный объем, л/т*	*Загрязнения, мг/л*	
1. Промывка газов				
Домны	Слив из системы промывки газов или фильтрат от осадков	50–300	Пыль NH_4^+ CN^- Zn^{2+}, Pb^{2+}	200–1000 0–500 0–20 5–20
	Грануляция шлака	200–500	S^{2-} $S_2O_3^{2-}$ SiO_2 (кварцевый песок)	0–600 100–400
Прямое восстановление	Промывка и охлаждение газов	500	NH_4HCO_3 $KHCO_3$ SO_2/SO_3 Взвешенные оксиды	500–5000
Кислородная сталь	Слив из системы промывки или фильтрат от осадков	20–100	$CaCO_3$ $Ca(OH)_2$ или K_2CO_3 Оксиды	1000–5000
2. Прокат и грануляция				
Непрерывный разлив	Слив из системы или промывная вода фильтров	50–100	Частицы углеводородов, гидравлическая жидкость	
Растрескивание слябов		20–50	Крошки шлака	
Проволочные станы		100–200	Частицы углеводородов	
Трубопрокатные станы		50–100	Крошки	
Горячий листопрокатный стан		25–100	Частицы углеводородов	

В целом на комбинате черной металлургии, оборудованном системами оборотного водоснабжения, объем подлиточной воды может составлять 3–6 $м^3$ на 1 т стали с учетом общей степени концентрирования от 3 до 4, а общий объем сточных вод из полуоткрытых систем при этом равен 1–1,5 $м^3$ на 1 т стали (см. табл. 61).

5.8.1. Получение кокса

При коксовании образуется аммиачная вода из влаги, содержащейся в угле (8 %), и из пластовой воды (4 %). Она разбавлена и богата фенолами. Промывка газов дает концентрированную аммиачную воду, богатую свободным NH_4^+.

5.8.2. Травление

После травления образуются промывные воды с большим содержанием Fe^{2+} и серной кислоты, если последняя применялась. При использовании соляной кислоты, что сейчас встречается чаще, ее термическая регенерация предотвращает сброс кислоты и растворенного железа.

5.8.3. Промывка газов

Газы промывают при процессах окатывания, спекания, доменной выплавки, прямого восстановления и выплавки стали. Загрязнение состоит главным образом из взвешенных веществ, за исключением некоторых процессов прямого восстановления и грануляции шлака. Почти на всех заводах действуют полуоткрытые системы промывки, и нужно очищать лишь небольшие объемы сливов.

5.8.4. Прокат

Начиная с непрерывной разливки стали и растрескивания слябов и кончая обработкой продуктов (станы проката полос, профилей, кварто, проволоки, труб), вода участвует во всей последовательности механических операций (снятие окалины, грануляция, орошение). В нее попадают оксиды (окалина) и шлак, к которым может добавляться немного углеводородов из смазки клетей или стали.

Смазка клетей прокатных станов с сильным утончением листа служит источником щелочных загрязнений, богатых животными или растительными смазками. То же самое относится к электролитическому обезжириванию перед лужением. Орошение клетей с небольшим утончением выполняется водными смесями (растворимые масла общего назначения), часть которых приходится удалять при очистке сливов из системы.

Растворимые загрязнения возникают в исключительных случаях (утечка гидравлической жидкости при непрерывной разливке). Все системы оборотного водоснабжения могут быть полуоткрытыми с небольшим объемом сливов, подлежащих обработке.

5.9. Автомобильная и авиационная промышленность

В зависимости от профиля предприятия сбросы могут быть следующими:
- сливы жидкости от водной резки;
- сточные воды от травления и обезжиривания;
- элюаты установок деминерализации;
- сливы от моечных машин;
- сливы от окрасочных камер;
- сливы из систем охлаждения;

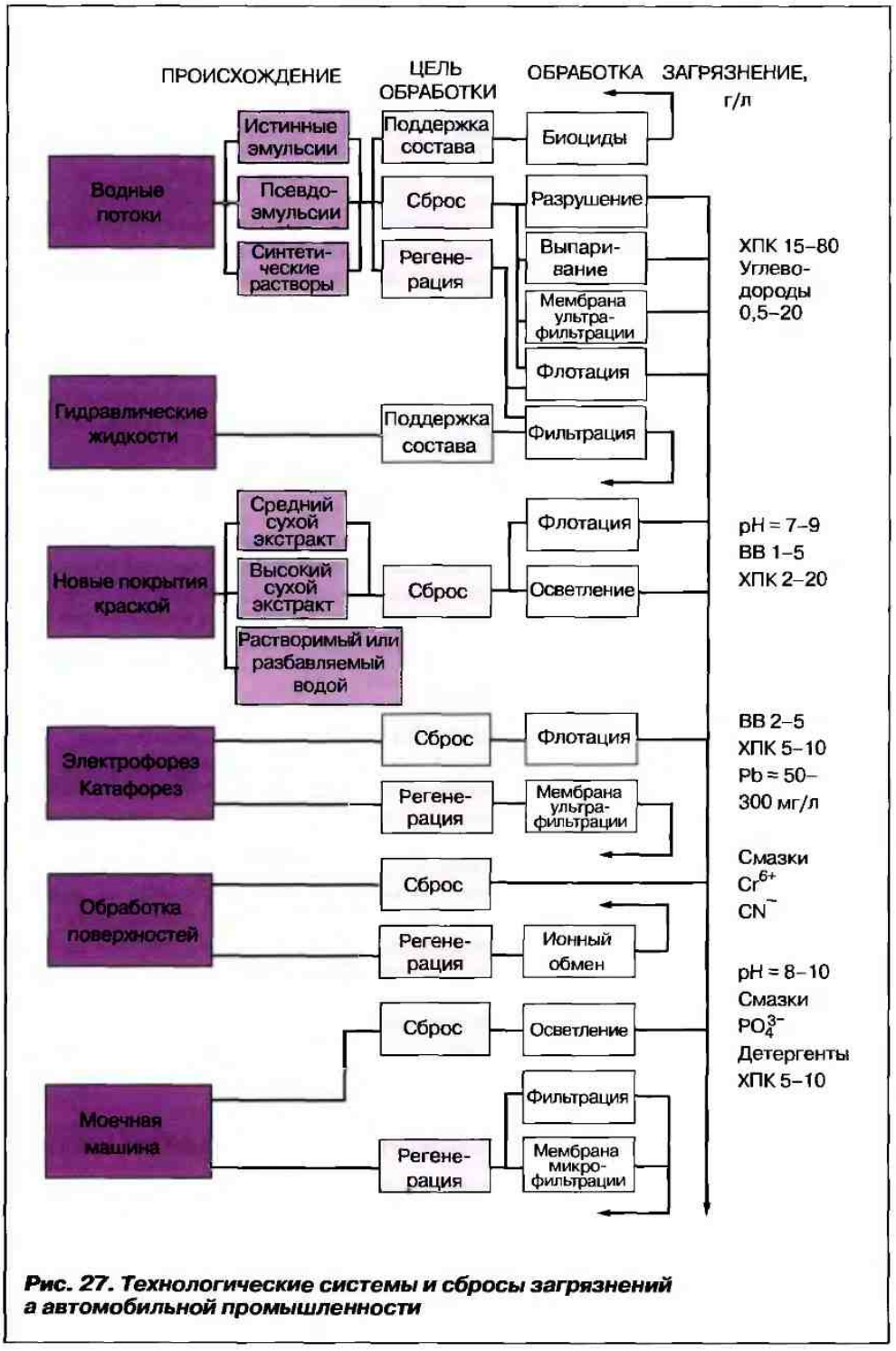


Рис. 27. Технологические системы и сбросы загрязнений в автомобильной промышленности

— обычные сточные воды (бытовые и от мытья помещений).

Кроме того, обрабатывающие комплексы, цехи окраски, моечные машины включают в себя закрытые системы с оборотом воды до 500–1000 м^3/ч. Состав циркулирующей воды нужно постоянно поддерживать путем ее обновления и специальной обработки либо всего циркулирующего потока, либо его части (очистка на обводной линии). На рис. 27 показаны типы обработки сточных вод и остаточные концентрации загрязнений, поступающих на центральные очистные сооружения предприятия.

5.10. Промышленная обработка поверхностей

■ Происхождение и состав загрязнений

Обработка поверхностей выполняется прежде всего на механических деталях, а также на некоторых синтетических материалах.

При этом проводятся следующие операции:

— предварительная подготовка поверхности (обезжиривание, травление);

— нанесение гальванического покрытия;

— нанесение химического покрытия.

Каждая операция завершается проточной промывкой.

Все сточные воды должны разделяться на три потока (рис. 28):

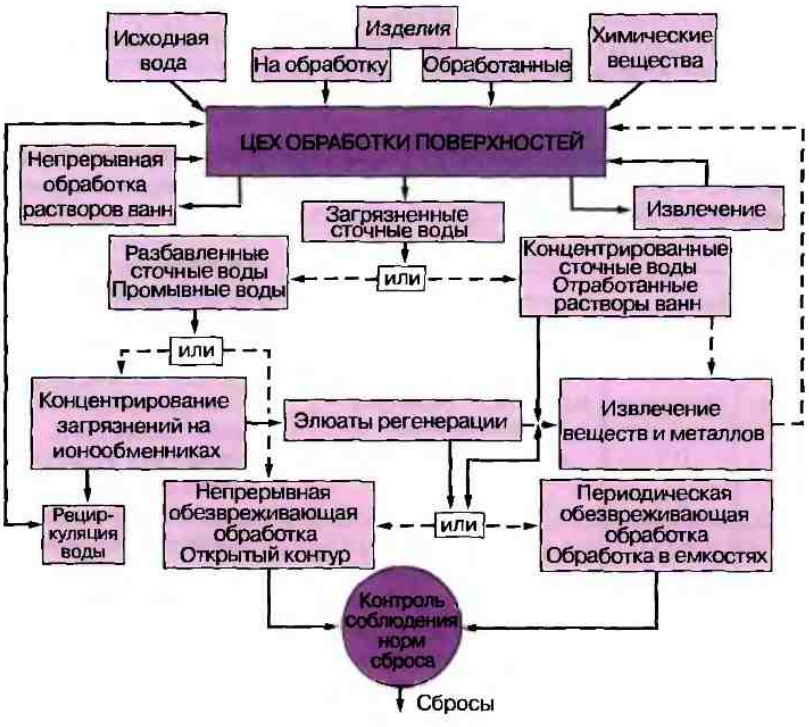


Рис. 28. Схема стокообразования при обработке поверхностей

— отработанные растворы из гальванических ванн;
— промывные воды со средней концентрацией веществ, способных к осаждению/флотации (мыла, смазки, соли металлов);
— воды после ополаскивания, слабо загрязненные с возможным повторным использованием после их обработки.

Как из соображений безопасности, так и для облегчения обработки следует разделять кислые сточные воды с хроматами и щелочные сточные воды с цианидами.

■ **Классификация загрязнений**

Загрязнения распределяются по нескольким группам:
— токсичные загрязнения, такие как CN^-, Cr(VI), F^-;
— загрязнения, изменяющие величину pH (кислоты или щелочи);
— загрязнения, увеличивающие содержание ВВ, например гидроксиды, карбонаты, фосфаты;
— загрязнения, содержание которых регламентировано отдельно: S^{2-}, Fe^{2+};
— органические загрязнения (ЭДТА и др.), попадающие в сточные воды, в частности, при обезжиривании.

Все компоненты рабочих растворов, используемых в гальванических ваннах, присутствуют и в промывных водах, содержащих также ионы металлов, которые перешли в раствор вследствие воздействия на обрабатываемую поверхность.

5.10.1. Нормы сброса

Законодательные нормы в разных странах варьируются и постоянно ужесточаются как в отношении концентрации загрязнений, так и по объемам промывных вод.

Например, во Франции (Декрет от 8 ноября 1985 г.):
— объем сточных вод ограничен до 8 л/м^2 обработанной поверхности для каждой стадии промывки;
— содержание металлов Zn + Cu + Ni + Al + Fe + Cr + Cd + Pb + Sn < 15 мг/л.

Причем по отдельности их содержание не должно превышать значений, приведенных в табл. 62.

Таблица 62
Концентрация, мг/л

Вещество	*Величина*	*Вещество*	*Величина*
Cr(VI)	0,1	Zn	5,0
Cr(III)	3,0	Fe	5,0
Cd	0,2	Al	5,0
Ni	5,0	Pb	1,0
Cu	2,0	Sn	2,0

Примечания:

1. Специальные нормы для **кадмия**: сброс кадмия ограничен не только нормой концентрации, но и нормой массового потока: на 1 кг использованного Cd сброс должен составлять не более 0,3 г Cd.

2. Нормы для некоторых других загрязнений приведены в табл. 63.

Некоторые изменения допускаются в отношении норм, касающихся F^-, PO_4^{3-} и ХПК. Внедрение лучших экономически приемлемых технических достижений будет продемонстрировано в гл. 25 на конкретных примерах.

Предупреждение загрязнения и рекуперация ценных компонентов — основа экономичного достижения предписанных порогов обезвреживания сточных вод.

5.10.2. Профилактические мероприятия

Целью профилактических мероприятий является уменьшение сброса загрязнений непосредственно в производственном цехе:

— уменьшение уноса раствора деталями (геометрия монтажа, подвешивание изделий, оптимизация времени стекания);

— изменение характеристик рабочих ванн.

Таблица 63
Концентрация, мг/л

Показатель	*Величина*	*Показатель*	*Величина*
ВВ	30	Pt	10
CN^-	0,1	ХПК	150
F^-	15	Углеводороды общие	5
Нитриты	1		

5.10.3. Извлечение и повторное использование воды и первичных веществ

■ Вода

Первостепенную важность имеет рациональное использование воды в производственных цехах. Для каждой операции, при равном качестве обработки и промывки, промывные устройства дают возможность существенно сэкономить путем:

— статической промывки или рекуперации веществ;

— каскадной промывки, возможно, с рециркуляцией воды через ионообменники.

■ Первичные вещества

Возможно улавливание первичных веществ для гальванических покрытий «на месте» путем:

— пропускания через ионообменники (соли хрома, кислота после ванн травления и др.);

— электролиза (Cu, Zn, Cd, Ag, Ni и т. д.).

Последний способ оптимален в плане экономичности и охраны окружающей среды.

Представляет интерес также повышение концентрации методом обратного осмоса либо перед электролизом, либо для восстановления состава рабочих растворов.

5.11. Жидкости смазочно-охлаждащие

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) используются в машиностроительной, автомобильной и авиационной промышленности для резки и обработки материалов (обычно металлов), а также на прокатных станах. Сброс отработанных СОЖ, иногда называемых растворимыми маслами или маслами резки, содержащих 90–97 % воды и имеющих высокую величину ХПК, ставит трудную задачу для обработки, поскольку они содержат различные органические соединения, не окисляемые биологическим путем и не поддающиеся флокуляции. Важно четко различать три группы подобных СОЖ (рис. 29 и табл. 64).

СОЖ циркулируют в системах производительностью от 10 до 500 $м^3$/ч. Их смазывающие свойства постепенно снижаются из-за следующих загрязнений:

— пыль металлов и оксидов;



Рис. 29. Три группы смазочно-охлаждающих жидкостей

— посторонние или паразитные масла;
— окисленные или полимеризованные органические вещества;
— продукты окисления бактериями: биологические осадки и органические кислоты брожения.

В закрытой системе эти СОЖ следует регенерировать (удалением ВВ и посторонних масел) и стабилизировать. Объемы СОЖ, отводимые на обработку, варьируются от нескольких кубических метров в час ($м^3$/ч) до нескольких кубических метров в сутки ($м^3$/сут).

Таблица 64
Характеристики смазочно-охлаждающий жидкостей

Тип	*Состав*	*Содержание в растворе, %*	*ХПК, г/л*
Настоящие эмульсии	Диспергированные минеральные масла + змульгаторы (15–20 % масел)	5–15	50–100
Полусинтетические жидкости, или псевдоэмульсии	Минеральные масла, эмульгаторы, неионные детергенты, сульфонаты, амиды жирных кислот	3–6	40–50
Синтетические жидкости, или настоящие растворы	Соли жирных кислот с короткой цепочкой, акрилсульфамидокарбоксил, полиэфиры гликоля	3	40–50

Примечание. Обычные добавки — антикоррозионные и противопенные агенты, бактерицидные, фунгицидные, красящие вещества.

5.12. Энергетика

Основные сточные воды, связанные с производством энергии, перечислены в табл. 65.

Таблица 65

Процесс (производство)	*Происхождение сточных вод*	*Загрязнения*
Теплоэлектростанции	Хранение жидкого топлива	Углеводороды, ВВ
	Очистка подогревателей воздуха	Щелочные окислительные ванны, Fe, V, Ni, Cu
	Очистка котлов	Лимонная кислота, NaF или H_2SO_4 и NH_4F
	Извлечение и вывоз золы	ВВ, щелочность [$Ca(OH)_2$ или KOH]
	Летучие вещества и шлак	Кислотность, SO_2
Промывка газов	Промывные воды после десульфурации, удаление оксидов азота	HCl, H_2SO_4, SO_x, NO_x, тяжелые металлы, гипс, HCOOH, NH_4^+, высокая соленость
Газификация угля	Пластовые и промывные воды	
	Газификатор 1-го поколения	Фенолы, NH_4^+, CN^-, SCN^-, кислоты, гудрон
	Газификатор 2-го поколения	NH_4^+, CN^-, SCN^-, HCOOH, ингибиторы коррозии
Добыча угля	Промыватели	ВВ (10–100 г/л)
Сжигание бытовых отходов	Вода после промывки газов	HCl, Cl^-, SO_x, NO_x, тяжелые металлы, диоксины, фураны
Атомные электростанции типа PWR	Прачечные, уборка территорий, лаборатории	Радиоактивность 10^3 Бк/л
	Отбор проб	Соли, ВВ
	Слив из генератора пара	Радиоактивность при авариях

5.13. Металлургия и гидрометаллургия

Дополнительную информацию можно найти в гл. 25, п. 12, где описывается обработка вод, откачиваемых из шахт (действующих и покинутых).

Таблица 66
Основные сточные воды в металлургии и гидрометаллургии

Производство	*Происхождение сточных вод*	*Загрязнения*
Алюминий	Промывка газов от электролиза в криолите	SO_2, HF, пыль угля и криолита
	Измельчение огнеупорной набойки	F^- и CN^-, угольная пыль
	Изготовление прокаленных анодов	Кислотность, Al^{3+}, F^-, гудрон
	Охлаждение отливок в изложницах	Каолин и смазка
Золото (гидрометаллургия)	Процесс с цианидом	NaOH, CN^-
	Процесс с тиомочевиной	H_2SO_4, Fe^{2+}, тиомочевина
Уран (гидрометаллургия)	Вода, откачанная из шахт	Стоки обычно кислые, богатые сульфатами и растворенными металлами (Fe, U). Иногда бывает радиоактивность 50–100 пКи
	Извлечение ионообменниками или растворителями	Слабокислые (SO_4^{2-}), радиоактивные (радий) рафинаты, растворители
	Цех стерильных осадков	ВВ
Цинк (металлургия)	Обжиг и восстановление — вода после промывки газов	Слабокислые стоки, Zn, Pb, Cd, иногда Hg и Se

5.14. Химическая промышленность

В табл. 67 перечислены некоторые из типичных сточных вод от разных химических производств.

Таблица 67
Основные сточные воды в химической промышленности

Производство	*Происхождение сточных вод*	*Главные загрязнители*	
NH_3	Конденсат (1 $м^3$/т жидкости)	NH_4HCO_3 Метанол	1–4 г/л 0,21 г/л
Синтез NH_4NO_3	Щелочные конденсаты (0,5 $м^3$/т жидкости), уборка цехов	NH_4NO_3 NH_4OH NH_4^+, NO_3^-, ВВ	2–3 г/л 0,2–0,8 г/л
Мочевина	Конденсаты (0,6 $м^3$/т), уборка полов	Без гидролизера, NH_3 Мочевина	0,1–0,5 г/л 0,5–2,0 г/л
Суперфосфаты	Вода после промывки газов	Сильнокислые стоки: H_2SO_4, H_2SiF_6, HF, H_3PO_4. Рыхлые осадки: гипс, SiO_2, CaF_2 и $Ca_3(PO_4)_2$	
Детергенты, стиральные порошки	Основное производство	Алкиловые эфиры бензосульфокислот, лаурилалкилсульфонат, триполифосфаты, бораты, сульфаты и этоксилы жирных спиртов, SO_4^{2-}	

5.15. Химия чистых веществ

Химия чистых веществ — это весьма широкая область, охватывающая все отрасли химической промышленности, основанная на химии нефти и угля, а также на биотехнологии. Вырабатываемая продукция — медикаменты, косметика, пигменты, краска и многое другое.

Сточные воды могут содержать примеси исходных продуктов, вспомогательных веществ (растворителей, солей, катализаторов), побочных продуктов синтеза и неизвлеченных конечных продуктов.

Бесконечное разнообразие процессов производства, зачастую прерывистых, не дает возможности охарактеризовать в целом этот сектор индустрии, в котором только «технический аудит» может точно определить загрязнения от конкретного предприятия или химического производства.

5.16. Другие отрасли промышленности

Таблица 68
Сточные воды различных отраслей производства

Производство	*Происхождение выбросов*	*Загрязнения*
Стекла и зеркала	Матирование, украшение, обработка стекла	Высокая кислотность: HF, дифторид аммония
	Резка, шлифование, отделка	Порошки корунда и пемзы, наждака, оксида церия, граната
Стекловолокно	Изготовление волокон, пропитка	Высокие БПК, ХПК и содержание ВВ, обусловленные декстрином, желатином, силиконами, ацетатами, фенольными смолами
Абразивы на носителях	Приготовление адгезивных смесей	Фенол- и карбамидформальдегидные смолы, желатин, крахмал, эпоксидные смолы и растворители; высокая ХПК при средних величинах БПК и ВВ
Керамика	Просушка керамической массы, уборка территории	Высокое содержание ВВ
Блоки из волокон	–	Древесное волокно, высокая растворимая ХПК, наличие биоцидов
Клеи и адгезивы	–	Виниловые сополимеры. Клеи и резины, высокая ХПК, эмульгаторы. Возможность затвердевания
Автопокрышки и камеры	Изготовление арматуры	Железо и медь, смазочные масла, растворимые масла, стоки от травления
	Синтез резины	Мыла, соли и оксиды металлов, растворители
	Сборка покрышек	Гидравлические жидкости, смазка
Порох и взрывчатые вещества	Изготовление нитросоединений	Серная и азотная кислоты, цветность воды и ХПК, неразлагаемые биологически
	Грануляция и пропитка простого основного пороха	Относительно биоразлагаемые этилацетат, нитроцеллюлоза, нитроглицерин, Na_2SO_4, клеи, пластификаторы
Техническое обслуживание самолетов	Снятие краски	Высокие ХПК и содержание детергентов, силиката, фосфатов, хромовой кислоты, смазочных масел, фенолов, керосина

6. Осадки

Загрязняющие компоненты и продукты их преобразования, отделенные от жидкой фазы путем отстаивания или флотации в ходе обработки воды, каково бы ни было их происхождение, в конечном итоге собираются в виде более или менее концентрированной суспензии, называемой **осадками** (или иногда шламами).

Общим свойством всех таких осадков является достаточно большое содержание воды (в большинстве случаев только 0,5–5 % ВВ). В них обычно имеются:

— ВВ, осаждающиеся естественным путем;

— вещества, образовавшиеся в результате химической обработки (флокуляция, нейтрализация, осаждение и др.), например гидроокиси железа или алюминия, других металлов, кристаллические вещества, такие как карбонаты и сульфаты кальция, фосфаты железа и др.;

— избыточный активный ил, получаемый при любой биологической обработке, в котором содержатся избыточная биомасса и биологически неразлагаемые или слишком грубые твердые вещества.

Некоторые шламы инертны, но даже осадки с низким содержанием органического вещества, а тем более биологические обладают способностью к загниванию и через некоторое время приобретают тошнотворный запах (чем выше температура, тем быстрее идет процесс). Следовательно, их нужно **стабилизировать**.

Все осадки, прежде чем их возвратить в цикл производства, использовать повторно или сбросить в окружающую среду, нуждаются в специальной обработке, которая заключается обычно в концентрировании (сгущении), обезвоживании (удалении воды) и стабилизации.

Обработка осадков становится неразрывным и неизбежным завершением процессов очистки воды; она даже может обходиться дороже, чем собственно обработка воды (по инвестиционным и/или эксплуатационным расходам).

Для определения и выбора оптимальной технологии обработки осадков необходима следующая информация:

— **полные сведения о свойствах подлежащих обработке осадков** — классификация и характеристики осадков (см. пп. 6.1 и 6.2);

— точные условия возможного вывоза осадков с сооружения — **их конечное назначение** (см. п. 6.3), что регламентируется законодательными нормами, различными в разных странах. Обзор основных нормативных положений содержится в п. 6.3.3.

Кроме того, в гл. 18 приведены основные средства и технологические линии обработки жидких осадков, а в гл. 19 описывается окончательная обработка обезвоженных осадков, необходимая для их утилизации и/или захоронения.

6.1. Характеристики и классификация осадков

Характеристики осадка служат основой для выбора подходящего способа его обработки, а также для определения технических параметров применяемых установок. В табл. 69 предложена классификация различных осадков в зависимости от их происхождения и состава (фото 9).

В основе классификации осадков лежат два их основных признака:

— **органический или минеральный характер осадка**: органический состав обычно вызывает необходимость стабилизации органических веществ или допускает проведение термического окисления на последней стадии обработки;

Таблица 69
Классификация осадков

Основные характеристики осадка	*Происхождение*	*Обработка*	*Состав*
Органический гидрофильный	ГСВ: – осадки первичные и первичные физико-химические; – биологические осадки; – третичные осадки, отдельные или в смеси; – смешанные осадки Сточные воды аграрно-пищевой промышленности Сточные воды текстильной, органической, нефтехимической и других отраслей промышленности Осадки от любой биологической доочистки	Любая физико-химическая и биологическая обработка	Преобладающие ОВ: отношение летучих к сухим веществам — от 40 до 90 % ОВ, способные к ферментации Гидроокиси Al или Fe после коагуляции-флокуляции Биологические хлопья (флокулы) Фосфаты Fe
Минеральный гидрофобный	Сточные воды горной промышленности, черной и цветной металлургии	Отстаивание с реагентами или без них, нейтрализация	Оксиды, зола, твердые минеральные частицы, сульфат кальция
	Питьевая вода из скважин или реки	Удаление карбонатов Биологическое удаление железа и марганца	Карбонаты: 80–90 % Оксиды Fe, Mn
	Питьевая вода из реки с высокой загрязненностью	Грязеудаление	Грязь, мелкий песок и др.
	Сточные воды от промывки дымов	Отстаивание, нейтрализация	Твердые минеральные частицы: гипс и др.
	Сточные воды аграрно-пищевой промышленности и ГСВ	Жидкофазное окисление	Минеральные вещества, летучие вещества: < 5%
Минеральный гидрофильный	Питьевая вода из рек, озер, водохранилищ с водой средней загрязненности	Флокуляция–отстаивание	Глины Гидроокиси Fe, Al: 20–60 % Активированный уголь (иногда) ОВ: 10–25 %

Таблица 69 (окончание)

Основные характеристики осадка	*Происхождение*	*Обработка*	*Состав*
Минеральный гидрофильный	Питьевая вода из сильно загрязненной реки	Флокуляция–отстаивание	Гидроокиси Fe, Al: 15–25 % Глина, грязь, песок
	Питьевая вода из рек или скважин	Частичное удаление карбонатов	Карбонаты: 50–65 % Гидроокиси Fe, Al
	Сточные воды цехов обработки поверхностей, минеральной химии	Нейтрализация, детоксикация, флокуляция–отстаивание	Гидроокиси металлов
	Повторное использование городских и промышленных сточных вод	Третичное осветление	Гидроокиси Fe, Al + органические вещества
	Сточные воды цехов красильных, кожевенных и др.	Флокуляция–отстаивание с биологической доочисткой	Минеральные (гидроокиси) + органические (биологические, жиры) вещества
Маслянистый гидрофобный	Сточные воды от прокатных (сталелитейных) цехов	Флокуляция–отстаивание	Твердые минеральные частицы (оксиды, окалина), покрытые маслом, гидроокиси, нагруженные маслом, минеральные масла
Маслянистый гидрофильный	Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов От механических цехов	Удаление масел, флокуляция–отстаивание с биологической доочисткой	Эмульгированные или солюбилизированные масла, гидроокиси после флокуляции, органические биологические вещества (иногда)
Волокнистый	Сточные воды бумажных, картонных фабрик Производство бумажной массы	Флокуляция–отстаивание, биологическая обработка	Целлюлозные волокна: 20–90 % Минеральные наполнители (каолин, квасцы, карбонаты): 10–80 % Биологические осадки: 10–20 %

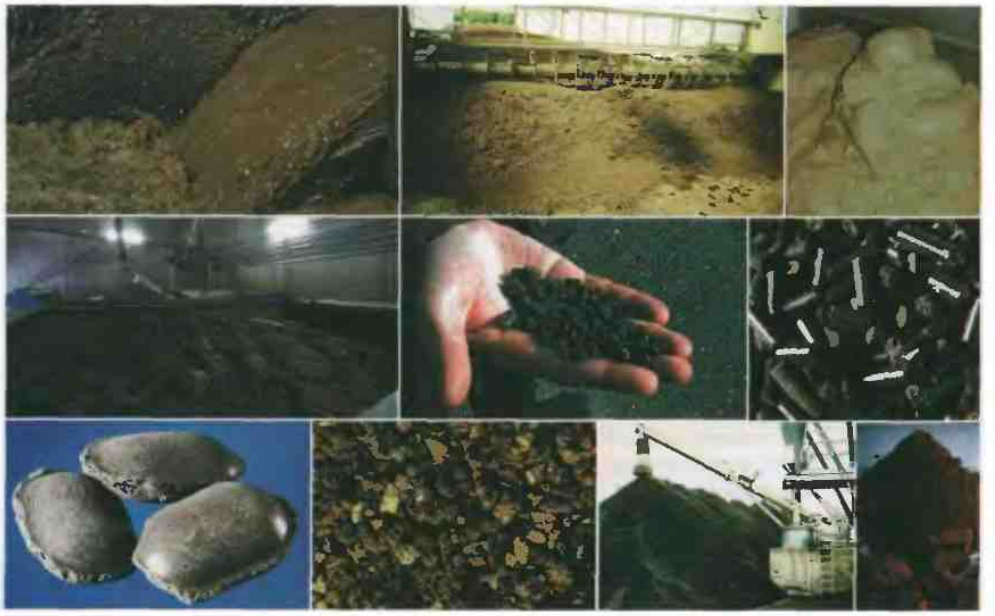


Фото 9. Виды жидких осадков: густые, твердые, сухие

— **гидрофильный или гидрофобный характер осадка**: обезвоживание жидких осадков затрудняется, если взвешенные вещества связаны с водой, т. е. гидрофильны.

Состав осадков зависит и от природы первоначального загрязнения воды, и от технологии обработки, которой эта вода подвергалась: физическая, физико-химическая, биологическая.

■ Органические гидрофильные осадки

Наиболее распространены. Трудности обезвоживания таких осадков обусловлены значительным содержанием гидрофильных коллоидов. К органическим гидрофильным осадкам относятся все осадки после биологической обработки сточных вод, в которых содержание летучих веществ может достигать 90 % от общего содержания сухого вещества (например, сточные воды аграрно-пищевой промышленности, предприятий органической химии).

■ Минеральные гидрофильные осадки

Минеральные гидрофильные осадки содержат гидроокиси металлов, которые образуются в ходе физико-химических процессов осаждения металлических ионов, находящихся в подлежащей обработке воде (Al, Fe, Zn, Cr).

■ Маслянистые осадки

Характеризуются наличием в сточных водах хотя бы небольших количеств минеральных (или животных) масел или смазки (жиров). Масла находятся в виде эмульсии либо адсорбированы на гидрофильных или гидрофобных частицах осадка, в частности на биологических хлопьях (например, после очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов).

■ **Минеральные гидрофобные осадки**

Характеризуются преобладающим содержанием компонентов с малым содержанием связанной воды (песок, грязь, шлак, окалина, кристаллические соли и др.). Такие осадки обычно образуются при обработке питьевой воды в установках грязеудаления, а также на стадии первичной обработки ПСВ.

■ **Минеральные гидрофильно-гидрофобные осадки**

Минеральные гидрофильно-гидрофобные осадки содержат в основном гидрофобные вещества, но со значительной добавкой гидрофильных веществ, неблагоприятно воздействующих на процесс обезвоживания. Этими гидрофильными веществами часто оказываются гидроокиси металлов, появляющиеся после осаждения минеральных коагулянтов (солей Fe и Al).

■ **Волокнистые осадки**

Волокнистые осадки обычно легко обезвоживаются, кроме случаев, когда эффективное извлечение волокон превращает их в гидрофильные вследствие присутствия гидроокисей или биологического ила.

Поскольку чаще всего обрабатывается смесь осадков, любое проектирование технологической линии начинается с оценки соотношений масс разных веществ: **органических к минеральным** и **гидрофильных к гидрофобным**.

6.2. Характеристики осадков

6.2.1. Параметры, характеризующие происхождение осадков

В гл. 5, п. 6, приведены основные аналитические методики определения следующих характеристик осадков:

— **содержание СВ** — сухие вещества (105 °С): совокупность взвешенных и растворенных веществ;

— **содержание ВВ** — взвешенные вещества (105 °С): совокупность взвешенных веществ. Это важнейший критерий, учитываемый при расчете технологической линии обработки осадков;

— **потери при прокаливании** (105–180 °С): кристаллизационная вода солей; вода, связанная с гидроксидами; некоторые летучие и горючие вещества (масла, целлюлоза);

— **потери при прокаливании** (105–250 °С): считается, что вся целлюлоза сгорает;

— **потери при прокаливании** (105–550 °С): классический анализ. **Вещества, называемые летучими (ЛВ)**, часто смешивают с органическими веществами (ОВ). В связи с этим могут возникать ошибки при анализе некоторых осадков (см. гл. 5, п. 6). Содержание ЛВ обычно указывают в процентной форме:

$$\frac{\%ЛВ}{ВВ};$$

— **потери при прокаливании** (550–900 °С): это главным образом CO_2, выделяемый при разложении карбонатов;

— **весовое содержание элементов** (особенно для органических осадков):

• углеводороды, окислы азота и сера; представляют интерес для технологических линий стабилизации, сжигания (теплота сгорания) и утилизации в сельском хозяйстве. Анализ углеводов, липидов и белков хотя и сложен, но может оказаться полезным;

- металлы (Fe, Al, Mg, Cd, Hg, Zn, Cu, Cr, Pb, Ni и др.);
- кремнезем (по результатам гранулометрического анализа);
- соли кальция (карбонаты и сульфаты);
- калий;
- фосфаты;
- ПХБ, полициклические ароматические углеводороды и другие токсиканты;

— **температура, величины pH, rH, электропроводность**;

— **щелочность** (титр ТАС в эквивалентах $CaCO_3$) и **летучие жирные кислоты** (в эквивалентах уксусной кислоты);

— **содержание масел и жиров** (обычно учитывают вещества, экстрагируемые гексаном);

— **содержание волокон** (целлюлозных): обычно с сита 500 мкм (иногда 350 мкм);

— **патогенные факторы**: энтеровирусы, сальмонеллы, жизнеспособные яйца гельминтов и др., в зависимости от использования (колиформные, кишечные палочки и т. д.);

— **общее солесодержание, в том числе содержание хлоридов**: важно для выбора материалов;

— **содержание воды, связанной с ВВ**: определяется термогравиметрическим методом, позволяет составить представление о пределе высушивания;

— **показатели качества межчастичной воды в осадке**: $БПК_5$, ХПК, общий фосфор, азот по Кьельдалю, NH_4^+, pH, титр ТАС, солесодержание. Они позволяют оценивать возврат загрязнений на вход станции очистки от линии обработки осадков.

6.2.2. Параметры структуры осадка

Структура осадков характеризуется следующими параметрами:

— **видимая вязкость** в соответствии с реологическими свойствами: осадочные взвеси не являются ньютоновскими жидкостями. Найденная величина будет зависеть от типа используемого реометра (с коаксиальными цилиндрами, со спиралями) и от приложенного усилия (энергия сдвига). Поэтому величина вязкости осадка приводится с указанием типа реометра и приложенного усилия;

— **твердость**: ее определение позволяет получить данные для сравнения при оценке пастообразности структуры кека, получаемого после обезвоживания;

— **устойчивость в отвалах**: важна при проектировании хранилища для осадков. Осадок считается «устойчивым», если при навале в кучу высотой 1 м он образует угол не менее 30° с поверхностью площадки;

— **гранулометрия**: для осадков, высушенных при высокой температуре.

Следует отметить большую трудность оценки доли частиц размером менее 0,5 мм. Действительно, при трении на используемых ситах образуются мелкие частицы, которые добавляются к содержимому пробы.

6.2.3. Параметры, характеризующие свойства осадков во время обезвоживания

Поведение осадка во время обезвоживания определяется следующими его свойствами:

— способность к сгущению (см. гл. 5, п. 6.9, и гл. 18, п. 2);

— фильтруемость, сжимаемость, предельная сухость (влажность) и способность к центрифугированию (см. гл. 5, п. 6, и гл. 18, пп. 6 и 7).

6.3. Конечное назначение осадков

6.3.1. Варианты конечного назначения

Существует три основных назначения осадков очистных сооружений:

— **утилизация (полезное использование)**: главным образом в **сельском хозяйстве**, с добавлениями или без них, а также при рекультивации поврежденных земель (карьеры, дорожные насыпи, свалки), в лесном и садово-парковом хозяйстве. Утилизация осадков позволяет ввести в почву их главные составные элементы (углерод, азот, фосфор) в основные геохимические циклы, при этом используя их и как удобрения;

— **уничтожение, или разрушение, органических веществ с получением энергии** в термических процессах (сжигание или добавление к топливу, пиролиз–газификация, жидкофазное окисление — см. гл. 19): при этом стремятся окислить как можно более полно и экономично органическую составляющую часть осадка и получить только минеральный остаток. Последний можно, в соответствии с действующими нормами, использовать для производства стройматериалов или вывезти на места захоронения с предварительным приданием осадкам химический стойкости (или без этого) в зависимости от результатов теста на вымывание;

— **вывоз на захоронение**: во Франции такие захоронения называют Техническими центрами захоронения (CET — от фр. *Centre d'enfouissement technique*) или Центрами складирования отходов (CSD — от фр. *Centre de stockage des déchets*). Захоронения отходов в Европе делятся на три типа: 1-й класс — для опасных отходов (или «особых предприятий»), 2-й класс — для бытовых и подобных отходов, 3-й класс — для инертных отходов.

6.3.2. Обязательные условия обработки перед направлением по назначению

6.3.2.1. Перед утилизацией

— Размещение на полях обезвоженных осадков **без их стабилизации** в настоящее время не допускается, поэтому стабилизирующая обработка (сбраживание, известкование, компостирование, глубокая сушка) является обязательной.

— **Обеззараживание** осадков, хотя и необязательное, например во Франции, по гигиеническим соображениям вводится все шире (США, Великобритания). Более подробные сведения о регламентации в области гигиены осадков приведены в п. 6.3.3.2.

— Необходимо **предварительное хранение** в крупных и дорогостоящих сооружениях в течение 6–9 мес. (и даже более), в зависимости от ситуации, с контролем состояния осадка в каждой поступающей партии. Это экономически оправдывает технологии, позволяющие уменьшить массу сохраняемых осадков (такие как **Biolysis**), их сушку и хорошую стабилизацию, например, компостированием.

— Утилизации благоприятствует вывоз с очистных сооружений уже структурированных осадков (нежелательны процессы обработки, дающие пастообразные или клейкие осадки).

— Следует предусматривать такую технологическую линию обезвоживания и обработки осадков, которая дает возможность осуществления резервного варианта (вывоз на захоронение, сжигание и др.), если утилизация почему-либо окажется невозможной.

6.3.2.2. Уничтожение осадков

Технологии **уничтожения осадков термическим разложением** (сжигание, жидкофазное окисление, пиролиз) имеют тенденцию к развитию из-за растущих нормативных требований, недостаточной востребованности утилизации осадков и отсутствия перспектив ее использования в среднесрочном плане.

Во всех этих случаях уничтожения осадков следует соблюдать нормы по очистке дыма, которые в Европе согласованы (см. гл. 19).

Перед сжиганием осадков стремятся достичь их наилучшего высушивания механическим обезвоживанием (при минимальном минеральном кондиционировании), чтобы снизить или устранить потребление добавочного топлива и уменьшить объем очищаемого дыма. Выбор этого пути решения проблемы осадков должен влиять и на технологическую линию очистки воды — в результате должны получаться осадки, максимально обогащенные летучими веществами и хорошо высушенные (высокая теплотворная способность).

6.3.2.3. Вывоз на захоронение

Все возрастающая стоимость **захоронения осадков** (от 60 до 90 евро за 1 т в СЕТ 2-го класса и от 180 до 275 евро за 1 т в СЕТ 1-го класса) делает такое решение проблемы все менее экономичным. Поэтому целесообразно добиваться максимального снижения массы вывозимых осадков путем соответствующей их обработки (сушка, жидкофазное окисление, сжигание и др.). Европейская директива 1999/31/ЕС от 26 апреля 1999 г. предписывает выработку национальных стратегий по решению проблемы осадков, имеющих целью запланированное на период до 2015 г. неуклонное снижение вывоза на места захоронения биоразлагаемых городских отходов в виде осадков (т. е. неокончательных отходов).

Знание местной обстановки и нормативных требований, связанных с каждым из возможных вариантов решения проблемы осадков, является обязательным условием при проектировании технологических линий их обработки. Далее приведен обзор основных положений законодательства Европы и США, регламентирующих варианты конечного назначения осадков.

6.3.3. Законодательство о конечном назначении осадков

6.3.3.1. Законодательство о вывозе осадков с очистных сооружений

(См. также в Интернете: www.europa.eu.int — документы европейского законодательства и www.journal-officiel.gouv.fr — французского законодательства.)

Национальные законы рассматривают проблематику вывоза осадков с двух точек зрения на осадки:

— «осадки = отходы»;

— «осадки = продукты».

Рассмотрение осадков в качестве «отходов» не исключает их использование (в сельском хозяйстве, в качестве топлива), но сильно его ограничивает; существуют большие расхождения между нормами в разных странах, в особенности связанные с предельными уровнями содержания в них микрозагрязнителей.

■ Во Франции рассмотрение осадков в качестве «продуктов» регламентируется сертификацией стандартизации

Законом от 13 июля 1979 г. установлены три обязательных критерия при сертификации продуктов, предназначенных для бесплатной передачи или продажи в качестве удобрения или подкормки в земледелии:

— безвредность для человека, животных и окружающей среды;

— агрономические качества;
— постоянство состава (стабильность, устойчивость, однородность).

Постановление от 21 декабря 1998 г. (опубликовано 12 февраля 1999 г.) определяет процедуру представления продукта на сертификацию. На основе технической и административной документации Министерство сельского хозяйства может или выдать:
— сертификат соответствия (если выполнены три указанных критерия);
— временное разрешение на продажу (APV — от фр. *autorisation provisoire de vente*) или импорт (API — от фр. *autorisation provisoire d'importation*),

или принять решение о дальнейшем изучении документов, т. е. отказать в сертификации.

Министерство сельского хозяйства в декабре 1998 г. разослало руководство, определяющее действия, которые следует предпринять при подаче запроса на сертификацию. К концу 2003 г. были выданы сертификаты или временные разрешения по немногим из запросов: среди них упомянем осадочные отходы города Сен-Бриёк (сброженные осадки, прошедшие через сушилку **Naratherm** и продающиеся под названием «Ferti'Armor») и осадки, полученные с двух установок компостирования компании «SITA» в городе Кастельнодари и на бумажной фабрике в городе Клерфонтен (департамент Вогезы).

Полезное использование осадка и его производных в качестве удобрений может проводиться и другими путями, если:
— осадок соответствует нормам, обязательным для применения (см. ниже — норма NF U 44 095);
— осадок является объектом плана по размещению на полях в соответствии с законом о воде или законом о классифицированных сооружениях (см. ниже — Декрет № 97-1133, декабрь 1997 г., и связанное с ним Постановление, январь 1998 г.).

■ На европейском уровне управление отходами в целом и осадками очистных сооружений в частности проводится на основе двух подходов:

— «почвенный» подход, направленный на сохранение почвенного покрова в целом, с учетом его потребности в органическом веществе и ограничений на поступление микрозагрязнителей;
— «утилизация органических отходов» в соответствии с готовящимися проектами двух Директив («Компостирование и распределение осадков на полях» и «Биологические отходы и распределение осадков на полях»). В первом из этих проектов предусмотрено разделение компостов на три класса в зависимости от их характеристик и определение сферы использования каждого класса.

■ Американское законодательство

Оно допускает использование осадков в сельском хозяйстве в той мере, в какой эти продукты могут служить удобрением и могут продаваться наравне с любыми другими химическими удобрениями. Нормы Управления по охране окружающей среды (EPA — от англ. *Environmental Protection Agency*) (40 CFR, часть 503) классифицируют осадки на две категории: осадки класса A с небольшими ограничениями при сельскохозяйственном использовании и осадки класса B с более строгими ограничениями (см. п. 6.3.3.2, обеззараживание осадков).

■ Основные документы Европейского союза и Франции, относящиеся к управлению отходами и осадками

▶ ЕВРОПЕЙСКИЕ ДИРЕКТИВЫ

— Директива 75/442/CEE от 15 июля 1975 г. относительно отходов (обязанности и ответственность производителей и держателей отходов, обязательная информация, наказание за невыполнение обязанностей).

— Директива 86/278/CEE от 12 июня 1986 г. (сейчас находится в стадии пересмотра) относительно охраны окружающей среды, в частности почв, при использовании в сельском хозяйстве осадков очистных сооружений; изменена следующей директивой.
— Директива 91/692/CEE от 23 декабря 1991 г., посвященная стандартизации и рационализации докладов о применении некоторых директив, касающихся охраны окружающей среды.
— Директива 91/271/CEE от 21 мая 1991 г. относительно обработки городских сточных вод.
— Директива 91/676/CEE от 12 декабря 1991 г. относительно защиты вод от загрязнения нитратами из сельскохозяйственных источников.
— Директива 91/689/CEE от 12 декабря 1991 г. относительно опасных отходов.
— Европейский список отходов (Декрет № 2000/532/CE от 3 мая 2000 г.): список отходов составлен как приложение к Директиве 75/442/CEE относительно отходов и Директиве 91/689/CEE относительно опасных отходов. Осадки помещены в рубрику 19, касающуюся «отходов, получаемых от установок переработки отходов, отдельно размещенных сооружений очистки сточных вод и предприятий по обработке воды».

▶ ЕВРОПЕЙСКИЕ ДИРЕКТИВЫ, КАСАЮЩИЕСЯ ЗАХОРОНЕНИЙ

Директива 1999/31/EC от 26 апреля 1999 г. определяет три категории захоронений: для опасных отходов, безопасных отходов, инертных отходов.

Примечание. Французский закон о вывозе отходов на захоронение от июля 1992 г. мог быть истолкован как запрещение вывоза осадков на захоронение начиная с июля 2002 г. Это толкование было отвергнуто Министерством окружающей среды, поскольку оно происходит от недоразумения, связанного с термином «окончательные отходы». Данная директива не запрещает вывоза осадков на захоронение, но определяет план снижения количества биоразлагаемых отходов, принимаемых на захоронение, в перспективе до 2015 г. В других странах, например в Германии, говорится о запрещении вывоза на захоронения к 2005 г.

▶ ЕВРОПЕЙСКИЕ ДИРЕКТИВЫ, КАСАЮЩИЕСЯ СЖИГАНИЯ

Директива 2000/76/EC от 4 декабря 2000 г.

▶ ФРАНЦУЗСКОЕ ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО

А. Документы о ICPE (от фр. Installations classées pour la protection de l'environnement — сооружения и установки для охраны окружающей среды)

Закон № 76-663 от 19 июля 1976 г. по ICPE действует в отношении сооружений, производящих отходы, и сооружений уничтожения отходов, также являющихся ICPE.

Б. Документы о вывозе на захоронение

Законодательство относительно вывоза отходов на захоронение различает:
— **специальные промышленные отходы** (фр. DIS — *déchets industriels spéciaux*), направляемые на захоронения 1-го класса (классификация и определение по Декрету от 15 мая 1997 г., наряду с которым сейчас должен учитываться новый Европейский каталог отходов, вышедший в январе 2001 г.), в том числе:
- **остатки от сжигания отходов** (зола, копоть, отходы от очистки дымов);
- осадки, полученные из некоторых промышленных сточных вод;
- специальные промышленные отходы, вывоз которых на захоронение регламентирует Постановление от 18 декабря 1992 г. с поправками в Постановлении от 18 февраля 1994 г.;

— **бытовые и приравненные к ним отходы** (фр. DMA — *déchets ménagers et assimilés*), направляемые на захоронения 2-го класса (официальное название — CSDMA, центры складирования DMA); **осадки от очистки городских сточных вод** рассматривают как бытовые отходы, если в них не повышена концентрация токсических элементов. Постановление от 9 сентября 1997 г. регламентирует **вывоз на захоронения 2-го класса**; Постановлением от 31 декабря 2001 г. для согласования с Европейской директивой 1999/31/CE в него были внесены изменения, не касающиеся осадков от очистки городских сточных вод;

— **инертные отходы**, вывозимые на захоронения 3-го класса.

В. Документы относительно самостоятельного сжигания осадков или совместного с бытовыми отходами

Перенесение Директивы 2000/76/EC во французское законодательство постановлениями от 20 сентября 2002 г. об опасных и неопасных отходах сжигания и совместного сжигания (см. также гл. 19).

Г. Документы относительно сельскохозяйственного использования городских осадков

— **Декретом № 97-1133 от 8 декабря 1997 г.** (опубликован 10 декабря 1997 г.) относительно внесения на поля осадков, полученных при очистке сточных вод, устанавливаются следующие принципы:

- эти осадки считаются отходами (статья 2). Внесение осадков на поля подпадает под статью 10 Закона об охране вод № 92-3 от 3 января 1992 г. и производится с разрешения или по декларации;
- этот декрет не относится к продуктам (о сертификации и стандартизации см. выше);
- отходы от чистки канализационных сетей разрешается вносить на поля только после удаления из них песка и жиров;
- внесение на поля песка и жиров запрещено;
- отходы, полученные из отдельных канализационных устройств приравниваются к осадкам;
- перед внесением осадки должны проходить обработку (физическую, биологическую, химическую, термическую, длительное выдерживание или другую необходимую обработку), снижающую их способность к загниванию и гигиенический риск, связанный с их применением;
- производитель должен выполнить предварительное исследование, чтобы убедиться в способности почвы принять осадок;
- следует соблюдать правила временного хранения «на краю поля», учитывающие периодичность рассеивания и ограничивающие раздражающие факторы;
- требуется иметь запасной вариант для вывоза осадков;
- необходимо вести реестр рассеиваемых осадков с указанием источников их происхождения, характеристик, дат внесения, количества по участкам и выращиваемых культур;
- осадки должны соответствовать характеристикам почвы и потребностям растений в подкормке;
- производитель осадков должен представить инспектору предварительную программу их внесения в почву и годовой агрономический баланс;
- внесение осадков запрещено в отдельные периоды года и на отдельных уязвимых участках;
- данный декрет действует также в отношении лесных и рекультивируемых участков до выхода соответствующих положений (на сегодняшний день не имеется).

— **Постановление от 8 января 1998 г.**, опубликованное 31 января 1998 г. и **измененное Постановлением от 3 июня 1998 г.** (опубликовано 30 июня 1998 г.),

определяет технические инструкции, относящиеся к внесению осадков на сельскохозяйственных землях. Постановление выполняется согласно предшествующему Декрету от 8 декабря 1997 г., оно дает определение твердых, стабилизированных и обеззараженных осадков. Предельное содержание следов (остаточных концентраций) компонентов (металлов и органики) приведено в табл. 70 и 71. Для обеззараженных осадков постановление определяет максимальное содержание некоторых микроорганизмов (сальмонеллы, энтеровирусы, жизнеспособные яйца гельминтов), для обеззараженных осадков снижены ограничения на внесение. Постановление определяет периодичность внесения в зависимости от сферы деятельности; в нем указаны параметры исследования агрономических качеств осадков, частоты анализов в зависимости от вносимых масс, методы отбора проб осадков и почв.

— **Постановление от 2 февраля 1998 г. (статьи 36–42)**, принятое согласно Закону 76-663 от 19 июля 1976 г., определяет порядок рассеивания (внесения) осадков, полученных от сооружений ICPE, обязанности по изучению воздействия на среду, разработки плана рассеивания и аналитический контроль осадков.

— **Постановление 1998 г.** (опубликовано 12 февраля 1998 г.) отменяет обязательное применение нормы NF U 44-041 от июля 1985 г. относительно удобряющих веществ и осадков, полученных на сооружениях по очистке городских сточных вод.

Д. Французские нормы

Норма 44–095 определяет инструкции, соблюдаемые при выпуске в продажу органических удобрений на основе «агрономически полезных веществ, полученных при обработке воды» (MIATE — от фр. *Matiéres d'intérêt agronomiques issues du traitement des eaux*), а также компостированных осадков, представляющих интерес для удобрения культур, поддержания и мелиорации почв.

Органические удобрения изготавливают обязательно на основе смеси MIATE и добавочных компонентов типа растительных веществ. Такая смесь должна затем подвергнуться аэробному преобразованию (компостирование) или анаэробному с

Таблица 70
Предельные величины содержания металлов в осадках

Элемент	*Предельное содержание в осадках, мг/кг СВ*	*Максимальное суммарное количество, вносимое с осадками за 10 лет, г/м²*
Кадмий	10	0,015
Хром	1000	1,5
Медь	1000	1,5
Ртуть	10	0,015
Никель	200	0,3
Свинец	800	1,5
Цинк	3000	4,5
Хром + медь + никель + цинк	4000	6

Таблица 71
Предельные величины следов органических компонентов

Компонент	*Предельное содержание в осадках, мг/кг СВ*		*Максимальное суммарное количество, вносимое с осадками за 10 лет, мг/м²*	
	в общем случае	*на пастбищах*	*в общем случае*	*на пастбищах*
Семь основных ПХБ[1] в сумме	0,8	0,8	1,2	1,2
Флуорантен	5	4	7,5	6
Бенз(b)флуорантен	2,5	2,5	4	4
Бенз(a)пирен	2	1,5	3	2

[1] ПХБ 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

последующим аэробным. Жиры, песок, отходы от очистки или процеживания на ситах не рассматриваются как MIATE.

Норма входит в рамки статей L. 255-1 — L. 255-11 Сельскохозяйственного кодекса (заменивших закон № 79-595 от 13 июля 1979 г. об организации контроля за удобряющими и вспомогательными веществами в земледелии). Эти статьи определяют условия выпуска в продажу удобряющих и вспомогательных веществ на основании их эффективности и безвредности при надлежащем применении. Норма устанавливает наименования, определения и спецификации, маркировку, характерные параметры компостов, содержащих MIATE. Норма уточняет характеристики полученного продукта по содержанию органического, неорганического, сухого вещества, а также по величинам N, P_2O_5 и K_2O. Безвредность продукта обеспечивается соблюдением предельных норм содержания следовых металлических элементов и органических веществ, а также микроорганизмов.

Норма NF U 44–095 была издана в мае 2002 г., а постановление о ее обязательном исполнении вышло в марте 2004 г.

6.3.3.2. Законодательство относительно обеззараживания осадков

Обеззараживание — общий термин, обозначающий операции, предназначенные для снижения до безопасного уровня количества патогенных микроорганизмов, изначально имеющихся в осадках (во Франции — Постановление от 8 января 1998 г. о внесение осадков от очистки воды на поля, статьи 12 и 16); эти патогенные агенты принадлежат к типам бактерий, вирусов, актиномицетов, простейших и гельминтов.

Различные уровни законодательства (локальное, национальное, союзное) по использованию осадков путем складирования или переработки определяют критерии, позволяющие достигнуть различных уровней обеззараживания. Было бы утомительно для читателя приводить здесь все множество критериев для разных стран. Тем не менее следует рассмотреть законы, которые служат эталонами в данной области, в особенности из американского и французского законодательства.

▶ АМЕРИКАНСКОЕ ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО (40 CFR, ЧАСТЬ 503)

(См. в Интернете: www.epa.gov/docs/epacfr40/chapt-I.info/subch-O.htm.)

Таблица 72
Перечень критериев, позволяющих отнести осадки к классу А

Вариант	*Осадки класса А* *Фекальные палочки: <1000 НВЧ[1] на 1 г СВ или сальмонеллы: < 3 НВЧ на 4 г СВ (на момент внесения)*
1	*Если в осадке не менее 7 % СВ* Случай А – Минимальная температура t = 50 °С – Минимальное время контакта 20 мин – Общая формула $T = 131\,700\,000 \cdot 10^{-0,14t}$, где T — время, сут; t — температура, °С Случай В – Сухие осадки в виде мелких частиц (из сушилки) – Минимальная температура t = 50 °С – Минимальное время контакта 15 с – Общая формула $T = 131\,700\,000 \cdot 10^{-0,14t}$ *Если в осадке не более 7 % СВ* Случай С – Время контакта от 15 с до 30 мин – Общая формула $T = 131\,700\,000 \cdot 10^{-0,14t}$ Случай D – Минимальная температура t = 50 °С – Минимальное время контакта 30 мин – Общая формула $T = 50\,070\,000 \cdot 10^{-0,14t}$
2	Величина pH осадков > 12 в течение 72 ч Температура осадков > 52 °С в течение не менее 12 ч за этот период Высушенность не менее 50 % после этого периода
3 *(сертифицированный процесс, достаточно соблюдать правила эксплуатации)*	*Энтеровирусы* – Если до обработки содержание энтеровирусов в осадках ≥ 1 БОЕ[2] на 4 г СВ и после обработки содержание энтеровирусов < 1 БОЕ на 4 г СВ – Если до обработки содержание энтеровирусов < 1 БОЕ на 4 г СВ, но при этом обязателен регулярный контроль *Яйца гельминтов* – Если до обработки содержание жизнеспособных яиц гельминтов в осадках ≥ 1 на 4 г СВ и после обработки < 1 на 4 г СВ – Если до обработки содержание жизнеспособных яиц гельминтов < 1 на 4 г СВ, но при этом обязателен регулярный контроль
4 *(процесс новый или несертифицированный)*	Обязателен регулярный контроль с момента использования, вывоза или продажи Энтеровирусы: < 1 БОЕ на 4 г СВ Жизнеспособные яйца гельминтов: < 1 на 4 г СВ
5	Обработка осадков любым из признанных методов дополнительного уничтожения патогенов (PFRP — от англ. *Process to Futher Reduce Pathogens*) (табл. 73)
6	Осадок обрабатывается способом, признанным компетентными органами эквивалентным PFRP (за исключением перечисленных в табл. 73)

[1] НВЧ — наиболее вероятное число.
[2] БОЕ — бляшкообразующая единица.

Определены два класса осадков (A и B), причем осадки обоих классов должны удовлетворять критериям «снижения привлекательности для разносчиков» (т. е. животных, которые могут разносить инфекционные агенты после контакта с осадками; к таким животным относятся комары, мухи, грызуны и др.).

■ **Осадки класса A**

Осадки класса A (табл. 72) не ограничены для применения в сельском хозяйстве и могут продаваться. Следует заметить, что некоторые варианты (5, 6) определяют используемые средства, а не достигаемый результат.

Чтобы осадок был отнесен к классу A, следует выполнить хотя бы одно из шести условий (вариантов), во всех случаях соблюдая критерий предельного содержания фекальных палочек и сальмонелл.

■ **Осадки класса B** (табл. 74)

Не допускается ни продажа, ни применение этого типа осадков в местах общего пользования (сады, газоны и т. п.); обработка таких осадков позволяет уничтожить только часть патогенных организмов, но не всех полностью.

Таблица 73
Перечень методов дополнительного уничтожения патогенов (PFRP), существенно снижающих содержание патогенных микробов

Методы PFRP (Process to Futher Reduce Pathogens)

1. Компостирование
– Проводится обработкой в реакторах или на валках соломы с принудительной аэрацией, в течение трех дней должна поддерживаться температура массы 55 °C.
– Проводится обработкой на неподвижных валках соломы, в течение 15 или более дней должна поддерживаться температура не меньше 55 °C; за этот период должно быть сделано не менее пяти переворачиваний валков

2. Термическая просушка: осадок высушивают при прямом и непрямом контакте для снижения содержания влажности не менее чем на 10 %; температура осадка должна быть выше 80 °C, или температура газа, контактирующего с осадком, на выходе из сушилки должна быть выше 80 °C (по влажному термометру)

3. Термическая обработка: жидкий осадок подогревают при минимальной температуре не менее 180 °C в течение 30 мин

4. Аэробная термофильная ферментация: осадок выдерживают при перемешивании с воздухом или O_2 в течение 10 дней при температуре 55–60 °C

5. Облучение бета-радиацией: осадки облучают бета-радиацией от ускорителя, выдающего дозу не менее 1 Мрад, при температуре окружающей среды (20 °C)

6. Облучение гамма-радиацией: осадки облучают гамма-радиацией от таких изотопов, как кобальт-60 или цезий-137

7. Пастеризация: осадок выдерживают при температуре не менее 70 °C в течение 30 мин

Таблица 74
Перечень критериев, позволяющих отнести осадки к классу В

Вариант	*Осадки класса В* *Ограничены для применения в сельском и лесном хозяйстве, для рекультивации земель*
1	В семи репрезентативных пробах осадка содержание фекальных палочек ≤ 2 000 000 НВЧ[1] на 1 г СВ или < 2 000 000 КОЕ[2] на 1 г СВ (на момент использования)
2	Обработка осадков любым из признанных методов значительного снижения количества патогенов (PSRP — от англ. *Process to Significantly Reduce Pathogens*) (табл. 75)
3	Осадок обрабатывается способом, признанным компетентными органами эквивалентным PSRP (за исключением перечисленных в табл. 75)

[1] НВЧ — наиболее вероятное число.
[2] КОЕ — колониеобразующая единица.

Ограничения на использование осадков в сельском хозяйстве в значительной мере зависят от способов внесения (закапывания), периодов между внесением осадков и сбором урожая или выпуском животных на пастбище и посещения угодий людьми.

Таблица 75
Перечень методов значительного снижения количества патогенов (PSRP), уменьшающих содержание патогенных микробов

Методы PSRP (Process to Significantly Reduce Pathogens)

1. Аэробная ферментация: осадок выдерживают при перемешивании с воздухом или O_2; примерное время выдерживания составляет от 40 дней при температуре 20 °С до 60 дней при 15 °С

2. Просушка на воздухе: на сушильных площадках или в бассейнах, простых или непроницаемых, в течение периода не меньше 3 мес, за время которого окружающая температура (среднесуточная) не опускается ниже 0 °С как минимум в течение 2 мес

3. Анаэробное сбраживание: осадок выдерживают без доступа воздуха; примерное время выдерживания составляет 15 дней при температуре 35–55 °С или 60 дней при 20 °С

4. Компостирование: какой бы ни применялся способ компостирования (закрытый либо на соломе, с аэрацией или без нее), должна поддерживаться температура 40 °С и выше в течение 5 дней. За это время температура компостируемой массы в течение 4 ч должна превышать 55 °С

5. Стабилизация известью: в осадок добавляют известь до достижения величины pH = 12 после 2 ч контакта

Таблица 76
Методы снижения привлекательности осадков для разносчиков

Вариант	*Снижение привлекательности для разносчиков*
1	Содержание ЛВ в осадках в процессе их обработки должно быть снижено не меньше чем на 38 %
2	Если снижения на 38 % не удается достигнуть анаэробным сбраживанием, должно быть проведено лабораторное тестирование, подтверждающее, что данный сброженный осадок, **выдержанный в условиях анаэробиоза** в течение 40 дней при 30–37 °С, теряет не более 17 % исходных ЛВ
3	Если снижения на 38 % не удается достигнуть аэробной ферментацией, должно быть проведено лабораторное тестирование, подтверждающее, что данный ферментированный осадок при содержании СВ 2 % или менее, **выдержанный в условиях аэробиоза** в течение 30 дней при 20 °С, теряет не более 15 % исходных ЛВ
4	Удельное потребление кислорода, измеренное в осадках, предварительно обработанных аэробным путем, меньше или равно 1,5 мг O_2/ч на 1 г СВ при 20 °С
5	Осадок обрабатывают аэробным путем со временем выдерживания не менее 14 дней при минимальной температуре 40 °С (средняя температура за весь период 45 °С) (используется компостирование)
6	Путем добавления щелочного реагента величина pH осадка доводится, как минимум, до 12; после окончания добавления pH в течение 2 ч сохраняется на уровне 12, а в последующие 22 ч — на уровне 11,5 (условия кратковременного хранения — 7 дней)
7	При смешивании осадков, не содержащих свежих первичных осадков, степень сухости (содержания СВ) должна быть не меньше 75 % перед любым смешиванием с другими веществами
8	При смешивании осадков, содержащих свежие первичные осадки, степень сухости (содержания СВ) должна быть не меньше 90 % перед любым смешиванием с другими веществами
9	Осадки вносятся под поверхность почвы. Если осадок, вносимый в почву, относится к классу А, то он должен соответствовать этому классу в течение 8 ч после проведения обеззараживания
10	Осадок, рассеянный по поверхности почвы или хранящийся в специальном устройстве, закапывают в почву в течение 6 ч Если осадок, вносимый в почву, относится к классу А, то он должен быть рассеян по поверхности почвы или складирован в течение 8 ч после проведения обеззараживания
11	Осадок, хранящийся в специальной установке, должен быть прикрыт грунтом или другим материалом по окончании каждого рабочего дня

Таблица 77
Сравнение французского и европейского законодательства в отношении обеззараживания осадков

Патогены	*Французское законодательство (Постановление от 8 января 1998 г.)*	*Проект будущей европейской директивы, версия 27 апреля 2000 г.*
	Осадки считаются обеззараженными при соблюдении следующих норм:	Осадки считаются обеззараженными, если они прошли через одобренный процесс «усиленной обработки»[2] и утвержденной методикой обнаружено 0 КОЕ сальмонелл в 50 г СВ. Возможно включение в требования использование технологии, обеспечивающей снижение на 6lg сальмонеллы senftenberg W775
Сальмонеллы	< 8 НВЧ на 10 г СВ	
Энтеровирусы	< 3 БОЕ на 10 г СВ	
Яйца гельминтов	< 3 жизнеспособных яиц на 10 г СВ	
E. coli	См. примеч.1	$5 \cdot 10^2$ КОЕ на 1 г СВ

[1] Периодический контроль с определением порога содержания E. coli во время исследования процесса обработки.

[2] Термическая просушка (температура осадков > 80 °С, конечная влажность < 10 %, активность воды 0,90 в течение первого часа обработки); аэробная термофильная стабилизация (t ≥ 55 °С в течение 20 ч при порционной обработке); анаэробное термофильное сбраживание (t ≥ 53 °С в течение 20 ч при порционной обработке); прогревание (t = 70 °С в течение 30 мин) с последующим анаэробным мезофильным сбраживанием при 35 °С в течение примерно 12 дней; добавление извести с поддержанием pH ≥ 12 при температуре ≥ 55 °С в течение 2 ч; добавление извести для поддержания pH ≥ 12 в течение 3 мес.

Примечание. Класс В осадков остается, по-видимому, предметом обсуждения среди общественности США.

■ Снижение привлекательности для разносчиков

Одиннадцать вариантов (способов), позволяющих ослабить свойства осадков, привлекающие животных-разносчиков, перечислены в табл. 76.

В дополнение EPA (40 CFR, часть 503) указывает методики анализа, которые следует применять, а также частоту проведения анализов в зависимости от размера очистного сооружения.

Важно отметить, что для получения соответствия осадка классу А или В все процессы необходимо проводить так, чтобы **обработке подвергалась вся масса**

осадка: это автоматически выполняется при эксплуатации реакторов в поршневом режиме или при обработке порциями.

▶ ФРАНЦУЗСКОЕ И ЕВРОПЕЙСКОЕ ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО

Постановлением от 8 января 1998 г. не запрещается внесение на поля осадков, **не прошедших обеззараживание**, хотя и накладываются ограничения на их использование (соблюдение определенной дистанции от жилищ, водозаборов и водоемов, а также временных интервалов внесения).

Постановление учитывает рекомендации Высшего совета общественной гигиены Франции (CSHPF — от фр. *Conseil supérieur d'hygiène public de France*); в табл. 77 оно сравнивается с положениями будущей европейской Директивы (если этот проект будет одобрен).



Глава 3

1. КОАГУЛЯЦИЯ-ФЛОКУЛЯЦИЯ 179
2. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ 200
3. ОТСТАИВАНИЕ 216
4. ФЛОТАЦИЯ 237
5. ФИЛЬТРАЦИЯ 246
6. ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ 269
7. ФЛЮИДИЗАЦИЯ 272
8. ЭЛЕКТРОЛИЗ 274
9. РАЗДЕЛЕНИЕ НА МЕМБРАНАХ 278
10. АДСОРБЦИЯ 306
11. ИОННЫЙ ОБМЕН 316
12. ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ 338
13. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ И РЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ . 365
14. ОБМЕН ГАЗ–ЖИДКОСТЬ 387

Глава 3

Элементарные физико-химические процессы в технологиях обработки воды

1. Коагуляция-флокуляция

1.1. Общие положения

1.1.1. Взвешенные вещества и коллоиды

1.1.1.1. Определения

Более подробное рассмотрение трех видов загрязнений, удаление которых составляет основную цель обработки воды, представлено выше (см. гл. 1, п. 1.3, и гл. 2, пп. 1.1–1.3). Речь идет:

— **о взвешенных веществах** (ВВ: песок, шламы, планктон, органические продукты жизнедеятельности и т. д.);

— **о коллоидных веществах** (мельчайшие частицы глины, цисты простейших организмов, бактерии, макромолекулы и т. д.);

— **о растворенных веществах** [органические вещества (ОВ), соли, газы и т. д.].

Вещества двух первых видов придают воде **мутность**, двух последних видов — **цветность**, а вещества последнего вида определяют солесодержание и другие физико-химические характеристики воды.

1.1.1.2. Роль процессов коагуляции-флокуляции

Процессы коагуляции и флокуляции облегчают удаление **ВВ и коллоидов** путем их концентрирования в форме хлопьев (флокул) с последующим отделением в системах отстаивания, флотации и/или фильтрования (см. пп. 3–5, а также гл. 10 и 13).

Процессы коагуляции и флокуляции являются базовыми для полной или частичной корректировки характеристик воды, обусловленных **наиболее инертными примесями** (илы, глины, коллоиды) или **живыми организмами** (планктонные микроводоросли; микроскопические беспозвоночные, в особенности цисты простейших паразитов: амебы *Giardia*, *Cryptosporidium* и др.; бактерии). Они обеспечивают также **удаление «флокулируемой» части ОВ** (макромолекул, в частности большинство гуминовых кислот, придающих воде цветность) и некоторых тяжелых металлов, точнее, той доли таких микрозагрязнений, которая связана с **ВВ и коллоидными макромолекулвми** (в числе которых следует отметить вирусы, практически всегда обнаруживаемые в воде на взвешенных и коллоидных веществах).

1.1.2. Коллоидные суспензии: необходимость коагуляции

1.1.2.1. Устойчивость коллоидных суспензий

В табл. 1 перечислены некоторые материалы и живые организмы с указанием их размеров и времени, необходимого для их оседания (седиментации) под действием лишь собственного веса в слое воды высотой 1 м, находящейся при температуре 20 °С.

Из табл. 1 можно видеть, что коллоиды являются **частицами**, которые:

— не способны отстаиваться естественным образом;

— имеют чрезвычайно развитую удельную поверхность, что **предопределяет устойчивость их суспензии в воде**.

Для достижения более высокой скорости осаждения потребовалось бы объединить огромное количество коллоидных частиц в агрегаты размером не менее

Таблица 1
Продолжительность отстаивания различных частиц согласно закону Стокса (см. п. 3.1)

Диаметр частиц		*Тип частицы*	*Продолжительность отстаивания в слое воды высотой 1 м*	*Удельная площадь поверхности, $м^2/м^3$*	
мм	*мкм*				
10	10^4	Гравий	1 с	$6 \cdot 10^2$	Оседающие ВВ
1	10^3	Песок	10 с	$6 \cdot 10^3$	
10^{-1}	10^2	Мелкий песок	2 мин	$6 \cdot 10^4$	
10^{-2}	10	Шламы	2 ч	$6 \cdot 10^5$	
10^{-2}	10	Цисты простейших	20 ч	$6 \cdot 10^5$	Коллоиды
10^{-3}	1	Глина	2 сут	$6 \cdot 10^6$	
10^{-3}	1	Бактерии	8 сут	$6 \cdot 10^6$	
10^{-4}	10^{-1}	Коллоид	2 года	$6 \cdot 10^7$	
10^{-5}	10^{-2}	Коллоид	20 лет	$6 \cdot 10^8$	

10–100 мкм. Однако такие агрегаты будут отталкиваться друг от друга под действием электростатической силы, препятствующей их сближению (см. п. 1.1.2.4), и полученная суспензия сохранит высокую устойчивость.

1.1.2.2. Теория двойного слоя

Коллоиды, находящиеся в исходной воде, являются, как правило, носителями отрицательного заряда (дефекты кристаллической решетки, ионизация периферийных химических групп и т. д.). Чтобы нейтрализовать этот отрицательный поверхностный заряд, положительные ионы (называемые противоионами), которые также присутствуют в исходной воде или специально добавляются к ней, притягиваются к отрицательно заряженным коллоидным частицам, образуя вокруг них двойной электрический слой. Предлагались различные теории двойного электрического слоя (рис. 1):

— **теория Гельмгольца** (Helmholtz): слой положительно заряженных ионов полностью перекрывает поверхность коллоидной частицы и обеспечивает электронейтральность образовавшегося комплекса (фиксированный слой);

— **теория Гуи–Чапмана** (Gouy–Chapman): слой положительных ионов неравномерно распределен по поверхности коллоидной частицы; нейтральность комплекса реализуется на бóльшем расстоянии (диффузный слой);

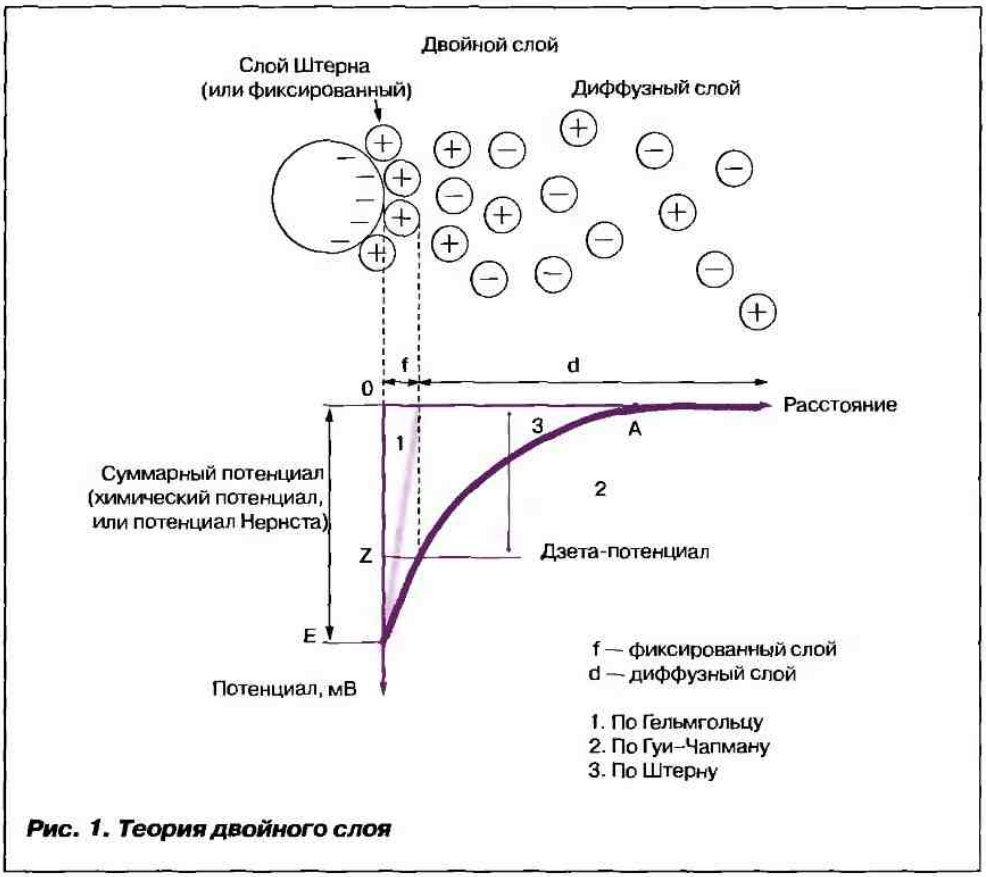


Рис. 1. Теория двойного слоя

— **теория Штерна** (Stern), объединяющая две вышеупомянутые модели и предполагающая образование двойного электрического слоя: первый слой образован ионами жидкости, прилегающими к коллоидной частице, тогда как второй слой диффузно распределен в жидкости, окружающей эту частицу. Как показано на рис. 1 (кривая *3*), суммарный потенциал сначала значительно снижается в фиксированном слое, после чего медленно спадает по мере удаления от частицы коллоида и становится равным нулю в точке A (**изоэлектрическая точка**).

1.1.2.3. Дзета-потенциал

Итак, коллоид характеризуется двумя потенциалами (см. рис. 1):

— E — **термодинамический потенциал**, называемый также потенциалом Нернста; он образуется непосредственно на поверхности коллоидной частицы и не поддается измерению обычными методами;

— Z — потенциал, образующийся на поверхности двойного слоя, называемый иначе **электрокинетическим потенциалом** или **дзета-потенциалом**. Как было уже показано, этот потенциал остается отрицательным, поскольку электрические заряды ионов фиксированного слоя не компенсируют все отрицательные заряды на поверхности коллоидной частицы. Именно этот потенциал управляет взаимодействием коллоидных частиц. Его можно измерять электрофоретическим методом в силу того, что под действием электрического поля частица коллоида достигает такой скорости, при которой между силой электрического притяжения к аноду и силой трения, обусловленной вязкостью жидкой среды, устанавливается равновесие. Соотношение, связывающее эту скорость (электрофоретическая подвижность) и дзета-потенциал, имеет следующий вид:

$$Z = \frac{k \cdot \mu}{\varepsilon} me,$$

где:

me — электрофоретическая подвижность, мкм/(с · В);

ε — диэлектрическая постоянная среды;

μ — динамическая вязкость, Па · с;

k — коэффициент, зависящий от диаметра частицы и толщины двойного слоя.

Следует отметить, что по определению все частицы, имеющие одинаковый электрокинетический дзета-потенциал, обладают одинаковой электрофоретической подвижностью независимо от величины их диаметра.

Прибор, с помощью которого производятся измерения дзета-потенциала, носит название дзетаметра (см. гл. 5, п. 4.1.2.1).

1.1.2.4. Механизм дестабилизации коллоидной суспензии с помощью коагуляции

Когда две коллоидные частицы приближаются друг к другу, они подвергаются воздействию двух сил, имеющих различную природу и противоположную направленность (рис. 2):

— **сила притяжения Ван-дер-Ваальса** ($\vec{F}_A$), зависящая от удельной поверхности и массы коллоидной частицы, а также от природы среды, в которой она находится;

— **сила электростатического отталкивания** ($\vec{F}_R$), зависящая от поверхностного заряда частиц и тем самым от их дзета-потенциала.

Результирующая двух этих сил $\vec{F} = \vec{F}_A + \vec{F}_R$ значительно превышает по величине силу Ван-дер-Ваальса, которой поэтому можно пренебречь, и вместе с тем опреде-

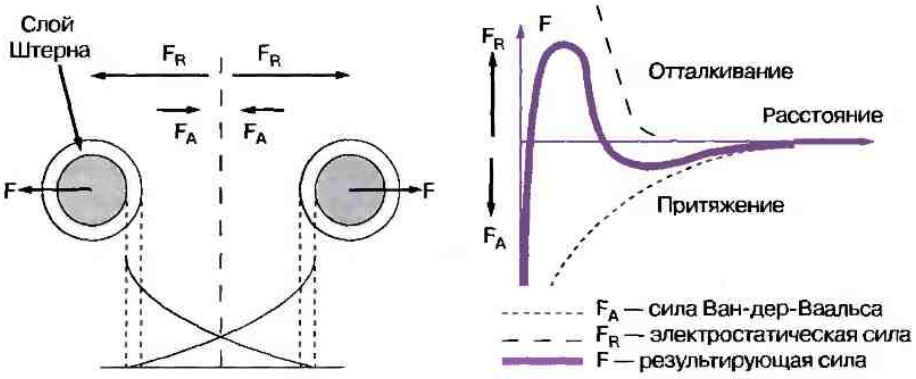


Рис. 2. Устойчивость коллоидной суспензии

ляет направление процесса в сторону агрегации (слипания) частиц [при условии, что выполняется следующее неравенство: $\vec{F}_A > \vec{F}_R$ (по абсолютной величине)] или в сторону их взаимного отталкивания, если $\vec{F}_R > \vec{F}_A$. Именно с этим вторым случаем мы имеем дело в природной воде, что и определяет устойчивость коллоидных сус-

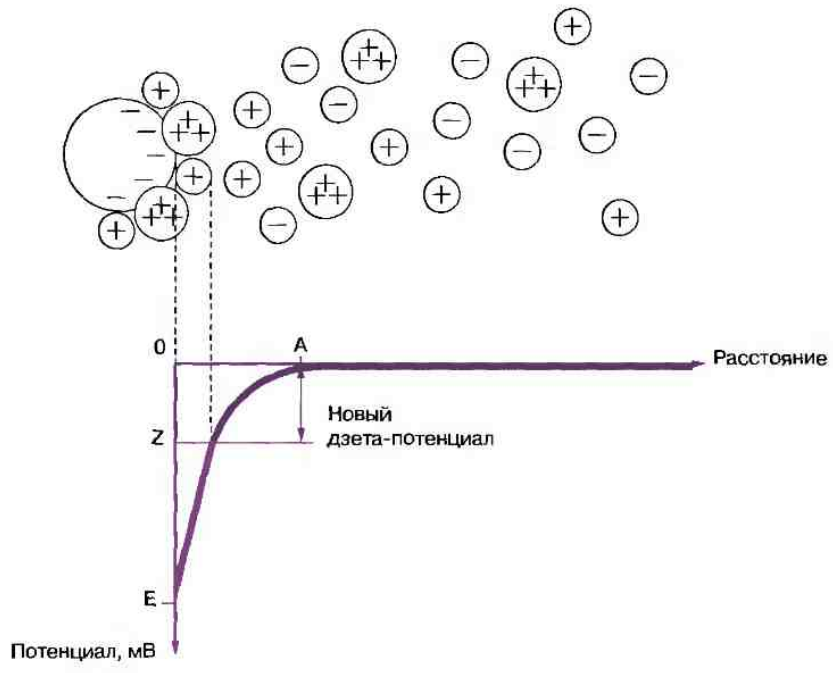


Рис. 3. Исходная вода с добавкой коагулянта (частичная коагуляция)

пензий: кривая (см. рис. 2, правая часть) показывает, что изменение результирующей силы создает некий «энергетический барьер» вблизи частиц.

Таким образом, чтобы нарушить устойчивость суспензии (осуществить коагуляцию), необходимо уменьшить силы электростатического отталкивания, что приводит к необходимости нейтрализации поверхностных зарядов коллоидных частиц: именно это и получают, добавляя в воду так называемые коагулянты (рис. 3 и пояснения в п. 1.1.3.1).

Согласно теории двойного слоя оптимальная коагуляция может быть реализована путем введения реагента, позволяющего свести к нулю величину дзета-потенциала.

1.1.3. Стадии агрегации коллоидных частиц

1.1.3.1. Факторы, оказывающие влияние на коагуляцию

Таким образом, **коагуляция** представляет собой процесс дестабилизации коллоидных частиц путем добавления химического реагента, называемого **коагулянтом**, привносящего в коллоидную среду многовалентные катионы, которые могут быть как свободными, так и связанными с органической макромолекулой (катионные полиэлектролиты). Эти катионы адсорбируются и фиксируются в первом слое Штерна; дзета-потенциал при этом возрастает (см. рис. 3) и по завершении нейтрализации всех отрицательных зарядов коллоидной частицы обращается в нуль либо становится пренебрежимо малым (гл. 5, п. 4.1.2.1, рис. 7).

Отметим, что для обеспечения эффективного действия коагулянта его необходимо **немедленно диспергировать** в воде до получения однородного распределения, причем эта операция должна быть выполнена до выпадения осадка гидроксидов. Для этого в течение достаточно короткого времени потребуется затратить значительную энергию на перемешивание воды, иначе говоря, понадобится создать очень высокие **градиенты скорости**.

В турбулентном режиме градиент скорости описывается выражением

$$G = \sqrt{\frac{P}{V \cdot \mu}} = K\sqrt{\frac{P}{V}},$$

где:

G — средний градиент скорости, $с^{-1}$;

P — потребляемая мощность, Вт;

V — объем, занимаемый жидкостью, $м^3$;

μ — динамическая вязкость, Па · с.

G особенно сильно зависит от температуры, что выражается в различных значениях константы K (табл. 2).

Таблица 2

Температура, °С	*K*
0	23,6
5	25,6
10	27,6
15	29,6
20	31,5
30	35,4
40	38,9

1.1.3.2. Флокуляция

Флокуляция состоит в агломерировании частиц (предварительно **лишенных заряда**) с образованием микрофлокул путем их «сшивания» гидроксильными мостиками, образующимися в результате гидролиза неорганических коагулянтов, либо макромолекулами катионных полиэлектролитов. Микрофлокулы объединяются затем в более крупные **флоку-**

лы, поддающиеся отстаиванию. Этот процесс флокуляции можно оптимизировать добавлением еще одного реагента, называемого **флокулянтом**.

Фактически последовательные процессы агрегации, приводящие к образованию флокул, управляются двумя явлениями переноса, которые и определяют скорость флокуляции:

— **перикинетическая флокуляция**, связанная с броуновской диффузией (тепловое движение), когда все частицы обладают одной и той же кинетической энергией, так что самые маленькие из них имеют наибольшую скорость движения и, следовательно, наибольшую вероятность столкновений. В этом случае скорость флокуляции, или изменение количества слипающихся частиц во времени, описывается выражением

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \frac{8kT}{3\mu} n^2,$$

где:

n — количество частиц на единицу объема;

α — доля эффективных столкновений;

k — константа Больцмана;

T — абсолютная температура.

Эта закономерность справедлива лишь для малых частиц размерами менее 10 мкм. Она описывает образование микрофлокул и отражает влияние на этот процесс «плотности» частиц (n) и температуры;

— **ортокинетическая флокуляция**, связанная с энергией, рассеиваемой в зоне флокуляции. Эффективность такой флокуляции, позволяющей получать крупные хлопья, поддающиеся отделению, описывается выражениями, приведенными в табл. 3.

Можно видеть, что градиент скорости является важным параметром, определяющим скорость флокуляции.

Таблица 3

	Ламинарный режим	*Турбулентный режим*
$\frac{dn}{dt}$	$-\frac{1}{6}\alpha n^2 d^3 G$	$-Kn^2 d^3 G$

Примечание. d — диаметр частицы.

В процессе флокуляции градиент скорости влияет на вероятность столкновения микрофлокул. Однако существенно увеличивать его значение физически невозможно. Дело в том, что при слишком высоких значениях G образующаяся флокула оказывается под воздействием механического сдвига, приводящего к ее разрушению. Наиболее эффективными являются следующие значения G:

— при коагуляции: 400 и даже вплоть до 1000 $с^{-1}$;

— при флокуляции: примерно 100 $с^{-1}$ и менее по достижении флокулой размера свыше 1 мм.

1.1.3.3. Продолжительность коагуляции и флокуляции

Продолжительность процесса коагуляции составляет секунды, тогда как продолжительность флокуляции — минуты (типичный пример: 3 с и 20 мин).

Ход процесса флокуляции можно охарактеризовать безразмерным параметром $G \cdot \xi$, где ξ — время контакта. Значение ξ можно определить с помощью тестов на флокуляцию (см. гл. 5, п. 4.1.2).

1.1.3.4. Краткий обзор протекающих процессов

В табл. 4 перечислены все стадии (как последовательные, так и одновременные) процесса, приводящего к образованию флокул в коллоидной суспензии.

Таблица 4
Стадии агрегирования

Стадия	*Сущность процесса*	*Название процесса*	*Кинетика*
Добавка коагулянта	Реакция с водой: – ионизация; – гидролиз-полимеризация	Гидролиз	Мгновенная Замедленная (зависит от температуры и ионной силы)
Дестабилизация	Селективная адсорбция ионов коагулянта на поверхности частицы	Коагуляция	Очень быстрая, требует повышенного значения G
	Селективная связь ионов с поверхностью частицы		
	Включение коллоида во взвесь гидроксида	Флокуляция	Быстрая (зависит от T, μ, pH, G)
	Связь между частицами за счет действия полимерных компонентов коагулянта		Замедленная (зависит от температуры и ионной силы)
Перенос	Броуновское движение	Перикинетическая флокуляция	Быстрая (зависит от T, μ, n)
	Рассеиваемая энергия (градиент скорости)	Ортокинетическая флокуляция	Медленная (зависит от T, μ, pH, G)

1.1.4. Коагулянты

1.1.4.1. Трехвалентные катионы

Эффективность коагуляции повышается с ростом валентности катиона [теория Шульце–Харди (Schulze–Hardy)]:

$$C = k \cdot z^{-6},$$

где:

C — потребность в реагенте;

z — валентность используемого противоиона.

Например, эффективность трехвалентного иона примерно в 10 раз выше эффективности двухвалентного иона. По этой причине соли трехвалентного железа и алюминия были и остаются реагентами, широко используемыми в коагуляционной обработке воды.

■ Влияние величины pH

Неорганические коагулянты вследствие своего гидролиза изменяют физико-химические характеристики обрабатываемой воды [величина pH, полный щелочной титр TAC (см. гл. 1, п. 4), электропроводность]:

$$M^{3+} + 3H_2O \Leftrightarrow \underset{\downarrow}{M(OH)_3} + 3H^+.$$

Кроме того, **оптимальная величина pH** является компромиссной:

— между значением pH, необходимым для коагуляции (которая связана с природой коллоида и его изоэлектрической точкой);

— между значением pH, необходимым для флокуляции (которая связана с ростом флокулы гидроксида железа или гидроксида алюминия — табл. 5). Обычно это значение соответствует минимальной растворимости образующегося гидроксида (что также обязательно для обеспечения минимальной концентрации растворенного в воде металла в соответствии с действующими стандартами на питьевую воду).

На оптимальную величину pH и минимальную растворимость значительное влияние оказывает ионная сила воды и присутствие в ней органических соединений типа гуминовых кислот.

В связи с этим значение pH коагуляции по мере надобности следует корректировать, добавляя к воде кислоту или щелочь.

Таблица 5

Катион	*Оптимальная величина pH коагуляции-флокуляции*
Al^{3+}	6,0–7,4
Fe^{3+}	Выше 5

■ Интенсивность обработки

Доза коагулянта для обработки определяется в ходе жар-тестов (см. гл. 5, п. 4.1.2). Ее можно откорректировать по результатам измерения дзета-потенциала.

«Идеальная» коагуляция соответствует получению дзета-потенциала, равного нулю, что позволяет осуществить эффективное удаление любых частиц (глинистые частицы, микроводоросли и т. д.). В обработке питьевой воды форсированное удаление растворенных ОВ может потребовать повышения дозы коагулянта. Ее превышение величины, отвечающей нулевому дзета-потенциалу, приводит сначала к увеличению остаточной мутности (кривая на рис. 4, построенная в произвольных единицах) в результате инверсии знака заряда (дзета-потенциал приобретает положительный знак под действием трехвалентных катионов), а затем к исчезновению мутности вследствие захвата коллоидных частиц избыточными флокулами (так называемая коагуляция захватом — от англ. *sweep coagulation*). Такой режим коагуляции часто используют вместе с одновременным понижении величины pH с помощью H_2SO_4 (в этом случае он называется усиленной коагуляцией — от англ. *enhanced coagulation*, — которая применяется, в частности, для глубокой очистки воды от органических предшественников побочных продуктов окисления).

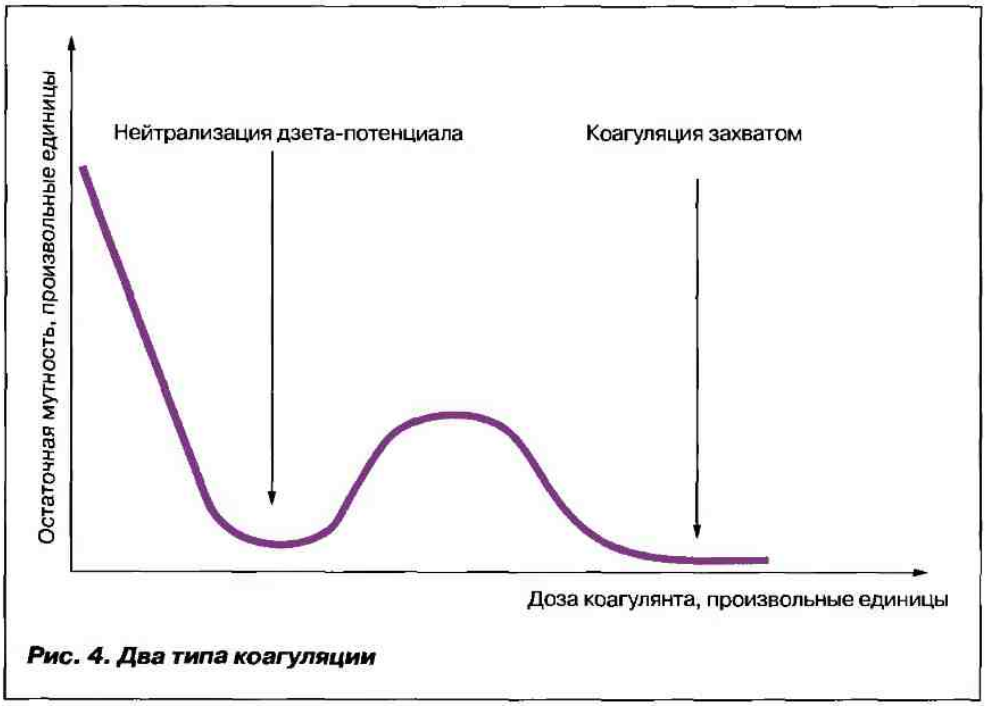


Рис. 4. Два типа коагуляции

Для характеристики этого процесса также иногда используется термин **микрофлокуляция**, подчеркивающий кратковременность процесса флокуляции. При микрофлокуляции формируются флокулы, имеющие небольшой размер (диаметр 1–2 мм), которого, однако, достаточно для их отделения флотацией или на фильтрах. В случае прямой фильтрации можно использовать пониженную концентрацию коагулянта.

■ Образование осадка

Образование гидроксидов металлов сопровождается формированием значительных объемов осадка. Эти осадки очень редко разрешается сбрасывать в природную среду в том виде, в котором они образуются. Вследствие этого они подлежат дополнительной обработке (см. гл. 18 и гл. 22, п. 1.10).

1.1.4.2. Органические коагулянты

Органические коагулянты — это катионные полимеры, иногда используемые взамен минеральных коагулянтов или в дополнение к ним. Они нейтрализуют отрицательно заряженные коллоидные частицы непосредственно своими положительными зарядами. Адсорбция этих полимеров на поверхности частиц позволяет им одновременно «сшивать» эти частицы, что обеспечивает флокуляцию. Одно из существенных преимуществ таких коагулянтов состоит в том, что они приводят к образованию осадка значительно меньшего объема (отсутствие гидроксида).

1.1.5. Добавки для хлопьеобразования (или флокулянты)

Для усиления флокуляции ранее использовались **минеральные** (активный кремнезем) или **природные** (крахмал, альгинат) **полимеры**. Однако появление **синте-**

тических полимеров (макромолекулы очень большой длины, способные адсорбироваться на микрофлокулах и, следовательно, сшивать их друг с другом) позволило существенно изменить характеристики процесса флокуляции, дав возможность формировать флокулы гораздо больших размеров и более устойчивые по отношению к деформации сдвига.

Оптимальную интенсивность обработки, как и в случае коагуляции, определяют в ходе теста на флокуляцию (жар-тест — от англ. *jar-test* — см. гл. 5, п. 4.1.2.2), который по необходимости дополняют тестом на эффективность отстаивания осадка.

Период времени между добавлением коагулянта и флокулянта является фактором первостепенной важности: фактически действие флокулянта становится эффективным лишь после завершения стадии микрофлокуляции. Продолжительность этого периода зависит от целого ряда параметров (состава воды, температуры и т. п.), и его следует в каждом случае определять экспериментально.

Применение синтетических флокулянтов приводит к значительному снижению объемов осадка, а в комбинации с современными методами его отделения, например на установках **Densadeg** (см. гл. 10), они позволяют получать осадки, которые можно обезвоживать без промежуточного сгущения.

1.1.6. Влияние предварительного окисления

Известно, что такие методы обработки, как **предварительное хлорирование** (например, морской воды) и в особенности **предварительное озонирование**, позволяют значительно облегчить процесс коагуляции-флокуляции. Это происходит в результате разрушения или по меньшей мере десорбции органической пленки, окружающей некоторые коллоидные частицы и препятствующей фиксации дестабилизирующих катионов. Кроме того, озон в небольших дозах (< 1 г/м^3) позволяет снижать число коллоидных частиц и повышать молярную массу некоторых органических соединений (структурирование за счет образования поперечных связей), что также способствует коагуляции. Типичным случаем положительного действия озона является обработка воды с высоким содержанием ОВ и водорослей или же органических соединений, образующих комплексы с железом или марганцем; в последнем случае озон разрушает органические комплексы и окисляет высвободившиеся ионы металлов.

1.2. Наиболее употребляемые реагенты

К реагентам, используемым для коагуляции и флокуляции, относятся минеральные соли, как простые, так и полимеризованные, а также органические полимеры — природные и синтетические. В таблицах, приведенных в гл. 8 (пп. 3.5.1 и 3.5.7), дается краткий обзор характеристик коммерческих видов различных реагентов.

1.2.1. Минеральные коагулянты

Реакции, рассматриваемые в данном разделе, представляют собой схематическую запись окончательного результата нескольких различных реакций. Все образующиеся при этом продукты растворимы, за исключением $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$.

Все наиболее употребительные коагулянты производятся на основе солей алюминия и железа по целому ряду причин, таких как:

— безвредность (иногда принимаемая под сомнение в некоторых странах: недоказанная опасность алюминия с точки зрения возбуждения болезни Альцгеймера);
— эффективность (трехвалентные катионы) при минимальной растворимости вблизи величины pH = 7;
— стоимость.

В некоторых случаях можно также использовать и синтетические продукты, например катионные полиэлектролиты, рассматриваемые далее.

1.2.1.1. Соли алюминия

▶ ПРОСТЫЕ СОЛИ

При введении ионов Al^{3+} в воду базовой реакцией является образование осадка гидроксида алюминия с некоторым подкислением воды (гидролиз):

$$Al^{3+} + 3H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3H^+. \quad (1)$$

Кислая среда воздействует на некоторые структуры, находящиеся в растворе, например на ионы бикарбонатов (гидрокарбонатов):

$$HCO_3^- + H^+ \Leftrightarrow H_2O + CO_2. \quad (2)$$

Суммарная реакция запишется в виде

$$Al^{3+} + 3HCO_3^- \Leftrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2. \quad (3)$$

Если буферная емкость исходной воды, определяемая титром ТАС, недостаточна, то кислотность, повышающаяся при добавлении коагулянта, должна компенсироваться путем введения какого-либо основания (каустической соды, извести, карбоната натрия).

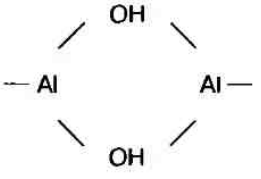
Повторимся: речь идет именно о суммарных реакциях; реальные механизмы гораздо более сложны, и в них участвуют различные промежуточные формы соединений алюминия между ионом Al^{3+} и гидроксидом $Al(OH)_3$, общую формулу которых можно записать следующим образом:

$$Al(OH)_x^{(3-x)+},$$

где $1 < x < 2{,}5$, например: $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$. Эти ионы, в свою очередь, могут гидратироваться согласно общей формуле

$$[Al(H_2O)_{6-x}(OH)_x]^{(3-x)+}.$$

Сложные ионы могут затем полимеризоваться путем сшивания гидроксильными мостиками



Огромное разнообразие полимеров, способных образовываться в соответствии с местными физико-химическими условиями (величина pH, температура, концентра-

ция растворенных солей, количество коллоидных частиц и их природа и т. п.), в число которых входят соединения начиная от $Al_6(OH)_{12}^{6+}$ и $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ до $Al_{54}(OH)_{154}^{8+}$ (что отвечает общей формуле вида $Al_n(OH)_p^{(3n-p)+}$), объясняет наблюдаемые различия процессов флокуляции в воде, имеющей разное происхождение.

Разумеется, эти различия не являются независимыми от тех, которые связаны с нейтрализацией заряда, имеющегося на частицах материала, взвешенного в исходной воде: в действительности комплексные ионы претерпевают указанные изменения именно на поверхности частиц, определяющих мутность воды, что и позволяет им встраиваться в образующуюся флокулу; таким образом, процесс формирования флокулы можно рассматривать как сшивание гидроксиалюминиевыми комплексами коллоидных частиц, исходно присутствовавших в исходной воде.

К наиболее широко применяемым реагентам относятся:

— **сульфат алюминия** в кристаллической: $Al_2(SO_4)_3$, $14H_2O$ или $18H_2O$ или жидкой форме: раствор, содержащий 600–720 г/л кристаллического сульфата ($18H_2O$); общепринятое название — алюминиевые квасцы (англ. *alum*);

— **хлорид алюминия** $AlCl_3$, жидкий препарат (эффективный, но довольно малораспространенный реагент);

— жидкий **алюминат натрия** Al_2O_3, nNaOH, гидролизующийся с образованием AlO^-, сопровождающимся выделением большего или меньшего избытка NaOH.

Как указывалось выше, при гидролизе сульфатов, хлоридов и даже хлорсульфатов алюминия повышается кислотность среды, которая нейтрализуется путем разложения бикарбонатов. При этом величина pH более или менее быстро снижается (вне оптимальной зоны pH), что определяется буферной емкостью воды. Уравнение суммарной реакции (для наиболее типичного случая — сульфата алюминия) запишется в виде

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 34CaSO_4 + \underline{2Al(OH)_3\downarrow} + 6CO_2. \qquad (4)$$

Отсюда следует, что раствор коммерческого сульфата алюминия $18H_2O$ (0,81 мг/л по Al) с концентрацией 10 мг/л:

— снижает титр ТАС на 0,45 °F (французских градусов — см. гл. 1, п. 4) и настолько же увеличивает содержание сульфатов;

— образует 2,35 мг/л гидроксида Al;

— высвобождает 4 мг/л CO_2.

При очень низком значении титра ТАС в вышеприведенном примере следует добавить 3,33 мг/л гашеной извести $Ca(OH)_2$ (т. е. 0,45 °F) для удержания величины pH в оптимальной зоне (см. также п. 13, реминерализация).

В случае применения алюмината, напротив, при необходимости приходится нейтрализовывать кислотой натриевую щелочность; заметим также, что стоимость этого реагента достаточно высока, и это ограничивает его применение комбинированными обработками воды: обескремнивание в процессе осветления (см. п. 2.2).

▶ ПОЛИМЕРЫ АЛЮМИНИЯ

Если перед употреблением вышеуказанным солям алюминия придать частично щелочной характер добавлением ионов OH^-, то эти соли «предполимеризуют» гидроксильные цепочки, оставляя многочисленные узлы Al^{3+} свободными для коагуляции.

Полимеры алюминия с общей формулой $Al_n(OH)_p(Cl)_{3n-p}$ (полихлориды алюминия) или $Al_n(OH)_p(Cl)_q(SO_4)_r$ (полихлорсульфаты алюминия) характеризуются своим молярным отношением: $R = \frac{p}{n} = \frac{OH}{Al}$. Чем выше величина этого отношения, тем боль-

ше длина цепочек и тем сильнее флокулирующее действие реагента, быстро формирующего флокулу, имеющую надлежащий размер и плотность; вместе с тем с увеличением R растет неустойчивость флокул, поэтому на практике область значений R ограничивается диапазоном 0,4–0,6.

В настоящее время существует множество коммерческих продуктов и постоянно разрабатываются новые реагенты. На французском рынке представлены следующие препараты: PAC, PACS, WAC, WAC-HB, PAX-XL9 и др.

■ **Основной полихлорид алюминия**

При желании дальнейшего увеличения значения R основный полихлорид алюминия следует приготавливать на месте его употребления непосредственно перед применением. В таких случаях R может достигать значений > 2, что позволяет осуществлять быструю флокуляцию с минимальной дозой реагента для эффективного удаления ОВ.

К сожалению, приготовление реагента *in situ* не столь просто, что до настоящего времени препятствует широкому его употреблению.

1.2.1.2. Соли железа

Среди солей железа наиболее употребительны соли трехвалентного железа. Суммарная реакция та же, что и в случае солей алюминия:

$$Fe^{3+} + 3HCO^-_3 \rightarrow \underline{Fe(OH)_3}\downarrow + 3CO_2. \qquad (5)$$

Например, для хлорида трехвалентного железа (хлорного железа) в воде, содержащей бикарбонат кальция, получаем

$$2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CaCl_2 + 6CO_2. \qquad (6)$$

В случае применения солей железа возникают те же проблемы снижения титра ТАС и/или щелочных продуктов, добавляемых для удержания pH в оптимальной зоне (хотя этот диапазон значительно шире, чем для солей алюминия).

На коммерческом рынке представлены следующие формы:

— сублимированное хлорное железо $FeCl_3$, кристаллизованное $FeCl_3$, $6H_2O$, и, наиболее часто, жидкий препарат, содержащий 600 г/л $FeCl_3$ (41 % по массе);

— порошок кристаллизованного сульфата трехвалентного железа $Fe_2(SO_4)_3$, $9H_2O$, и даже хлорсульфаты железа;

— порошок сульфата двухвалентного железа $FeSO_4$, $7H_2O$; в случае применения при значении pH, близком к нейтральному, данный реагент следует предварительно окислять ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$), часто для этого применяется Cl_2; кроме того, $FeSO_4$, являясь побочным продуктом промышленного производства, редко обладает качеством, необходимым для обработки воды, предназначаемой не только для питьевых, но и для промышленных целей.

Реакция (6) позволяет определить, например, что раствор коммерческого хлорного железа (41 % по массе) с концентрацией 10 мг/л снижает титр ТАС на 0,38 °F и при этом увеличивает содержание хлоридов, образует 2,7 мг/л $Fe(OH)_3$ и высвобождает 3,3 мг/л CO_2.

Отметим, что на рынке отсутствуют преполимеры железа.

Следует заметить, что реагенты, содержащие ионы **железной кислоты** (феррат натрия и, предпочтительно, более устойчивый феррат калия), представляют потенциальный интерес, так как они могут выполнять две функции:

— **окислительная**, поскольку шестивалентное железо ионов FeO_4^{2-} присоединяет электроны, восстанавливаясь до Fe(III);

— **коагулирующая** за счет образующихся ионов Fe^{3+}.

При растворении в воде они выделяют кислород и образуют ионы OH^- (отсюда необходима корректировка значения pH, а в некоторых случаях — их совместное применение с традиционным коагулянтом, обладающим эффектом подкисления).

1.2.1.3. Обычные дозы реагента

Для выбора наилучшего реагента (по показателям качество/цена) и определения доз для обработки этим реагентом обычно необходимо провести специальное тестирование.

Таблица 6

Доза, г/м³	*Кристаллизованные сульфатные квасцы*	*Хлорное железо $FeCl_3$*	
		Чистое	*Раствор 41%-й*
Поверхностные воды			
Флокуляция на фильтре	3–10	1,5–4,0	3,5–10,0
Отстаивание воды:			
– слабо загрязненной	15–30	6–12	15–30
– среднемутной	30–60	12–25	30–60
– сильномутной	60–150	25–60	60–150
– сильно окрашенной	100–250	40–100	100–250
– содержащей планктон	60–150	25–60	60–150
Сточные воды:			
– необработанные	40–300	16–120	40–300
– в третичной обработке	10–60	4–25	10–60

В табл. 6 приведены дозы реагента в граммах на кубический метр (г/м³) [или миллиграммов на литр (мг/л)] для солей железа или алюминия в технологии осветления.

1.2.2. Природные флокулянты

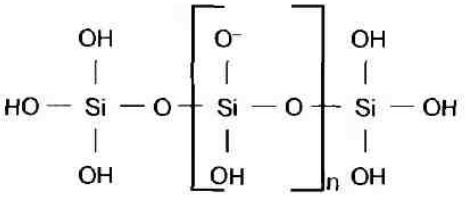
1.2.2.1. Минеральные флокулянты

■ Активированный кремнезем

Активированный кремнезем был первым флокулянтом, используемым в обработке воды. Этот продукт дает неплохие результаты главным образом при совместном применении с сульфатом алюминия в холодной воде. Поскольку он является малоустойчивым, его приготавливают непосредственно перед применением путем частичной нейтрализации щелочности раствора силиката натрия.

Для подкисления обычно используется H_2SO_4, однако можно применять также HCl, $NaHCO_3$, хлорную воду и т. п. При точно соблюдаемых условиях по величине pH и концентрации высвобождаемая кремневая кислота $Si(OH)_4$ полимеризуется

благодаря формированию связей Si–O–Si, образуя вначале димер вида $(OH)_3Si–O–Si(OH)_3$, а затем ионизированный полимер, имеющий общую формулу



Применяемая доза реагента в пересчете на SiO_2 составляет 0,5–4 мг/л.

■ Силикоалюминат

Сульфат алюминия, имеющий в растворе кислую реакцию, может использоваться для активирования силиката натрия. В результате получают полимеризованный силикоалюминат. На рынке представлены также композиционные продукты, обладающие одновременно коагулирующим и флокулирующим действием. Их приготавливают введением поликремневой кислоты в соль алюминия с образованием полисиликосульфата или полисиликохлорида алюминия.

■ Прочие минеральные добавки

В технологическом процессе перед отстаиванием или фильтрацией *в* воду, не содержащую достаточного количества ВВ, вводят вещества, содержащие механические примеси. Эти вещества не являются флокулянтами, однако они принимают участие в увеличении размеров и плотности флокул. К ним относят, например:

— некоторые глины (бентонит, каолин);
— порошкообразный карбонат кальция;
— порошкообразный активированный уголь (ПАУ, используемый преимущественно как адсорбент);
— мелкий песок (в так называемой технологии «утяжеленной флокулы» — см. п. 3.5).

1.2.2.2. Органические флокулянты (природные полимеры)

К ним относятся полимеры, извлекаемые из продуктов животного или растительного происхождения.

■ Альгинаты

Альгинаты натрия получают из альгиновой кислоты, выделяемой из морских водорослей. Основными компонентами этой полимерной структуры являются гулуроновая и маннуроновая кислоты. Молярная масса составляет $2 \cdot 10^3$–10^4 Da (см. гл. 8, п. 3.1.2).

Альгинаты особенно эффективны в качестве флокулирующих добавок в присутствии солей трехвалентного железа. Они дают также хорошие результаты и с солями алюминия. Рациональная доза реагента составляет 0,5–2 мг/л.

■ Крахмалы

Крахмалы получают из клубней картофеля и тапиоки или из экстрактов семян растений. Они представляют собой нелинейные разветвленные полимеры глюкопиранозы, имеющие иногда частично оборванные связи (OH^-) или являющиеся продук-

тами замещения (карбоксиэтил декстрон). Эти соединения применяются в дозах 1–10 мг/л предпочтительно вместе с солями алюминия.

Крахмалы и альгинаты являются твердыми продуктами, которые следует переводить в раствор с концентрацией 5–10 г/л. Сразу же после разбавления они могут подвергаться быстрому биологическому разложению, особенно интенсивному при температуре раствора свыше 20 °С.

■ Другие соединения

Флокулирующими свойствами обладают и многие природные полисахариды (производные целлюлозы, растительные смолы, танины, ксантены), однако, будучи малоэффективными, они редко используются при обработке воды.

1.2.3. Синтетические органические коагулянты

Коагулянты этого типа образованы синтетическими органическими молекулами, обладающими катионными свойствами и имеющими молярную массу средней величины (10^4–10^5 Da). Они существуют только в жидкой форме в виде водных растворов.

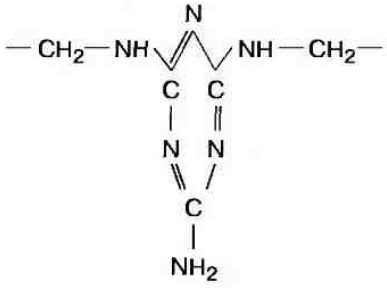
Синтетические органические коагулянты можно использовать без предварительной подготовки, и ими можно полностью или частично заменить минеральные коагулянты. Раствор после разбавления следует вводить непосредственно в трубопровод.

Органические коагулянты лишь незначительно изменяют значение pH воды и очень слабо влияют на ее солесодержание. Это приводит к существенному снижению объема образующегося осадка. Извлекаемые осадки более плотные, но вместе с тем и более клейкие. Поэтому применение органических коагулянтов не может быть рекомендовано для любого типа установок отделения осадков.

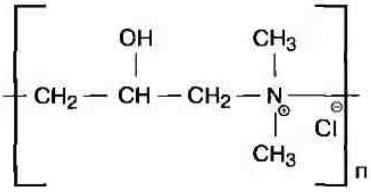
1.2.3.1. Классификация

Различают три основных семейства синтетических органических коагулянтов:

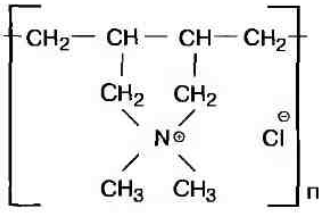
— меламинформальдегид (или меланминформол):



— эпихлоргидрин диметиламин (в сокращенном виде эпиDMA):



— полихлорид диаллилдиметил аммония (в сокращенном виде полиDADMAC):



Известны и другие продукты, например различные полиамины эпиDMA и полиэтиленамины, используемые главным образом при осветлении промышленных сточных вод (ПСВ).

Примечание. Существуют также и органические коагулянты природного происхождения (например, хитозан, экстракты семян тропических растений и др.), но они не имеют широкого применения.

1.2.3.2. Области применения

Учитывая ограниченное количество свободных катионных зарядов синтетических органических коагулянтов, их применение представляет интерес прежде всего при очистке воды от мелких взвешенных примесей или слабозаряженных коллоидных частиц (низкий дзета-потенциал), и в этом случае их применение оказывается простым и экономичным.

■ Осветление

При обработке воды, предназначаемой для пищевого потребления, следует соблюдать требования законодательных норм конкретной страны. Рекомендуемая для применения доза реагента составляет 5–15 г/м^3 в пересчете на жидкий коммерческий продукт.

■ Коагуляция на фильтре

При фильтрации морской воды процесс коагуляции может сочетаться с преждевременным и крайне нежелательным процессом осаждения коагулянта, обусловленным высоким солесодержанием морской воды. По этой причине возможно применение лишь некоторых коагулянтов.

■ Промышленные сточные воды

Обработка ПСВ является весьма важной сферой применения органических коагулянтов. Применяемые дозы реагента (от 5 до 50 г/м^3) существенно зависят от типа сточных вод.

1.2.3.3. Совместное действие с минеральным коагулянтом

В некоторых случаях отдельно взятый органический коагулянт не может обеспечить достижения того же качества воды, что дает неорганический коагулянт.

Совместное применение коагулянтов двух типов позволяет значительно (на 40–80 %) снизить необходимое количество минерального коагулянта при одновременном уменьшении объема образующегося осадка.

1.2.4. *Синтетические органические флокулянты*

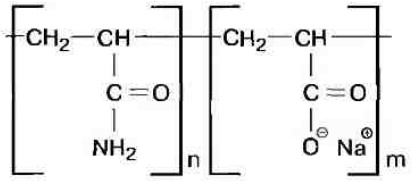
Синтетические органические флокулянты образованы **макромолекулами с очень большой длиной цепочки**; их получают путем полимеризации синтетических мономеров, часть из которых обладают электрическим зарядом или ионизирующимися группами. Они имеют очень высокую молярную массу (10^6–10^7 Da), что обеспечивает, как правило, лучшее качество флокуляции (размер, прочность и плотность флокулы), чем при использовании природных полимеров.

1.2.4.1. Классификация

Синтетические органические флокулянты классифицируют согласно характеру ионообразования полимера.

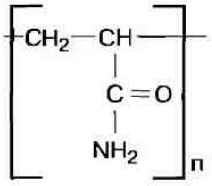
■ **Анионные**

Как правило, к ним относятся сополимеры акриламида и акриловой кислоты:



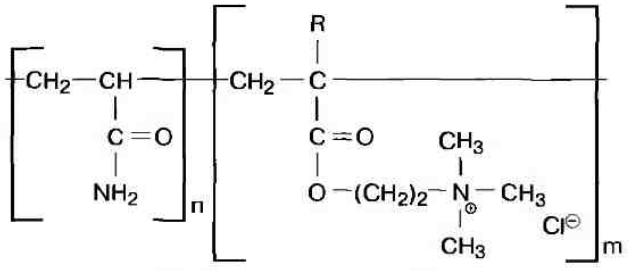
■ **Нейтральные (неионные)**

Главным образом к ним относятся полиакриламиды:



■ **Катионные**

В категорию катионных флокулянтов входят сополимеры акриламида и катионного мономера, содержащего четвертичный азот с хлорметиловой группой. Обычно в качестве такого мономера используют метакрилат диметиламинэтила (сокращенно МАДАМ) или акрилат диметиламинэтила (сокращенно АДАМ):



R = CH_3 : МАДАМ R = H : АДАМ

1.2.4.2. Применение

Имеющиеся на рынке органические флокулянты представлены в трех различных формах:

— твердые продукты;
— эмульсии (эмульсия полимера в органическом растворителе);
— водные растворы (концентрация примерно 20 г/л).

Применение твердых флокулянтов или их эмульсий всегда требует специальной подготовки для перевода их в раствор. Обязательной процедурой является вторичное разбавление этих продуктов (см. гл. 20, п. 6.1).

1.2.4.3. Области применения

■ Поверхностные воды

При осветлении синтетический флокулянт применяют в сочетании с коагулянтом. Наилучшим обычно является анионный полимер, гораздо реже — неионный или очень слабокатионный.

Обычная доза составляет от 0,05 до 0,5 г/м^3. В некоторых случаях особо загрязненной воды (стадия грязеотделения) можно применять до 2 г/м^3 полимера.

Примечание. В большинстве стран применение полимеров для обработки питьевой воды **строго регламентируется** (см. гл. 2, п. 2.8.1).

■ Промышленные сточные воды

При осветлении с использованием минерального коагулянта анионный полимер обычно вводят в количестве до 2 г/м^3. В некоторых особых случаях (в гальваническом производстве, черной металлургии, мокрой очистке газов) лучшие результаты дает применение только катионного полимерного коагулянта-флокулянта (в количестве от 0,5 до 5 г/м^3).

■ Городские сточные воды (физико-химическая обработка)

При обработке ГСВ наиболее эффективным оказывается применение флокулянтов, принадлежащих, как правило, группе анионных полимеров, в комбинации с минеральным коагулянтом. В тех случаях, когда поставленная цель состоит только в удалении ВВ, можно обойтись одним синтетическим флокулянтом.

■ Обезвоживание осадков

Катионные флокулянты обычно более пригодны для обработки органических осадков. Осадки минерального характера требуют применения анионных флокулянтов. Расход реагента составляет от 0,5 до 10 кг полимера на 1 т сухого вещества (см. гл. 18).

1.3. Флокуляция в контакте с осадком

После интегрирования дифференциальных уравнений, описывающих ортокинетическую флокуляцию (см. п. 1.1.3.2), для эффективности флокуляции получаем соотношение вида

$$e = k \cdot C^{\alpha} \cdot G^{\beta} \cdot t^{\gamma},$$

где:

e — параметр, зависящий от характеристик образовавшейся флокулы (размер, отстаиваемость, фильтруемость и т. п.) или от качества осветляемой воды;

C — концентрация осадка в реакторе флокуляции;
G — градиент скорости;
t — время контакта;
$\alpha, \beta, \gamma > 0$.

Увеличение контактирующей массы (т. е. концентрации C) приводит к повышению вероятности столкновений частиц внутри реактора, т. е. к возрастанию эффективности флокуляции. Этот принцип используется в **осветлителях со слоем осадка**, где в зоне флокуляции создается (или вводится в нее) более значительная масса осадка.

Увеличить массу осадка в зоне флокуляци можно двумя разными способами (см. также п. 3.4):

— **рециркуляция осадка**, осуществляемая с помощью встроенной или внешней системы, которая постоянно поставляет в зону флокуляции концентрированные осадки со дна отстойника;

— **формирование взвешенного слоя осадка** в сооружении с восходящим потоком; во взвешенном слое устанавливается равновесие между скоростью восходящего потока воды и скоростью оседания осадка, тормозящейся сфлокулированными частицами. Начиная с некоторой концентрации этих частиц формируется слой осадка, который играет одновременно роль флокулятора и «флюидизированного фильтра» и обеспечивает, благодаря этому, превосходную флокуляцию и оптимальное отстаивание.

Контакт обрабатываемой воды с осадком предоставляет целый ряд преимуществ:

— повышение скорости флокуляции;
— отсутствие мелких частиц, образование однородных флокул;
— увеличение скорости отстаивания и, как следствие, уменьшение габаритов соответствующего сооружения;
— завершение специфических реакций (осаждение, адсорбция на ПАУ и т. д.);
— повышение эффективности удаления органических примесей благодаря адсорбции на флокуле осадка;
— экономия химических реагентов (лучшее использование реагентов, коагулирующее и флокулирующее действие рециркулированных осадков).

Область применения флокуляции в контакте с осадком весьма широка: осветление, специальные процессы осаждения (декарбонатация, обескремнивание и т. д.), обесцвечивание, удаление железа и марганца, осветление до и после аэробной и анаэробной биологической очистки.

Примечание. Чрезмерное возрастание концентрации осадка в реакторе является фактором, ограничивающим скорость отстаивания.

Далее (п. 3 настоящей главы и гл. 10) будет показана практическая важность концепции флокуляции в контакте с осадком.

1.4. Частный случай эмульсий

Условия флокуляции эмульсий углеводородов или масел зависят от природы этих продуктов:

— **механические эмульсии**: они относительно неустойчивы и после предварительного статического отстаивания в течение одного часа характеризуются размерами мицелл, составляющими от десятков до сотен микрометров;

— **химические эмульсии**: эти продукты относительно устойчивы, что связано либо с природой углеводорода (асфальтены, нафтенаты), либо с присутствием диспергирующих агентов (щелочные средства, моющие средства и т. д.). После

предварительного статического отстаивания в течение одного часа они характеризуются размерами мицелл от 0,1 мкм (микроэмульсии) до 10 мкм и концентрацией углеводородов, изменяющейся в весьма широких пределах: от 100 мг/л (сточные воды нефтехимических комплексов) до 50 г/л (смазочно-охлаждающие жидкости на водной основе).

Так же как и в случае коллоидов, процесс коагуляции эмульсий включает стадию нейтрализации дзета-потенциала, однако после этого доминирующими могут стать механизмы коалесценции капелек.

Обработка механических эмульсий может включать стадию дестабилизации или частичной коагуляции органическим коагулянтом, непосредственно за которой следует коалесцентная фильтрация или флотация.

Обработка химических эмульсий должна включать в себя полную коагуляцию с последующей флокуляцией и напорной флотацией растворенным воздухом.

В настоящее время все чаще применяются ультрафильтрационные (УФ) мембраны, позволяющие осуществлять прямое отделение капелек примеси от воды без необходимости дестабилизации эмульсии; напротив, чем эмульсия устойчивее, тем больше можно ее концентрировать без опасности замасливания мембраны. В результате такой обработки получают концентрат, содержащий до 30–40 % масел, и водную фазу, свободную от углеводородов.

2. Химическое осаждение

При обработке воды с применением химического осаждения (помимо процессов коагуляции-флокуляции) главным образом добиваются перевода в нерастворимое состояние одного или нескольких минеральных соединений, которые беспокоят потребителя. Среди них: ионы, обусловливающие жесткость воды (Ca^{2+} и Mg^{2+}), металлы, некоторые анионы (например, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, F^- и т. д.).

Таким образом, в каждом конкретном случае необходимо вводить в воду ионы (в форме растворимого реагента), образующие с подлежащими удалению примесями осадок как можно более нерастворимого соединения.

При конкретных значениях температуры и pH остаточная растворимость определяется произведением растворимости (K_S — см. гл. 1, п. 2.2) осаждающегося вещества. Это позволяет при необходимости регулировать остаточное содержание удаляемых ионов путем смещения равновесия в результате передозирования (нарушения стехиометрического количества) реагента. Однако такой способ стоит весьма дорого (повышенный расход реагента) и приводит к появлению в воде избытка ионов реагирующего вещества, который в некоторых случаях и сам по себе может быть мешающим.

2.1. Удаление жесткости воды (кальций и магний)

2.1.1. Основные методы

2.1.1.1. Декарбонатация известью

■ Базовая реакция

Химические реакции декарбонатации (в России обычно применяется термин «декарбонизация») можно представить в следующем виде:

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow \underline{2CaCO_3} + 2H_2O. \quad (1)$$

Однако если вода содержит свободный CO_2, что обычно и имеет место, то это соединение первым реагирует с известью, образуя гидрокарбонат

$$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2, \quad (2)$$

что влечет за собой повышение титра ТАС (общая щелочность) и кальциевого титра ТСа (кальциевая жесткость), и лишь после этого начинает протекать реакция (1).

Если ТСа < ТАС (вода, содержащая бикарбонаты кальция и магния), то затем протекает следующая реакция:

$$Ca(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + \underline{CaCO_3} + 2H_2O. \quad (3)$$

Поскольку карбонат магния достаточно растворим в воде (порядка 70 мг/л), наличие избытка извести влечет за собой реакцию

$$Ca(OH)_2 + MgCO_3 \rightarrow \underline{CaCO_3} + \underline{Mg(OH)_2}, \quad (4)$$

так что при условии точного дозирования реагента щелочность воды может быть снижена до теоретической растворимости системы $CaCO_3 + Mg(OH)_2$, которая при обычных условиях по концентрации и температуре составляет 2–3 °F.

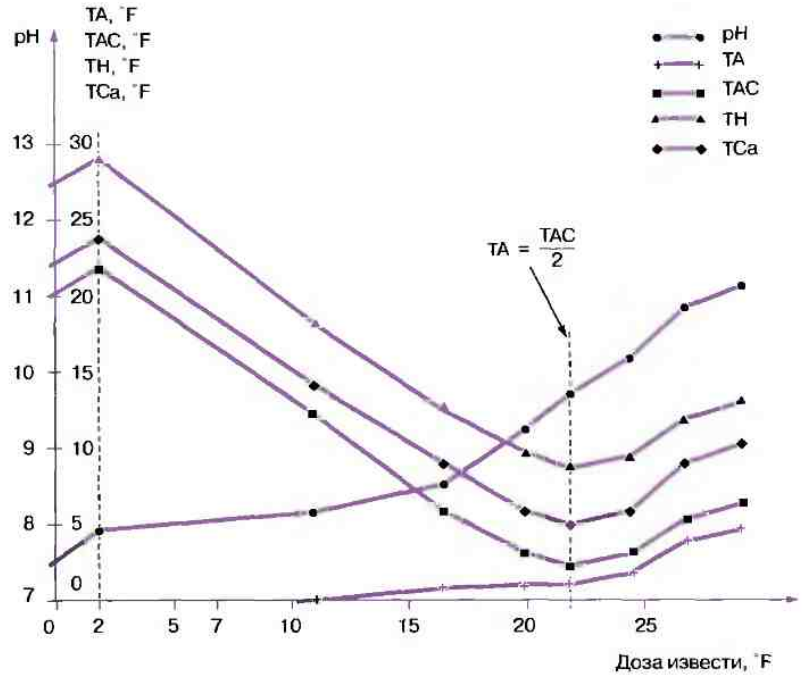


Рис. 5. Изменение титров воды в зависимости от количества введенной извести

Однако на практике это предельное значение титра ТАС может возрастать вследствие присутствия растворенных примесей (таких, например, как органические кислоты, аммоний, фосфаты и т. д.).

Как можно видеть из вышеприведенных химических уравнений, эти реакции позволяют устранять лишь бикарбонатную жесткость [гидротиметрический титр ТН (общая жесткость) уравновешен титром ТАС]. Это означает, что они не устраняют ни постоянную жесткость (ТН – ТАС > 0), для чего потребуется добавлять карбонат натрия (см. п. 2.1.1.2), ни бикарбонаты, которые не участвуют в формировании жесткости (вода, содержащая бикарбонат натрия) и для удаления которых понадобится добавление извести.

Вышесказанное иллюстрируется на рис. 5 на примере воды, содержащей бикарбонат кальция. Графики показывают изменение различных титров в зависимости от вводимой дозы извести.

■ Механизм кристаллизации

Образующийся карбонат кальция имеет кристаллическую форму, и вследствие этого кинетика его осаждения подчиняется закономерностям, описывающим процессы формирования центров кристаллизации и собственно кристаллизации, а именно:

— в отсутствие центров кристаллизации осаждение идет очень медленно, вода остается перенасыщенной и осаждение происходит на некоторых взвешенных частицах, присутствующих в воде, но преимущественно этот процесс протекает на свободных поверхностях, и главным образом на металлических поверхностях (стенки реакторов, смесителей, каналов, задвижек и прочей арматуры и т. п.). При этом наблюдается постепенное нарастание слоя отложений, которое часто протекает достаточно быстро;

— в присутствии же кристаллов осаждение происходит чрезвычайно быстро и равновесие достигается в течение нескольких минут. По меньшей мере это справедливо для того случая, когда кристаллы остаются достаточно «чистыми», т. е. не содержат таких загрязнений, как адсорбированные органические полимеры, коллоидные частицы, гидроксиды металлов. В частности, осадок $Mg(OH)_2$ замедляет процесс осаждения и, что особенно заметно, приводит к снижению плотности образовавшихся кристаллических агрегатов. По этим причинам следует увеличивать габариты используемых реакторов и отстойников (см. гл. 10).

Таким образом, хорошая установка для декарбонатации должна иметь:

— зону тщательного перемешивания рециркулируемых кристаллов, обрабатываемой воды и извести;

— зону отстаивания, из которой образовавшиеся кристаллы извлекаются и частично возвращаются в зону перемешивания.

Применение коагулянта и/или флокулянта необходимо для увеличения скорости осаждения и возможности использования высокопроизводительного тонкослойного отстойника (типа **Densadeg** со скоростью отстаивания > 30 м/ч).

2.1.1.2. Применение карбоната натрия

Устранение постоянной жесткости осуществляется введением карбоната натрия в холодную воду в сочетании с осаждением известью бикарбонатов кальция и магния (или без этой операции). Данный процесс протекает согласно реакциям

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + \underline{CaCO_3\downarrow}; \quad (5)$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + \underline{CaCO_3}\downarrow \qquad (6)$$

Заметим, однако, что даже в самых благоприятных случаях этот процесс не позволяет получить титр ТАС ниже 3–4 °F.

2.1.1.3. Осаждение каустической содой

Удаление ионов кальция и магния с помощью каустической соды является одним из вариантов совместной обработки известью и карбонатом натрия, рассмотренной в п. 2.1.1.2.

Базовая реакция имеет следующий вид:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow \underline{CaCO_3}\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O. \qquad (7)$$

Осаждение карбоната кальция сопровождается образованием карбоната натрия, который влияет на постоянную жесткость согласно вышеприведенным реакциям (5) и (6).

Таким образом, применение каустической соды позволяет добиться вдвое большего снижения жесткости воды по сравнению с уменьшением содержания щелочно-земельных бикарбонатов. Титр ТАС воды может быть уменьшен до 3–4 °F лишь при условии, что присутствующей постоянной жесткости достаточно для взаимодействия с образовавшимся карбонатом натрия. Поэтому применение каустической соды рекомендуется лишь в последнем случае; однако она вполне может рассматриваться как реагент для частичного умягчения воды, в которой ТСа > ТАС.

2.1.2. *Расчет осаждения и управление им (получение минимального значения титра ТАС)*

Напомним, что используемые сокращения имеют следующие толкования (см. гл. 1, п. 4):

— ТСа — гидротиметрический кальциевый титр (кальциевая жесткость), выражаемый во французских градусах (°F), который соответствует общему содержанию кальция;

— TMg — гидротиметрический магниевый титр, выражаемый в °F, который соответствует общему содержанию магния;

— С — содержание в воде свободного CO_2, выражаемое в °F:

$$C = \frac{\text{Свободный } CO_2, \text{мг / л}}{4{,}4}.$$

2.1.2.1. Доза извести

■ Разность титров ТН – ТАС положительна

Доза извести, которая теоретически необходима для оптимального осаждения отдельно взятого карбоната кальция, определяется согласно реакции (1):

$$CaO: 5{,}6(ТАС + С), г/м^3,$$

или

$$Ca(OH)_2: 7{,}4(ТАС + С), г/м^3.$$

При необходимости одновременного осаждения карбонатов кальция и окиси магния (т. е. магния, связанного с титром ТАС), когда **TMg больше разности ТН – ТАС** [титр $Mg(CO_3H)_2$ = ТАС – ТСа], необходимая доза извести составит:

$$CaO: 5{,}6(2ТАС - ТСа + С),\ г/м^3,$$

или

$$Ca(OH)_2: 7{,}4(2ТАС - ТСа + С),\ г/м^3.$$

■ **Разность ТН – ТАС отрицательна**

Этот случай относится к воде, содержащей бикарбонат натрия. Всегда можно добиться хорошего осаждения кальция и магния, рассчитывая дозу извести по величине ТАС + С, однако при этом вода загрязняется каустической содой, так что более целесообразным будет использовать меньшую дозу. Иначе говоря, следует осаждать только $CaCO_3$, удаляя таким образом ион, обладающий наибольшим накипеобразующим действием, т. е.

$$CaO: 5{,}6(ТСа + С),\ г/м^3;$$
$$Ca(OH)_2: 7{,}4(ТСа + С),\ г/м^3.$$

■ **Управление результатами**

В любом случае следует увеличивать (или уменьшать) дозу извести из расчета 5,6 г/м^3 (в пересчете на CaO) или 7,4 г/м^3 [в пересчете на $Ca(OH)_2$] на каждый градус отклонения (положительного или отрицательного) титра ТА (свободной щелочности) от теоретического значения.

Разумеется, следует понимать, что указанные значения соответствуют чистым, 100%-м продуктам. На практике известь никогда не бывает достаточно чистой — она всегда загрязнена карбонатами, так что в производственных условиях в зависимости от ситуации эти значения следует увеличивать на 10–30 %. Если же ограничиться осаждением карбоната кальция, то идеальное регулирование дозы можно осуществить, пользуясь выражением

$$ТА = \frac{ТАС}{2} \pm 0{,}5,\ °F,$$

что для воды, не содержащей ни магния, ни ингибиторов кристаллизации, отвечает минимальному значению титра ТАС, равному примерно 2 °F.

Если титр TMg превышает значение разности ТН – ТАС, то из-за растворимости карбоната магния применение этого правила приводит к повышенным значениям титра ТАС и оптимальный результат можно получить из соотношения

$$ТА = \frac{ТАС}{2} \pm (0{,}5 \div 1),\ °F,$$

где значения ТА настолько малы, насколько это возможно.

2.1.2.2. Доза карбоната натрия

Необходимая доза карбоната натрия в пересчете на чистый продукт:

$$10{,}6(ТН - ТАС),\ г/м^3.$$

■ **Управление результатами**

Теоретически для воды, не содержащей магния, должно выполняться соотношение

$$TH = TAC = 2TA.$$

На практике при обработке воды, постоянная жесткость которой частично обусловливается магнием, это соотношение не выполняется, и проблему следует решать в каждом отдельном случае.

2.1.2.3. Доза каустической соды

Доза каустической соды в пересчете на чистый продукт может быть рассчитана из соотношения

$$8(\Delta TCa/2 + C), \text{ г/м}^3.$$

■ **Управление результатами**

Для понижения титра TAC на 1 °F следует на 2 °F уменьшить значение титра TH.

На практике дозу каустической соды, добавляемой к воде, регулируют таким образом, чтобы добиться минимального значения остаточного значения титра TAC.

2.1.3. *Особый случай частичной декарбонатации*

Если, как, например, в случае питьевой воды, задача состоит лишь в частичном снижении титра TCa на величину ΔTCa, то дозу извести следует рассчитывать, исходя из суммы C + ΔTCa (или C + ΔTAC). Если используемым реагентом является сода, то расчет проводится по формуле

$$8\left(\frac{\Delta TAC}{2}\right) = 8(\Delta TAC + C), \text{ г/м}^3.$$

2.2. Осаждение кремния

Фактически речь идет об адсорбции кремния на флокулах гидроксида алюминия или магния.

Такое соосаждение может происходить как при низкой, так и при повышенной температуре воды. Часто этот процесс реализуется одновременно с осаждением $CaCO_3$ при декарбонатации воды.

2.2.1. *Обескремнивание ионами Mg^{2+}*

Если в воде скважин присутствует магний, то при условии достаточного значения pH он осаждается совместно с частью кремния в ходе декарбонатации воды. Магний можно вводить в виде порошкообразного MgO, который при низкой температуре воды переходит в растворимый $MgCO_3$. Можно также добавлять соли магния — хлорид или сульфат.

Зная результаты анализа исходной воды, температуру и искомое снижение содержания кремния, можно с помощью графика рассчитать (рис. 6) количество реагирующего MgO и, с учетом присутствующего в воде магния, дозу, которую необходимо добавить.

При низкой температуре воды эта доза составляет от 3,2 до 1,8 мг MgO на 1 млг поглощенного SiO_2 (при исходной концентрации 20–40 мг/л).

Пример:

— 150 мг/л MgO (в пересчете на $CaCO_3$), т. е. снижение на 15 °F титра TMg;

— содержание SiO_2 в исходной воде — 30 мг/л;

— содержание SiO_2 в обработанной воде — 11 мг/л;

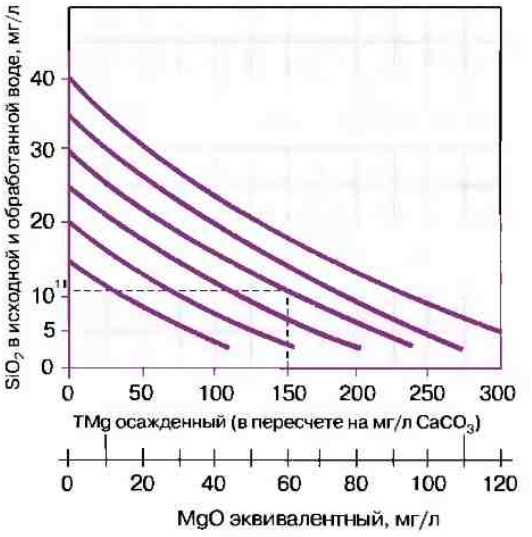


Рис. 6. Обескремнивание с помощью окиси магния при температуре 25 °С

— если требуется получить 8 мг/л остаточного SiO_2, то понадобится дополнительно ввести по крайней мере 25 мг/л Mg в форме реагента (в пересчете на $CaCO_3$).

2.2.2. Обескремнивание алюминатом натрия

Эту обработку предпочтительнее проводить при низкой температуре воды (рис. 7).

Получаемые остаточные значения в данном случае несколько выше, чем при использовании MgO.

Доза алюминия в пересчете на Al_2O_3 для солончаковых вод составляет 2–2,6 мг на 1 млг сосажденного кремнезема.

В табл. 7 показано остаточное содержание SiO_2 (исходное содержание 20–40 мг/л) после декарбонатации вод скважин по схеме известь–сода.

Выбор между двумя этими реагентами определяется исходным содержанием магния в воде, стоимостью реагентов и объемом образующегося осадка.

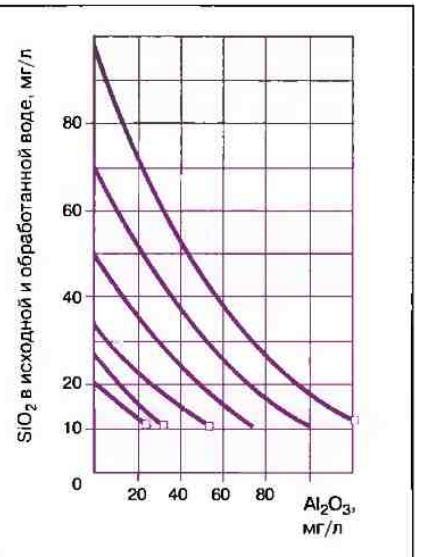


Рис. 7. Обескремнивание с помощью алюмината

Применение $FeCl_3$ в сочетании с алюминатом натрия позволяет при pH = 8,5–9 снизить содержание остаточного алюминия до 0,2–0,3 мг/л вместо 3 мг/л, получаемых при использовании только алюмината.

2.2.3. Коллоидный кремнезем

Хотя природа коллоидного кремнезема может быть весьма разнообразной, чаще всего речь идет о мельчайших (0,005–0,2 мкм) частичках глины, а иногда о полимеризованном кремнеземе.

Содержание коллоидного кремнезема в водах рек умеренного климата составляет сотни микрограмм на литр, тогда как в некоторых тропических реках, в кислых продуктах выщелачивания гидрометаллургической промышленности или в нефтеносных водах оно может достигать десятков миллиграмм на литр. Коллоидный кремнезем неионизован, он плохо удаляется в традиционных технологических линиях обработки воды для котлов (осветление + ионообмен) (см. гл. 24) и является в этом случае источником самых серьез-

Таблица 7

Реагент	*Температура, °С*	*pH*	*Остаточный SiO_2, мг/л*
MgO	50–55	9,6–10	4–6
Al_2O_3, xNa_2O	25–30	8,6–9,5	8–10

ных проблем (например, накипеобразования, качества пара и др.). В связи с этим были разработаны специальные дополнительные методы очистки:

— двойная флокуляция при двух различных значениях pH для малых концентраций (1–2 мг/л) коллоидного кремнезема в исходной воде;

— фильтрация осветленной или деминерализованной воды на УФ-мембране.

2.3. Осаждение металлов

Речь идет о растворенных металлах, встречающихся в сточных водах гальванических производств, шахтных водах, продуктах выщелачивания гидрометаллургической промышленности, сточной воде от процесса мокрой очистки газов, образующихся при сгорании угля и сжигании бытовых отходов, и т. д.

Наиболее распространенный способ выделения металлов из воды заключается в простой нейтрализации этих кислых жидких отходов и осаждении металлов в форме соответствующих **гидроксидов**. Поскольку значения pH, отвечающие максимальному осаждению различных металлов, не совпадают, следует искать зону оптимальных значений pH. Иногда требуются две корректировки величины pH и две стадии отделения флокул.

Благоприятным случаем является преимущественное присутствие какого-либо одного металла (как минимум, в 5 раз большая концентрация в расчете моль/моль), который, осаждаясь при собственном оптимальном значении pH, увлекает с собой другие металлы.

Если растворимость гидроксида не позволяет в достаточной степени перевести присутствующие металлы в нерастворимое состояние, можно рассматривать иные способы их устранения в виде следующих форм:

— карбонаты или, скорее, гидроксикарбонаты (например, Pb^{2+} — см. п. 8.3.4);

— фосфаты или, скорее, гидроксиапатит, например фосфаты Ca или Zn;

— сульфиды (для двухвалентных металлов), образующиеся при введении:

• Na_2S; однако избыток ионов S^{2-} следует затем осаждать, причем образующиеся сульфиды формируют очень мелкие коллоидные частички, которые, в свою очередь, требуют удаления путем коагуляции-флокуляции;

• органических сульфидосодержащих соединений в форме полимеров, играющих одновременно роль флокулянтов (что существенно упрощает их применение, по крайней мере в присутствии не слишком больших количеств осаждаемых металлов).

Отметим, что в присутствии природных (например, гуминовых кислот) или синтетических (например, этилендиаминтетрауксусной кислоты — ЭДТА) комплексообразователей указанных реагентов оказывается недостаточно: при этом необходима предварительная обработка сильным окислителем, таким как, например, озон, цель которой заключается в разрушении комплексообразователя и, следовательно, в освобождении металла.

2.4. Другие процессы осаждения (анионное осаждение)

2.4.1. Сульфаты

Осаждение сульфатов может потребоваться перед сбросом воды в канализацию (разрушение бетона), в случаях повторного использования воды (накипеобразование), а также для соблюдения нормативных требований.

Способ, нашедший наибольшее применение в обработке воды с большим содержанием иона SO_4^{2-}, состоит в **осаждении гипса** $CaSO_4, 2H_2O$, в холодной воде путем введения катиона Ca^{2+} в форме извести (часто применяется для кислых вод) или $CaCl_2$ (для рассолов) согласно следующей реакции:

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \rightarrow \underline{CaSO_4, 2H_2O}\downarrow$$

В обоих случаях сульфат кальция осаждается в форме гетерогенных кристаллов и процесс имеет замедленную кинетику. Во избежание перенасыщения и чрезвычайно вредного послеосаждения реакцию следует проводить при весьма высокой концентрации центров кристаллизации (> 20 г/л).

Конечная концентрация SO_4^{2-} зависит от солесодержания и от ионной силы среды, а также от избытка вводимого иона Ca^{2+} (см. гл. 8, п. 3.2.4, рис. 13 и 14. Графики на этих рисунках дают порядок величины произведения растворимости получаемых продуктов в зависимости от природы присутствующих солей). Например, получают следующие остаточные содержания:

— 2–3 г/л SO_4^{2-} при очистке рассолов с помощью $CaCl_2$;

— 1,5–2,5 г/л SO_4^{2-} при нейтрализации кислой воды известью и без использования $CaCl_2$.

Другой способ заключается в **осаждении сульфата бария** при добавлении $BaCl_2$. Получаемое остаточное содержание ниже 20 мг/л, однако этот реагент стоит очень дорого и поэтому используется достаточно редко.

В случаях умеренной стоимости сброса элюатов с повышенной концентрацией анионов Cl^- и SO_4^{2-} можно также рассматривать применение сильных анионообменных смол типа $SO_4^{2-}/2Cl^-$.

2.4.2. Фториды

Удаление ионов фтора методом осаждения применяется в обработке кислых сточных вод, образующихся при мокрой очистке газов от установок сжигания и предприятий алюминиевой металлургии, а также сточных вод стекольных заводов, предприятий электронной промышленности и производства фосфорной кислоты. В сточных водах трех последних видов присутствие ионов F^- всегда связано с высокой концентрацией кремнезема, что сильно влияет на условия осаждения. Реагентом нейтрализации во всех случаях является известь, хотя при необходимости получения низкой остаточной концентрации ионов F^- к ней добавляют $CaCl_2$:

$$2F^- + Ca^{2+} \rightarrow \underline{CaF_2}\downarrow$$

Если загрязнение воды в основном обусловлено присутствием анионов фторидов и сульфатов или хлоридов, осадок формируется на основе CaF_2, кинетика кристаллизации и осаждения которого имеет промежуточный характер между скоростя-

ми соответствующих процессов при образовании $CaCO_3$ и гипса. Расчет таких аппаратов выполняется аналогично расчетам аппаратов декарбонатации, однако время реакции в данном случае больше.

При осаждении с использованием одной извести растворимость CaF_2 зависит от величины pH среды для данного солесодержания (рис. 8), а также и от других факторов, в том числе и от характера процесса, в котором образовались жидкие отходы. Так, например, она составляет:

— от 16 до 30 мг/л для сточных вод гальванопластики;

— от 2 до 5 мг/л для сточных вод предприятий по производству фосфорной кислоты. Однако в данном случае такая растворимость достигается благодаря адсорбции ионов F^- на осаждаемом гидроксиапатите;

— от 20 до 40 мг/л для сточных вод с высоким солесодержанием.

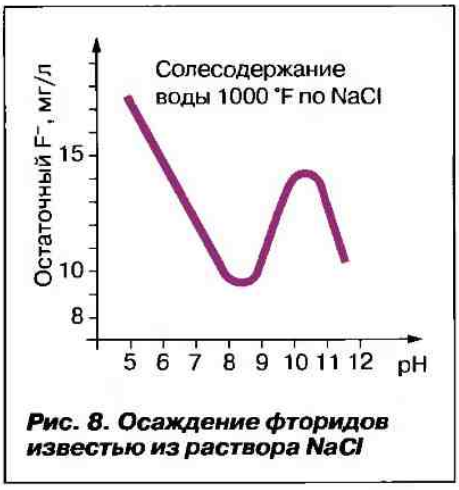


Рис. 8. Осаждение фторидов известью из раствора NaCl

Растворенный алюминий при небольшой концентрации является комплексообразователем, и в силу этого его присутствие имеет неблагоприятное действие. Напротив, при массовом соосаждении $Al(OH)_3$ или $Mg(OH)_2$ эти гидроксиды адсорбируют ионы фторидов и могут снижать их остаточную растворимость. При соотношении Al/F = 1 эта адсорбция позволяет добиться довольно низких значений остаточного F^- (2–4 мг/л).

В присутствии значительных количеств кременезема происходит параллельная реакция:

$$SiF_6^{2-} + 4OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{SiOH_4} + 6F^-.$$

Полученная концентрация F^- зависит от содержания в воде ионов Ca^{2+}.

Осаждение силикагеля — сильно гидратированного продукта, образующегося в значительных количествах, — протекает медленно, и в данном случае именно объем этого осадка определяет габаритные размеры отстойника.

2.4.3. Фосфаты

Фосфаты могут присутствовать в воде в различных формах и концентрациях:

— фосфорная кислота — в сточных водах предприятий, производящих фосфорные удобрения; одновременно присутствуют также HF и SiO_2;

— фосфаты — в бытовых сточных водах;

— фосфаты — в сливах, образующихся при продувке котлов;

— полифосфаты и гексаметафосфаты — в воде систем охлаждения (см. п. 2.6.2).

Возможны два варианта их осаждения:

— в кислых сточных водах: известью;

— в воде, не имеющей кислой реакции: солями Al или Fe (образование фосфатов металлов).

2.4.3.1. Осаждение известью

В зависимости от исходной кислотности вод может протекать одна из реакций:

— осаждение дигидрогенофосфата кальция при оптимальном значении pH в интервале 6–7:

$$2H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O.$$

Получаемый продукт отстаивается довольно быстро, однако он имеет повышенную остаточную растворимость (в зависимости от температуры: от 130 до 300 мг/л в пересчете на P_2O_5);

— осаждение трехкальциевого фосфата при значениях pH в интервале 9–12:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{Ca_3(PO_4)_2} + 4H_2O.$$

Трехкальциевый фосфат имеет остаточную растворимость примерно несколько миллиграммов на литр в пересчете на P_2O_5, но он находится в коллоидной форме. Он медленно отстаивается даже при введении флокулянтов.

Магний, который также может присутствовать в воде, оказывает более сложное действие:

— при значениях pH менее 9 растворимость фосфата кальция повышается с ростом концентрации магния;

— при значениях pH свыше 10 фосфат кальция соосаждается с магнием, остаточная растворимость при этом менее 1 мг/л.

2.4.3.2. Осаждение ионами Al^{3+} или Fe^{3+}

$AlPO_4$ и $FePO_4$ являются солями, обладающими очень низкой растворимостью, однако они осаждаются в форме коллоидов. Эти осадки могут быть удалены флокуляцией при избытке гидроксида металла (рис. 9).

При внесении относительно высоких доз солей алюминия и железа получаемые остаточные значения по фосфору могут быть значительно ниже 1 мг/л.

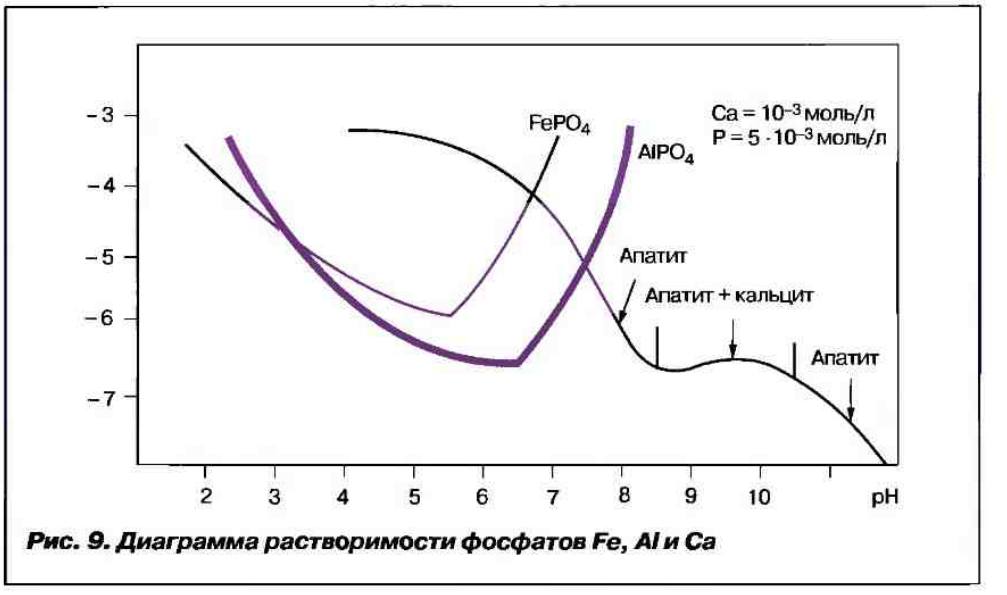


Рис. 9. Диаграмма растворимости фосфатов Fe, Al и Ca

Таблица 8
Оптимальные значения pH воды для осаждения фосфатов

Реагент	*pH*	*Примечание*	*Природа осадка*
$Ca(OH)_2$	10–12	+ флокулянт	Гидроксиапатит[1] (трехкальциевый фосфат)
Fe^{3+} Al^{3+}	5,5 6,5	+ избыток гидроксида	Фосфаты и гидроксид металла

[1] Гидроксиапатит: $3Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(OH)_2$ или апатит: $3Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$.

2.5. Образующиеся осадки

В результате описанных выше процессов осаждения образуются осадки, которые можно разделить на две большие группы:

— **зернистые осадки**, образованные кристаллами, имеющими размеры от единиц до десятков микрометров: $CaCO_3$, ($CaSO_4$, $2H_2O$), CaF_2, $Ca_3(PO_4)_2$ и т. д.;

— **осадки гидроксидов металлов**, к которым следует присоединить осадки, содержащие кремнезем (аморфный).

Чистые осадки первой группы удерживают небольшое количество воды и вследствие этого легко сгущаются статическим способом [до нескольких сотен килограммов на квадратный метр в час (кг/(м^2 · ч)]. Например, осадок декарбонатации, содержащий более 95 % $CaCO_3$:

— сгущается до 200–400 г/л;

— обезвоживается на ленточном фильтре до 50 % содержания сухих веществ (СВ), так что в этом случае необходимо помнить об опасности забивания трубопроводов при остановке технологического процесса (например, для периодического удаления упомянутого осадка, остановки устройства для сгребания осадка и т. п.).

Вместе с тем если все же каким-то образом к зернистым осадкам попадает некоторое количество гидроксидов [$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ и т. д.], и, возможно, осажденных силикатов, то их способность к сгущению и обезвоживанию быстро снижается: в вышеприведенном примере при добавлении к осадку 10 % гидроксида магния предельное сгущение снижается до 60–80 и до 25–30 г/л — при добавлении 30 % $Mg(OH)_2$.

Осадки чистых гидроксидов имеют гораздо лучшие для их обработки свойства [например, $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$], чем избыточные активные илы, тогда как осадки $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ имеют худшие, практически одинаковые свойства, а наихудшими свойствами обладает $Mg(OH)_2$.

Величина отношения количества зернистых осадков к количеству осадков гидроксидов может служить основой для расчета габаритов любых установок сгущения и обезвоживания (см. гл. 2, п. 6, и гл. 18).

2.6. Ингибирование осаждения

Химическое осаждение может замедляться и даже блокироваться некоторыми присутствующими в воде веществами. **Самопроизвольное ингибирование** особенно вредно в тех случаях, когда осаждение является целевым процессом.

Если же, напротив, осаждения следует избежать, то **ингибирование вызывают искусственно**, добавляя ингибиторы. Эти органические соединения действуют путем образования относительно растворимых «комплексов» с осаждаемыми ионами или путем диспергирования продуктов осаждения.

2.6.1. Самопроизвольное ингибирование: примеры

■ При декарбонатации

— При повышенных значениях pH процесса декарбонатации группа NH_4 гидратируется с образованием NH_4OH, что приводит к повышению значения остаточного титра ТАС.

— Некоторые органические кислоты (гуминовые или фульвовые) образуют с кальцием растворимые комплексы, которые повышают остаточную жесткость.

— Если поверхностные воды, загрязнены городскими сточными водами, присутствие полифосфатов (хелатирующих агентов) снижает скорость формирования центров кристаллизации и роста кристаллов и вызывает их диспергирование в форме коллоидов.

■ При обработке ПСВ

В таких жидких отходах, как сточная вода от мокрой очистки газов, образующихся при сжигании, одновременное присутствие катионов металлов (Ni^{2+}, Zn^{2+} и т. д.) и NH_4^+ определяет образование относительно устойчивых металлоаммиачных комплексов.

■ При физико-химической деферризации

Присутствие кремнезема увеличивает содержание остаточного железа в форме комплекса железо — кремнезем (см. гл. 22).

2.6.2. Инициируемое ингибирование

2.6.2.1. Основные характеристики

Используемые для инициирования ингибирования реагенты могут иметь различное влияние.

■ Ингибирование кристаллизации

Введение небольших доз ингибиторов (около 1 мг/л) к пересыщенным растворам увеличивает время формирования центров кристаллизации и замедляет скорость их роста (рис. 10): наблюдается **пороговый эффект**.

■ Деформация кристаллической решетки

Ингибиторы могут воздействовать на скорость роста осаждаемых кристаллов путем изменения их вида с получением аллотропной формы, менее склонной к сцеплению со стенками, т. е. к накипеобразованию.

■ Диспергирующая способность

Диспергирующей способностью называется способность ингибиторов к удержанию в суспензии мельчайших твердых частиц, которые в противном случае объединялись бы в крупные агрегаты. Она обусловлена адсорбцией полимеров на этих частицах или воздействием на их электрические заряды (изменением величины pH).

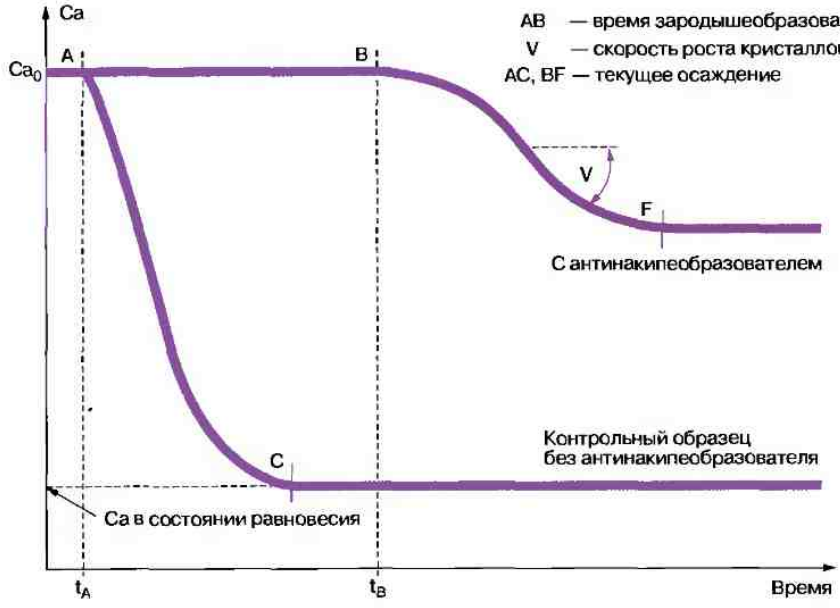


Рис. 10. Кривая осаждения $CaCO_3$

Некоторые ингибиторы, используемые в больших дозах, способны переводить в раствор или в суспензию соли, ранее осажденные на стенках (частичная чистка или содействие удалению накипи).

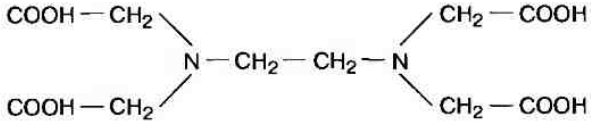
■ **Комплексообразующая (хелатообразующая) способность**

Комплексообразующей называется способность ингибитора включать в свою молекулу анионы или катионы с образованием новых устойчивых растворимых соединений. Комплексообразование требует использования большого количества реагента.

2.6.2.2. Основные ингибиторы

■ **Комплексообразователи или хелатообразователи**

Например, ЭДТА и ее натриевые соли:



Эти соединения главным образом используются для обработки воды котлов, имеющей небольшую жесткость, или при операциях по удалению накипи. Однако их применение представляет определенные сложности.

По экономическим соображениям при профилактических обработках чаще используют пороговый эффект, в особенности в системах охлаждения, применяя для этого соединения других семейств комплексообразователей.

■ Полифосфаты

Полифосфаты образуют наиболее известное семейство.

Собственно **полифосфаты** имеют линейную структуру с общей формулой $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$. Первыми членами серии солей натрия являются: пирофосфат $Na_4P_2O_7$, затем триполифосфат, метафосфат $NaPO_3$ или $Na_5P_3O_{10}$.

Полиметафосфаты имеют циклическую структуру и общую формулу вида $(MPO_3)_n$. Наиболее известными представителями этого семейства являются триметафосфат $(NaPO_3)_3$ и гексаметафосфат $(NaPO_3)_6$. Коммерческие продукты, продаваемые под этими названиями, обычно представляют собой смесь нескольких соединений, и приставка (три-, гекса-) отвечает среднему значению. Их замедляющее действие отчетливо выражено в отношении карбоната кальция и в несколько меньшей степени — в отношении магнезии и сульфата кальция.

Обычно для стабилизации воды, имеющей титры ТН и ТАС примерно 20 °F, используют около 2 г/м^3 полифосфата. Эта доза возрастает с увеличением титров ТН, ТАС, мутности и температуры воды. Французское законодательство ограничивает максимальную дозу полифосфатов для питьевой воды значением 5 г/м^3 в пересчете на P_2O_5.

На рынке полифосфаты представлены главным образом в трех следующих формах:

— кристаллические, хорошо растворимые;

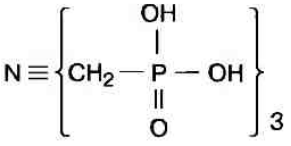
— стеклообразные;

— жидкие.

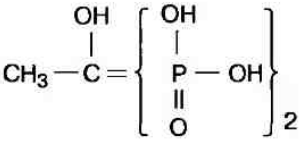
В результате **гидролиза** полифосфаты постепенно разрушаются, образуя ионы ортофосфата PO_4^{3-}. Скорость гидролиза возрастает с повышением температуры и кислотности среды, причем в этом случае нельзя говорить о пороговых значениях, при превышении которых полифосфаты разрушаются. При температуре среды свыше 60 °С эффективность действия полифосфатов практически полностью исчезает. В присутствии кальция при повышенной температуре даже появляется опасность образования чрезвычайно малорастворимого трехкальциевого фосфата.

Фосфорорганические соединения. Наиболее известны из них фосфонаты, широко используемые в системах охлаждения. Различают два основных типа этих соединений:

— аминотриметилен фосфоновая кислота:



— гидроксиэтан дифосфоновая кислота:



На рынке фосфорорганические соединения представлены преимущественно в форме концентрированных растворов. Они стабильны при температурах свыше

100 °C, однако чувствительны к присутствию свободного хлора. Хотя они и не являются токсичными, их употребление для обработки питьевой воды следует согласовывать с компетентными административными органами.

Применяемые дозы зависят прежде всего от характеристик и назначения обрабатываемой воды, но меняются также при переходе от одного коммерческого продукта к другому. В среднем дозы составляют около 1 г/м^3 в пересчете на P_2O_5, т. е. примерно 10 г/м^3 коммерческого продукта.

Связи P–C–P, более прочные, чем связи P–O–P, позволяют применять фосфорорганические соединения при повышенных температурах (свыше 130 °C), например в выпарных аппаратах.

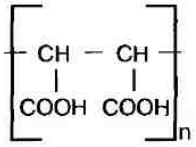
■ Синтетические органические полимеры

Разработанные сравнительно недавно синтетические органические полимеры нашли широкое применение в технологии кондиционирования вод. Они принадлежат к следующим основным семействам:

— **акриловые или метакриловые**:



— **малеиновые**:



Синтетические органические полимеры представляют собой смесь молекул различных размеров. Для определения вида полимера необходимо знать его молярную массу и распределение молярных масс.

Подчеркнем некоторые их характеристики:

— анионный характер;

— молекулярный вес около 10^3 для диспергирующих антинакипеобразователей и около 10^4 для диспергаторов;

— более высокая диспергирующая способность, чем у полифосфатов и фосфонатов;

— высокая устойчивость к воздействию температуры (вплоть до 150 °C) и хлора;

— способность к быстрому биоразложению после сброса в окружающую среду.

В состав синтетических органических полимеров часто включают сополимеры или тройные сополимеры, повышающие их эффективность в соответствии с назначением.

■ Прочие диспергаторы

Сульфонаты нафталина и полистирола имеют анионный характер и могут быть включены в группу полифосфатов и фосфонатов.

Таннат натрия, продукт, извлекаемый из древесины, до сих пор используется в котлах низкого и среднего давления в дозах примерно 2 г/м^3 на 1 °F кальция.

Читателям, желающим получить более глубокое представление о механизмах накипеобразования и действии антинакипеобразующих добавок, рекомендуем обратиться, например, к справочнику *Nalco-Water Handbook* компании «Nalko».

3. Отстаивание

Отстаивание является наиболее распространенным методом отделения ВВ и коллоидов, однако последние должны быть предварительно агрегированы в форме флокул на стадиях коагуляции-флокуляции.

3.1. Различные типы отстаивания

Различают несколько типов веществ, способных отстаиваться:

— **зернистые частицы** отстаиваются независимо друг от друга, причем каждая из них характеризуется своей скоростью осаждения, которая имеет постоянную величину;

— **более или менее сфлокулированные частицы** имеют различные размеры и, следовательно, разные скорости осаждения. При небольшой концентрации флокул скорость осаждения возрастает по мере увеличения их размера вследствие столкновений с другими частицами — такой процесс называют **диффузным отстаиванием**.

При более высоких концентрациях вследствие значительно большего количества флокул и их столкновений происходит массовое осаждение, обыкновенно характеризующееся образованием четко выраженной межфазной границы между массой осадка и слоем отстоявшейся жидкости; такой процесс называют **поршневым отстаиванием**; скорость его оптимальна в определенной зоне концентраций, сверх которой скорость осаждения замедляется (**заторможенное отстаивание**).

3.1.1. Отстаивание зернистых частиц

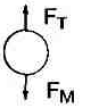
Отстаивание зернистых частиц является самым простым типом отстаивания, и лишь его можно описать математически.

3.1.1.1. Теория: жидкая среда, находящаяся в покое

Когда зернистая частица оказывается в жидкости, находящейся в покое, она подвергается воздействию движущей силы F_M (сила тяжести, уменьшенная на выталкивающую силу Архимеда) и силы сопротивления F_T (сопротивление жидкости), являющейся результирующей сил вязкости и инерции:

$$F_M = g \cdot v \cdot \Delta\rho;$$

$$F_T = \frac{C \cdot s \cdot \rho_L \cdot V^2}{2},$$



где:

$\Delta\rho = \rho_p - \rho_L$ (ρ_p, ρ_L — плотности зернистой частицы и жидкости соответственно);

s, v — площадь проекции зернистой частицы на плоскость (для шара $\frac{\pi d^2}{4}$, где d — диаметр частицы) и ее объем;

V — скорость оседания частицы;

g — ускорение свободного падения;

C — коэффициент сопротивления (безразмерный).

Чрезвычайно быстро устанавливается равновесие ($F_M = F_T$), и оседание частицы, рассматриваемой в виде сферы, происходит с **постоянной скоростью**, описываемой выражением

$$V_0^2 = \frac{4}{3} g \frac{d}{C} \frac{\Delta\rho}{\rho_L}.$$

3.1.1.2. Гидравлический режим

Коэффициент сопротивления C определяется возмущением потока, от которого также зависит скорость оседания частиц. Возмущение потока характеризуется **числом Рейнольдса Re**, вычисляемым по формуле

$$Re = \frac{\rho_L \cdot V \cdot d}{\mu},$$

где μ — динамическая вязкость.

Число Рейнольдса является безразмерной величиной. При малых значениях Re силы вязкости значительно превышают силы инерции. Напротив, при больших значениях Re силы вязкости пренебрежимо малы.

Коэффициент сопротивления C определяется выражением

$$C = a \cdot Re^{-n},$$

где a и n — константы.

В табл. 9 приведены значения a, n и C, отвечающие различным значениям Re.

Таблица 9

Re	*Режим*	*a*	*n*	*C*	*Формула*
$10^{-4} < Re < 1$	Ламинарный	24	1	$24Re^{-1}$	Стокса
$1 < Re < 10^3$	Переходный	18,5	0,6	$18{,}5Re^{-0,6}$	Аллена
$10^3 < Re < 2 \cdot 10^5$	Турбулентный	0,44	0	0,44	Ньютона

Приведенные здесь формулы лежат в основе расчета движения твердых частиц в жидкой среде и используются при рассмотрении таких процессов, как отстаивание (зернистых частиц в жидкости и капелек воды в воздухе), восходящее движение (пузырьков воздуха в воде, капелек масла в воде), центрифугирование, флюидизация.

В ламинарном режиме по **закону Стокса** скорость оседания сферической частицы определяется формулой

$$V_0 = \frac{g}{18 \cdot \mu} \Delta\rho \cdot d^2.$$

Явления агрегации приводят к увеличению d и тем самым к быстрому возрастанию скорости отстаивания.

В переходном режиме закон Аллена также дает возрастание скорости с ростом размера частицы, однако это возрастание гораздо менее интенсивно согласно формуле

$$V_0^{1,4} = \frac{g}{13{,}875 \cdot \mu^{0,6}} \frac{\Delta\rho}{\rho_L^{0,4}} d^{1,6},$$

откуда $V_0 = k \cdot d^{1,143}$.

3.1.1.3. Коэффициент сферичности

Величина коэффициента сферичности Ψ определяется отношением

$$\psi = \frac{\text{Объем сферы с той же площадью поверхности, что и частица}}{\text{Объем частицы}}.$$

Заменяя C в предшествующих выражениях на C' = ΨC, закон Стокса можно переписать следующим образом:

$$V_0 = \frac{g}{18 \cdot \mu \cdot \psi}(\Delta\rho)d^2.$$

В табл. 10 приведены значения коэффициента Ψ для некоторых материалов.

Таблица 10
Значения коэффициента ψ

Песок	2
Уголь	2,25
Тальк	3,25
Гипс	4
Чешуйки графита	22
Слюда	170

3.1.1.4. Условия задерживания

Если рассматривать прямоугольный отстойник длиной L, имеющий вертикальное поперечное сечение S = H · l, где H — высота слоя воды и l — его ширина, и горизонтальное сечение S_H = L · l, по которому однородным потоком движется вода с расходом Q в восходящем вертикальном или в горизонтальном направлении, условия удержания зернистой частицы, оседающей со скоростью V_0 в неподвижной воде, можно описать следующими выражениями.

■ **Отстаивание в вертикальном потоке**

Частицы, скорость оседания которых превышает скорость восходящего потока жидкости, задерживаются, что можно записать в виде

$$V_0 > V_{восх} = \frac{Q}{S_H},$$

где:

Q — расход жидкости;

S_H — свободная площадь горизонтального сечения отстойника.

■ **Отстаивание в горизонтальном потоке** (рис. 11)

Скорость частицы, входящей в резервуар на верхнем уровне, имеет две составляющие:

— V_1 — горизонтальная скорость жидкости, равная Q/S;

— V_0 — вертикальная скорость оседания, описываемая законом Стокса.

Частица будет задержана в резервуаре, если полное время ее оседания на дно (или до поступления в зону осадка) $t_1 = \frac{H}{V_0}$ будет меньше времени пребывания воды в отстойнике $t_2 = \frac{L}{V_1} = \frac{L \cdot S}{Q}$, т. е.

$$\frac{H}{V_0} < \frac{L \cdot S}{Q} \text{ или } V_0 > \frac{H \cdot Q}{L \cdot S} = \frac{H \cdot Q}{L \cdot l \cdot H} = \frac{Q}{S_H} = V_H.$$

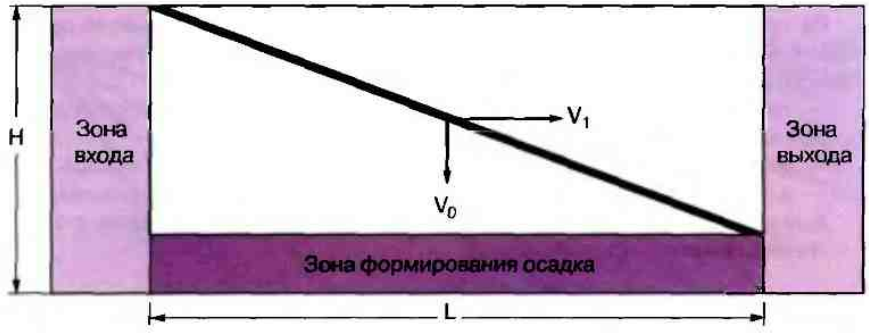


Рис. 11. Схема отстаивания в горизонтальном потоке (зернистые частицы)

V_H называется **скоростью Хазена (Hazen)** или поверхностной гидравлической нагрузкой. Эта величина аналогична $V_{восх}$ предшествующего случая; она выражается в $м^3/(ч \cdot м^2)$ или м/ч.

Отметим, что скорость V_H не зависит от глубины резервуара.

Теоретически все частицы, имеющие скорость оседания, превышающую V_H, должны удаляться в процессе отстаивания. Однако если подача воды производится по всей высоте резервуара, то часть частиц, имеющих скорость оседания V меньше скорости Хазена, также будет задерживаться (в соотношении V/V_H), тогда как в отстойнике с вертикальным потоком такие частицы не задерживаются.

Таким образом, при равной горизонтальной площади отстойник с горизонтальным потоком теоретически обеспечит отделение большего количества частиц (рис. 12).

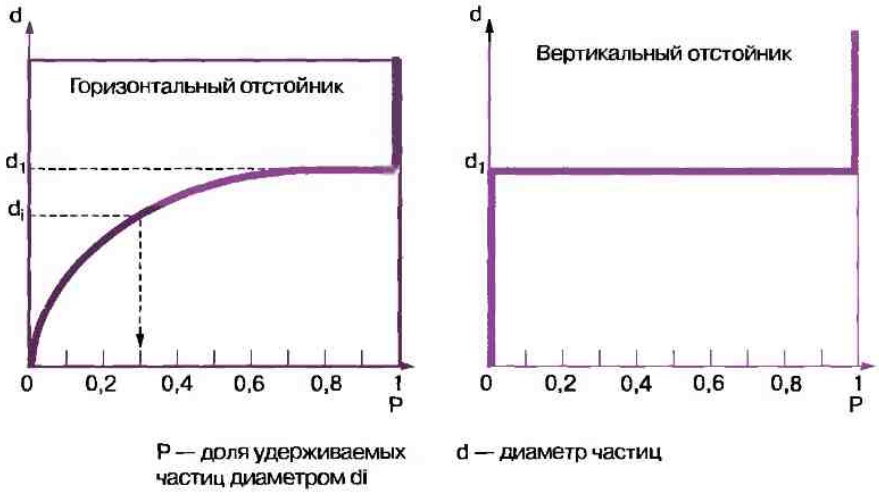


Рис. 12. Сравнительная эффективность горизонтального и вертикального отстойников (по зернистым частицам)

На практике это различие сглаживается, а иногда даже становится противоположным по значению, что связано со следующими особенностями отстаивания в горизонтальном потоке:

— трудности в реализации гидравлического распределения потока в вертикальной плоскости как на входе, так и на выходе аппарата;

— формирование и накопление осадка, снижающего рабочую площадь сечения;

— в радиальном отстойнике с горизонтальным потоком горизонтальная составляющая скорости частицы V_1 снижается от центра к периферии, так что ее траектория становится криволинейной.

3.1.2. Диффузное отстаивание сфлокулированных частиц

В ходе диффузного отстаивания одновременно протекает и процесс флокуляции, так что скорость оседания частиц V_0 возрастает (рис. 13). Этот процесс начинает усиливаться после того, как концентрация сфлокулированных веществ достигает примерно 50 мг/л.

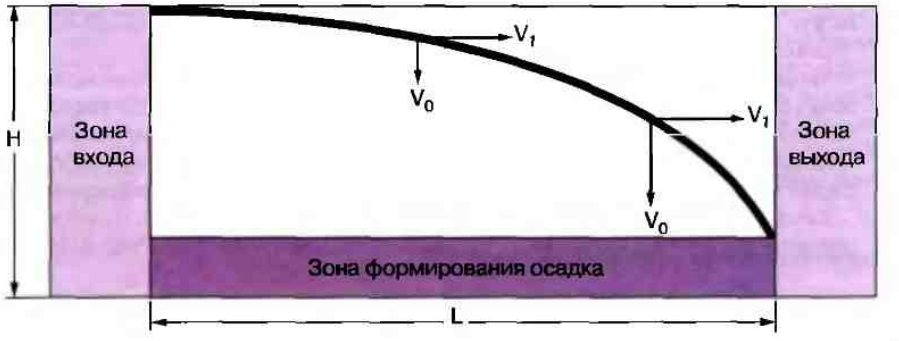


Рис. 13. Схема отстаивания в горизонтальном потоке (сфлокулированные частицы)

Эффективность диффузного отстаивания связана не только с поверхностной гидравлической нагрузкой, но и с временем пребывания частиц в отстойнике. Не существует математического выражения, которое бы позволило рассчитать скорость такого отстаивания. Определить эту величину можно лишь графическими методами или с помощью лабораторных тестов. На рис. 14 показаны результаты такого теста.

3.1.3. Поршневое отстаивание сфлокулированных частиц

С повышением концентрации сфлокулированных частиц столкновениями между ними уже нельзя пренебрегать — они начинают оседать в поршневом режиме. В результате этого вначале эффективность флокуляции и отстаивания повышается (например, в отстойниках со слоем осадка), однако по превышении некоторой критической концентрации эти процессы замедляются и процесс переходит в фазу заторможенного отстаивания. Это явление характерно для активных илов и сфлокулированных суспензий, имеющих концентрацию свыше 500 мг/л.

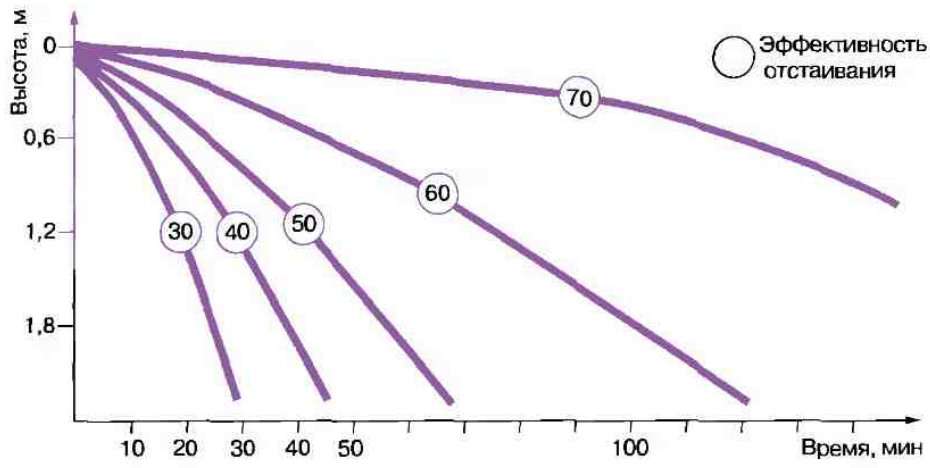
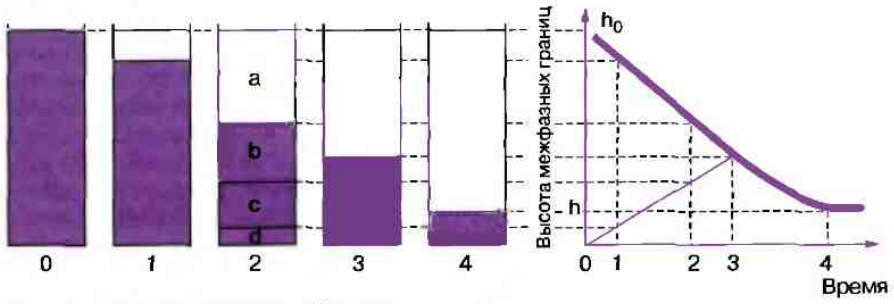


Рис. 14. Удаление сфлокулированных частиц при диффузном отстаивании: взаимосвязь между временем, эффективной высотой и эффективностью отстаивания

3.1.3.1. Визуальное наблюдение

При осуществлении поршневого отстаивания в цилиндре, имеющем достаточную высоту и диаметр (сосуд объемом не менее 1 л), обычно наблюдается формирование четырех зон (рис. 15).

В некоторый момент зоны b и c исчезают — это и есть критическая точка. Зависимость высоты межфазной границы a–b от времени описывается кривой **Кинша (Kynch)**.



a — зона осветления, в которой жидкость прозрачна
b — зона однородной суспензии, имеющей тот же внешний вид, что и исходная, с образованием четкой границы фаз a–b
c — переходная зона (не всегда четко выражённая)
d — зона сгущения осадка, уровень которого вначале быстро растет, после чего начинает медленно снижаться

Рис. 15. Поршневое отстаивание: кривая Кинша

3.1.3.2. Кривая Кинша

Фундаментальная гипотеза Кинша (рис. 16) состоит в следующем: скорость оседания конкретной частицы зависит лишь от локальной концентрации C этих частиц.

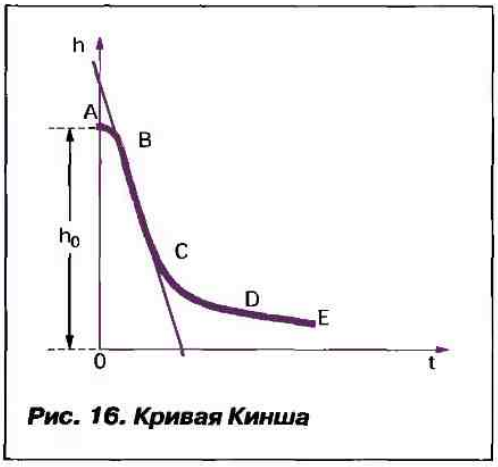


Рис. 16. Кривая Кинша

Между точками A и B граница раздела выражена более или менее четко: это фаза коалесценции флокул. В некоторых случаях эта фаза отсутствует.

Прямолинейный участок между точками B и C соответствует **постоянной скорости оседания** V_0 (наклон прямолинейного участка). Величина V_0 зависит от исходной концентрации ВВ и от параметров флокуляции суспензии. При увеличении исходной концентрации C_0 скорость оседания V_0 массы снижается: например, для активного ила в сооружениях очистки ГСВ, концентрация ВВ в которых возрастает от 1 до 4 г/л, величина скорости V_0 снижается от 6 до 1,8 м/ч.

Криволинейный участок CD отвечает постепенному снижению скорости оседания верхнего слоя осадка.

Начиная с точки D флокулы входят в соприкосновение, оказывая давление на нижние слои осадка.

Теория Кинша описывает участки BC и CD, перекрывающие наиболее существенную область отстаивания сфлокулированных осадков.

3.1.3.3. Интерпретация графических данных

При рассмотрении суспензии, отстаивание которой не проходит через фазу коалесценции (рис. 17), анализ графической зависимости показывает, что:

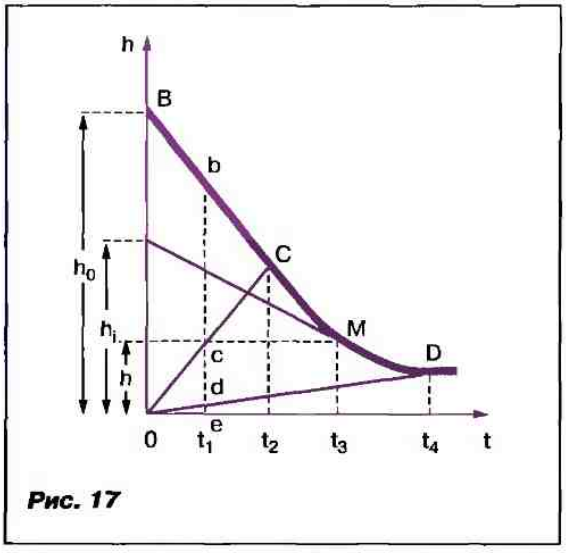


Рис. 17

— в треугольнике B0C концентрация и скорость оседания постоянны и равны исходным значениям, установившимся в точке B;

— в треугольнике C0D линиями равной концентрации являются прямые, проходящие через начало координат. Это означает, что с первых моментов отстаивания слои, прилежащие к дну резервуара, проходят через весь диапазон концентраций, начиная от исходной концентрации и заканчивая концентрацией, отвечающей точке D — началу сжатия.

В осаждающейся среде высотой eb в момент времени t_1 наблюдаются три различные зоны:

— верхняя зона bc, где концентрация и скорость оседания равномерны и сохраняют свои исходные значения C_0 и V_0;

— промежуточная зона cd, в которой концентрация постепенно возрастает от значения c до d, а скорость оседания соответственно снижается;

— нижняя зона de, в которой флокулы находятся под действием сжатия.

В среде, рассматриваемой в момент времени t_2, верхняя зона исчезает, а в момент времени t_4 вообще остается только одна нижняя зона.

Для точки M участка CD можно определить два значения концентрации:

— C_M^i — концентрация на границе раздела;

— C_M — средняя концентрация.

Согласно гипотезе Кинша

$$C_M^i = C_0 \frac{h_0}{h_i}.$$

С другой стороны,

$$C_M = C_0 \frac{h_0}{h_i}.$$

Три участка кривой Кинша: BC, CD и DE (см. рис. 16) — находят свое применение при расчете отстойников, работающих в режиме «медленной» седиментации. Участок BC соответствует процессу осветления в контактных отстойниках со слоем осадка, участок CD — процессам в сооружениях, с помощью которых добиваются определенной концентрации осадка (отстойники с рециркуляцией сгущенных осадков). Участок DE используется для расчета уплотнения осадков.

■ Индекс Мольмана

На кривой Кинша различают одну особую точку — точку, имеющую абсциссу 30 мин. Индекс Мольмана I_M (англ. SVI — *sludge volume index* — объемный индекс осадка) очень широко используется как характеристика **биологических осадкоа** с точки зрения их способности к отстаиванию, и в этом качестве он применяется при определении размеров соответствующих отстойников и оценке необходимости применения методов корректирования в случае разбухания осадка (см. гл. 6, п. 3.3.1, и гл. 11):

$$I_M = \frac{V}{M}, \text{ см}^3/\text{г},$$

где:

V — объем осадка после 30-минутного отстаивания, $см^3$;

M — масса ВВ, присутствующих в этом объеме, г.

Недостаток индекса Мольмана заключается в его явной зависимости от начальной концентрации осадка. Поэтому были предложены методы, позволяющие установить показатель, не зависящий от данной концентрации и, следовательно, характеризующий только состояние осадка на очистных сооружениях.

■ Иловый индекс, или «разбавленный» индекс Мольмана

Кривую Кинша строят после разбавлений, позволяющих после 30-минутного отстаивания 1 л жидкого осадка получить объем осадка около 200–250 мл. Иловый индекс I_B, используемый во Франции, применим, если этот объем составляет от 100 до 300 мл (см. также гл. 11, п. 1.3.2). Показатель DSVI (от англ. *delute sludge volume*

index — объемный показатель жидкого осадка), принятый в англосаксонских странах, отвечает объему 150–250 мл. В обоих случаях можно сказать, что осадок (активный ил) обладает очень высокой отстаиваемостью, если этот его показатель составляет от 50 до 100 $см^3/г$, нормальной отстаиваемостью — если он находится в диапазоне 100–200 $см^3/г$, наконец, осадок, имеющий иловый индекс, превышающий 250 $см^3/г$, обладает плохой отстаиваемостью.

3.2. Расчет отстойников

Площадь отстойника определяют, исходя из двух критериев:

— поверхностная гидравлическая нагрузка, измеряемая в $м^3/(м^2 \cdot ч)$ и характеризующая расход воды, обрабатываемый на единицу площади поверхности отстойника за единицу времени;

— массовый поток, измеряемый в $кг/(м^2 \cdot ч)$ и характеризующий количество ВВ, отстаивающихся на единицу площади поверхности за единицу времени.

В любом случае наиболее ответственным является расчет габаритных параметров отстойника.

3.2.1. Влияние поверхностной гидравлической нагрузки

Поверхностная гидравлическая нагрузка непосредственно связана со скоростью осаждения «свободных или флокулированных» ВВ. В п. 3.1 было показано, каким образом можно заранее оценить эту скорость и, следовательно, рассчитать минимальную площадь отстаивания.

3.2.2. Влияние массового потока

В случае заторможенного отстаивания сфлокулированных частиц, когда начинают оказывать влияние явления, сопровождающие процесс уплотнения осадка, наиболее важным фактором для расчета площади отстаивания обычно является массовый поток.

Рассмотрим отстойник, имеющий площадь сечения S, в который подается поток воды с расходом Q_E, имеющий концентрацию C_E взвешенных веществ; осадок отводится из нижней части отстойника с расходом Q_S при концентрации C_S взвешенных веществ.

В отсутствие химических или биологических реакций, влияющих на концентрацию ВВ, и полагая, что эффективность удаления составляет 100 %, получаем:

— расход обработанной воды $Q = Q_E - Q_S$;

— материальный баланс $Q_S \cdot C_S = Q_E \cdot C_E$,

т. е. для массового потока получаем соотношение

$$\frac{Q_S \cdot C_S}{S} = \frac{Q_E \cdot C_E}{S}.$$

Массовый поток, поддающийся отстаиванию, описывается кривой Кинша. Для особой точки кривой Кинша, отвечающей концентрации C_i, скорость отстаивания V_i показывает касательная, проведенная в этой точке. Соответствующий массовый поток определяется выражением

$$F_i = C_i \cdot V_i.$$

К этому потоку F_i следует добавить поток отвода осадка F_S, равный $C_i \cdot V_S$, где $V_S = Q_S/S$.

Суммарный массовый поток составит тогда: $F = C_i \cdot V_i + C_i \cdot V_S$.

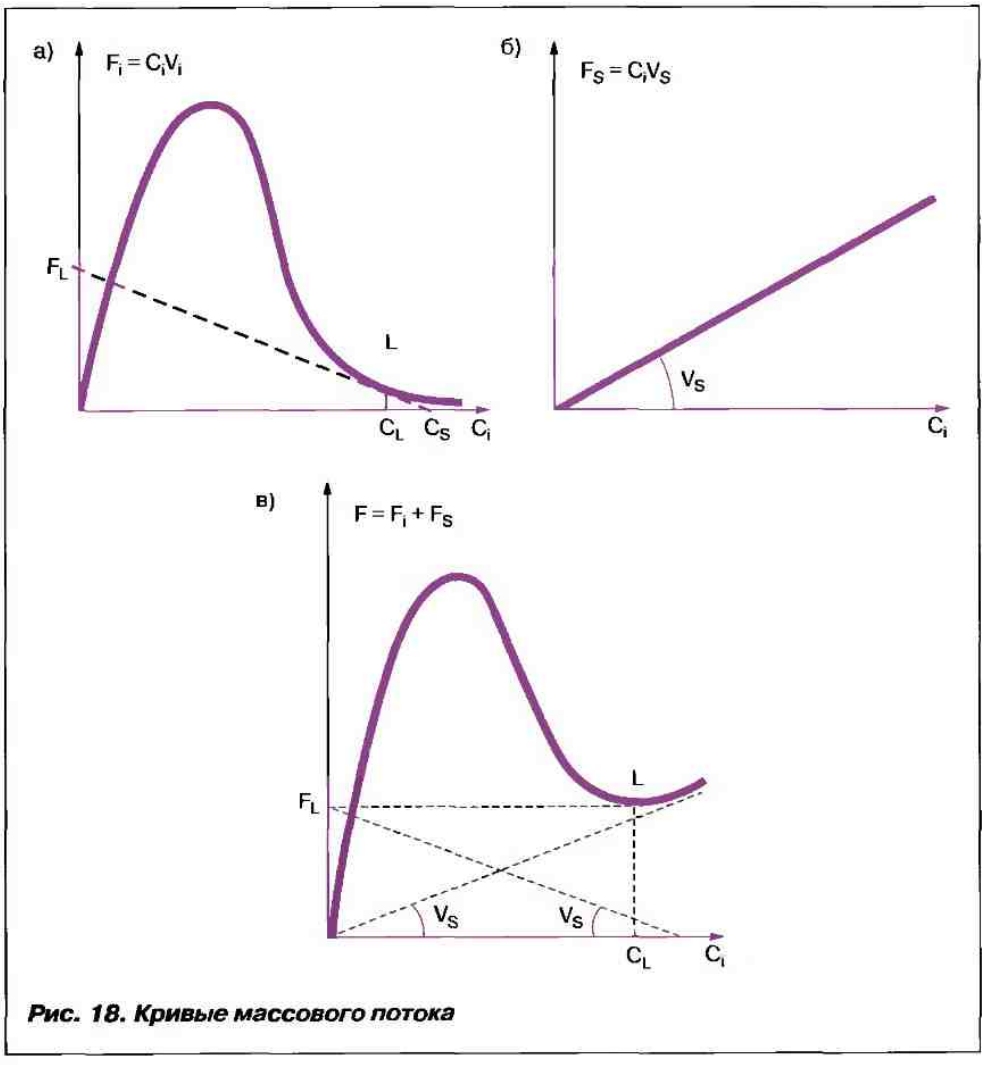


Рис. 18. Кривые массового потока

На рис. 18 графически показано изменение этих различных массовых потоков. Суммарный поток F имеет минимум F_L, отвечающий критической концентрации C_L, что накладывает следующие требования на минимальное сечение S_m отстойника:

$$S_m = \frac{Q_E \cdot C_E}{F_L}.$$

Эту особую точку L можно определить непосредственно из кривой массового потока F (см. рис. 18, *в*), используя дифференциальное уравнение

$$\left(\frac{dF}{dC_i}\right)_L = \left(\frac{dF_i}{dC_i}\right)_L + V_S = 0.$$

Таким образом, точка L является такой точкой кривой потока F_i, в которой наклон касательной равен по абсолютной величине скорости отвода V_S (см. рис. 18, *а*). Эти

результаты можно представить и иначе, используя кривую Кинша. Предельный поток F_L в точке L дается выражением

$$F_L = C_L(V_L + V_S) = C_L\left(V_L + \frac{Q_E \cdot C_E}{S}\frac{1}{C_S}\right),$$

где V_L — скорость отстаивания в точке L.

Иначе говоря, для того чтобы отстаивание было возможным, необходимо выполнение следующего условия:

$$\frac{Q_E \cdot C_E}{S} < \frac{V_L}{\frac{1}{C_L} - \frac{1}{C_S}}.$$

3.2.3. Конструкция отстойников

На практике не существует идеальных отстойников: в жидкости, особенно в зоне входа потока, может возникать турбулентность; конвекционные потоки образуются вследствие разности локальных температур (под действием солнечного нагрева) или различий в плотности — все эти факторы влияют на эффективность отстаивания. Необходимо, насколько это возможно, стремиться к обеспечению устойчивого ламинарного потока, характеризуемого соответствующим числом Рейнольдса Re* согласно выражению

$$Re^* = \frac{V \cdot d_h}{\upsilon},$$

где:

V — скорость движения воды, м/с;

υ — кинематическая вязкость воды, $м^2/с$;

d_h — эквивалентный гидравлический диаметр, м,

$$d_h = 4\frac{\text{Смоченная поверхность}}{\text{Периметр смоченной поверхности}}.$$

Примечание. В случае заполненного трубопровода кругового сечения гидравлический диаметр приравнивается диаметру трубопровода.

На практике режим считается ламинарным, если $Re^* < 800$.

Кроме того, **число Фруда** позволяет оценивать устойчивость процесса движения жидкости для тех случаев, когда на нее главным образом воздействует сила тяжести и инерционные силы:

$$Fr = \frac{V^2}{g \cdot d_h}.$$

Чем более устойчив поток жидкости, тем более однородно распределение скоростей по всему сечению резервуара и тем более эффективен процесс отделения осадка. Известно, что устойчивое движение жидкости характеризуется повышенными значениями числа Фруда.

На практике можно определить оптимальные значения отношений H/L и H/R, где H — смоченная высота прямоугольного отстойника, имеющего длину L, или радиального отстойника, имеющего радиус R. Принимая продолжительность пребыва-

ния воды в отстойнике равной двум часам, по Шмидту–Брегсу (Schmidt–Bregas) получим:

— для прямоугольных отстойников с горизонтальным потоком

$$\frac{1}{35} < \frac{H}{L} < \frac{1}{20};$$

— для радиальных отстойников

$$\frac{1}{8} < \frac{H}{R} < \frac{1}{6}.$$

Конфигурация сооружения, организация устройств для подачи исходной и сбора обработанной воды, а также способ удаления осадка — все эти факторы также оказывают большое влияние на эффективность работы отстойника.

Для случая воды или растворов, содержащих очень большие количества ВВ, наличие плотностных потоков может вызывать такое распределение скоростей, в результате которого частицы ВВ, осевшие на дно резервуара, будут подниматься к водозаборным устройствам. Именно это и имеет место, например, в традиционных прямоугольных или радиальных отстойниках, издавна применяемых для отделения активного ила (рис. 19).

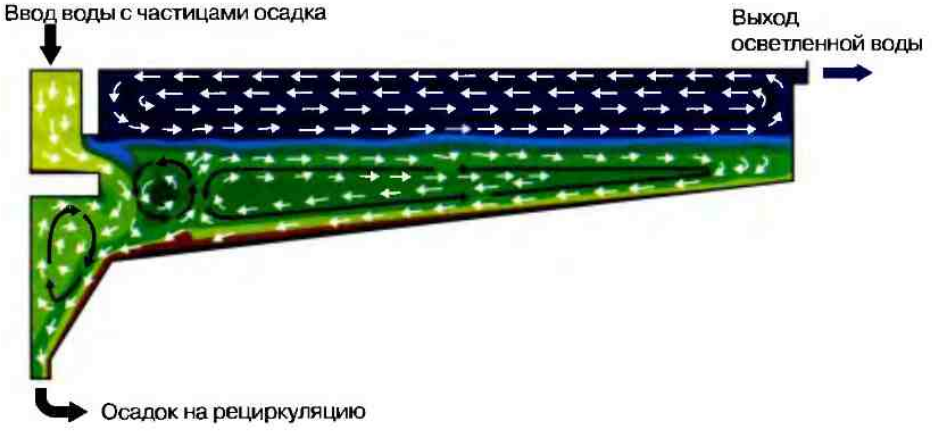


Рис. 19. Плотностные потоки в отстойнике (исследование выполнено методом математического моделирования)

Аналогично под воздействием температуры (солнечное освещение, вода с быстро изменяющейся температурой), а также возмущений, связанных с изменением солесодержания (вода речных затопляемых приморских территорий, ПСВ), в отстойнике возникают зоны различной плотности, порождающие конвекционные потоки и даже полное перемешивание содержимого отстойника.

Таким образом, хотя идеальный отстойник создать невозможно, все перечисленные явления (устойчивость и/или возмущения) в настоящее время поддаются моделированию и могут быть визуализированы, а при необходимости и скорректированы с помощью соответствующих расчетов.

3.3. Тонкослойное отстаивание

3.3.1. Принцип процесса

Тонкослойное отстаивание основано на принципе, вытекающем из закона Хазена (см. п. 3.1.1.4), согласно которому задержание зернистой частицы при свободном отстаивании не зависит от высоты используемого сооружения. Из этого следует возможность значительного увеличения площади отстаивания путем послойного размещения по высоте сооружения значительного числа пластинчатых элементов, формирующих набор ячеек, в которых происходит отделение осадка от воды.

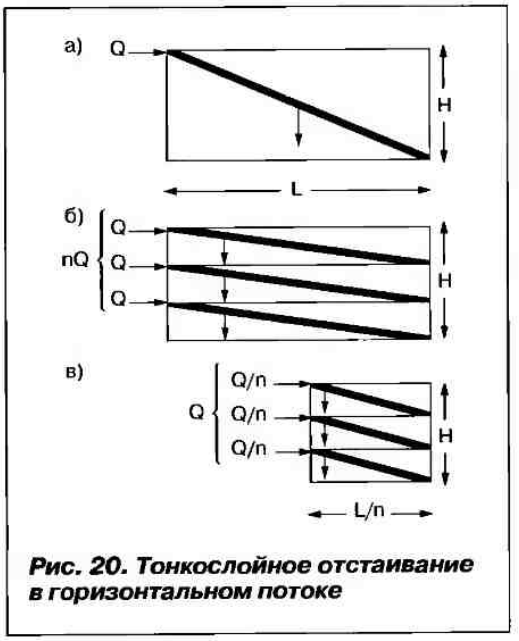


Рис. 20. Тонкослойное отстаивание в горизонтальном потоке

На рис. 20 иллюстрируется теоретически возможный выигрыш в величине расхода или в габаритных размерах для одного и того же сооружения при эквивалентной эффективности обработки, который возникает при послойном размещении n ячеек высотой H/n каждая.

3.3.2. Практическая реализация

Для формирования набора элементарных ячеек тонкослойного отстаивания в распоряжении конструктора имеются разнообразные по форме пластинчатые элементы: плоские или волнистые пластины, трубки круглого или квадратного сечения, шестигранные модули и др.

Для обеспечения гравитационного отвода отстоявшегося осадка эти пластинчатые элементы наклоняют под некоторым углом θ относительно горизонтали. Скорость Хазена при этом рассчитывается для проецированной площади всего комплекта элементарных ячеек:

$$V_H = \frac{Q}{n \cdot S_L \cdot \cos\theta},$$

где S_L — единичная площадь каждого пластинчатого элемента.

На рис. 21 проиллюстрирован этот принцип для набора параллельных пластин — в его нижней части показана эквивалентная площадь отстаивания.

Для того чтобы тонкослойный отстойник работал эффективно, необходимо, чтобы, находясь в ячейках отстаивания, оседающие частицы меняли свою морфологию за счет агломерации. Таким образом, на выходе из ячеек они не будут увлекаться восходящим потоком жидкости и осядут на дно отстойника.

Существует три типа тонкослойных отстойников (рис. 22, 23 и 24).

■ Противоточные

Вода и осадок движутся в противоположных направлениях (поток воды направляется вверх с определенной скоростью, а осадок сползает вниз). На входе в систему

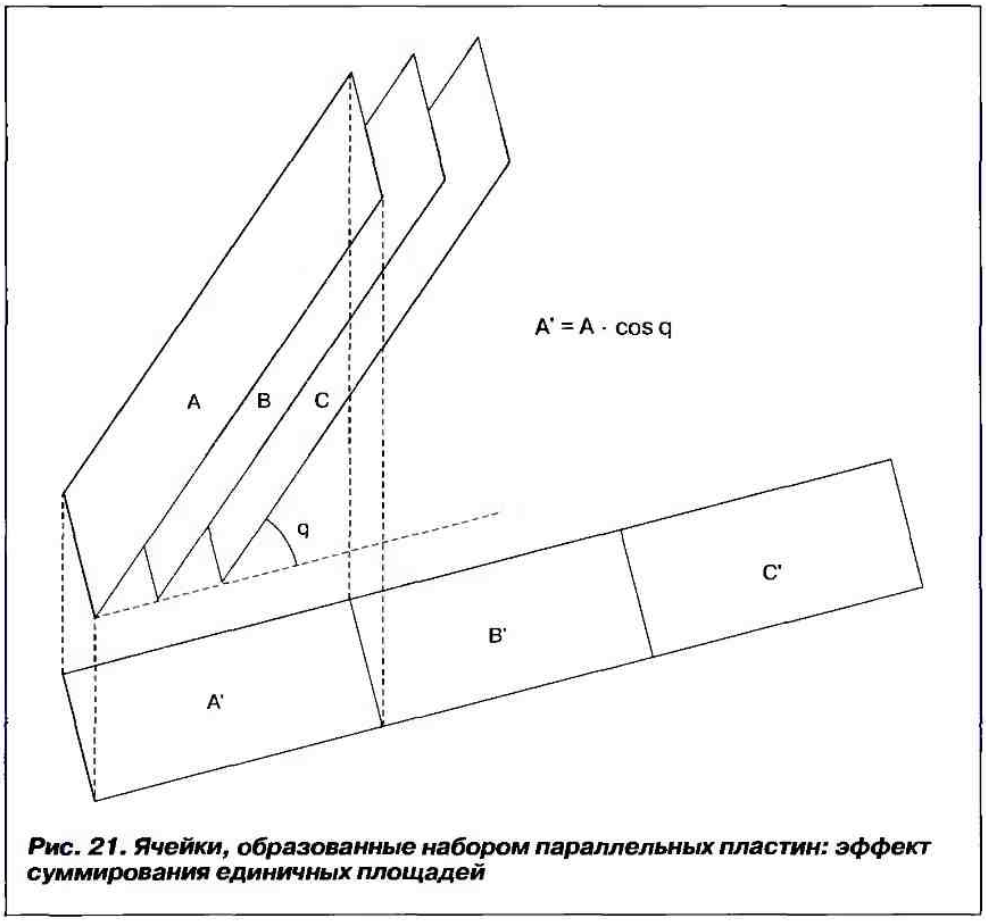


Рис. 21. Ячейки, образованные набором параллельных пластин: эффект суммирования единичных площадей

ячеек отстаивания траектория движения частицы определяется результатом сложения скорости восходящего потока и скорости оседания частицы.

■ С перекрестными потоками

Вода и осадок движутся перпендикулярно по отношению друг к другу (вода — в горизонтальном направлении, а осадок — в направлении сверху вниз).

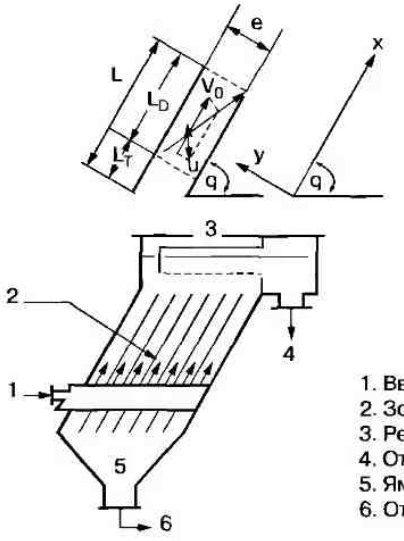
■ Прямоточные

Вода и осадок движутся в одном направлении сверху вниз.

Противоточное отстаивание позволяет осуществить наиболее простую и вместе с тем наиболее надежную гидравлическую организацию процесса. В режиме прямоточного отстаивания возникают многочисленные трудности при отборе осветленной воды. Что же касается отстаивания с перекрестными потоками, то в этом случае равномерное распределение гидравлического потока является весьма сложной и трудноразрешимой проблемой.

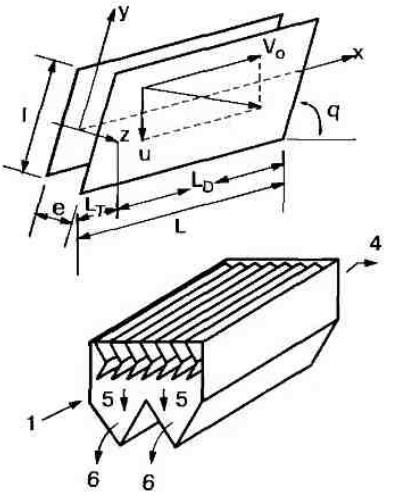
3.3.3. Выбор типа модуля ячеек тонкослойного отстойника

Эффективность тонкослойной системы определяется целым рядом параметров.



1. Ввод сфлокулированной воды
2. Зона распределения
3. Рекуперация осветленной воды
4. Отвод осветленной воды
5. Яма для осадка
6. Отвод осадка

Рис. 22. Противоточное тонкослойное отстаивание



1. Ввод сфлокулированной воды
(2.)
(3.)
4. Отвод осветленной воды
5. Яма для осадка
6. Отвод осадка

Рис. 23. Тонкослойное отстаивание с перекрестными потоками

■ Гидравлические

Конфигурация пластинчатых элементов должна благоприятствовать переходу от режима турбулентного истечения (на входе в ячейки — зона L_T) к ламинарному (непосредственно в ячейках — зона L_D). Вследствие этого следует избегать примене-

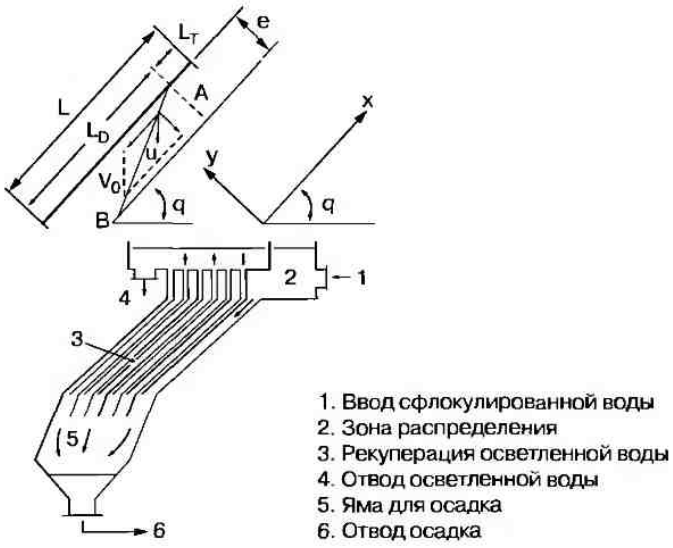


Рис. 24. Прямоточное тонкослойное отстаивание

ния таких систем крепления ячеек, которые требуют установки поперечных распорок, нарушающих нормальный процесс движения жидкости и отстаивания осадка.

■ Распределение воды на ячейках отстаивания

В каждую ячейку должен поступать одинаковый объем воды. Это необходимо для предотвращения чрезмерного повышения скоростей потоков, которое может нарушить нормальный ход процесса отстаивания.

■ Расстояние между пластинчатыми элементами

Оно должно быть достаточным как для предотвращения забивания ячеек отстоявшимся осадком, так и для обеспечения возможности их чистки в случае необходимости.

■ Эквивалентная площадь отстаивания

Чем больше эта площадь, тем более эффективным будет отстаивание (не следует, однако, упускать из виду предшествующее замечание).

На рис. 25 сравнивается эффективность нескольких типов тонкослойных модулей. В качестве параметра сравнения используется эквивалентная площадь отстаивания, при этом были сделаны следующие предположения относительно размеров модуля: гидравлический диаметр — 80 мм; наклон — 60°; длина пластинчатых элементов — 1,5 м.

Выбор типа тонкослойных модулей не должен производиться исходя лишь из максимально возможной эквивалентной площади отстаивания: модули с параллельными пластинами могут иметь значительную эквивалентную площадь отстаивания при условии сокращения расстояния между пластинами, что, однако, может привести к ненадежной работе отстойника (забивание ячеек) и даже вывести его из строя (невозможность прочистки пространства между пластинами).

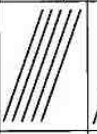
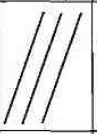
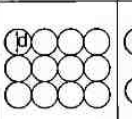
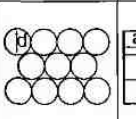
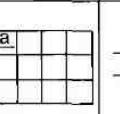
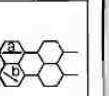
Тип тонкослойного модуля отстойника	Без тонкослойного модуля	Плоские пластины	Плоские пластины	Трубки круглого сечения, уложенные в ряд	Трубки круглого сечения, уложенные в шахматном порядке	Трубки квадратного сечения	Трубки шестигранного сечения
Эквивалентный гидравлический диаметр, мм	–	80 мм (40 мм между пластинами)	160 мм (80 мм между пластинами)	80 мм	80 мм	80 мм	80 мм
Конфигурация	–						
Эквивалентная площадь отстаивания	1	16,2	8,1	6,4	7,4	8,1	10,8

Рис. 25. Характеристики модулей тонкослойного отстаивания

Кроме того, установка пластинчатых элементов сама по себе является достаточно ответственной процедурой: она требует применения опор и поперечных распорок, т. е. приспособлений, которые часто нарушают гидравлические условия процесса отстаивания и являются причиной скопления осадка в ячейках.

3.3.4. Заключение

Гидравлическая эффективность гексагональных модулей превышает эффективность как других трубчатых модулей, так и модулей с параллельными пластинами. В гексагональных модулях существенно снижается опасность забивания и вместе с тем обеспечивается исключительно большая эквивалентная площадь отстаивания.

Компания «Дегремон» использует подобные модули, гидравлический диаметр которых в зависимости от назначения может меняться от 50 до 80 мм.

3.4. Отстаивание в контакте с осадком

Процесс отстаивания в контакте с осадком основан на одновременном применении принципов флокуляции в контакте с осадком (см. п. 1.3) и поршневого осаждения сфлокулированных частиц (см. п. 3.1.3). После предварительной коагуляции обрабатываемая вода вводится в контакт с уже сформировавшимся осадком: значительное увеличение вероятности столкновений коллоидных частиц суспензии с флокулами, находящимися в слое осадка, приводит к весьма впечатляющему возрастанию скоростей флокуляции и отстаивания, откуда и происходит название **ускоренные отстойники**.

Важно подчеркнуть, что подобные ускоренные отстойники содержат изолированную зону концентрирования осадков (в нижней части или сбоку) внутри собственно зоны отстаивания. В результате зоне отстаивания отвечает лишь прямолинейный участок BC кривой Кинша (см. п. 3.1.3); остальные части этой кривой соответствуют концентраторам осадка, встроенным в отстойник (участок CD), и аппаратам-уплотнителям (в случае их присутствия) — участок DE.

Как отмечалось в п. 1.3, эти принципы могут быть реализованы в двух различных конструктивных решениях.

3.4.1. Отстаивание с рециркуляцией осадка

Отстоявшийся осадок (при необходимости сдвинутый скребками) вновь подают в обрабатываемую воду, добиваясь наилучшего перемешивания смеси.

Рециркуляция может быть:

— внешней: отбор сгущающегося осадка откачиванием с помощью насоса, причем режим откачки должен выбираться таким образом, чтобы не разрушать образовавшиеся флокулы (например, отстойники **Densadeg** — см. гл. 10), и возвращение рециркулируемого осадка на вход в камеру флокуляции;

— внутренней (что встречается более часто — см. рис. 26): возврат осадка в зону флокуляции производится с помощью того же самого устройства (шнек, турбина, гидрозжектор и т. п.), которое обеспечивает турбулентность, необходимую для флокуляции (см. примеры в гл. 10: отстойники **Accelator, Circulator, Turbocirculator**).

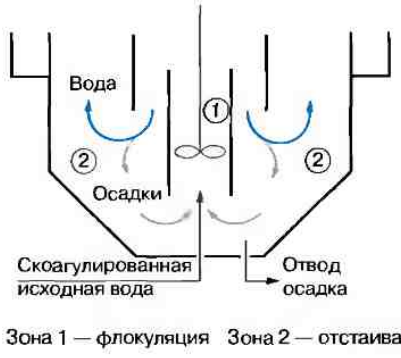


Рис. 26. Принцип действия отстойника с внутренней рециркуляцией осадка

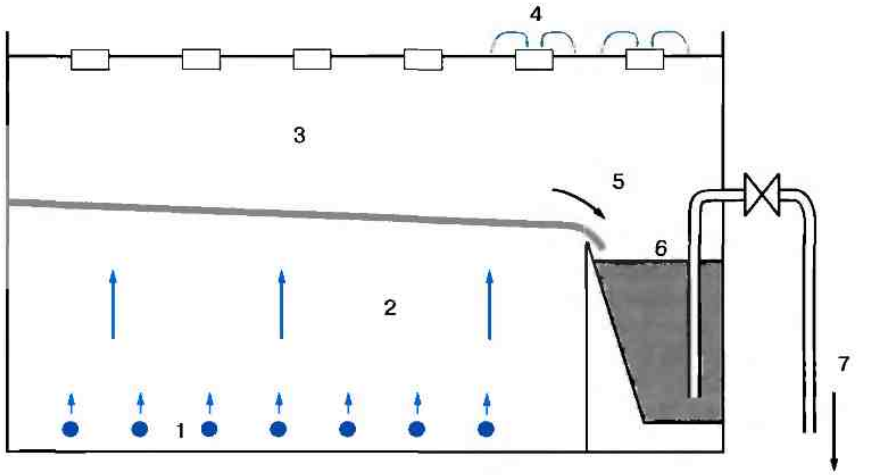
3.4.2. Отстаивание со взвешенным слоем осадка

В установках, работающих по принципу отстаивания со взвешенным слоем осадка, процессы флокуляции и отстаивания объединены в единое целое, поэтому они носят название **флокуляторов-отстойников**.

Вертикальный восходящий поток предварительно скоагулированной суспензии проходит вертикальным восходящим потоком через сфлокулированные частицы, находящиеся на стадии отстаивания (рис. 27, зона *2*).

Некоторые установки этого типа содержат набор прилегающих друг к другу отражающих элементов в форме опрокинутых пирамидок, в основание которых по трубам подается подлежащая отстаиванию вода. Гидравлика таких систем не позволяет работать на высокой восходящей скорости потока (рассчитанной на общую площадь отстойника), которая существенно отличалась бы от скорости в статических отстойниках. При равномерном распределении скоагулированной воды по всей площади плоского дна отстойника все струйки подаваемой жидкости будут ориентированы строго вертикально и восходящие потоки будут иметь скорости, одинаковые в любой точке слоя осадка.

Формирующийся слой осадка характеризуется определенным сцеплением образующих его флокул, что позволяет ему противостоять скорости восходящего потока, превышающей по величине скорость, которой может противостоять изолированная флокула. Этим сцеплением объясняется «упругость» слоя осадка, который, подобно пружине, стремится к сжатию под действием силы тяжести (оседание час-



1. Распределение исходной воды
2. Слой взвешенного осадка
3. Осветленная вода
4. Отвод осветленной воды
5. Перелив излишнего осадка
6. Концентратор осадка
7. Отвод осадка

Рис. 27. Принцип функционирования отстойника со слоем осадка

тиц) и вместе с тем в бóльшей или меньшей степени расширяется под напором восходящего потока воды. Если скорость восходящего потока слишком велика, то скорость осаждения может оказаться недостаточной для того, чтобы обеспечить оседание всей массы флокул. В этом случае сцепление частиц в слое осадка будет утеряно, его «пружинистость» нарушена, и в результате вымытые из осадка флокулы будут увлекаться потоком осветленной воды.

Сцепление слоя осадка можно измерить, определяя коэффициент сцепления (когезии) осадка K (методика измерения приведена в гл. 5, п. 4). Поэтому данный параметр является важнейшим показателем для расчета и проектирования отстойников со взвешенным слоем осадка.

Пульсации поступающей в отстойник скоагулированной воды, которые применяются в отстойниках типа **Pulsator** и его аналогах с пластинчатыми и/или трубчатыми модулями (см. гл. 10), представляют собой технический прием использования сильного энергетического толчка, обеспечивающего высокую однородность слоя осадка и оптимальную флокуляцию. Следующий за пульсацией период «покоя» (снижение скорости потока воды) способствует новому сжатию «пружины», которой мы уподобили слой осадка.

3.4.3. Комбинация с тонкослойным отстаиванием

Установка тонкослойных модулей в верхней зоне осветленной воды в контактных отстойниках (с рециркуляцией или со взвешенным слоем осадка) позволяет:

— при равной скорости восходящего потока улучшить качество осветленной воды в результате удержания в модулях остаточных флокул, покидающих слой осадка;

— при равном качестве осветленной воды увеличить производительность отстойника (пример: отстойники **Pulsatube, Densadeg** — см. гл. 10).

Аналогично при установке наклонных пластин во взвешенном слое осадка наблюдается ускорение процесса отстаивания внутри этого слоя: сползание осадка по верхним поверхностям пластин не замедляется восходящим потоком воды, поскольку вода преимущественно проходит вдоль их нижних поверхностей (рис. 28); в результате формируются «плотностные» потоки, позволяющие ускорить процесс отделения твердой фазы от жидкости.

Это явление можно наблюдать в лабораторных условиях, сравнивая кривые Кинша (см. п. 3.1.3.2), отвечающие одному и тому же осадку, но полученные в пробирке, расположенной вертикально или под углом 60° к горизонтали (рис. 29). Подобная комбинация эффектов «слоя осадка» и тонкослойного отстаивания позволяет **концентрировать слой осадка** и в 2–3 раза увеличивать скорость процесса по сравнению с традиционным отстаиванием в контакте с осадком. Именно этот принцип заложен в основу конструкции отстойников **Pulsator S (Superpulsator)** и **Pulsator U (Ultrapulsator)** (описание см. в гл. 10).

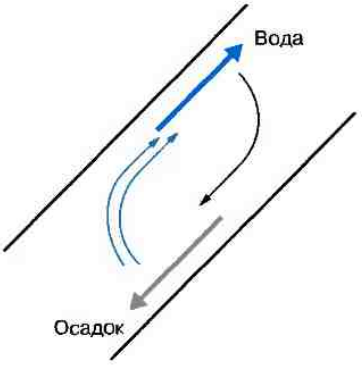


Рис. 28. Распределение потоков в ячейке тонкослойного отстойника

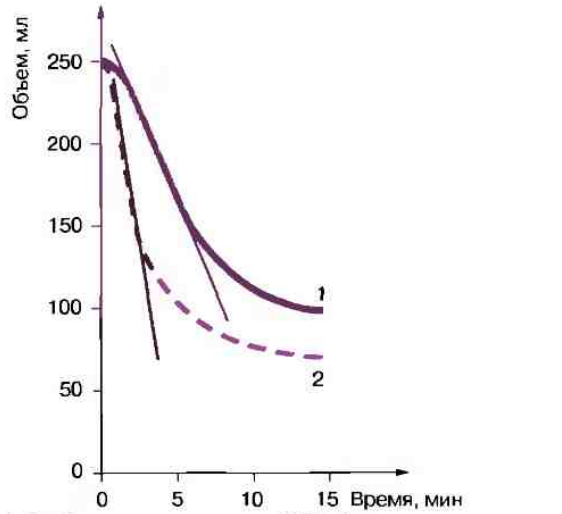


Рис. 29. Кривые Кинша, полученные при отстаивании двух различных типов

3.5. Отстаивание с утяжелением флокул

Закон Стокса (см. п. 3.1.1.2) можно записать в упрощенном виде:

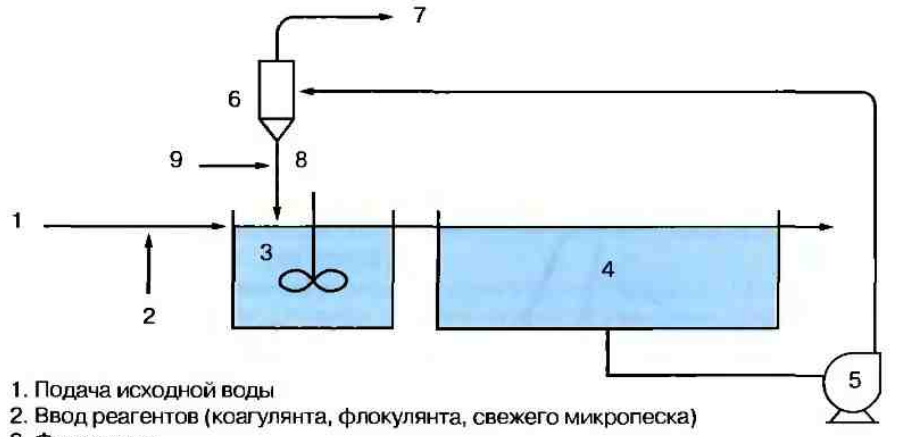
$$V_0 = K \cdot \Delta\rho \cdot d^2,$$

где $\Delta\rho = \rho_p - \rho_L$.

Наряду с чисто технологическими приемами, описанными выше (пп. 3.3, 3.4), можно и непосредственно влиять на скорость разделения фаз:

— придавая разности $\Delta\rho$ отрицательное значение путем уменьшения кажущейся плотности флокул, например, введением в них пузырьков воздуха: именно на этом принципе основана **флотация** (см. далее п. 4);

— искусственно увеличивая значение $\Delta\rho$ (например, «нагружая» флокулу **частицами микропеска**, внесенными в момент флокуляции); чем выше доля микропеска в массе флокул, тем большей оказывается скорость ее осаждения. В отстойниках, функционирующих на этом принципе (рис. 30), отстоявшийся осадок должен откачиваться насосом (5) и направляться на гидроциклон (6), где при условии невысокой концентрации поступающего осадка происходит разделение осадка и микропеска; последний возвращается во флокулятор (3), и он может составлять до 95 % сфлокулированных веществ. Осадок, выходящий из гидроциклона, содержит от 1 до 6 г/л взвешенных твердых частиц и вследствие этого нуждается в последующем сгущении.



1. Подача исходной воды
2. Ввод реагентов (коагулянта, флокулянта, свежего микропеска)
3. Флокулятор
4. Отстойник
5. Насос для смеси (осадок + микропесок)
6. Гидроциклон
7. Отвод осадка (на сгуститель)
8. Возврат извлеченного микропеска
9. Ввод полимера

Рис. 30. Принцип отстаивания с утяжелением флокул микропеском

4. Флотация

4.1. Флотируемость и скорость восходящего потока

4.1.1. Сведения общего характера, терминология

В противоположность отстаиванию флотация представляет собой процесс разделения фаз жидкость – твердое вещество или жидкость–жидкость, применяемый в отношении частиц, плотность которых меньше плотности содержащей их жидкости. Отделенные частицы собираются в виде пены (флотопродукт) на поверхности жидкости.

Флотацию называют **естественной**, если разность между природной плотностью агрегатов частиц и плотностью воды достаточна для их разделения.

Принудительной флотацией называют процесс, в котором для улучшения отделения частиц, обладающих природной флотируемостью (но имеющих недостаточную скорость разделения), используются различные внешние средства (воздух или *воздух и различные реагенты*).

Флотацию называют **спровоцированной**, если плотность частицы, превышающая плотность жидкости, искусственно снижается для обеспечения ее флотации. При этом используется способность некоторых твердых частиц (или жидкостей) прилипать к пузырькам газа (как правило, воздуха) с образованием пар твердая частица – газ, имеющих меньшую плотность, чем жидкость, в которой они диспергированы. Таким образом, действующий процесс имеет трехфазную природу (газ – жидкость – твердая фаза) и зависит от физико-химических характеристик всех трех фаз, и в первую очередь от характера их межфазных поверхностей (большая или меньшая гидрофобность).

Пузырьки газа обычно классифицируют по их размеру: средние (2–4 мм), мелкие (от сотен микрометров до 1 мм) и микропузырьки (40–70 мкм).

В области обработки воды термином «флотация» (в буквальном смысле этого слова) принято называть флотацию, спровоцированную действием микропузырьков, подобных тем, которые можно видеть в струе «белой» воды, вытекающей из крана сети распределения воды, т. е. струи, обогащенной газом, растворенным в ней под большим давлением. Последний процесс называют **напорной флотацией** или **флотацией растворенным воздухом** (FAD — от фр. *flottation à air dissout* или DAF — от англ. *dissolved air flotation*).

В горно-обогатительной и нефтяной промышленности для обозначения флотации с *использованием воздуха или иного газа*, диспергированного до состояния мелких пузырьков диаметром 0,2–2 мм, используется термин **механическая флотация** [в англоязычных странах применяются термины IAF — *Induced Air Flotation* или IGF — *Induced Gas Flotation* (принудительная флотация воздухом или газом)].

4.1.2. Зависимость между размерами и восходящей скоростью пузырьков

Восходящая скорость микропузырька газа в воде в ламинарном режиме описывается уравнением Стокса (см. п. 3.1.1)

$$V = \frac{g}{18 \cdot \mu}(\rho_L - \rho_g)d^2,$$

где:

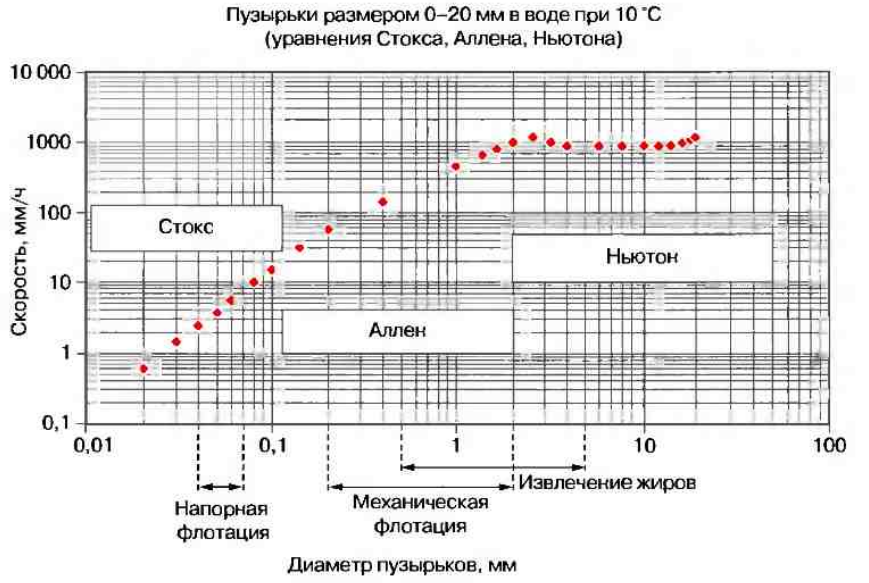


Рис. 31. Восходящая скорость пузырьков воздуха в воде

g — ускорение свободного падения;
d — диаметр пузырька;
ρ_g — плотность газа;
ρ_L — плотность жидкости;
μ — динамическая вязкость жидкости.

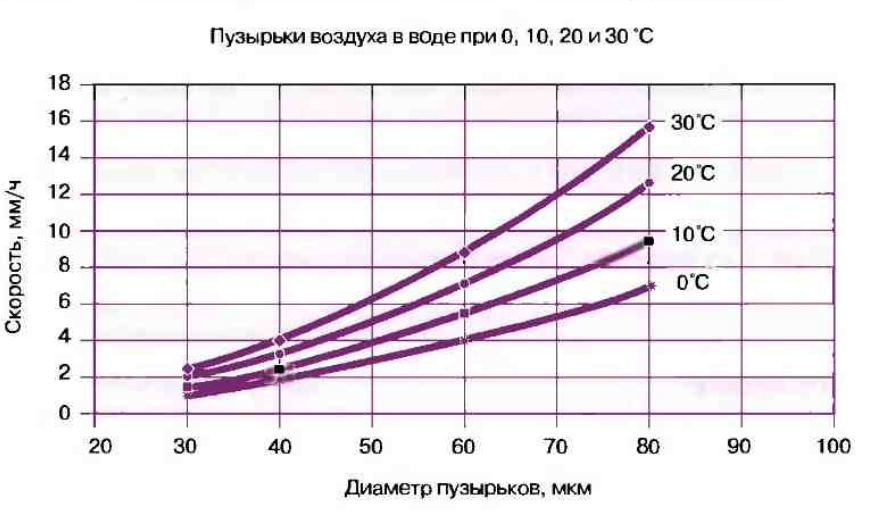


Рис. 32. Восходящая скорость микропузырьков воздуха в воде

При увеличении диаметра пузырька его восходящая скорость возрастает и увеличивается турбулентность течения вокруг него, вследствие чего его движение перестает подчиняться закону Стокса. Поэтому для расчета восходящей скорости пузырьков размерами 20–20 000 мкм (рис. 31) последовательно применяются законы Стокса, Аллена и Ньютона (см. п. 3.1.1).

Результаты расчета показывают (см. рис. 31 и 32), что:

— пузырьки размером 50 мкм имеют скорость порядка 6 м/ч при 30 °С и 4 м/ч при 10 °С;

— пузырьки диаметром порядка 1 мм имеют примерно в 100 раз бóльшую скорость подъема.

4.1.3. Сцепление частиц с пузырьками газа

4.1.3.1. Восходящая скорость

Уравнение Стокса, как оно записано в п. 4.1.2, применимо при следующих условиях:

— d — диаметр комплекса частица–пузырьки; вместо ρ_g подставляется ρ_a — плотность этого комплекса, находящаяся в прямо пропорциональной зависимости от величины отношения объема воздуха в пузырьках к объему комплекса;

— необходимость учета коэффициента формы или сферичности комплекса частица–пузырьки.

4.1.3.2. О размере пузырьков

Для отделения флокул целесообразно использовать микропузырьки, поскольку пузырек диаметром 1,2 мм заключает в себе в 8000 раз больше воздуха, чем микропузырек размером 60 мкм. Из этого следует:

— если при необходимости получения **равномерного распределения** пузырьков по всему сечению аппарата будут использоваться пузырьки диаметром несколько миллиметров, то это потребует гораздо большего расхода воздуха, чем в случае микропузырьков, при этом большое количество воздуха приведет к возникновению турбулентных течений, обладающих весьма значительным возмущающим действием;

— увеличение концентрации пузырьков повышает **вероятность встречи** частиц с пузырьками. Кроме того, невысокая восходящая скорость микропузырьков в массе жидкости обеспечивает более надежное их **прилипание** к столь хрупким частицам, какими являются флокулы;

— сцепление пузырьков значительно облегчается, если их диаметр заметно меньше диаметра взвешенной флокулы.

В тех случаях, когда целью обработки является увеличение скорости естественной флотации и удержание на поверхности воды образовавшейся пены, для **отделения крупных, рыхлых, более легких, чем вода, частиц, обладающих гидрофобностью**, можно использовать пузырьки бóльших размеров. Именно это имеет место при отделении жиров.

4.1.3.3. Минимальный объем газа, требующийся для обеспечения флотации

Минимальный объем V_g газа плотностью ρ_g, необходимый для обеспечения флотации частицы объемом V_s и плотностью ρ_s в жидкости, имеющей плотность ρ_L, описывается выражением

$$V_g/V_s = (\rho_s - \rho_L)/(\rho_L - \rho_g).$$

Принимая, что $\rho_L = 1$ и ρ_g очень мала по сравнению с ρ_L, можно записать

$$T\frac{V_g}{V_s} = \rho_s - 1,$$

т. е. объем пузырька воздуха составляет от 0,5 до 2 % объема флокулы. На практике для обеспечения более быстрого всплывания комплексов флокула–пузырек величина используемого соотношения объема воздуха к объему флокул достигает 4–6 % и даже более в случае применения флотаторов для обработки питьевой воды.

4.1.3.4. Влияние качества флокул на процесс флотации

Поскольку размеры микропузырьков в 10–100 раз превышают размеры коллоидных частиц, прилипание коллоидов к пузырькам пренебрежимо мало и предварительная коагуляция-флокуляция является необходимым условием для их эффективной флотации (а также и отстаивания).

Кроме того, зона смешения микропузырьков и флокул всегда является зоной турбулентности, что требует от флокул достаточной прочности к усилию сдвига.

Что касается **биологических флокул**, то качество биофлокуляции также оказывает вполне определенное влияние на характеристики процесса флотации (гидратация, индекс Мольмана, размеры флокул и т. п.). Особую трудность для флотации представляют вспучивающиеся активные илы (содержащие нитчатые бактерии).

4.2. Естественная и принудительная флотация

4.2.1. Естественная флотация

Процесс флотации широко используется для **предварительного извлечения жиров**, хотя, как правило, соответствующие аппараты не называют флотаторами. Перед такой двухфазной флотацией может производиться коалесценция (позволяющая микрокапелькам сливаться друг с другом) в целях получения размеров капель, благоприятствующих отделению жиров от воды.

На рис. 33 показана зависимость восходящих скоростей капель углеводородов от их размеров и объемной массы. На этих величинах основываются при расчетах статических аппаратов для извлечения масел (см. гл. 25, п. 4).

4.2.2. Принудительная флотация (средние или мелкие пузырьки)

4.2.2.1. Принудительная флотация воздухом без использования реагентов

В данном случае мы имеем дело с естественной флотацией, для проведения которой сквозь массу жидкости продувают пузырьки воздуха. Ее преимущественно применяют для отделения диспергированных жиров (частицы гидрофобны, вследствие чего воздух с легкостью прилипает к их поверхности).

При обычном извлечении жиров воздух подается через диффузоры пузырьками средних размеров (2–4 мм), создающими турбулентность, что позволяет также отделять тяжелые частицы (как минеральные, так и органические), прилипшие к жирам.

Для более глубокого извлечения жиров на стадии предварительной обработки ГСВ воздух подается мелкими пузырьками (от сотен микрометров до 1 мм) с помощью погружного механического аэратора. Таким образом реализуется процесс квазифлотации, состоящий в аккумулировании плавающих веществ и удержании их на поверхности жидкости.

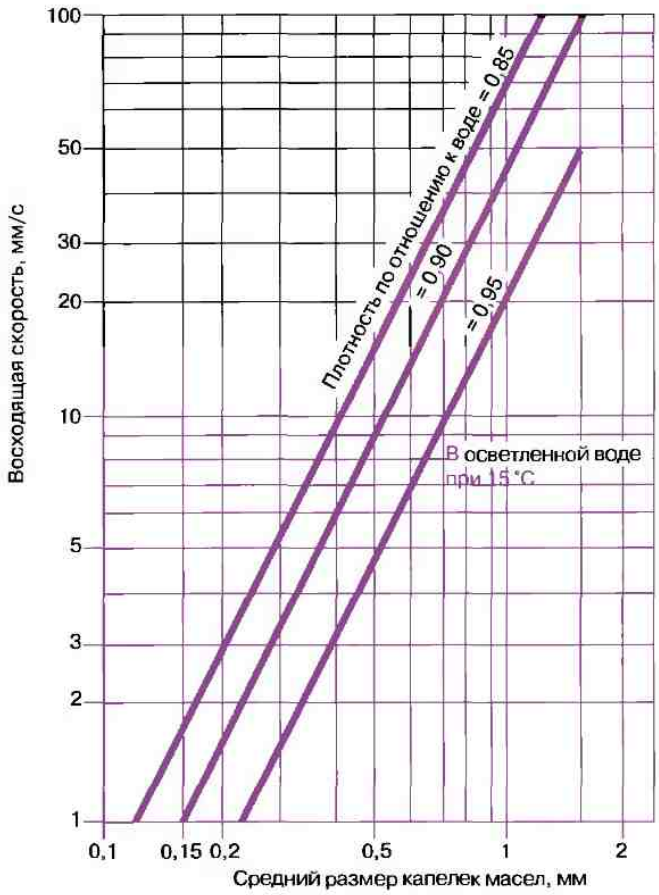


Рис. 33. Восходящая скорость капелек масел в воде

В гл. 9, п. 4, приводится описание различных установок для извлечения жиров, в том числе двухзонной установки. Аналогичный процесс применяется также в зоне извлечения жиров установки **Sedipac 3D**, используемой для обработки ГСВ и ПСВ.

4.2.2.2. Принудительная флотация с использованием реагентов (механическая флотация, или вспенивание)

Принудительная флотация этого типа протекает в условиях, весьма отличающихся от характерных для напорной флотации: другие плотность и размеры твердых частиц, размеры пузырьков воздуха, условия смешивания. Для изменения поверхностного натяжения используются специальные реагенты. Наиболее известные области применения такой флотации перечислены ниже.

■ Концентрирование минералов путем селективной флотации

Минерал, измельченный для высвобождения из породы различных ценных компонентов до частиц размером менее 0,2 мм, переводят в водную суспензию, к кото-

рой добавляют поверхностно-активные вещества (собирающие, активирующие или депрессоры). Эти вещества соединяются с поверхностью подлежащих отделению частиц минералов, придавая им гидрофобные свойства, позволяющие осуществлять селективную флотацию этих минералов после смешивания полученной пульпы с мелкими пузырьками воздуха с помощью механического смесителя. Перемешивание столь интенсивно, что приводит к разрушению флокул гидроксидов. Тем не менее этот процесс дает возможность разделять различные минералы, заключенные в одной и той же породе.

■ **Обработка маслосодержащих вод**

При обработке вод нефтяных месторождений (воды с большим содержанием углеводородов, поступающие из нефтяных скважин) отделение нефтепродуктов путем механической флотации иначе называют вспениванием. Пену получают путем перемешивания воздуха (или природного газа) с обрабатываемой водой, предварительно подготовленной введением органического коагулянта и/или деэмульгатора. Флотаторы могут содержать несколько последовательно установленных камер с непродолжительным временем пребывания в каждой камере (от 3 до 5 мин).

■ **Отделение поверхностно-активных веществ**

Вспенивание путем простого продувания воздуха может также применяться для отделения поверхностно-активных веществ, исходно содержащихся в воде или добавляемых к ней, например, для переноса в пену типографской краски в установках очистки макулатуры от краски.

4.3. Флотация микропузырьками (напорная флотация)

Напорная флотация широко применяется для обработки вод. Этот процесс наилучшим образом отвечает условиям извлечения достаточно хрупких флокул, обладающих относительно невысокой плотностью, обусловленной их составом (гидроксиды и/или ОВ). Различные технологии флотационной обработки, используемые во флотаторах компании «Дегремон», описываются в гл. 10, п. 4.

4.3.1. Формирование микропузырьков предварительным насыщением

Предварительное насыщение под давлением является **наиболее распространенным способом формирования микропузырьков**.

Контакт воды с воздухом происходит в **закрытом сосуде под давлением** в несколько бар; воздух растворяется в воде в соответствии с законом Генри (на рис. 34 показана зависимость концентрации воздуха, растворенного в насыщенной воде при 20 °С, от давления).

В качестве жидкости, подвергаемой предварительному насыщению воздухом, используют либо исходную воду (частично или полностью) — прямое насыщение, либо часть рециркулируемой обработанной воды — косвенное насыщение (рис. 35).

При осветлении поверхностных вод или ПСВ, как правило, применяют косвенное насыщение; расход насыщенной воздухом воды составляет от 5 до 50 % расхода обрабатываемой воды; давление 4–6 бар. На практике используют воду, содержащую растворенный воздух в количествах, отвечающих 70–95%-му насыщению воды при данном давлении. Расход сжатого воздуха существенно изменяется в зависимости от области применения напорной флотации (табл. 11).

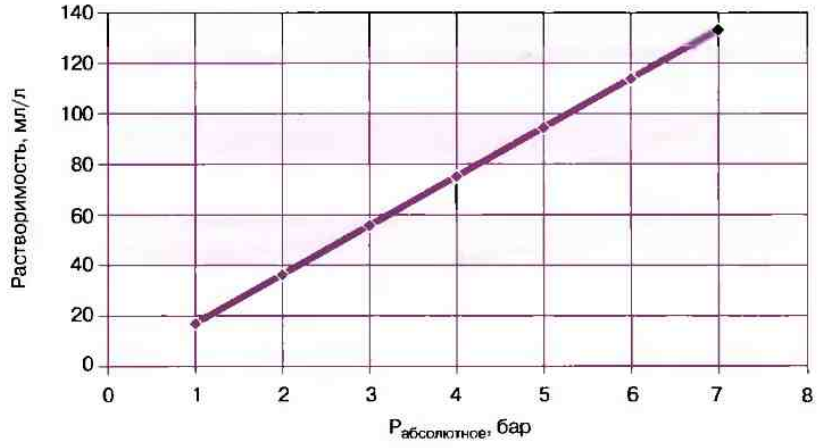


Рис. 34. Растворимость воздуха в воде при 20 °С

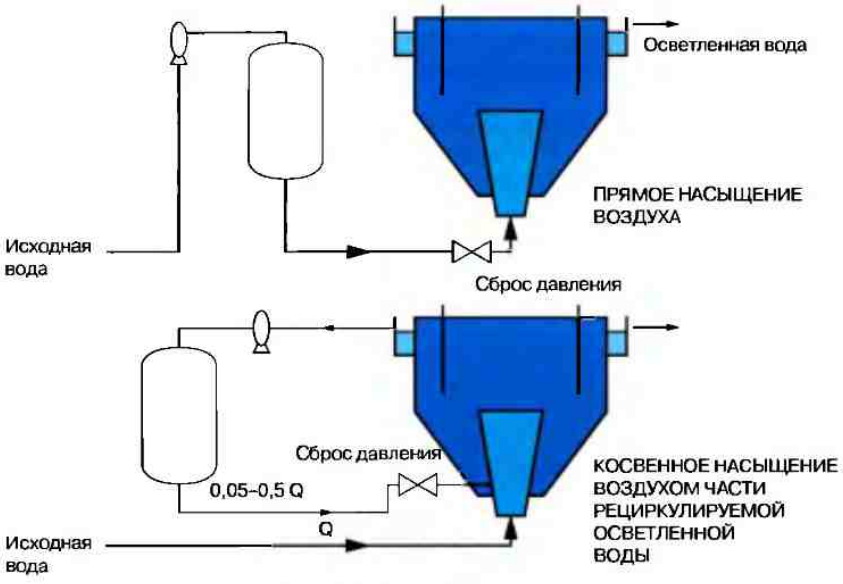


Рис. 35. Различные типы напорной флотации

При сгущении осадка (гидроксидные осадки или избыточный активный ил) насыщение осуществляется прямым способом, поскольку с учетом концентрации флотируемых ВВ (2–6 г/л) требуется гораздо большее количество воздуха.

Пузырьки воздуха образуются при уменьшении давления в специальном устройстве; на рис. 36 показана зависимость от температуры объема воздуха, высвобождающегося в форме микропузырьков для случая 100%-го насыщения воды возду-

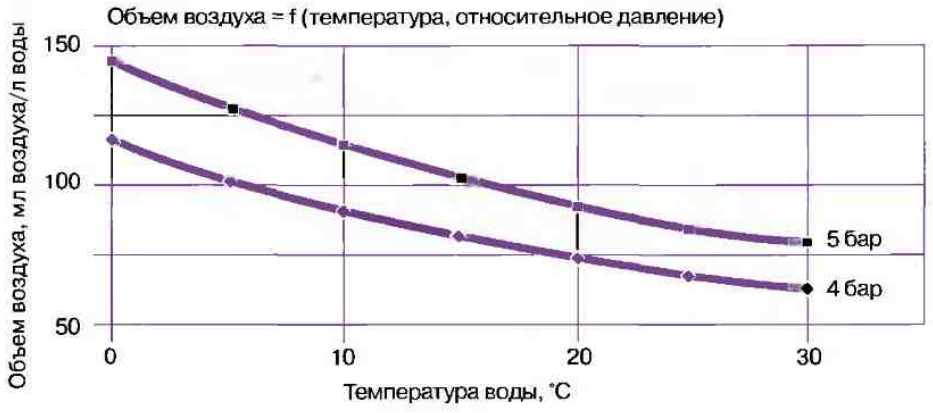


Рис. 36. Объем воздуха, образующегося после насыщения под давлением и после снятия давления (при 100%-м насыщении под давлением)

хом и 100%-го снятия давления. Конструкция устройства, в котором происходит процесс снятия давления, определяет качество (размеры и однородность) образующихся пузырьков.

Отметим, что один пузырек диаметром 2 мм заключает в себе столько же воздуха, сколько его содержится в 10^6 микропузырьков размером по 20 мкм. Кроме того, крупные пузырьки создают турбулентные потоки, опасные для нормального перемешивания, т. е. формирования смеси так называемой белой воды (микропузырьковое молоко) со сфлокулированной водой (фото 1 — вид струи молочно-белой воды, в которой практически отсутствуют пузырьки крупных размеров).



Фото 1. Микропузырьковое молоко (напорная флотация)

Примечание 1. Сосуды с насадками позволяют более чем на 90 % повысить эффективность растворения, однако, с одной стороны, в этом случае возникает опасность их загрязнения, а с другой — любая потеря напора в магистрали, связанной с контуром воды под давлением, приводит к началу сброса давления, в результате преждевременно образующиеся пузырьки дадут крупные пузыри в устройстве сброса давления. Поэтому компания «Дегремон» не рекомендует применение сосудов с насадками.

Примечание 2. Известны также предложения по формированию микропузырьков методом электролиза воды (электрофлотация), однако этот способ не нашел широкого практического применения.

4.3.2. Технология

Все установки напорной флотации содержат:

— зону флокуляции — на начальной стадии обработки воды;

— зону смешивания флокул с водой после снятия давления — непосредственно после появления микропузырьков;

— флотационную камеру, с поверхности которой образовавшаяся пена удаляется гребками-пеногонами или отводится гидравлически (переливом);

— зону отвода обработанной воды из нижней части флотационной камеры через перегородку.

Обрабатываемая вода последовательно проходит через перечисленные зоны, которые могут быть организованы различными способами, описываемыми в гл. 10, п. 4.

Отметим, что при обработке сточных вод не всегда удается сфлотировать все ВВ. Неизбежно, что в конце концов часть наиболее тяжелых частиц оседает на дно установки. Вследствие этого флотомашины, используемые для обработки ПСВ или ГСВ, обычно оснащаются системой удаления осадка со дна (днище, имеющее значительный наклон, или скребки-осадкоудалители).

4.3.3. Области применения напорной флотации

Напорная флотация при обработке вод применяется для различных целей:

— отделение сфлокулированных веществ при осветлении (для воды, содержащей небольшое количество ВВ, но обогащенной ОВ, водорослями и/или сильно окрашенной, например воды многих озер и водохранилищ);

— отделение и извлечение волокон из сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности;

— отделение и извлечение жиров и белковых веществ из сточных вод предприятий аграрно-пищевой промышленности;

— отделение нефтепродуктов из сточных вод нефтеперерабатывающих и металлургических заводов, аэропортов и т. п.;

— отделение гидроксидов металлов или пигментов;

— осветление растворов активных илов вместо отстойников (довольно редкий случай);

— третичная физико-химическая обработка воды;

— сгущение избытка осадка, образующегося при биологической обработке сточных вод или при осветлении питьевой воды, включая осадки от промывки фильтров и биофильтров (см. гл. 18).

Скорость нисходящего потока воды в напорных флотаторах, или скорость разделения фаз, меняется в зависимости от природы обрабатываемой суспензии, а так-

Таблица 11
Характеристики различных способов флотации

Метод	*Расход воздуха, Нл/м³ воды*	*Размеры пузырьков*	*Поглощаемая мощность на 1 м³ обработанной воды, Вт · ч/м³*	*Теоретическое время пребывания во флотаторе, мин*	*Поверхностная гидравлическая нагрузка, м/ч*
Принудительная флотация (извлечение жиров)	100–400	2–5 мм	5–10	5–15	10–30
Извлечение жиров мелкими пузырьками, например, в установке Sedipac 3D	– [1]	0,5–1 мм	2–4	5–10	10–30
Механическая флотация (вспенивание) с реагентами	10 000	0,2–2 мм	60–120	4–8	–
Напорная флотация (осветление питьевой воды и ПСВ)	5–40	40–70 мкм	40–80	5–25 (кроме флокуляции)	4–40
Напорная флотация при сгущении активных илов	100–150	40–70 мкм	300–400	–	1–3 [2]
Напорная флотация при сгущении осадков гидроксидов	20–60	40–70 мкм	100–200	–	3–12 [2]

[1] Воздух вводится механическим устройством.
[2] Истинный критерий при расчете: удельная массовая нагрузка в кг сухого вещества (СВ) в час на кв. метр [кг СВ/(м² · ч), см. гл. 18, п. 1].

же от способа образования и распределения микропузырьков и в еще большей степени — от гидравлических условий зоны разделения (см. гл. 10, п. 4).

Для конкретной установки приемлемая скорость разделения фаз (или удельный массовый поток в случае сгущения осадков) и концентрация флотопродукта достаточно сильно зависят от отношения количества растворенного воздуха к количеству флотируемого вещества. Чем больше величина этого отношения, тем большей оказывается подъемная сила, сообщаемая частицам, и тем большую нисходящую скорость может приобрести вода. Кроме того, кажущаяся плотность пульповоздушной смеси уменьшается с увеличением концентрации сухих продуктов, что позволяет им лучше «изгонять» воду и, следовательно, лучше осушаться в процессе последующего обезвоживания.

В табл. 11 систематизированы условия применения различных способов флотации для обработки воды и приводятся некоторые характеристики этих процессов.

5. Фильтрация

Фильтрацией называют процесс разделения, при котором смесь жидкости и твердого вещества пропускают через пористую среду (фильтрующую загрузку или фильтрующий материал), теоретически задерживающую все частицы твердого вещества и пропускающую жидкую фазу (фильтрат). Различают два основных типа

фильтрации: **фильтрация в глубину слоя** (фильтрация **на гранулированном слое**) и фильтрация с **образованием слоя осадка** на фильтре (фильтрация **на фильтрующей основе**). В данном разделе рассматриваются механизмы фильтрации и закономерности, которым она подчиняется, средства контроля и управления этим процессом, а также различные системы промывки фильтров. Описание фильтров различных типов дано в гл. 13.

Фильтрование на мембранах осветления — новая разработка в области фильтрации на фильтрующей основе — рассматривается в п. 9. **Фильтрование осадков**, охватывающее несколько технологических процессов фильтрации с образованием **кека на фильтре**, рассматривается в гл. 19, п. 2.

5.1. Основные уравнения, описывающие процесс фильтрации

5.1.1. Фильтрация в глубину слоя

5.1.1.1. Потеря напора

При прохождении через гранулированный фильтрующий слой вода в результате трения теряет часть своей энергии, иначе говоря, происходит падение давления. Это явление называют также потерей напора. При малой скорости течения (в ламинарном режиме) этот процесс описывается законом Дарси (Darcy)

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{\mu}{K} V = R \cdot \mu \cdot V, \text{ откуда } R = \frac{1}{K} = \frac{\Delta P}{H} \frac{1}{V \cdot \mu},$$

где:

V — скорость фильтрации;

K — проницаемость фильтрующего слоя;

ΔP — потеря напора в фильтрующем слое;

H — высота рассматриваемого слоя;

μ — динамическая вязкость воды;

R — гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя.

Потеря напора ΔP прямо пропорциональна скорости фильтрации V, динамической вязкости воды, высоте фильтрующего слоя и обратно пропорциональна проницаемости фильтрующей среды (или прямо пропорциональна сопротивлению этой среды).

Формула Козени [или Козени–Кармана (Kozeny–Carman)] уточняет уравнение Дарси, описывая влияние на потерю напора пористости фильтрующей среды и удельной поверхности гранул фильтрующего слоя:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{k \cdot \mu \, (1-\varepsilon)^2}{\rho \cdot g \quad \varepsilon^3} \left(\frac{a}{v}\right)^2 V,$$

где помимо вышеприведенных обозначений фигурируют также:

k — константа Козени (равная примерно 5);

ρ — плотность жидкости;

g — ускорение свободного падения;

ε — пористость фильтрующей среды;

a/v — площадь поверхности гранул фильтрующей загрузки, имеющих диаметр d, на единицу объема (т. е. 6/d для сферической гранулы).

При более высокой скорости нисходящего или восходящего течения (например, при промывке или при флюидизации загрузки) течение переходит в нестационарный, или турбулентный, режим. В таком случае следует пользоваться формулой Эргана (Ergun), которая выводится из выражения Козени путем добавления к константе k поправочного члена, отображающего потерю кинетической энергии в среде:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{k_1 \cdot \mu}{\rho \cdot g} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{a}{v}\right)^2 V + \frac{k_2}{g} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \left(\frac{a}{v}\right) V^2,$$

где $k_1 = 4{,}17$, а значение k_2 меняется от 0,3 (сферические гранулы) до 0,48 (дробленые гранулы).

Формула Эргана носит более общий характер, поскольку она описывает любые гидравлические режимы. При высоких скоростях второй член этого выражения, прямо пропорциональный квадрату скорости, приобретает преобладающее значение.

Были установлены некоторые **эмпирические корреляции**. Так, например, для песка, состоящего из сферических частиц размером от 0,5 до 1,5 мм, выполняется следующая корреляция:

$$\frac{\Delta P}{H} = k'(TE)^{-1{,}8} \frac{\mu_t}{\mu_{10^\circ C}} (V)^{1{,}2},$$

где:

TE — эффективный размер частиц песка (см. гл. 5, п. 7.1.1);

μ_t — динамическая вязкость воды при температуре t, °C.

Показатель степени 1,2, в которую возводится скорость, означает, что при обычных скоростях течение не является ламинарным.

5.1.1.2. Влияние забивания фильтра

Вышеприведенные выражения справедливы для чистой однородной фильтрующей среды (значение R постоянно по всей высоте). На практике же по мере просачивания через эту среду жидкости, содержащей ВВ, происходит постепенный захват частиц ВВ фильтрующей средой, приводящий к изменению ее характеристик, в первую очередь пористости ε (в сторону ее снижения), и к потере напора, возрастающей согласно эмпирическому выражению типа

$$\Delta P = \Delta P_0 (1 + a \cdot \sigma),$$

где:

σ — удельный объем задержанного в загрузке осадка (объем осадка на единицу объема фильтрующего слоя);

a — коэффициент, определяемый опытным путем.

Забивание фильтра носит неоднородный характер (верхний слой задерживает большее количество частиц ВВ), и различные коэффициенты могут принимать значения, весьма различающиеся в зависимости от природы задерживаемых твердых веществ, а также от их состояния (скоагулированы они или нет). Таким образом, совершенно необходимо экспериментально уточнить приведенные выше эмпирические зависимости и лишь после этого интерполировать или экстраполировать полученные результаты.

5.1.1.3. Минимальная скорость флюидизации

Для восходящего потока можно считать, что минимальная скорость флюидизации (псевдоожижения) V_{mf} (см. гл. 3, п. 7) достигается в том случае, когда потеря

напора становится равной объемному весу фильтрующего слоя на единицу поверхности (реальный вес, уменьшенный на выталкивающую силу Архимеда):

$$\Delta P = H\,(\rho_s - \rho_L)\,g\,(1 - \varepsilon).$$

Отметим, впрочем, что существуют эмпирические выражения [Лева (Leva), Молл (Moll)], позволяющие рассчитать эту скорость. В табл. 37 (см. гл. 3, п. 7) приводятся значения скорости V_{mf} для некоторых наиболее употребительных фильтрующих материалов.

5.1.2. Фильтрация загрязненных жидкостей с образованием слоя осадка на фильтре

В данном случае мы рассматриваем фильтрацию суспензии, сопровождающуюся образованием на фильтре слоя осадка (кека), толщина которого возрастает. Именно это имеет место при фильтрации осадков (под давлением на камерных или ленточных фильтр-прессах).

В уравнении Дарси принимается, что величина R отвечает сумме двух последовательных гидравлических сопротивлений: сопротивление слоя осадка на фильтре R_g и исходное сопротивление фильтрующей среды R_m. Используемое для расчета математическое выражение приведено в гл. 18, п. 7.

Обращаем также внимание читателей на протоколы лабораторных тестов, позволяющих измерять значения R и коэффициента сжимаемости осадка (см. гл. 5, п. 6.6).

Аналогичные рассуждения могут применяться и в отношении систем фильтрования, использующих тканые фильтры или фильтры патронного типа.

5.2. Общие принципы процесса фильтрации

5.2.1. Механизмы фильтрации

В процессе фильтрации последовательно действуют три следующих основных механизма: задерживание, фиксирование и отделение. Значимость каждого из них зависит от характеристик задерживаемых частиц и от используемого фильтрующего материала.

5.2.1.1. Механизмы задерживания

Существуют два основных типа задерживания:

— **механическое процеживание**: в данном случае речь идет о задерживании частиц, более крупных, чем отверстия фильтра или проходы, образованные уже осевшими на фильтр загрязнениями, которые сами по себе формируют фильтрующую среду. Значимость этого механизма повышается с уменьшением размера отверстий фильтра: он является второстепенным для фильтрующего слоя, образованного относительно крупной загрузкой, и становится преобладающим при фильтрации с использованием тонкой основы: сито, фильтрующий патрон и др.;

— **осадок на фильтрующем материале**: частицы ВВ движутся согласно линиям потока обрабатываемой воды; их размеры, по сравнению с размерами пор, могли бы позволить им не задерживаясь пройти через фильтрующий материал, однако многочисленные контакты между частицей и фильтрующим материалом, в которые она вступает, перемещаясь по весьма извилистой траектории, могут обеспечить ее задерживание. Такой механизм имеет первостепенную важность при фильтровании в глубину слоя.

5.2.1.2. Механизмы фиксирования

Фиксированию частиц на поверхности фильтрующего материала способствует невысокая скорость течения воды. Этот процесс обусловливается силами, имеющими чисто физическую природу (заклинивание, зацепление и т. п.), или силами адсорбции, в первую очередь ван-дер-ваальсовыми силами.

5.2.1.3. Механизмы отделения

Под действием перечисленных выше механизмов происходит уменьшение свободного пространства между гранулами загрузки фильтрующего слоя, покрытыми уже осевшими на них частицами. При этом наблюдается возрастание скорости движения воды между гранулами загрузки. Ранее задержанный осадок может частично срываться этим более быстрым потоком и уноситься вглубь фильтрующего материала (явление **перемещения «фронта фильтрации»**) и даже в фильтрат (**прорыв фильтрующей загрузки**).

Твердые частицы, содержащиеся в жидкости, и более или менее сфлокулированные коллоидные частицы имеют абсолютно разные характеристики и в различной степени оказываются вовлеченными в процессы, механизмы которых рассматривались выше. Таким образом, прямая фильтрация жидкости, содержащей взвешенные частицы, которые сохраняют свое состояние, а иногда и электрический заряд, коренным образом отличается от фильтрации скоагулированной жидкости.

5.2.2. Забивание и промывка фильтрующего материала

Забиванием называют постепенное закупоривание свободных участков, имеющихся внутри фильтрующего материала. Как было показано, забивание приводит к росту потери напора, и — если аппарат работает при постоянном давлении подачи — к снижению производительности по фильтрату (фильтр с **уменьшающимся расходом** — от англ. *declining rate*).

Таким образом, если требуется обеспечить постоянную производительность фильтра, необходимо:

— либо по мере забивания фильтра увеличивать давление, подаваемое на фильтрующий слой (например, фильтр **с постоянным расходом в процессе загрязнения**);

— либо поддерживать исходное давление на постоянном уровне и установить на выходе фильтра систему регулирования, которая учитывает дополнительную потерю напора, снижающуюся по мере забивания фильтрующего слоя: подобные фильтры, называемые фильтрами **с компенсацией забивания загрузки**, наиболее широко используются в обработке воды (см. гл. 13).

Скорость забивания фильтра зависит:

— от задерживаемых в нем веществ: она возрастает с увеличением содержания в жидкости взвешенных веществ, с ростом сил слипания частиц этих веществ, а также с наличием у них способности к разрастанию (водоросли, бактерии);

— от скорости фильтрации;

— от характеристик материала фильтрующей загрузки: размеры пор, однородность, неровность поверхности, форма гранул.

Фильтр считается забитым, если создаваемая им потеря напора превышает максимально допустимую, предусмотренную его конструкцией. После этого необходимо переводить забившийся фильтр в исходное состояние путем **эффективной промывки**, которая определяется типом фильтра и характером задерживаемых им веществ. Время эксплуатации фильтра между двумя последовательными промывками называют **циклом фильтрования**.

5.2.3. Выбор способа фильтрования

Выбор между двумя типами фильтрования — фильтрование на фильтрующей основе или на гранулированном слое — осуществляется по нескольким критериям:

— характеристики фильтруемой жидкости и содержащихся в ней загрязнений, а также изменение этих характеристик во времени;

— требуемое качество фильтрата и его допустимые отклонения;

— условия размещения;

— имеющиеся возможности и средства промывки.

При выборе фильтра возможность осуществления удобной, эффективной и экономически выгодной промывки столь же важна, как и достижение высокого качества фильтрации, поскольку его можно сохранить во времени, только если в начале каждого цикла восстанавливаются характеристики чистого фильтра.

5.3. Фильтрование на фильтрующей основе

5.3.1. Процеживание и микропроцеживание

В данном случае речь идет об относительно грубой фильтрации, выполняемой на тонкой основе, представляющей собой металлическую или пластиковую ткань или фильтрующие элементы с регулярно расположенными отверстиями. В зависимости от величины отверстий различают процессы микро- и макропроцеживания (табл. 12 и гл. 9, п. 1).

Таблица 12

	Размеры проходов или отверстий	
	25–150 мкм	*0,15–2,5 мм*
Метод	Микропроцеживание	Макропроцеживание
Режим функционирования	Гравитационный или под давлением	Гравитационный или под давлением

«Способность к отсечению» для таких материалов определяется размером отверстия (прохода) фильтрующего элемента: предполагается, что система задерживает (отсекает) все частицы, размер которых превышает размер отверстия. На практике, однако:

— в ходе эксплуатации фильтра задержанные частицы постепенно закупоривают отверстия, так что фильтр начинает задерживать частицы, размеры которых меньше его «способности к отсечению»;

— фильтр способен обеспечивать задерживание частиц, имеющих бóльшие размеры, чем размеры отверстий, лишь при условии **недеформируемости частиц**. Под действием давления и при значительных потерях напора через фильтр могут проходить деформируемые частицы гораздо бóльших размеров (например, флокулы бактерий).

В гравитационном режиме максимальная потеря напора, предусматриваемая для таких фильтров, обычно невелика — около нескольких десятков сантиметров столба воды, что объясняется хрупкостью используемых тканей, которые легко

разрываются под действием слишком высоких давлений как в режиме фильтрации, так и при промывке.

5.3.1.1. Процеживание на свободной поверхности

Сита барабанного или ленточного типа (фото 2), частично погруженные в воду, приводят в непрерывное или периодическое вращение, подставляя фильтрующую ткань под струи воды под давлением, обеспечивающие ее промывку.



Фото 2. Защитные сита, размещенные перед отстойником Pulsator (г. Джохор Бахру, Малайзия)

■ **Микропроцеживание**

Основная цель применения микросита заключается в отделении планктона, содержащегося в поверхностных водах; одновременно на микросите отделяются крупные взвешенные частицы, а также находящиеся в ней растительные и животные отходы. Микросита можно также использовать для извлечения из воды остаточных ВВ после биологической очистки или ее обработки в лагунах.

Микропроцеживание не рекомендуется применять до стадии осветления за исключением тех случаев, когда содержание микроводорослей в воде превышает 100 000 клеток на 1 мл; снижение содержания планктона в результате микропроцеживания составляет от 40 до 70 %. Для сравнения отметим, что хороший отстойник (или флотатор) позволяет достигать снижения содержания планктона на 75–90 % без предварительного окисления и даже на 85–99 % в случае применения окисления. Микросита следует использовать только для обработки воды с невысоким содержанием ВВ. К тому же они не уменьшают цветность воды и не снижают содержание растворенных ОВ, а задерживают лишь наиболее крупные взвешенные частицы.

■ **Макропроцеживание**

Макропроцеживание применяется для защиты от загрязнений (мусор растительного происхождения, пластиковые мешки и т. п.) насосов и конструкций некоторых типов отстойников.

5.3.1.2. Процеживание под давлением

Процеживание воды (микро или макро) можно производить под давлением. Такой режим процеживания обеспечивает:

— **защиту от засорения отверстий** относительно большого диаметра (около нескольких миллиметров: рампы промывки, некоторых открытых или полуоткрытых контуров водяного охлаждения) с порогом процеживания от 0,5 до 5 мм. Перед мембранами ультрафильтрации устанавливают сита с меньшими отверстиями (100–200 мкм);

— **непрерывное отделение мелкодисперсных материалов (микропроцеживание)**. Порог отсечения может быть снижен до 50–75 мкм и даже до еще

меньшего значения, причем фильтр встраивается в технологическую линию. Примером может служить нагнетание морской воды при регенерации нефтяных скважин.

Фильтры под давлением называют вращающимися фильтрами с автоматической регенерацией (по способу их промывки), а иногда — механическими напорными фильтрами. Их можно использовать при перепадах давления от 0,5 до 2 бар.

5.3.2. *Фильтрование на фильтрующих патронах*

5.3.2.1. Цель

При обработке воды фильтры на фильтрующих патронах используются для решения следующих задач:

— **получение фильтрата очень высокого качества** из воды, содержащей небольшие количества ВВ, например:

- конденсат котлов высокого давления при запуске и в рабочем режиме;
- вода, подаваемая в контуры сверхчистой воды;
- защита мембран обратного осмоса.

В случае сверхчистой воды возникает необходимость отделения мелких частиц размером вплоть до 0,2 мкм (бактерий). Для достижения этой цели часто оказывается оправданным применение высококачественного фильтрующего патрона, невзирая на его стоимость;

— **защита гидравлических контуров**, например:

- контур морской воды, нагнетаемой для регенерации нефтяных скважин;
- контуры охлаждения или механической обработки

в целях защиты от уноса зернистых частиц, в частности для предотвращения потери фильтрующего материала (волокна, смолы, активированный уголь и т. д.), или от попадания в воду примесей из атмосферного воздуха. Диаметр задерживаемых частиц может составлять от 200 до 1 мкм.

5.3.2.2. Выбор фильтрующей среды

Выбор фильтрующей среды осуществляется в зависимости от требуемой эффективности и эксплуатационных параметров фильтра.

■ Критерии эффективности фильтра

Номинальный порог задерживания задается конструктором для конкретной фильтрующей основы и подлежащей обработке суспензии. Он соответствует размеру наиболее мелких задерживаемых частиц и не дает точного значения доли (в процентах) удаляемых примесей.

Абсолютный порог задерживания равен диаметру самой маленькой частицы, для которой значение индекса β достигает величины, заданной для конкретного применения фильтра.

Величина этого индекса β (*равного отношению количества твердых частиц в фильтруемой воде к количеству твердых частиц в фильтрате*) измеряется путем фильтрования контрольной суспензии.

Подсчет частиц производится с помощью электронного лазерного устройства. На рис. 37 приведен график зависимости индекса β от диаметра частицы, полученный на опытном фильтре. В различных отраслях промышленности величина показателя β может составлять 5000/1, 2000/1 или 200/1.

Отметим, что переход от номинального порога задержания к абсолютному может потребовать в десятки раз бóльших затрат.

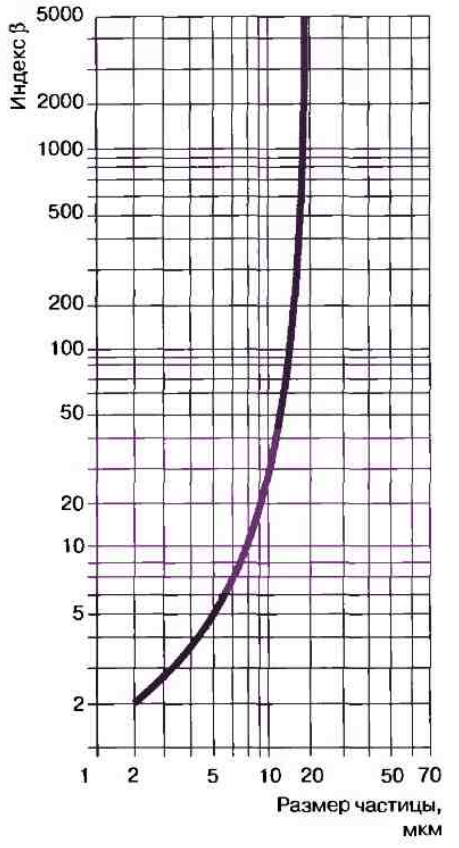


Рис. 37. Пример измерения индекса β

Индекс забивания FI (от англ. *fouling index*, также используется термин **SDI** — *silt density index* — см. гл. 5, п. 4.2.1). Снижение этого индекса отображает уменьшение способности фильтруемой жидкости к забиванию мембран осветления или обессоливания (см. гл. 3, п. 9); часто (например, в случае воды, содержащей коллоидные частицы) он имеет гораздо бóльшее практическое значение, чем простая оценка числа частиц, имеющих размеры, которые превышают то или иное пороговое значение.

■ Эксплуатационные параметры фильтров

При выборе материала фильтрующей основы необходимо принимать во внимание следующие факторы:
— расход (или регенерация) материала фильтрующей основы;
— потеря напора и допустимая продолжительность рабочего цикла;
— допустимое содержание взвешенных частиц в обрабатываемой воде;
— опасность высаливания в результате циклов регенерации материала фильтрующей основы или веществ, удерживаемых в ее толще.

5.3.2.3. Типы фильтров

Различают следующие типы фильтров:

— **расходуемые патронные**, в которых используются:
  • складчатые мембраны, изготавливаемые из бумаги, поликарбонатной пленки или нейлона 66, нетканых термосвариваемых материалов (полипропилена);
  • войлок, нетканые материалы, намотанные или спеченные пластиком.
  Подобные фильтры могут иметь абсолютный порог задерживания от 0,1 до 20 мкм;
— **патронные с противоточной промывкой водой**, в которых используются:
  • волокна, металлические сетки с номинальным порогом задерживания от 6 до 100 мкм;
  • ткани из одноволоконных нитей (полиэфирный пластик); номинальный порог задерживания от 20 до 100 мкм.
  Противоточная промывка применяется лишь для патронов, имеющих повышенный номинальный порог задерживания и функционирующих в среде, содержащей небольшое количество взвешенных примесей;
— **регенерируемые свечи**, оснащаемые:
  • металлическими сетками или керамикой;

- спеченным пластиком.

В данном случае регенерация фильтра с помощью противоточной промывки фильтрованной водой используется гораздо реже по сравнению с применением других специальных средств (пара, кислот, ультразвука и т. д.).

Отметим, что вне зависимости от типа фильтра — будь то патроны с противоточной промывкой или регенерируемые свечи — в процессе фильтрования происходит постепенный износ фильтрующей основы и ее забивание непосредственно в толще фильтра. Таким образом, после определенного количества рабочих циклов подобные фильтры подлежат замене.

5.3.3. Фильтрование на фильтрующей основе с предслоем

Речь идет о тонкой фильтрации с отделением частиц размером порядка 1 мкм, фильтрующий слой в этом случае образован:

— либо самим отфильтрованным осадком, если размеры частиц и их концентрация в суспензии (от 0,5 до нескольких граммов на литр) способствуют этому, например, при фильтрации:

- замутненных карбонатных концентратов на сахарных заводах;
- сусла пивоваренных заводов — донные осадки резервуаров;
- пульпы гидрометаллургических производств;

— либо предслоем, образованным вспомогательным фильтрующим материалом, который добавляется в фильтруемую жидкость до основного цикла (целлюлоза, диатомит, микрочастицы смолы) и затем исполняет роль активного фильтрующего слоя. В качестве примера можно привести микрочастицы смолы,

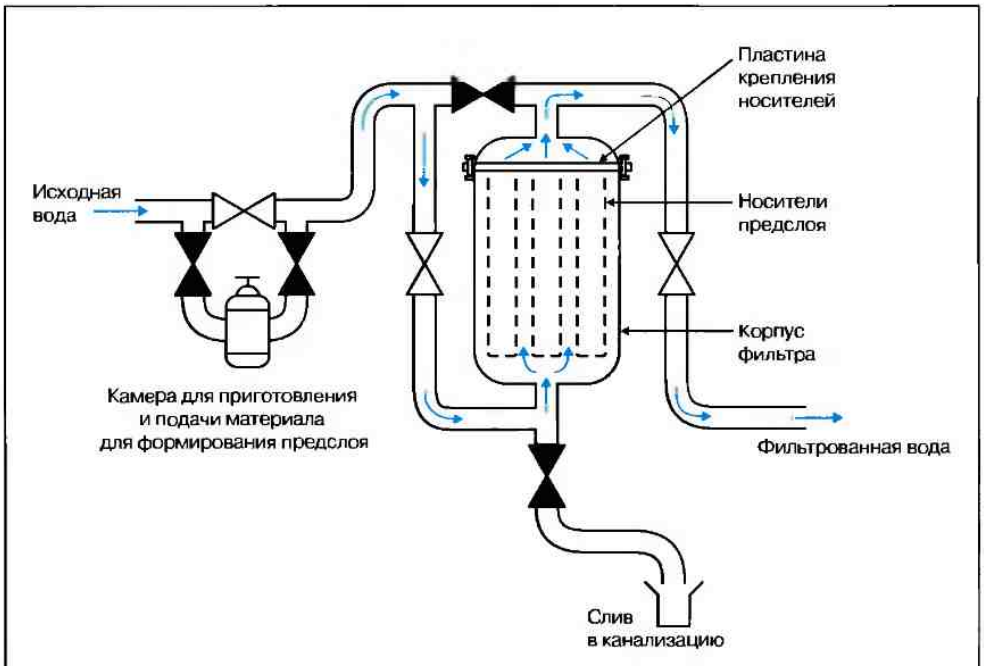


Рис. 38. Фильтр с предслоем

осуществляющие фильтрование и деминерализацию конденсатов тепловых электростанций. На рис. 38 показана схема фильтра с предслоем. По достижении максимальной потери напора предслой удаляют соскабливанием, сопровождаемым противоточной промывкой, после чего запускают новый рабочий цикл.

На практике стоимость обслуживания систем с предслоем, и в первую очередь стоимость материалов, формирующих предслой (теряемых в каждом цикле), обусловила постепенный отказ от их применения (за исключением случая самообразующегося предслоя) в пользу систем, описанных выше, или мембран осветления, находящих все более широкое распространение (см. гл. 3, п. 9, и гл. 15).

5.4. Фильтрование на гранулированном слое

Поскольку технология различных фильтров описывается в гл. 13, ограничимся рассмотрением параметров, влияющих на процесс фильтрования.

Фильтруемая вода проходит через фильтрующий слой, образованный одним или несколькими гранулированными материалами. Характеристики и высота слоев должны соответствовать обрабатываемой воде и типу фильтра. Взвешенные вещества задерживаются в пространстве между гранулами слоя почти по всей его высоте.

5.4.1. Пористые фильтрующие среды

5.4.1.1. Физические характеристики

Фильтрующий материал характеризуется следующими параметрами, процедуры измерения которых подробно описываются в гл. 5, п. 7:

— **крупность** (гранулометрия), определяемая двумя показателями: эффективный размер (TE — от фр. *taille effective*) и коэффициент однородности (CU — от фр. *coefficient d'uniformité*);

— **форма гранул**: угловатая (дробленый материал), округлая (речной или морской песок) или более или менее сплюснутая (см. измерение коэффициента сплюснутости, гл. 5, п. 7.1.2). Форма гранул является чрезвычайно важным параметром: так, например, воду равного качества можно получить, используя дробленый материал с эффективным размером гранул меньшего размера, чем в случае применения округлых гранул; при равной крупности дробленый материал обеспечивает меньшую потерю напора, чем округлые гранулы. Дело в том, что слой, образованный дроблеными гранулами, имеет более высокую пористость, поскольку в противоположность ожиданиям гранулы этого типа укладываются внутри слоя менее плотно, чем округлые, оставляя бóльшие промежутки между собой;

— **истираемость**: характеристика, которая позволяет выбирать материалы, способные служить фильтрующей загрузкой без опасности измельчения в процессе промывки. Слишком хрупкие материалы употреблять не следует; в особенности это касается фильтров с нисходящим потоком, промывка которых завершается фазой расширения влажного осадка, в результате чего образовавшиеся мелкие частицы скапливаются на поверхности и блокируют проход загрязнений в глубину загрузки в режиме фильтрации;

— **кислотостойкость**: совершенно очевидна недопустимость значительных кислотных потерь (растворения фильтрующего материала в кислой среде) в тех случаях, когда вода может содержать агрессивный углекислый газ или какую-либо неорганическую кислоту;

— **плотность гранул**, формирующих фильтрующую загрузку, что определяет минимальную скорость флюидизации в режиме промывки фильтра;

— **кажущаяся (насыпная) плотность** на воздухе и в воде.

Другие характеристики, специфичные для адсорбирующих материалов, таких как активированный уголь, рассматриваются в гл. 5, п. 7.

5.4.1.2. Природа пористых фильтрующих сред

Кварцевый песок был первым из материалов, применявшихся для фильтрования воды, тем не менее и в настоящее время он является базовым материалом для большинства фильтров.

В некоторых фильтрах используется комбинация нескольких материалов (**многослойные фильтры**). Песок может применяться совместно с **антрацитом, пемзой**, гранатом, сланцами и другими пористыми материалами при условии, что истираемость этих материалов невелика и они имеют достаточно хорошую кислотостойкость.

Фильтрование можно осуществлять на **гранулированном активированном угле** (ГАУ), обладающем достаточной прочностью: на первой стадии фильтрования, когда одновременно требуется удалять остаточные флокулы и устранять загрязнения путем их адсорбции, и главным образом на второй стадии — в целях только доочистки или дехлорирования.

В некоторых случаях, когда требуется стимулировать биологическое действие, следует применять **материалы, имеющие высокую удельную поверхность**, например материал **Biolite**, вспененные сланцы, пуццоланы и т. д.

Иногда вместо песка можно использовать также **антрацит** или **мрамор**, например, если в ходе промышленной обработки требуется предотвратить появление любых следов кремния (например, при обработке конденсатов) или если снабжение этими материалами осуществить проще, чем песком (при применении мрамора дополнительным условием является полное отсутствие агрессивности обрабатываемой воды).

5.4.2. Управление и оптимизация процесса фильтрования

5.4.2.1. Управление рабочим циклом фильтрования

Контроль за функционированием фильтра обычно осуществляют тремя следующими способами.

■ Мониторинг качества фильтрованной воды

На графике b на рис. 39, *б* показано изменение мутности фильтрата и определены характерные периоды функционирования фильтра:

c — период созревания;

b — период нормального функционирования;

d — начало прорыва фильтра;

e — допустимый предел мутности; мутность фильтрата достигает этого значения через время t_1, когда цикл должен быть прекращен.

■ Мониторинг потери напора

Строится график зависимости потери напора P от времени (кривая a на рис. 39, *а*). Существует максимальное значение потери напора, которое нельзя превосходить по конструкционным особенностям фильтра: например, $P_2 = 200$ гПа (2,00 м вод. ст.). Это достигается через промежуток времени t_2.

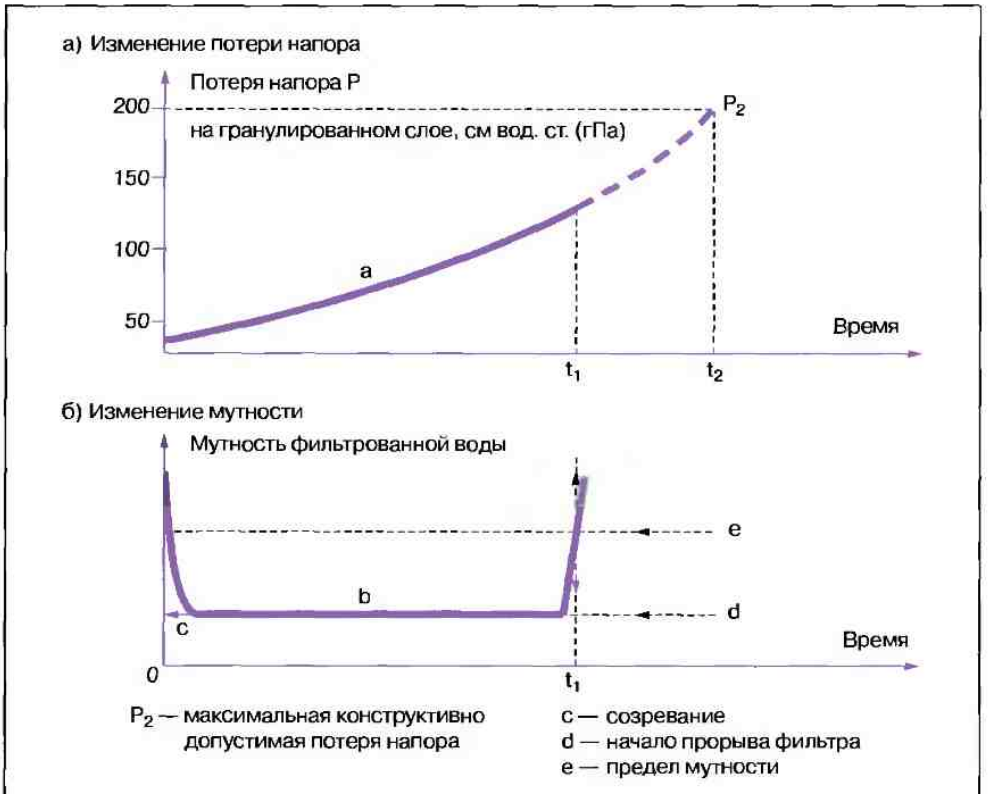


Рис. 39. Кривые фильтрования на гранулированном слое

■ Кривые давления (треугольная диаграмма)

На рис. 40, а показан открытый фильтр со слоем песка высотой BD, над которым располагается слой фильтруемой воды высотой AB. На графике, размещенном в правой части рисунка, по оси ординат откладывается высота точки замера давления (A, B, C, D), измеренная относительно пола фильтра D, а по оси абсцисс — давление на соответствующей высоте, выраженное в метрах водяного столба в том же масштабе. В точке B, расположенной на самом верху фильтрующего слоя, давление всегда равно высоте столба воды AB (откладывается в виде B'b). В точке C фильтрующего слоя **при отключенном фильтре** величина давления равняется AC (откладывается в виде $C'c_0$). Точно так же на уровне пола фильтра статическое давление составит AD (откладывается в виде $D'd_0$). Все точки, отображающие статическое давление на различных уровнях фильтра, лежат на прямой $A'd_0$, проведенной под углом 45°. В каждой точке прямой A'D' давление соответствует атмосферному.

После запуска в эксплуатацию фильтра, загруженного **чистым** однородным песком, потеря напора, согласно закону Дарси, прямо пропорциональна высоте слоя песка и расходу, который в данном случае считается постоянным. Давление в точке C фильтра становится равным $C'c_1$, а величина c_0c_1 соответствует потере напора в песке между уровнями B и C; точно так же на уровне пола фильтра давление в точке D становится равным $D'd_1$, а потеря напора в чистом песке равняется d_0d_1. Ли-

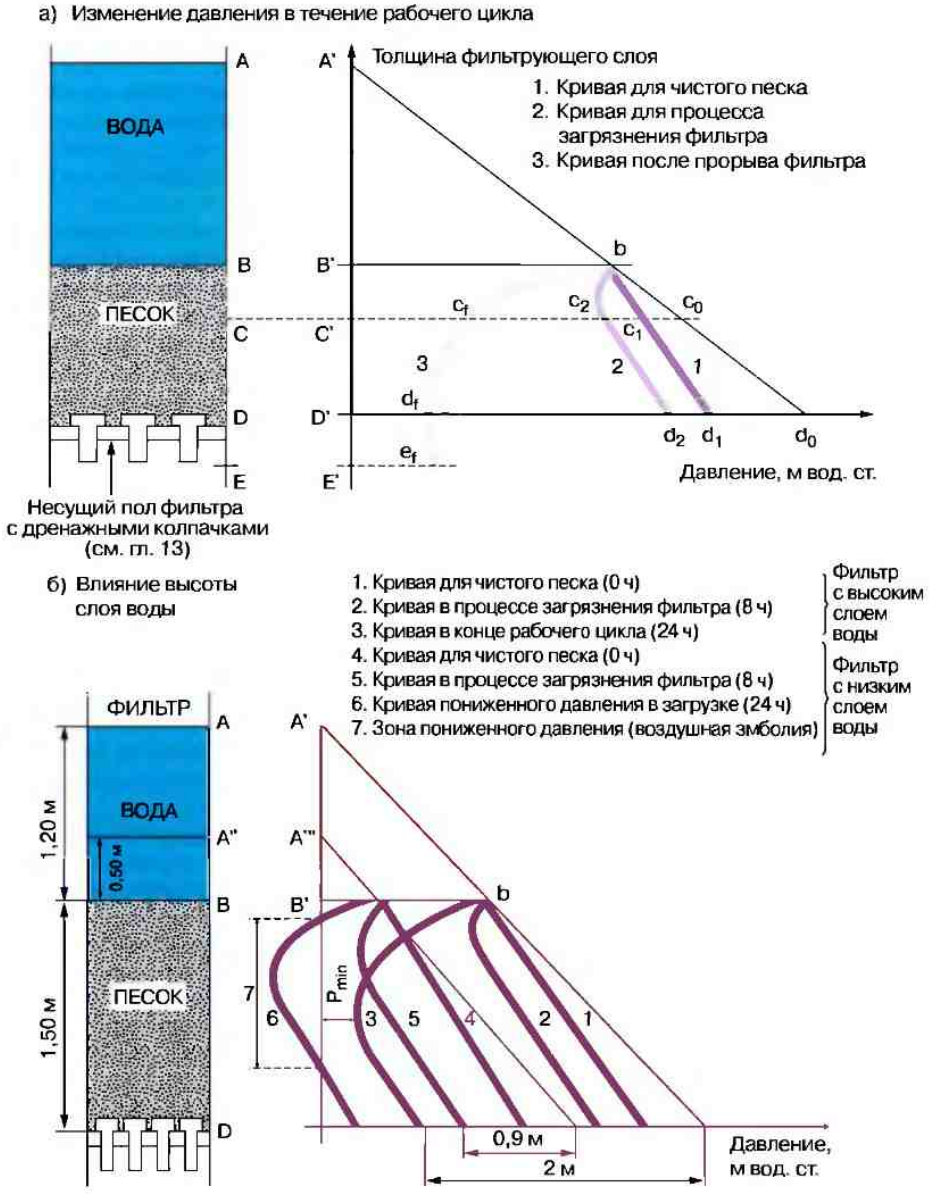


Рис. 40. Кривые давления в гранулированном слое (см. пп. 5.4.2.2 и 5.4.3)

ния bc_1d_1 является прямой, поскольку c_0c_1 и d_0d_1 пропорциональны высоте слоя песка (закон Дарси).

После завершения периода созревания песка перенос давлений $C'c_2$, $D'd_2$ на различные уровни слоя песка дает кривую давлений в фильтре bc_2d_2; эта линия имеет криволинейный участок bc_2, соответствующий загрязненному слою песка, и прямолинейный участок c_2d_2, параллельный прямой bd_1, который показывает потерю напора в зоне фильтра, остающейся чистой. Точка c_2, с которой начинается линейный участок кривой потери напора, соответствует уровню C, которого достигли загрязнения, задержанные песком. Таким образом, эта точка c_2 характеризует высоту BC **фронта фильтрации** в рассматриваемый момент времени.

Перемещение точки c_2 в процессе загрязнения фильтра соответствует продвижению фронта фильтрации (кривая *3*). Для случая, иллюстрируемого на рис. 39, *а*, когда фильтр не дает осветленной воды после достижения максимальной потери напора P_2, линией, отображающей давление в различных точках фильтра, является кривая $bc_fd_fe_f$ (рис. 40, *а*): она доходит до высоты пола фильтра, не образуя прямолинейного участка, это означает, что фронт фильтрации прошел пол фильтра и фильтр уже полностью использовал свою грязеемкость, т. е. он **прорван** ($t_2 > t_1$).

При работе с фильтром, имеющим более значительную высоту слоя песка, кривая, отображающая давление в различных точках фильтра при максимально возможной потере напора, приобретает линейный характер в точке e_f. Отсюда можно определить минимальную высоту слоя песка DE, который следовало бы добавить для того, чтобы выполнялось равенство $t_1 = t_2$ (см. рис. 40, *а*).

Практический опыт показывает, что значения t_1, отвечающие различной высоте слоя песка, почти прямо пропорциональны соответствующим толщинам слоев.

5.4.2.2. Забивание фильтра на поверхности и по глубине фильтрующей загрузки

Рис. 39 и 40, *а* иллюстрируют случай **забивания фильтра в глубину** (забивание, которое уходит за нижнюю границу фильтрующего слоя) и явление прорыва фильтра.

Кривая *6* (рис. 40, *б*), напротив, соответствует случаю **поверхностного забивания фильтра**. Это явление может быть вызвано задерживанием флокул, обладающих высокой забивающей способностью. Оно также может быть связано с природой фильтрующего материала, плохо соответствующего решаемой задаче (слишком высокая дисперсность). В зоне *7* происходит понижение давления, способное вызывать выделение растворенного газа, что влечет за собой сокращение пористости ε (см. п. 5.1.1.1) и дополнительную потерю напора, укорачивающую цикл фильтрации, несмотря на то что часть фильтрующего слоя осталась неиспользованной (незагрязненной). Высота слоя воды над песком также имеет определенное значение (см. п. 5.4.3).

Оптимальный вариант состоит в практически полном использовании фильтрующего слоя, но без его прорыва (кривая *3* на рис. 40, *б*).

5.4.2.3. Оптимизация фильтрования

Для воды, скоагулированной солью металла, значения t_1 и t_2 определяются по эмпирическим формулам, характеризующим изменение этих величин в зависимости от конструктивных и эксплуатационных параметров фильтра:

— $t_1 = a \cdot v^{-0,95} \cdot K^{0,75} \cdot D^{-0,45} \cdot L^{0,95} \cdot V^{-1,85}$;

— $t_2 = b \cdot v^{-0,75} \cdot K^{-0,7} \cdot D^{1,5} \cdot P^{0,9} \cdot V^{-0,65}$,

где:

D — эффективный размер частиц материала;

L — высота слоя;

P — имеющийся перепад давления (может достигать P_2);

V — скорость фильтрации;

K — коэффициент когезии задерживаемой флокулы (см. гл. 5, п. 4.1.2.3);

v — объем сфлокулированных ВВ в фильтруемой воде (после оседания в течение 24 ч);

a, b — коэффициенты; определяются опытным путем.

Эти выражения позволяют после единственного испытания фильтра оценить значения t_1 и t_2, отвечающие различным условиям функционирования.

Для поддержания требуемого качества фильтрованной воды важно, чтобы в фильтре достигалась потеря напора P_2, отвечающая времени t_2, до момента прорыва (t_1), т. е. необходимо, чтобы выполнялось неравенство $t_1 > t_2$. Для экономической оптимизации желательно, чтобы разность между t_1 и t_2 была незначительной, т. е. отношение t_1–t_2 должно лишь ненамного превосходить единицу, и оно определяется по формуле

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{a}{b}\right) v^{-0,20} \cdot K^{1,45} \cdot D^{-1,95} \cdot L^{0,95} \cdot P^{-0,90} \cdot V^{1,20}.$$

Можно видеть, что для определенной высоты слоя важнейшими параметрами, влияющими на изменение величины отношения $t_1 — t_2$, являются эффективный размер частиц фильтрующего материала и когезия задерживаемых флокул, поскольку именно они имеют наиболее высокие показатели степени.

5.4.2.4. Максимальная задерживающая способность фильтра

Взвешенные вещества размещаются между гранулами фильтрующего материала. Принимая во внимание необходимость сохранения свободных проходов, достаточных для движения фильтруемой воды, следует избегать заполнения задержанными частицами более четверти общего свободного пространства между гранулами.

В 1 м^3 фильтрующего материала, обладающего хорошей однородностью (коэффициент однородности < 1,5), имеется около 450 л свободного пространства, какова бы ни была гранулометрия этого материала; таким образом, объем, который может быть заполнен задерживаемыми частицами, составляет около 100 л (при условии, что эффективный размер гранул загрузки и предусматриваемая конструкцией фильтра потеря напора соответствуют происхождению этих частиц).

Если фильтр функционирует в гравитационном режиме (открытый фильтр), а задерживаемые ВВ основаны на гидроксидных флокулах, то содержание взвешенных частиц во флокуле (т. е. в осадке, скапливающемся между фильтрующими гранулами) не превышает 10 г/л, так что количество вещества, задерживаемое 1 м^3 фильтрующего материала, составляет около 1 кг (100 л · 10 г/л = 1000 г).

Эта величина возрастает, если флокула содержит плотные минеральные вещества (глину, карбонат кальция), и для осадков, содержащих 60 г/л ВВ, она может составить: 100 · 60 = 6000 г.

Например, фильтр с фильтрующим слоем высотой 1 м, функционирующий со скоростью 10 м/ч и заданным режимом промывки через каждые 8 ч (80 м^3 воды на 1 м^3 фильтрующей загрузки между двумя промывками), может задерживать не более 1000/80 = 12,5 мг/л сфлокулированных ВВ или не более 6000/80 = 75 мг/л плотных минеральных ВВ. Для ВВ, содержащихся в речной воде, эта величина при прямом фильтровании принимает промежуточное значение.

В случае напорного фильтрования (например, фильтрование морской воды или ПСВ) высота фильтрующего слоя может достигать 2 м, а потеря напора — 0,5 и даже 2 бар. Фильтрование загрязненной воды позволяет в данном случае задерживать на фильтре более значительные количества примесей:

— $CaCO_3$: от 4 до 15 кг на 1 м^2 площади фильтрации;
— маслянистый шлам: от 10 до 25 кг;
— металлическая окалина: от 20 до 100 кг.

Перечисленные величины позволяют оценить максимальное допустимое задерживание веществ в воде, подаваемой на фильтр, с заданной скоростью фильтрования и минимальной продолжительностью рабочего цикла между двумя промывками. И наоборот, зная эти величины, можно оценить периодичность промывки фильтра, работающего с заданной скоростью фильтрования и обрабатывающего воду определенного качества.

5.4.3. Выбор фильтрующего слоя

Выбор фильтрующего слоя определяется природой фильтруемой воды (прямое фильтрование исходной воды, фильтрование осветленной воды после отстаивания, вторичное или третичное биофильтрование сточных вод), а также желаемым качеством фильтрата. Он зависит также от типа используемого фильтра (открытый или напорный фильтр) и от допустимой потери напора. В табл. 13 сравнивается наиболее часто наблюдаемое влияние некоторых параметров фильтра на качество фильтрата и продолжительность рабочего цикла.

Таблица 13

	Диаметр гранул ↗	*Высота слоя* ↗	*Скорость фильтрации* ↗	*Допустимая потеря напора* ↗
Качество фильтрованной воды	= или ↘	↗	= или ↘	= или ↘
Продолжительность рабочих циклов	↗	↗	↘	↗
Нагрузка на 1 м^2	↗	↗	=	↗

В наиболее общем случае фильтрование происходит нисходящим потоком. В зависимости от принятого способа промывки фильтра (см. п. 5.4.4) различают два типа фильтрования, соответствующих различным вариантам выбора фильтрующего материала и/или его гранулометрии.

■ **Фильтрование в слое однородного материала (как правило, песка)**

Промывка производится одновременно водой и воздухом без расширения слоя загрузки. При этом обеспечивается идеальная однородность фильтрующего слоя: гранулометрия фильтрующей загрузки остается одинаковой как в нижней, так и в верхней частях слоя загрузки. В ходе рабочего цикла устанавливается и постепенно перемещается фронт фильтрования, что упрощает управление процессом фильтрации. Изменение давления в фильтрующем слое представлено кривыми *1*, *2* и *3* на рис. 40, *б* (забивание в глубину слоя).

Кроме того, на рис. 40, *б* иллюстрируется влияние высоты слоя воды над фильтрующей загрузкой на режим работы: фильтр типа 1 (кривые *1*, *2*, *3*), имеющий над песком **слой воды высотой** 1,2 м, чтобы сохранить минимальное положительное давление (P_{min} для кривой *3*), допускает загрязнение загрузки, отвечающее 2 м вод. ст., тогда как фильтр типа 2 (кривые *4*, *5*, *6*) со слоем воды 0,5 м допускает загрязнение всего лишь 0,9 м вод. ст. (и, следовательно, имеет более короткую продолжительность рабочего цикла: в данном примере 8 ч вместо 24 ч). Если в последнем случае увеличить загрязнение сверх указанного значения, то кривая, отображающая распределение давления по глубине слоя, частично оказывается по другую сторону оси, отвечающей атмосферному давлению (кривая *6*). Соответствующий участок фильтрующего слоя оказывается под пониженным давлением (см. зону *7*), и внутри слоя начинает развиваться «газовая эмболия».

Примечание. Промывка одной водой с флюидизацией слоя загрузки приводит к нежелательной сортировке ее гранул (мелкозернистая загрузка перемещается в верхнюю часть слоя) и, следовательно, к сокращению рабочего цикла (забивание поверхности — см. кривую *6*).

■ Фильтрование на нескольких последовательно расположенных слоях: двухслойное и многослойное

Для создания более благоприятных условий проникновения загрязнений по всей высоте фильтра часть песка заменяют более легким материалом (как правило, антрацитом), эффективный размер частиц которого превышает размер песчинок, содержащихся в нижнем слое; последний предназначен для завершающей очистки и обеспечения гарантированного качества фильтрата. Гранулометрию частиц, содержащихся в каждом из этих двух слоев, следует выбирать с особой тщательностью: при одном и том же расходе промывной воды оба слоя должны расширяться сходным образом, что обеспечит необходимую сортировку частиц каждого слоя после завершения промывки перед новым рабочим циклом.

Подобная конструкция (схема которой была предложена еще в XIX в.) позволяет получить лучшее распределение ВВ по высоте фильтра: самые крупные из них задерживаются верхним слоем, имеющим наибольший размер гранул. Таким образом можно повысить производство фильтрата за рабочий цикл, в особенности при фильтровании воды с высокой неоднородностью ВВ (типичный случай при прямом фильтровании).

Можно также реализовать схему фильтрования на трех слоях (например, антрацит или пемза, песок и гранат) и более, что позволит повысить способность к накоплению взвешенных частиц в верхних слоях загрузки и улучшить качество фильтрата. Однако при этом необходимо помнить о повышенных требованиях к выбору фильтрующих материалов и скорости промывки.

5.4.4. Промывка фильтрующей загрузки

Промывка является чрезвычайно важной операцией: если она недостаточна, то может иметь место быстрое забивание некоторых зон загрузки, уменьшающее пространство для прохода воды; потеря напора растет быстрее, локальная скорость фильтрования увеличивается, и процесс становится менее эффективным.

Для промывки фильтрующего материала его подвергают воздействию потока воды, направленного снизу вверх и распределенного равномерно по всей площади фильтра. Поток воды предназначается для отрыва задержанных загрязнений (и для этого воде должна быть сообщена достаточная **энергия**) и их выноса в отводящий желоб. Известен целый ряд способов промывки фильтрующих загрузок.

5.4.4.1. Промывка только водой с расширением слоя (с промывкой поверхности)

Расход воды должен быть достаточно большим, чтобы привести фильтрующую загрузку во взвешенное состояние (см. п. 7), что предполагает увеличение ее кажущегося объема не менее чем на 20 %.

Учитывая изменение вязкости воды в зависимости от температуры, желательно в некоторых случаях предусмотреть установку системы измерения и корректировки расхода промывной воды в целях удержания степени расширения фильтрующего материала на желаемом уровне в любое время года.

Расширяющийся слой оказывается при этом центром конвекционных потоков, так что в некоторых зонах фильтрующий материал опускается вниз, тогда как в соседних зонах он поднимается вверх; подобная циркуляция приводит к перемешиванию материала и способствует отделению частиц ВВ, скопившихся в фильтре.

Вместе с тем целые куски плотного слоя осадка (который может образовывать корку на поверхности фильтрующего материала) могут увлекаться вглубь фильтра и под действием турбулентных потоков образовывать там прочные и крупные образования (от англ. *mud-balls*). С этим явлением можно бороться, разрушая поверхностную корку сильными струями воды, подаваемыми под давлением по вращающимся или неподвижным трубкам (промывателям поверхности).

Такой способ промывки требует особой осторожности и измерения расширения фильтрующей загрузки. Наиболее серьезным недостатком этого способа является сопровождающая его гранулометрическая сортировка фильтрующего материала, которая приводит к концентрированию на поверхности мелких фракций и вследствие этого неблагоприятна для реализации продолжительных рабочих циклов (см. рис. 40); кроме того, качество обработки воды ухудшается, поскольку наиболее крупные гранулы оказываются в основании фильтра.

5.4.4.2. Промывка без расширения слоя (одновременно водой и воздухом)

Второй способ, используемый компанией «Дегремон» с 50-х гг. прошлого века, состоит в промывке чистой водой с небольшим расходом, недостаточным для расширения слоя песка, при одновременном энергичном перемешивании слоя песка путем нагнетания воздуха под повышенным давлением. Поскольку слой песка не расширяется, сортировки песчинок не происходит, а поверхностная корка полностью разрушается воздухом, так что **прочные образования осадка более не могут формироваться**, — это явление никогда не наблюдалось при таком способе промывки.

— Важнейшей стадией промывки является фаза **одновременного нагнетания воздуха и воды** (так называемая фаза продувки). В течение именно этого периода на фильтрующий материал воздействует наибольшее количество энергии. Минимальная скорость воды, обеспечивающая эффективную промывку, и ее максимальное значение, превышение которого приведет к потере фильтрующего материала, зависят одновременно от природы этого материала и от конструкции фильтра. Обычно значение скорости воды лежит в пределах от 5 до 15 м/ч. Что же касается скорости воздуха, определяющей высокую интенсивность промывки, то она, как правило, составляет 40–60 м/ч.

— После того как загрязнения отделятся от фильтрующего материала и соберутся в слое воды, разделяющем фильтрующую загрузку и сливной желоб, необходимо **смыть** загрязненную промывную воду. В этой фазе промывки используется только вода. Снизу идет поток фильтрованной воды со скоростью 15–20 м/ч, а

омывание поверхности слоя фильтрующей загрузки осуществляется горизонтальным потоком исходной или отстоянной воды, объединенной с оборотной водой, что позволяет уменьшить потребление чистой воды в течение этой фазы (см. фильтры **Aquazur V**, гл. 13, п. 3.1).

5.4.4.3. Последовательная промывка водой и воздухом

Последовательную промывку водой и воздухом применяют в тех случаях, когда размеры и/или плотность фильтрующего материала не позволяют одновременно использовать воду и воздух, не опасаясь выноса в канализацию вместе с промывной водой слишком мелких или слишком легких его частиц. (Прилипание пузырьков воздуха к таким материалам может привести к настоящей флотации наименее плотных из них.) Вынос имеет место, например, в случае фильтрующего слоя, образованного **тонким песком** (эффективный размер < 0,5 мм) или **материалом, имеющим невысокую плотность** (антрацит, пемза, активированный уголь, **Biolite**), и тем более состоящего из комбинации этих материалов (**многослойные фильтры**). В первой фазе промывки используется только воздух, с помощью которого от фильтрующего материала отделяются задержанные загрязнения. Во второй фазе чистая промывная вода, подаваемая с большим расходом, который обеспечивает расширение фильтрующей загрузки, позволяет извлекать из фильтрующего слоя и удалять примеси, отделенные в течение первой фазы. Именно это расширение (если оно достаточно высоко: > 20 %) дает возможность вновь осуществить сортировку материала многослойных фильтров, перемешанных в течение продувки. В случае тяжелых или особо трудноудалимых загрязнений (например, в сточных водах) цикл последовательных промывок следует повторить несколько раз.

5.4.4.4. Специальные способы промывки

Описываемые ниже способы промывки позволяют получать промывную воду в непрерывном режиме, поскольку они устраняют необходимость в резервуаре для накопления фильтрованной воды (используемой для промывки), а в некоторых случаях — и в резервуаре для хранения загрязненной промывной воды.

■ Взаимная промывка

При взаимной промывке вся вода или ее часть, получаемая на остающихся в рабочем режиме фильтрах, используется для промывки забившихся фильтров. Это избавляет от необходимости в резервуарах накопления фильтрованной воды и значительно упрощает технологию промывки (см. гл. 13). Данный принцип может применяться как с продувкой воздуха, так и без нее.

■ Покамерная промывка

Фиксированными перегородками фильтр разделяется на некоторое количество отдельных камер для индивидуальной промывки. В противоположность нормальному процессу промывки, при котором затрагивается вся площадь фильтрующей установки, эти камеры промывают последовательно одну за другой (пример: фильтр **ABW** — см. гл. 13, п. 4.3).

Покамерную промывку производят только водой и без воздуха (промывная вода поступает из смежной камеры — это процесс взаимной промывки). В таких фильтрах обычно используют мелкодисперсный фильтрующий материал и загружают его слоем небольшой высоты.

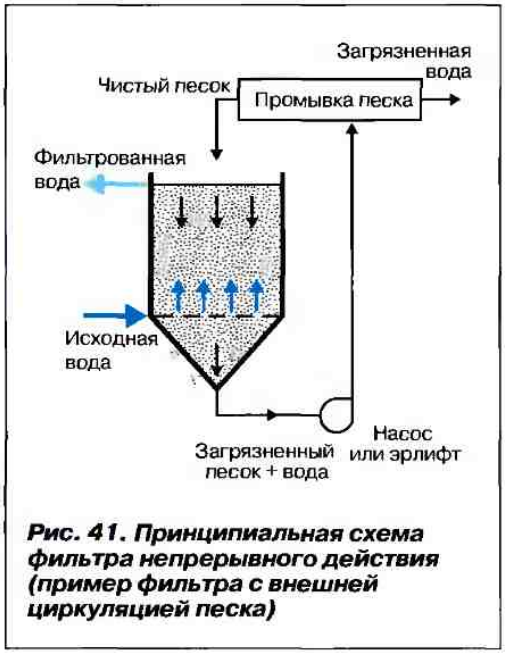


Рис. 41. Принципиальная схема фильтра непрерывного действия (пример фильтра с внешней циркуляцией песка)

■ **Фильтрование с непрерывной промывкой** (рис. 41)

Слой песка помещен в фильтр, имеющий форму бункера. В режиме фильтрации осуществляется восходящее движение воды сквозь слой песка.

Загрязненный песок удаляется из бункера снизу и промывается в специальном устройстве, находящемся либо в центре фильтра, либо вне его. Разделение суспензии загрязненная вода – песок производится над фильтром, и чистый песок легко возвращается в бункер на верхний слой загрузки. Если фильтрующий слой опускается со скоростью 10–20 см/ч (численное значение приведено в качестве примера), то весь песок очищается примерно за 6–15 ч.

Вследствие наклона стенок бункера рабочая площадь фильтров этого типа ограничена, и их применение целесообразно лишь для обработки небольших расходов воды: производство питьевой или технологической воды на малых установках, а также для доочистки ГСВ и ПСВ в целях их повторного использования.

5.4.4.5. Периодичность промывки и потребление промывной воды

Периодичность промывки зависит от различных параметров, влияющих на время t_1 и t_2 (см. п. 5.4.2).

Потребление воды на одну промывку (от 4 до 10 $м^3$ на 1 $м^2$ площади фильтрации) главным образом определяется характером загрязнений и весом частиц, задерживаемых в 1 $м^3$ фильтрующего материала, а также используемым способом промывки. Совместное применение воздуха и нефильтрованной воды для поверхностного смыва позволяет снизить потребление воды примерно на 20–40 % по сравнению с промывкой только водой.

Потребление промывной воды возрастает с увеличением:

— высоты слоя воды над фильтрующей загрузкой;
— расстояния между желобами для удаления осадка;
— количества удаляемого осадка;
— когезии (межмолекулярного притяжения) и плотности образовавшегося осадка.

Потребление воды возрастает также при использовании устройств для промывания поверхности фильтрующей загрузки.

5.4.5. Применение фильтров

5.4.5.1. Быстрое фильтрование нисходящим потоком

В зависимости от условий режим фильтрования нисходящим потоком осуществляют в фильтрах открытого (с гравитационным движением жидкости) или закрытого типа под давлением (см. гл. 13) со скоростью от 4 до 50 $м^3/(м^2 \cdot ч)$. В технологических линиях физико-химической обработки воды этот метод фильтрования явля-

ется наиболее распространенным. Такие фильтры называют быстрыми (скорыми) в противоположность более медленным старым установкам (скорость фильтрования порядка 5 м/сут).

При обработке питьевой или технологической воды различают следующие процессы фильтрации:

— прямое фильтрование без коагуляции;

— фильтрование с коагуляцией на фильтре воды, не прошедшей предварительное отстаивание; для коагуляции могут использоваться коагулянты, флокулянты и окислители;

— фильтрование скоагулированной и осветленной (отстаиванием или флотацией) воды; в таком случае фильтры оказываются в идеальной ситуации: обрабатываемая вода содержит небольшое количество загрязнений и качество ее практически постоянно. Скорость фильтрования лежит в пределах от 7 до 20 $м^3/(м^2 \cdot ч)$ в зависимости от качества осветленной воды и характера фильтрующей загрузки. В этих условиях при 15–20 °С, как правило, удельная производительность составляет не менее 250 $м^3$ воды на 1 $м^2$ поверхности фильтрующей загрузки за рабочий цикл; типичное потребление промывной воды — 5 $м^3/м^2$; потери воды — менее 2 %.

Можно также проводить два последовательных фильтрования, причем каждой ступени фильтрования предшествует стадия коагуляции с добавкой флокулянтов и окислителей.

В нескольких недавно построенных компанией «Дегремон» сооружениях обработка питьевой воды осуществляется в практически предельных условиях для данного типа фильтрования. Примером может служить применение коагуляции на фильтре на станции питьевой воды в **Сиднее**, Австралия (см. гл. 13, п. 3.1.3, и гл. 22, п. 1.4.2.2), со следующими основными параметрами процесса:

— максимальная скорость фильтрования повышена (24 м/ч) без ущерба для качества воды, которое сохраняется превосходным (0,1 NTU);

— фильтрующий материал — однородный песок с крупным размером зерна (эффективный размер = 1,8 мм), образующий слой большой высоты (2,1 м); выбор в пользу такой фильтрующей загрузки, а не двухслойной был сделан не только в целях снижения затрат на строительство станции, но и для экономии промывной воды;

— используемые реагенты — хлорное железо и два полимера (один катионный, а второй анионный) — обеспечивают образование очень устойчивых флокул, обладающих высокой забивающей способностью;

— «высокоэнергетичная» одновременная промывка воздухом и водой.

Третичное фильтрование сточных вод может проводиться при условиях, аналогичных тем, что описаны выше для обработки питьевой воды.

5.4.5.2. Другие типы фильтрования

Хотя применение нисходящего потока представляется наиболее логичным техническим решением, для фильтрующего слоя из материала, более тяжелого, чем вода, известны также аппараты с другим направлением фильтрования.

■ Фильтры с восходящим потоком

Вода движется через фильтрующую среду снизу вверх. В этом процессе, находящем в настоящее время все меньшее применение, способность к накоплению примесей на неоднородном слое после его перераспределения может быть несколько более высокой, однако потеря напора ограничена весом фильтрующего материала — после превышения этого предела материал расширяется и фильтр прорыва-

ется. Для того чтобы избежать этих недостатков, необходимо предусмотреть установку системы блокировки фильтрующего материала (например, решетки и т. п.) или использовать однородный песчаный фильтр с непрерывной промывкой (см. п. 5.4.4.4).

■ Фильтры с плавающей загрузкой

Для сохранения всех преимуществ восходящего потока и устранения недостатков, присущих работающим на этом принципе песчаным фильтрам, можно использовать фильтрующую среду, образованную плавучим материалом (более легким, чем вода), например вспененным полистиролом (материал **Médiaflo**). Такие фильтры (рис. 42) промывают простым сливом слоя воды, скопившейся над фильтрующей загрузкой (в этом случае отсутствует необходимость создания запаса промывной воды и потери обрабатываемой воды на промывку ограничены — 0,8 $м^3/м^2$).



Рис. 42. Принципиальная схема фильтра с плавающей загрузкой

При прочих равных условиях фильтр с плавающей загрузкой дает такие же результаты, что и песчаный фильтр (см. также гл. 13, п. 4.1).

Он может применяться для обработки питьевой воды, а также для третичной очистки городских сточных вод.

■ Фильтры с двумя направлениями фильтрации

Фильтруемая вода одновременно проникает в фильтрующую загрузку как в верхней, так и в нижней его части; сбор очищенной воды осуществляется в толще загрузки. Данное весьма компактное решение применялось в прошлом по различным назначениям.

■ Фильтры с горизонтальным потоком обрабатываемой воды

Такие фильтры иногда применяются на небольших станциях с устаревшей технологией обработки (например, гравийные фильтры грубой очистки).

5.4.5.3. Биологические фильтры

Для обработки питьевой воды применяется множество способов, обеспечивающих требуемый эффект на основе биологических явлений:

— медленная фильтрация природных поверхностных вод;

— биологическое удаление солей железа (дефферризация) и марганца (деманганизация) из грунтовых вод;

— преобразование азота (нитрификация и денитрификация) в природных водах;

— минерализация биологически окисляемого углерода на фильтрах с активированным углем.

Специфические особенности различных систем биологического фильтрования рассматриваются в гл. 4, п. 6.

При обработке сточных вод на этапе третичной фильтрации также используется эффект биологического воздействия на задерживаемые ВВ, однако наиболее успешные разработки последних десятилетий были сделаны в области **биофильтров** для обработки воды в целях удаления углеродных и/или азотных загрязнений. Эти биофильтры (как аэрируемые, так и неаэрируемые), действие которых главным образом основано на биологических явлениях, а не на эффекте фильтрации, рассматриваются в гл. 4, п. 2.2 (принципы действия), и в гл. 11, п. 2.2 (технология).

6. Центрифугирование

Наиболее важными областями применения центрифугирования в технологии обработки вод являются обезвоживание и сгущение осадков. Оба эти направления обработки осадков, а также соответствующее оборудование (главным образом, цилиндроконические осадительные центрифуги непрерывного действия с горизонтальной осью вращения) описываются в гл. 18, п. 6, наряду с другими методами сгущения и обезвоживания осадков.

В данном разделе рассматриваются лишь следующие аспекты:

— основные принципы центробежного разделения;

— применение центробежного разделения в процессах обработки вод, и в первую очередь для извлечения масел;

— циклоны.

6.1. Основные принципы центробежного разделения

Центрифигурированием называют процесс, в котором для **ускорения процесса разделения частиц** смеси твердой и жидкой фаз используется **центробежная сила**.

В камере центрифугирования образуются две раздельные фазы:

— остаток центрифугирования, так называемый **осадок**. Он не имеет однородной структуры, поскольку при центрифугировании происходит сортировка частиц по их плотности;

— отстоявшаяся надосадочная жидкость, называемая **фугатом**. Он не всегда достаточно осветлен (в частности, в присутствии коллоидов) и, в свою очередь, может содержать две фазы, если в его состав входят две жидкости, одна из которых легче воды (например, масло).

6.2. Центробежная сила

Суспензия твердых частиц в жидкости приводится во вращение в цилиндрическом роторе (рис. 43) с угловой скоростью ω, рад/с. Среднее расстояние частицы от оси вращения равняется радиусу ротора R, м.

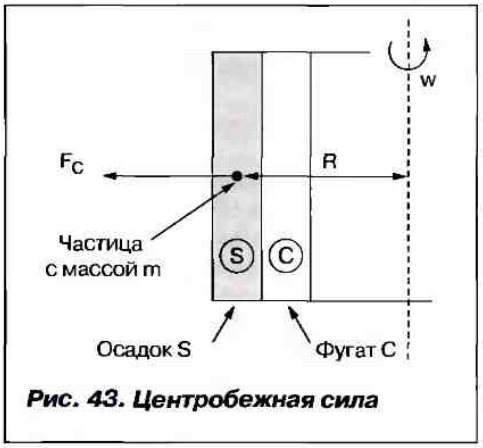


Рис. 43. Центробежная сила

Центробежная сила γ, действию которой подвергается частица массой m, описывается выражением

$$\gamma = m\omega^2 R.$$

Сила, действующая на частицу, всегда выражается через силу тяжести:

$$F_C = \frac{\gamma}{P} = \frac{m\omega^2 R}{mg} = \frac{\omega^2 R}{g},$$

где:

P — вес частицы;

g — ускорение свободного падения, g = 9,81 м/с^2.

На практике иногда удобнее пользоваться скоростью вращения N, выражаемой числом оборотов в минуту:

$$F_C = \left(\frac{2\pi}{60}\right)^2 \frac{N^2 \cdot R}{g} = 11{,}2 \cdot 10^{-4} N^2 \cdot R.$$

Для упрощения F_C принимается равной $\frac{N^2 \cdot R}{900}$, где N выражена в оборотах на минуту, а R — в метрах.

Промышленные центрифуги, используемые в области обработки вод, позволяют создавать центробежные поля до 2000–4000 g.

Примечание. Сила отделения F_S частицы по отношению к воде (жидкое кольцо) составляет:

$$F_S = 0{,}011 N^2 \cdot R\,(d_S - d_L)\frac{1}{g} = F_C(d_S - d_L),$$

где:

d_S — плотность частицы;

d_L — плотность жидкости между частицами.

Можно видеть, что в том случае, когда частица подвергается воздействию центробежной силы, находясь вне жидкого кольца, силы, действующие на нее, более значительны по величине.

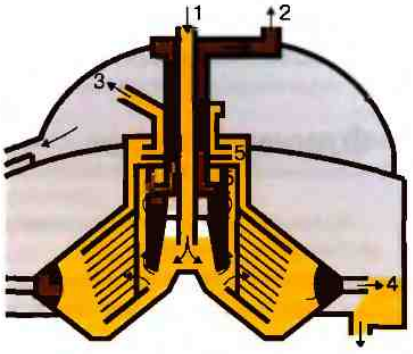
6.3. Применение центрифугирования в обработке вод

6.3.1. *Разделение маслянистых суспензий, содержащих небольшое количество взвешенных веществ*

В производственных условиях в целях разделения маслянистых суспензий применяют **тарельчатые сепараторы** (рис. 44), называемые также **дисковыми осветлителями**. Это машины, вращающиеся вокруг вертикальной оси и способные создавать очень сильные центробежные поля (до 3000–8000 g). Такие сепараторы могут оснащаться системами удаления осадка двух различных типов:

— система непрерывного отвода через выпускные сопла (1–2 мм): обрабатываемая жидкость не должна содержать значительных количеств взвешенных частиц (объем осадка менее 2–3 %), и что еще более важно, в ней не должно быть крупных частиц (обязательное предварительное тонкое процеживание);

— периодическое удаление осадка путем частичного раскрытия нижнего кожуха (такие машины называют сепараторами с грязеотделяющим барабаном). В машинах этого типа могут обрабатываться маслянистые суспензии, содержащие большие количества ВВ (объем осадка до 5–6 %), но с меньшими расходами.



1. Подвод масляной эмульсии
2. Отвод легкой фазы (масло)
3. Отвод водной фазы
4. Отвод осадка
5. Турбины

Рис. 44. Трехфазный тарельчатый сепаратор. Схематический разрез

При непостоянстве качества обрабатываемых жидких отходов (изменение содержания масла) регулировка подобных осветлителей иногда оказывается довольно затруднительной. На практике экономическая целесообразность этого способа разделения определяется стоимостью продукта (масла), возвращаемого в производственный цикл после извлечения. В силу этого требуется получать масло, не содержащее воду, а также воду, содержащую очень небольшие количества масла (максимальное извлечение).

Наиболее широко этот процесс применяется в обработке сточных вод предприятий автомобильной промышленности (для отделения масел), металлургии, агропромышленного комплекса и т. п.

6.3.2. Разделение зашламленных суспензий со значительным содержанием масла

В случае значительного увеличения объема осадка (6–15 % объема) можно применять цилиндроконические осадительные центрифуги непрерывного действия с горизонтальной осью вращения, называемые иногда трехфазными: твердые частицы, вода и масло. Такое разделение часто требует предварительной подготовки суспензии и ее подогрева до 90 °С.

Необходимая надежность и воспроизводимость разделения могут быть обеспечены лишь при условии относительной стабильности физико-химических характеристик трехфазных суспензий.

Отметим, что в настоящее время конструкторы разрабатывают модели машин с «жидким кольцом», которое можно регулировать в процессе их функционирования, упрощая таким образом регулирование отвода смеси масло–вода.

Область применения: нефтепереработка и т. п.

6.3.3. Отделение крупных тяжелых частиц с помощью циклонов

При **разделении в циклонах** также используется центробежный эффект, который в данном случае возникает при тангенциальной подаче жидкости внутрь цилин-

дроконического корпуса. Создающиеся при этом ускорения невелики, однако их вполне достаточно для отделения дробленых и плотных частиц (см. гл. 9, п. 2.4).

7. Флюидизация

Явление флюидизации (псевдоожижения) широко используется в различных установках обработки воды:

— реактор декарбонатации в псевдоожиженном слое **Gyrazur**;

— биологические реакторы с псевдоожиженным слоем, например **Anaflux**;

— сушилки и печи с псевдоожиженным слоем (например, печь с псевдоожиженным слоем **Thermylis-HTFB**).

Флюидизация может использоваться и на какой-то одной стадии процесса обработки воды (промывка или сортировка фильтрующего материала):

— фильтры и биологические реакторы с гранулированным слоем, промываемым только водой;

— ионообменники со смешанными слоями и многослойные фильтры (сортировка и разделение материалов).

В реакторе, содержащем твердые частицы, через которые проходит жидкость в направлении снизу вверх, каждая частица подвергается одновременно воздействию силы тяжести и силы трения, возникающей при движении жидкости. Равновесие этих сил определяет критическую скорость (см. закон Стокса для случая ламинарного течения). Если скорость восходящего потока меньше критической скорости, твердая частица оседает на дно, если же скорость восходящего потока больше критической, частица увлекается потоком в верхние слои жидкости.

Поведение псевдоожиженного слоя отличается от поведения совокупности свободных частиц: будучи образованным плотной совокупностью частиц, взаимодействующих друг с другом, он ведет себя скорее как жидкость (флюид), откуда и происходит название этого явления.

На практике, придавая различную восходящую скорость зернистым частицам, имеющим коэффициент однородности, равный единице, и находящимся в вертикаль-

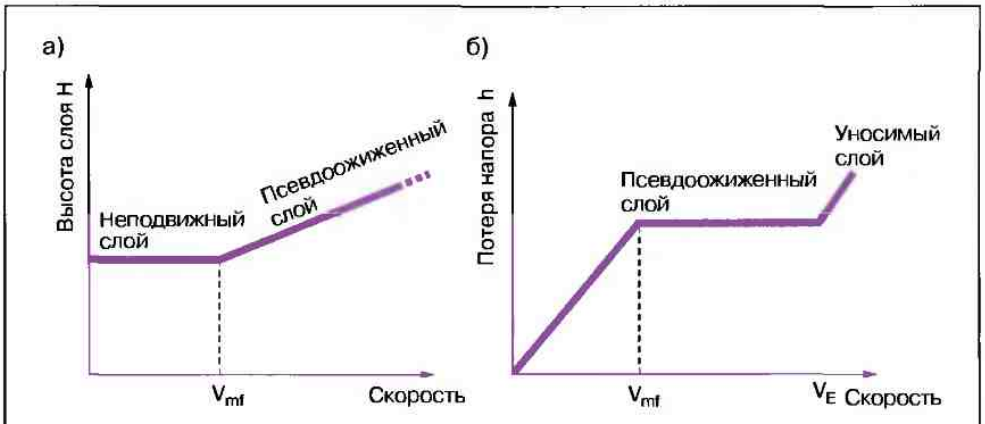


Рис. 45. Поведение слоя частиц, находящихся под воздействием восходящего потока

ной колонке, получают графические зависимости, приведенные на рис. 45. Высота слоя частиц, вначале постоянная (неподвижный или «уплотненный» слой, т. е. расширение отсутствует), увеличивается с ростом скорости движения жидкости (расширение псевдоожиженного слоя).

В противоположность этой зависимости потеря напора (см. на рис. 45, *б*) вначале увеличивается (в уплотненном слое), после чего остается постоянной на участ- ке, лежащем между двумя характерными скоростями:

— V_{mf}: минимальная скорость флюидизации;

— V_E: скорость уноса фильтрующего слоя.

Отметим, что это оказывается возможным, несмотря на увеличивающееся трение, поскольку с расширением слоя возрастает пористость ε этого слоя (см. п. 5.1).

Обе критические скорости зависят от размера частиц и их плотности, а также от вязкости жидкости и, следовательно, от ее температуры. Отметим, что при превышении скорости V_E частицы слоя теряют взаимное сцепление и постепенно уносятся восходящим потоком жидкости.

Если, как это обычно и бывает, коэффициент однородности гранулированной массы слоя превышает единицу, то все же наблюдается аналогичное поведение слоя и критические скорости V_{mf} и V_E по-прежнему отчетливо видны на кривой изменения потери напора. Вместе с тем, если контролировать только высоту слоя, переходы между состояниями слоя неподвижный–псевдоожиженный–унесенный проявляются гораздо менее отчетливо. В силу этого псевдоожиженные слои большей частью применяют на скоростях потока, соответствующих коэффициенту расширения 20–40 % по отношению к неподвижному слою.

В общем случае нормальное функционирование реактора с псевдоожиженным слоем обусловливается:

— хорошим распределением жидкости в основании реактора;

— высокой однородностью и прочностью на истирание фильтрующего материала.

Отметим, что трехфазные системы, содержащие твердые частицы, жидкость и газ, ведут себя как двухфазные при условии, что объем газа в слое не слишком высок (10 %), а равномерное распределение подаваемой жидкости обеспечивает однородность псевдоожижения.

При биологической обработке глубокое перемешивание слоя частиц в обрабатываемой жидкости позволяет максимизировать обмен между биомассой, населяющей материал, и этой жидкостью. В то же время для максимального увеличе-

Таблица 14
Минимальные скорости флюидизации для различных фильтрующих материалов (t = 20 °C)

	Материал					
	Песок (округлые зерна)		*Антрацит*	*«Легкая» пемза*	*Материал Biolite L*	
Номинальный эффективный размер, мм	0,55	0,95	–	–	2,7	1,6
Эффективный размер, мм	0,53	0,95	1,1	1,6	2,6	1,6
V_{mf}, м/ч	21	48	25	25	130	80
Скорость, соответствующая 20%-му расширению, м/ч	50	93	48	40	180	125

ния поверхности, свободной для заселения бактериями, следует применять материалы, образованные частицами небольшого эффективного размера (0,2–0,5 мм). О реакторе с псевдоожиженным слоем часто отзываются как о наиболее эффективном (в килограммах снижения БПК на кубический метр), но довольно капризном в эксплуатации.

В частности, следует обращать особое внимание на тот факт, что с ростом биомассы гранулы слоя покрываются пленкой малой плотности: это снижает скорость флюидизации гранул и повышает расширение слоя. Таким образом, необходимо предусматривать специальные средства для удаления этой пленки (насосы, жидкостные эжекторы и т. п.), которые бы не нарушали степень обсеменения гранул микроорганизмами, достаточную для сохранения технических характеристик реактора. В биореакторах с псевдоожиженным слоем в качестве загрузки используется песок, **Biolite** и т. д.

В табл. 14 приведены некоторые значения скорости флюидизации, полученные на реальных образцах гранулированных материалов.

8. Электролиз

8.1. Основные принципы и определения

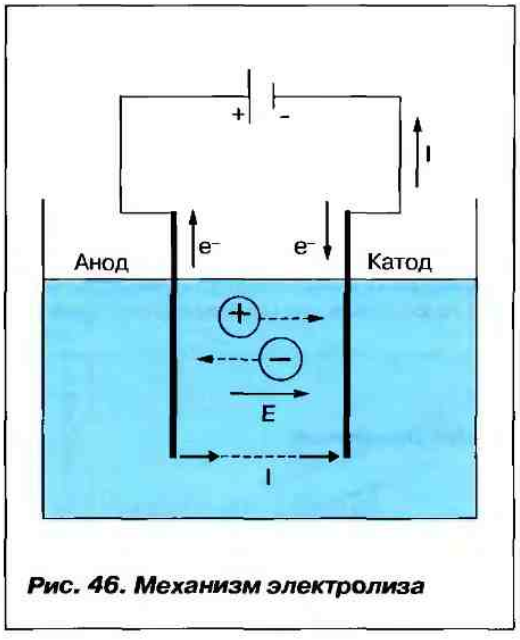


Рис. 46. Механизм электролиза

При наложении разности потенциалов на два электрода, погруженных в раствор электролита (раствор, содержащий ионы), возникает направленное электрическое поле, в котором начинают перемещаться ионы: катионы направляются к катоду, а анионы — к аноду. При достаточной величине приложенного напряжения на поверхности раздела электрод–электролит протекают следующие реакции:

— на аноде: окисление с высвобождением электронов:

$$A^- \rightarrow A + e^-;$$

— на катоде: восстановление с захватом электронов:

$$C^+ + e^- \rightarrow C.$$

8.1.1. Уравнение Нернста

Свободный электрод, погруженный в электролит (электрический ток отсутствует), приобретает потенциал E_0. Этот **потенциал**, соответствующий равновесию контактирующих элементов и называемый **равновесным**, описывается уравнением Нернста (см. гл. 1, п. 2.3)

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}},$$

где:

E_0 — равновесный потенциал электрода по отношению к нормальному водородному электроду;

E_0^0 — равновесный потенциал электрода в стандартных условиях (активности окисляющих и восстанавливающих форм равняются единице);

R — молярная постоянная идеальных газов;

F — константа Фарадея;

T — абсолютная температура;

n — число электронов, участвующих в электрохимическом процессе;

A_{ox} — активность окисляющей формы;

A_{red} — активность восстанавливающей формы.

В табл. 15 приведены значения стандартного равновесного потенциала для некоторых электрохимических пар (при 25 °C по отношению к нормальному водородному электроду).

Таблица 15
Шкала Нернста для нормальных равновесных потенциалов

Металл	*Электродные реакции*	*Равновесный потенциал, В*
Магний	$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	–2,34
Бериллий	$Be = Be^{2+} + 2e^-$	–1,70
Алюминий	$Al = Al^{3+} + 3e^-$	–1,67
Марганец	$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	–1,05
Цинк	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	–0,76
Хром	$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	–0,71
Железо	$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	–0,44
Никель	$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	–0,25
Свинец	$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	–0,13
Водород	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0,00 (принятое условное значение)
Медь	$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	+0,34
	$Cu = Cu^+ + e^-$	+0,52
Серебро	$Ag = Ag^+ + e^-$	+0,80
Платина	$Pt = Pt^{2+} + 2e^-$	+1,20
Золото	$Au = Au^{3+} + 3e^-$	+1,42

8.1.2. Напряжение электролиза

При нормальном функционировании электролитической ячейки напряжение V меняется согласно зависимости, имеющей вид

$$V = (E_0 + s)_{анод} - (E_0 + s)_{катод} + rI,$$

где:

E_0 — равновесный потенциал электродов;

s — перенапряжение электродов;

rI — омическое падение напряжения, обусловленное удельным сопротивлением электролита.

8.1.3. Закон Фарадея

Закон Фарадея описывает взаимоотношение, связывающее количество электричества, проходящего через электролитическую ячейку, с интенсивностью реакций, протекающих на поверхностях раздела электрод–электролит:

$$P = R_F \frac{M}{n} \frac{I \cdot t}{N \cdot e_0},$$

где:

P — масса компонента, принимающего участие в реакции, г;

R_F — выход по току;

M — молярная масса компонента, г;

$I \cdot t$ — количество электричества, прошедшего через ячейку, Кл;

n — число грамм-электронов, обмениваемых в ходе реакции;

N — число Авогадро, $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$;

e_0 — заряд электрона, $e_0 = -1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

8.2. Применение электролиза в обработке воды

8.2.1. Электрохлорирование

Электрохлорированием называют процесс, позволяющий получать из раствора хлорида натрия (морская вода или рассол) разбавленный раствор гипохлорита натрия.

8.2.1.1. Реакции

Образование гипохлорита из хлорида можно описать суммарной реакцией

$$2NaCl + H_2O \rightarrow NaClO + NaCl + H_2.$$

В действительности же в ячейке протекают реакции, приведенные ниже.

■ Основные электрохимические реакции

На катоде: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + \boxed{2OH^-}$

На аноде: $\boxed{Cl_2} + 2e^- \leftarrow 2Cl^-$

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

$$ClO^- + H_2O \Leftrightarrow HClO^- + OH^-$$

■ Побочные реакции

— Миграция и частичное окисление ионов OH^- на аноде:

$$2OH^- \rightarrow {}^1/_2O_2 + H_2O + 2e^-.$$

— Частичное восстановление ClO^- на катоде:

$$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O.$$

— Образование гидроксидов, главным образом

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Mg(OH)_2}.$$

Две первые реакции сокращают выход по хлору, тогда как последняя из них, типичная для электрохлорирования с применением морской воды, приводит к образованию значительных отложений на электродах, которые следует удалять путем регулярной промывки кислотами.

8.2.1.2. Области применения

Являясь окислителем-дезинфектантом, гипохлорит широко применяется в обработке воды.

Приготовление электрохимическим способом этого реагента *in situ* имеет меньшие ограничения с точки зрения техники безопасности, которые возникают при хранении запасов хлора или транспортировке и хранении разбавленных растворов гипохлорита (см. гл. 20, п. 5.1). Вследствие этого способ электрохлорирования был разработан в первую очередь для защиты от разрастания водорослей и моллюсков в контурах охлаждения на плавучих платформах подводного бурения нефтяных скважин, на теплоэлектростанциях или на предприятиях, использующих морскую воду, а также для обеззараживания воды плавательных бассейнов и т. д.

Соответствующее энергопотребление промышленных установок составляет примерно 4 кВт · ч на килограмм-эквивалент произведенного хлора. Концентрация получаемых растворов гипохлорита обычно находится в пределах от 1 до 3 грамм-эквивалентов хлора на литр жидкости.

8.2.2. Извлечение металлов

Во многих отраслях промышленности, в первую очередь связанных с гальваническим производством, в электронике и гидрометаллургии, электролиз позволяет извлекать ценные металлы (Cu, Zn, Ni, Au и т. д.) из различных растворов, возвращая их таким образом в оборот.

8.2.3. Электрокоагуляция

В этом электрохимическом процессе, применяемом для очистки некоторых сточных вод, происходит коагуляция-флокуляция согласно следующим механизмам:

— возникновение между электродами электрического поля, способствующего взаимодействию заряженных частиц, находящихся в обрабатываемой жидкости;

— высвобождение ионов металлов (Fe, Al) в результате растворения анодов; эти ионы, равномерно распределяясь по всей массе жидкости, инициируют в ней процессы коагуляции-флокуляции, протекающие согласно механизмам, описанным ранее (см. п. 3.1).

Энергопотребление при электрокоагуляции зависит от конкретной области ее применения, однако в среднем этот показатель составляет от 2 до 4 кВт · ч на 1 м^3 обработанной воды.

8.2.4. Другое применение

Электрофлотация: формирование путем электролиза воды микропузырьков водорода и кислорода, позволяющих производить ее флотацию (применяется чрезвычайно редко).

Электродиализ: см. п. 9.4.

9. Разделение на мембранах

Явления осмоса и обратного осмоса известны не менее ста лет. Однако лишь после разработки синтетических мембран в 60-х гг. XX в. теория этих процессов воплотилась на практике в промышленных масштабах. Начиная с 70-х гг. процессы мембранного разделения получают значительное распространение благодаря:

— возросшему количеству вновь разработанных и поступивших на рынок мембран;

— улучшенным характеристикам мембран и открывающимся возможностям их промышленного применения в области обработки вод и других жидкостей.

Ограничимся описанием мембран и процессов, представляющих интерес при обработке водных растворов и суспензий. Данная классификация мембран может основываться:

— на их структуре;

— на способе и режиме переноса через мембраны воды и растворенных в ней веществ;

— на функции, исполняемой мембраной: мембраны осветления или обессоливания.

Рассмотрим также режимы функционирования мембран и основные параметры, определяющие их эффективность.

Отметим, что сначала мембраны стали применяться для производства «чистой» воды (питьевая вода, технологические воды, обессоливание морской воды), но в последнее десятилетие они постепенно начинают использоваться и в технологиях очистки сточных вод: на стадии третичной очистки ПСВ и ГСВ в целях их повторного использования, а также в мембранных биореакторах.

В гл. 15 излагаются принципы, в соответствии с которыми осуществляется проектирование мембранного оборудования, а также показаны основные области применения такого оборудования в процессах очистки воды, наконец, в гл. 22–25 приводятся примеры встраивания таких систем в технологические линии обработки вод различного типа.

9.1. Общие положения

Мембраной называют любой материал, который, будучи изготовленным в форме тонкой пленки (0,05–2 мм), приобретает способность оказывать селективное сопротивление переносу различных компонентов жидкости или газа и, в силу этого, позволяет отделять некоторые компоненты (частицы, растворенные вещества или растворители) обрабатываемой жидкости.

9.1.1. Структура мембран

После появления первых мембран обратного осмоса, производимых из ацетата целлюлозы, их перечень постепенно расширялся в результате разработки многочисленных не только органических (полимерных), но и неорганических мембран (получаемых, например, спеканием гранул различных керамических материалов: Al_2O_3, углерод, карбид кремния, циркон). Такие мембраны различаются по своей структуре (рис. 47 и 48).

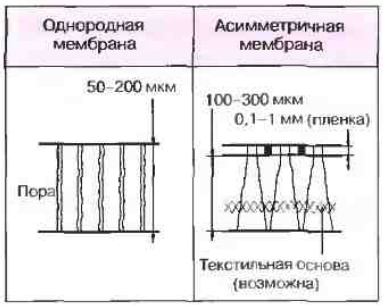


Рис. 47. Принципиальная схема структуры однородных и асимметричных мембран

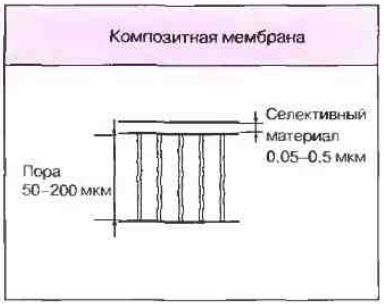


Рис. 48. Принципиальная схема структуры композитных мембран

■ Однородные мембраны

Такие мембраны характеризуются однородностью структуры по всей своей толщине. Они могут быть пористыми или плотными.

■ Асимметричные мембраны

Изготавливаемые из одного материала, асимметричные мембраны (фото 3) образованы двумя наложенными друг на друга слоями: **наружной пленкой**, имеющей очень малую толщину (0,1–1 мкм), и гораздо более толстым (100–300 мкм) подстилающим слоем, часто упрочняемым текстильной основой. Способность таких мембран к разделению в первую очередь определяется свойствами наружной пленки,

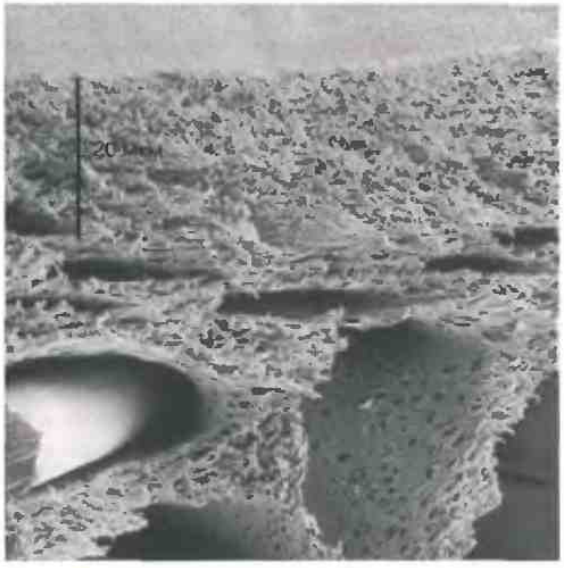


Фото 3. Разрез асимметричной мембраны

тогда как подстилающий слой обеспечивает механическую прочность мембраны, не оказывая сопротивления переносу вещества.

В тех случаях, когда мембраны имеют форму полых волокон, такую **пленку** называют **внутренней**, если она покрывает внутренний канал волокна, и **внешней** — если она располагается на наружной стенке волокна.

■ **Композитные мембраны** (см. рис. 48)

Технологии, разработанные сравнительно недавно, позволяют формировать слой исключительно тонкой пленки на имеющейся пористой основе, которая сама по себе иногда также является асимметричной. Два соединяемых материала обычно имеют различную природу, что позволяет наилучшим образом использовать свойства каждого из них (механические свойства одного и селективность другого). Так, мембраны для процессов осмоса, называемые тонкопленочными композитами (от англ. *thin film composite* — TFC), имеют очень тонкий (гораздо меньше 1 мкм) полупроницаемый слой из полиамида, нанесенный на подложку, которой часто служит мембрана УФ (ультрафильтрации) из полисульфона.

9.1.2. Механизмы переноса компонентов через мембраны

Механизмы перенеса компонентов через мембраны можно разделить на четыре группы (рис. 49).

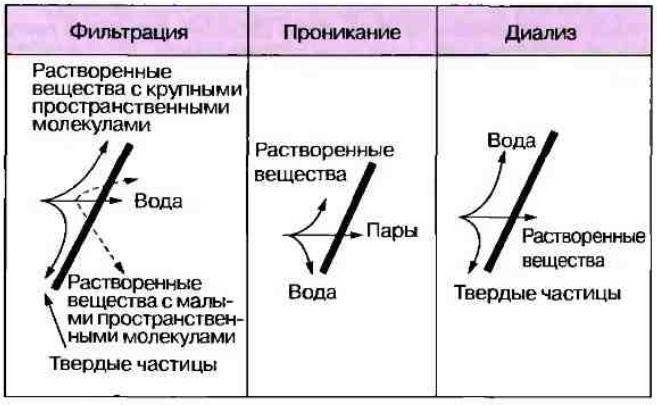


Рис. 49. Механизмы переноса компонентов через мембраны

■ **Фильтрация**

Раствор или суспензия разделяется в результате прохождения воды через мембрану (конвекционный перенос воды в пористой среде) и задерживания других компонентов жидкости на пористой поверхности мембраны в соответствии с размерами взвешенных частиц.

■ **Солюбилизация–диффузия**

Растворитель и растворимые формы химически соединяются с мембраной и диффундируют (мигрируют) в ней с различными скоростями под действием гради-

ента давления и электрохимического потенциала. Разделение основано на различии скоростей диффузии.

■ **Проникание (газов)**

Газовую смесь можно разделить в результате селективного прохождения через мембрану одного из компонентов газовой фазы.

■ **Диализ**

В процессе диализа через мембрану (с большей или меньшей селективностью) проходят только растворенные формы. Вода (растворитель) мембрану не пересекает. Мембраны могут быть нейтральными или электрически заряженными. Если мембраны несут электрический заряд (пленкообразные материалы, сходные с ионообменными смолами), то они являются селективными по отношению к прохождению ионов противоположного знака. Таким образом можно формировать катионные (пропускающие только катионы) или анионные (селективные к анионам) мембраны.

9.1.3. Мембраны обессоливания и осветления

Мембраны обессоливания и осветления обычно пропускают воду в режиме фильтрации под действием градиента давления. Часто их называют **фильтрационными** или пермоселективными (с селективной проницаемостью). Такие мембраны классифицируют либо по размерам пор, либо по размерам задерживаемых ими частиц или растворенных форм (рис. 50). В частности, различают:

— мембраны **обратного осмоса** — асимметричные или композитные мембраны с плотной пленкой, пропускающие воду и идеально задерживающие все соли;

— мембраны **нанофильтрации** — мембраны обратного осмоса, задерживающие лишь поливалентные ионы и растворенные органические формы размером свыше нанометра (т. е. с молекулярной массой примерно 300 г/моль), откуда и идет название процесса;

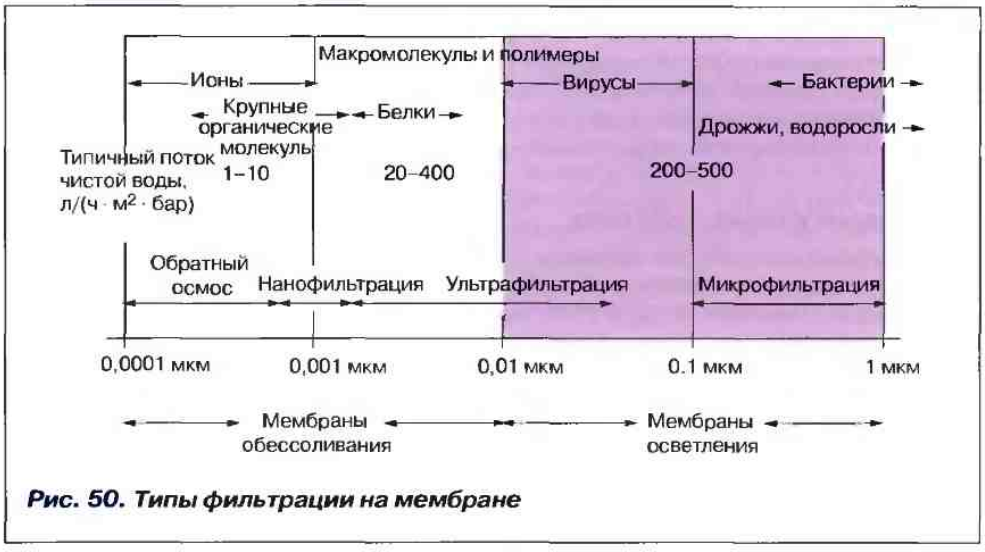


Рис. 50. Типы фильтрации на мембране

— мембраны **ультрафильтрации (УФ)** — асимметричные или композитные мембраны, имеющие поры размерами от 1 до 50 нм: они пропускают минеральные соли и органические молекулы и задерживают только макромолекулы;

— мембраны **микрофильтрации** — пористые мембраны, чаще всего однородного или слабоасимметричного типа. Размер пор изменяется от 100 нм (0,1 мкм) до 10 мкм. Они пропускают практически все растворенные формы и задерживают только твердые частицы.

В ряде случаев привычная классификация оказывается несостоятельной:

— по достижении области ультрафильтрации и тем более осмоса трудно правильно оценить размеры пор традиционными методами (точка начала кипения, ртутная порозиметрия, электронная микроскопия);

— традиционные механизмы переноса, действующие при фильтрации (конвекционный перенос воды в пористой среде и отделение частиц, размеры которых превышают размеры пор, при фильтрации или процеживании) и применимые в случае микрофильтрации и «грубой» ультрафильтрации, уже не работают, когда речь заходит о мембранах нанофильтрации и обратного осмоса, где имеет место диффузионный механизм.

Вследствие этого мы предлагаем иную классификацию мембран, используемых в обработке вод (см. рис. 50, последняя строка): мембраны, обеспечивающие полное или частичное удаление солей, называемые **мембранами обессоливания**, и **мембраны осветления**, которые обеспечивают полное удаление взвешенных частиц, определяющих мутность воды, не изменяя ее солевого состава.

Можно видеть, что такая классификация приводит в группу «обессоливающих» наиболее мелкопористые УФ-мембраны, не задерживающие солей, но задерживающие многие растворенные макромолекулы, тогда как в группу «осветляющих» попадают лишь наиболее крупнопористые из них. Первые из них весьма редко применяются для обработки вод (слишком малые потоки), тогда как вторые находят все большее применение. Мембраны именно этого типа описываются далее под названием УФ-мембран (см. п. 9.3).

9.2. Мембраны обессоливания

Мембраны обессоливания, задачей которых является задерживание **ионов или растворенных ОВ**, не имеют пор. Вода проходит через мембрану, диффундируя внутри структуры полимера, который в данном случае гидрофилен и заполнен водой.

Мембраны обессоливания, в свою очередь, подразделяются на мембраны обратного осмоса и мембраны нанофильтрации.

9.2.1. Перенос через мембрану

Идеальная мембрана обратного осмоса пропускает только воду, задерживая все растворенные вещества за исключением немногих органических молекул, близких к воде по некоторым своим свойствам (малая молярная масса и значительная полярность), например этанола, метанола, формалина.

Механизм: если такой мембраной, называемой также пермселективной (рис. 51), отделить концентрированный солевой раствор от более разбавленного раствора, то под действием разности химических потенциалов вода перемещается из ячейки с низким потенциалом в ячейку с более высоким потенциалом, разбавляя ее содержимое (прямой осмос). Разность давлений, создающуюся в состоянии равновесия, называют **осмотическим давлением системы**. Для того чтобы препятствовать этой диффузии, следует приложить к солесодержащей жидкости давление, равное

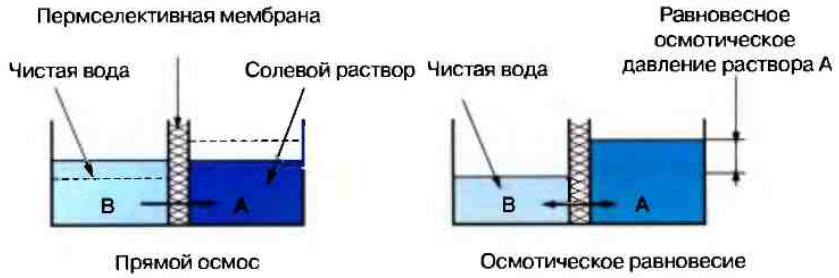


Рис. 51. Осмотический процесс

осмотическому. Если же требуется «обратить» направление движения воды, то это давление должно быть выше осмотического.

Для разбавленных растворов взаимосвязь между осмотическим давлением и концентрацией раствора описывается законом Вант-Гоффа

$$\pi = CRT,$$

где:

π — осмотическое давление, Па;

C — концентрация, моль/м^3,

$$C = \frac{\text{Концентрация, кг/м}^3}{\text{Молярная масса, кг/моль}};$$

R — универсальная постоянная идеальных газов, R = 8,314 Дж · К/моль;

T — температура, К.

Пример: при температуре T = 300 К неионный раствор, имеющий концентрацию 10 г/л или 10 кг/м^3 соединения с молярной массой 0,050 кг/моль, т. е.

$$C = \frac{10}{0{,}050} \text{ моль/м}^3,$$

создает осмотическое давление, равное

$$\pi = \frac{10}{0{,}050} 300 \cdot 8{,}314 = 5 \cdot 10^5 \text{ Па, или 5 бар.}$$

При той же концентрации:

— для соединения, имеющего молярную массу 0,5 кг/моль, π = 0,5 бара;

— для макромолекулы, имеющей молярную массу 50 кг/моль, π = 0,05 бара и т. д.

Можно видеть, что при одной и той же концентрации величина создаваемого осмотического давления тем больше, чем меньше молекула (и, следовательно, молярная масса) растворенного вещества. В табл. 16 указаны концентрации различных соединений, развивающих одно и то же осмотическое давление, равное 10 бар.

Таблица 16

Соединения	NaCl	Этиловый спирт	$MgSO_4$	Фруктоза	Сахароза
Концентрация, г/л	12,6	30	40	70	110

Отметим, что для ионизирующихся солей применима та же формула, однако при этом следует учитывать молярную концентрацию каждого иона, что для полностью диссоциирующей соли, образованной одновалентными ионами, вдвое увеличивает величину возникающего осмотического давления по сравнению с недиссоциирующим соединением, имеющим такую же молярную массу.

Если осмотическое давление создается несколькими ионами и неионными соединениями, то

$$\pi = RT\sum_{1}^{N} C_i.$$

Если же солевой раствор находится по обе стороны мембраны, то можно определить разность осмотических давлений:

$$\Delta\pi = \pi_{\text{перед мембраной}} - \pi_{\text{за мембраной}}.$$

Для морской воды с концентрацией соли 35 мг/л $\Delta\pi$ = 28,5 бара, т. е. около 0,8 бара на 1 г растворенной соли.

Закон Вант-Гоффа выполняется лишь для «слабых» концентраций соли. Например, на рис. 52 изображена зависимость осмотического давления от концентрации $NaCl^-$, которая является линейной до концентрации 30 г/л.

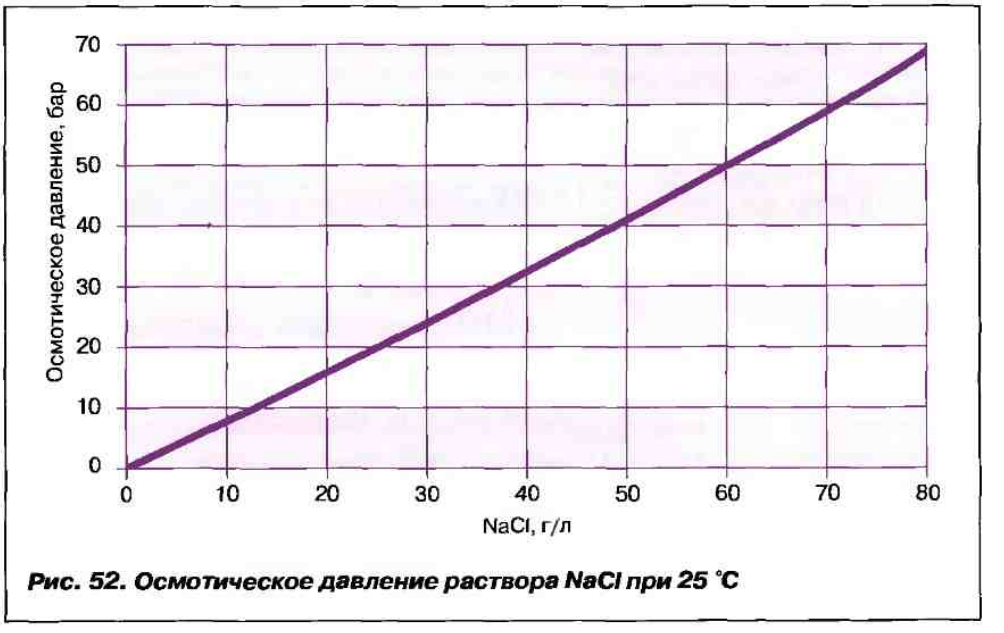


Рис. 52. Осмотическое давление раствора NaCl при 25 °С

Таким образом, для производства «чистой» воды из соленой необходимо превысить осмотическое давление раствора, которое для солончаковых вод (содержание солей несколько граммов на литр) составляет 5–15 бар, а для морской воды (концентрация солей 35–45 г/л) — 50–80 бар.

В технологическом процессе производства «чистой» воды следует учитывать еще одно явление. Как видно из рис. 53, при переносе воды молекулы и ионы, задержанные мембраной, накапливаются по всей ее длине в граничном слое и тем самым увеличивают солесодержание, реально обрабатываемое мембраной, а следова-

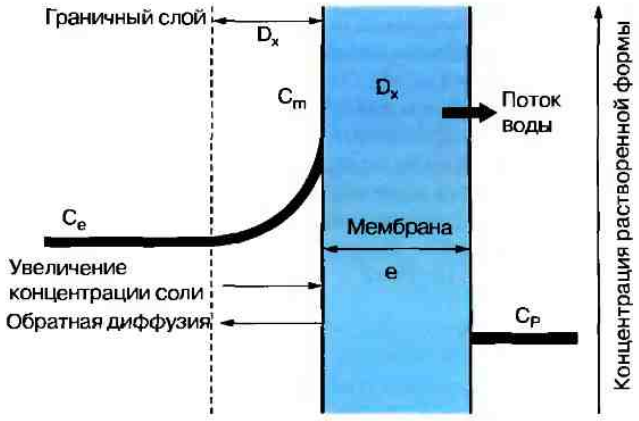


Рис. 53. Концентрационная поляризация

тельно, и осмотическое давление, которое необходимо преодолеть, чтобы «опреснить» раствор. Это приводит к более высокому энергопотреблению, а также к опасности образования осадка, если на поверхности мембраны будет превышено значение произведения растворимости для находящихся в нем катионов и анионов (определение произведения растворимостей дано в гл. 1, п. 2.2).

Явление накапливания ионов и молекул в граничном слое мембраны, называемое **концентрационной поляризацией** мембраны, характеризуется коэффициентом

$$\psi = \frac{C_m}{C_e},$$

где:

C_m — концентрация соли в жидкости, находящейся в контакте с мембраной;

C_e — концентрация соли в жидкости, поступающей на обработку.

Эффект поляризации мембраны можно понизить путем интенсивного омывания внутренней (по направлению потока) стенки мембраны в целях уменьшения толщины граничного слоя и создания условий, благоприятствующих обратной диффузии, что приводит к снижению доли обессоленной воды, возвращающейся в исходную жидкость. В промышленных системах обессоливания значение коэффициента ψ стараются удерживать в диапазоне 1,05–1,4.

При математическом описании наблюдаемых явлений наиболее часто используется **модель**, основанная на законах, описывающих диффузионные процессы, причем величина потока воды в первом приближении считается прямо пропорциональной эффективному давлению ($\Delta P - \Delta\pi$), а величина солевого потока — прямо пропорциональной разности концентраций (ΔC).

■ **Для потока воды**

Можно записать

$$Q_P = K_P \cdot S\,(\Delta P - \Delta\pi)\,K_t, \qquad (1)$$

где:

Q_P — расход воды, прошедшей через мембрану;

K_P — коэффициент проницаемости мембраны в отношении воды;
S — площадь поверхности мембраны;
ΔP — разность давлений по обе стороны мембраны;
$\Delta\pi$ — разность осмотических давлений по обе стороны мембраны;
K_t — температурный коэффициент.

Таким образом, расход воды, прошедшей через мембрану, прямо пропорционален градиенту эффективного давления.

Коэффициент K_t учитывает влияние вязкости воды. Она снижается с увеличением температуры. Таким образом, расход воды возрастает с ростом температуры (примерно на 2,5–3 % на каждые 15 °C).

■ Для солевого потока

Имеем

$$Q_S = K_S \cdot S \cdot \Delta C \cdot K_t, \qquad (2)$$

где:
Q_S — расход соли, прошедшей через мембрану;
K_S — коэффициент проницаемости мембраны в отношении растворенной формы;
S — площадь поверхности мембраны;
ΔC — разность концентраций ионов по обе стороны мембраны,

$$\Delta C = C_m - C_P = C_e \cdot \psi - C_P,$$

C_P — концентрация ионов за мембраной;
K_t — температурный коэффициент.

Расход соли прямо пропорционален градиенту концентрации, возникающему при прохождении через мембрану, и для данного раствора и данной мембраны его величина не зависит от прикладываемого давления.

Концентрация солей в обработанной воде (пермеат) равна отношению двух рассматриваемых расходов:

$$C_P = \frac{Q_S}{Q_P} = \frac{K_S\,C_m - C_P}{K_P\,\Delta P - \Delta\pi},$$

или, пренебрегая величиной C_P, малой по сравнению с C_m, получаем

$$C_P = \frac{K_S \psi C_e}{K_P(\Delta P - \Delta\pi)}. \qquad (3)$$

Таким образом, эта концентрация (качество получаемой воды) прямо пропорциональна градиенту концентрации, возникающему при прохождении мембраны, и обратно пропорциональна градиенту эффективного давления ($\Delta P - \Delta\pi$).

В любой системе обратного осмоса можно наблюдать следующие тенденции (табл. 17), вытекающие из уравнений (1) и (2).

На практике часто наблюдается, что увеличение давления в меньшей степени повышает качество и расход пермеата по сравнению с эффектом, которого следует ожидать согласно уравнениям (1) и (3): при увеличении расхода пермеата коэффициент ψ и, следовательно, $\Delta\pi$ и ΔC также возрастают; это приводит к снижению выигрыша в расходе и качестве воды.

С другой стороны, при обратной диффузии растворенных форм макромолекулы и коллоиды накапливаются на мембране (забивание), так что прежде, чем приступить к увеличению расхода пермеата, следует убедиться в том, что физическое состояние обрабатываемой жидкости не будет этому препятствовать. В противном случае можно получить обратный эффект; забивающие мембрану примеси и концентраци-

Таблица 17
Тенденции изменения параметров обратного осмоса

Параметр процесса		*Расход пермеата Q_p*	*Солесодержание пермеата C_p*
Давление	↗	↗	↘
Температура	↗	↗	=
Солесодержание	↗	↘	↗
ψ	↗	↘	↗

онная поляризация становятся при этом превалирующими факторами. Более подробно эта проблема рассматривается в гл. 15.

9.2.2. Применение мембран и баланс мембранных процессов

Наиболее простая система, использующая принцип осмоса, содержит следующие элементы (рис. 54):

— насос высокого давления для создания напора в системе;

— рабочий модуль (или группа модулей);

— вентиль на линии сброса, позволяющий поддерживать давление в системе.

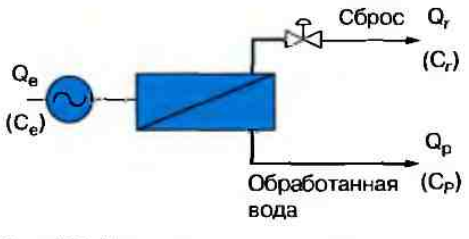


Рис. 54. Принципиальная схема осмотической установки

Подобные системы обычно характеризуются следующими тремя показателями:

— **выход фильтрата Y**, %, определяемый уравнением $Y = 100\frac{Q_P}{Q_e}$;

— **степень концентрирования FC**, определяемая уравнением $FC = \frac{C_r}{C_e}$, где C_r — концентрация солей в отводимом рассоле;

— **суммарный проход соли PS** (от фр. *passage de sel*), %, определяемый уравнением $PS = 100\frac{C_P}{C_e}$.

Фактически один из этих показателей (PS) зависит главным образом от выбора мембраны, а два других (Y и FC) зависят от расхода исходной воды, необходимого для достижения заданной производительности по пермеату. Однако именно выход фильтрата является фундаментальным критерием, поскольку:

— при его возрастании энергетическая стоимость E производства 1 м^3 снижается, так как при равной производительности давление воздействует на меньшее количество воды;

— однако при этом возрастают C_r и FC и, как следствие, снижается качество пермеата, так как, с одной стороны, средняя концентрация соли перед мембраной возрастает от концентрации исходной воды C_e на входе до концентрации солей C_r

на выходе (что требует замены C_e в вышеприведенных уравнениях на $\frac{C_e + C_r}{2}$ — среднюю концентрацию), и поэтому количество соли также возрастает, а с другой стороны, поток воды уменьшается, так как снижается расход Q_p (осмотическое давление π, пропорциональное $\frac{\psi (c_r - c_e)}{2}$, возрастает).

Влияние выбора выхода фильтрата резюмируется в табл. 18.

Таблица 18

Если Y ↗, то E, кВт/м^3, ↘, однако при этом также Q_P ↘ C_P ↗ FC ↗

Примечание 1. В гл. 15 будут показаны как положительные (меньше сбрасываемых жидких отходов), так и отрицательные (накипеобразование, забивание) последствия возрастания выхода фильтрата Y (и, следовательно, степени концентрирования).

Примечание 2. Снижение удельной энергии при возрастании выхода процесса Y происходит неравномерно — после прохода через минимум может наблюдаться ее возрастание при слишком малых значениях полезного давления ($\Delta P - \Delta\pi$).

9.2.3. Обратный осмос

Мембраны обратного осмоса задерживают с последующим сбросом ионы солей, в меньшей степени — неионные молекулы и очень малую долю растворенных газов (O_2, CO_2 и т. п.) или вообще их не задерживают.

В гл. 15 показано, что мембранами обратного осмоса называют мембраны, для которых проход соли PS составляет:

— 0,3–5 % для одновалентных ионов;

— 0,05–1 % для двухвалентных ионов.

Заметим, однако, что эти значения относительно невелики, поэтому часто в первом приближении можно пренебречь величиной C_P в сравнении с концентрацией C_e или C_r. В результате вышеприведенные уравнения можно упростить и представить в виде выражения $FC = \frac{1}{100 - Y}$.

Мембраны обратного осмоса используются во всех системах обессоливания:

— морской воды для получения питьевой или технологической воды (для котлов и др.);

— солончаковой воды (то же назначение);

— пресной воды для получения деминерализованной и сверхчистой воды и т. д.

Но поскольку осмотическое давление меняется в весьма широких пределах, на практике используют различные мембраны и модули, отличающиеся друг от друга в первую очередь своим рабочим давлением (от 5 до 80 бар) и производительностью [10–40 л/(м^2 · ч)], что приводит к большим различиям в капитальных и эксплуатационных затратах (см. гл. 15).

Отметим также, что подобные мембраны превосходно задерживают все макромолекулы (молекулярная масса > 300 Da) и тем более все взвешенные частицы, включая самые тонкие коллоиды.

9.2.4. Нанофильтрация

Речь идет о недавней разработке, являющейся разновидностью мембран обратного осмоса. Мембраны нанофильтрации характеризуются:

— относительно высоким пропусканием одновалентных солей: от 10 до 80 %;

— более низким пропусканием двухвалентных солей: от 1 до 10 %;

— таким же пропусканием растворенных органических форм, как и на осмотических мембранах.

Основное преимущество мембран нанофильтрации состоит в том, что, допуская повышенное пропускание одновалентных солей (в наибольшей степени ответственных за формирование осмотического давления), они работают при пониженных значениях $\Delta\pi$, т. е. при пониженном энергопотреблении, необходимом:

— **для частичного обессоливания с обеспечением необходимого умягчения воды**;

— **для очистки воды от органических загрязнений**, например для обесцвечивания природных вод, удаления предшественников тригалогенметанов и даже большинства пестицидов и т. п.

9.3. Мембраны осветления

Мембраны осветления имеют поры, видимые в электронный микроскоп. Под действием конвекции вода перемещается внутри пор, увлекая с собой растворенные вещества и частицы, размеры которых меньше размеров пор (ситовый эффект).

Мембраны осветления, в свою очередь, подразделяются на мембраны ультрафильтрации и мембраны микрофильтрации.

9.3.1. Мембраны ультрафильтрации

Все органические мембраны ультрафильтрации (УФ) относятся к асимметричному типу, тогда как минеральные УФ-мембраны имеют композитную структуру. Они свободно пропускают соли и задерживают лишь наиболее крупные растворенные формы (макромолекулы) и некоторые специфические частицы, такие как вирусы, бактерии, коллоиды и др.

УФ-мембраны обычно характеризуются **порогом отсечения** — размером молекул наименьшей молярной массы, задерживаемых (отсекаемых) мембраной более чем на 90 %. Известны промышленные мембраны с порогом отсечения от $2 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^5$ Da.

Заметим, что этот показатель носит чисто информативный характер, поскольку многие производители указывают порог отсечения относительно макромолекул, имеющих большой разброс по молярным массам, к тому же пространственная конфигурация молекул одного и того же сложного белка значительно изменяется в зависимости от солесодержания и величины pH раствора. Наконец, степень задерживания загрязнений очень сильно зависит от режима эксплуатации оборудования.

Заявляемая удельная производительность УФ-мембран для чистой воды составляет от 0,05 до 0,5 $м^3/(м^2 \cdot ч)$ при давлении 1 бар. Особо отметим, что в присутствии отделяемых растворенных форм для **УФ-мембран, имеющих относительно невысокий порог отсечения** (50 000 Da), эта производительность значительно уменьшается вследствие **концентрационной поляризации**, к которой в присутствии коллоидов добавляется забивание мембраны.

Первое из этих явлений уже рассматривалось выше для обратного осмоса. В случае ультрафильтрации при повышении трансмембранного давления (рис. 55) концентрационная поляризация приводит к достижению предельной производитель-

ности, причем этот эффект наблюдается даже на новых (не использованных) мембранах. Вследствие весьма слабой обратной диффузии макромолекул коэффициент поляризации часто превышает 10.

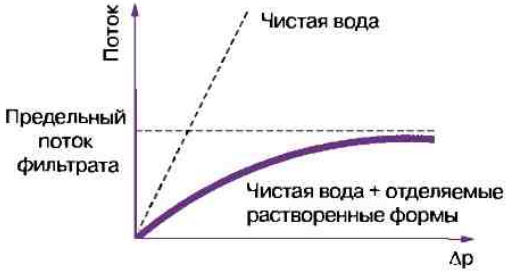


Рис. 55. Влияние трансмембранного давления на поток фильтрата от УФ-мембран с задержанием растворенных форм

Наблюдаемые на практике потоки фильтрата составляют всего несколько десятков литров на квадратный метр в час. Единственный реальный способ увеличения этого потока состоит в эксплуатации мембраны с применением более высокой касательной скорости, что, однако, влечет существенный рост энергопотребления.

Как отмечалось выше, УФ-мембраны с относительно низким порогом отсечения ведут себя так же, как и мембраны обессоливания, и в силу этого относительно редко применяются для обработки воды. Напротив, при использовании в технологических процессах химической, фармацевтической и молочной промышленности они позволяют извлекать макромолекулы ценных продуктов (ферменты, белки, антибиотики и т. п.).

В обработке вод наиболее часто применяются более **крупнопористые мембраны с порогом отсечения около 10^5 Da**, что соответствует порам размером 0,03–0,01 мкм, задерживающим лишь немногие макромолекулы (это обеспечивает снижение на 10–20 % цветности воды, содержащей гуминовые кислоты). Их роль в первую очередь заключается в устранении всех взвешенных в воде веществ, что отражено в предлагаемом для них названии: **мембраны осветления**. В данном случае на новой мембране не возникает эффект, связанный с достижением предельной производительности, однако вместо этого начинает оказывать действие явление **забивания мембраны**, и именно оно становится **определяющим для ее работы**. При постоянных концентрации и давлении это явление проявляется в постепенном уменьшении потока фильтрата (вплоть до полного блокирования мембраны) по мере увеличения продолжительности ее работы.

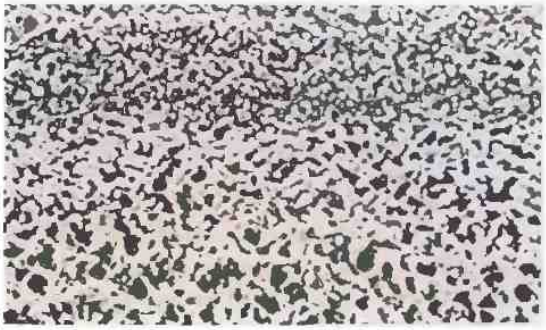


Рис. 56. Изменение потока через мембрану с учетом обратной промывки

Забивание является результатом образования осадка коллоидных частиц на поверхности мембраны, а также связано с адсорбцией в порах мембраны различных растворенных форм. Первый из этих процессов полностью обратим с помощью **обратной промывки** — операции, состоя-



Полое волокно из ацетатцеллюлозы компании «Aquasource» (разрез)



Структура внутренней мембранной пленки

Фото 4. УФ-мембрана Aquasource из ацетата целлюлозы. Разрез мембраны с внутренней пленкой

щей в реверсировании давления для направления обработанной воды через мембрану в целях удаления скопившегося осадка (рис. 56). Но поскольку адсорбированные примеси часто нечувствительны ни к обратной промывке, ни к увеличению скорости промывки, очистить мембрану можно лишь путем специальной химической обработки.

Как будет показано в гл. 15, практически все УФ-мембраны, применяющиеся для обработки воды, имеют **асимметричную конфигурацию** и изготавливаются **из полых волокон с внутренней** (на внутренней поверхности волокна) **или внешней** (на внешней поверхности) **пленкой** (см. в качестве примера мембраны **Aquasource** на фото 4). Существенно важно, чтобы геометрия мембраны позволяла осуществлять эффективную обратную промывку при невысоких давлениях (примерно вдвое больших, чем давление фильтрования) без дополнительной механической поддержки мембраны.

9.3.2. Мембраны микрофильтрации

Более крупнопористые мембраны микрофильтрации характеризуются размером пор от 0,1 до 0,45 мкм, что позволяет им удалять бактерии, простейшие микроорганизмы и крупные коллоидные частицы. Однако они не задерживают ни вирусы (кроме вирусов, фиксированных на взвешенных частицах), ни наиболее тонкие коллоиды (например, коллоидный кремнезем). Вместе с тем, имея более крупные поры, они могут пропускать газы (точка начала кипения < 2–3 бар), что позволяет использовать воздух для их очистки.

Мембраны микрофильтрации также изготавливаются в форме полых волокон с внутренней или внешней пленкой и имеют более высокие начальные производительности по чистой воде [0,5 $м^3/(м^2 \cdot ч)$ при давлении 1 бар].

9.3.3. Основные определения

Расход через чистую мембрану зависит от следующих параметров (рис. 57):

— от давления: линейная зависимость в первой части кривой, участок AB (до уплотнения мембраны под действием давления);



Рис. 57. Поток воды через мембрану осветления

— от температуры: конвективный перенос воды в порах мембраны зависит от вязкости воды (зависимость вязкости воды от температуры показана на рис. 12 в гл. 8, п. 3.2.3). Таким образом, следует различать:

— **разность давлений** на мембране; поскольку давление внутри модуля меняется от входа к выходу (рис. 58), причем изменение давления ΔP не является пренебрежимо малым по сравнению с давлением на входе в мембрану P_a (часто ограничиваемым значением 0,3 бара, но не более 1,3 бара), необходимо определить величину **среднего давления** (РМ):

$$РМ = \frac{P_a + P_S}{2} \text{ или } \frac{2P_a - \Delta P}{2},$$

где P_S — давление на выходе из мембраны;

— **среднее трансмембранное давление** (РМТ), которое, с учетом давления P_P в пермеате, можно описать выражением

$$РМТ = РМ - P_P = \frac{P_a + P_S}{2} - P_P = P_a - P_P - \frac{\Delta P}{2};$$

— **поток через мембрану**; в этих условиях применения обычно называют просто **потоком фильтрата (пермеата)** и выражают его в л/(м^2 · ч);

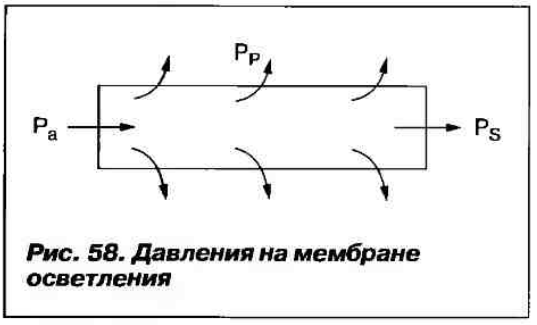


Рис. 58. Давления на мембране осветления

— **проницаемость мембраны**, или же удельный (или нормализованный) поток через мембрану, измеряется в л/(м^2 · ч · бар). Это производительность, которую дает мембрана при температуре 20 °С и среднем трансмембранном давлении 1 бар. Чтобы перейти от потока фильтрата к проницаемости, можно пользоваться кривыми типа тех, что представлены на рис. 57 (линейный участок кривой), внося таким образом поправку на влияние параметра РМТ (пропорциональность), а после этого и на влияние температуры (см. гл. 8, рис. 12).

Следует отметить, что отклонение от температуры 20 °С всего лишь на 1 °С приводит к необходимости поправки, составляющей около 2,5 % потока пермеата. Например, поток фильтрата при 27 °С и давлении 1 бар составляет 118 л/(м^2 · ч), что соответствует проницаемости 100 л/(м^2 · ч · бар) при температуре 20 °С, причем при снижении температуры обрабатываемой воды всего лишь на 2 °С величина этой проницаемости падает до 60 л/(м^2 · ч · бар). Таким образом, проницаемость является единственной реальной величиной, позволяющей сопоставлять мембраны между собой и оценивать характеристики данной мембраны в некоторый момент вре-

мени t, сравнивая их с характеристиками, полученными в начале процесса. Это, помимо прочего, позволяет также оценить (сразу же после обратной промывки) уровень необратимого забивания данной мембраны и при необходимости принять решение либо об изменении условий обратной промывки, либо о переходе к химической чистке.

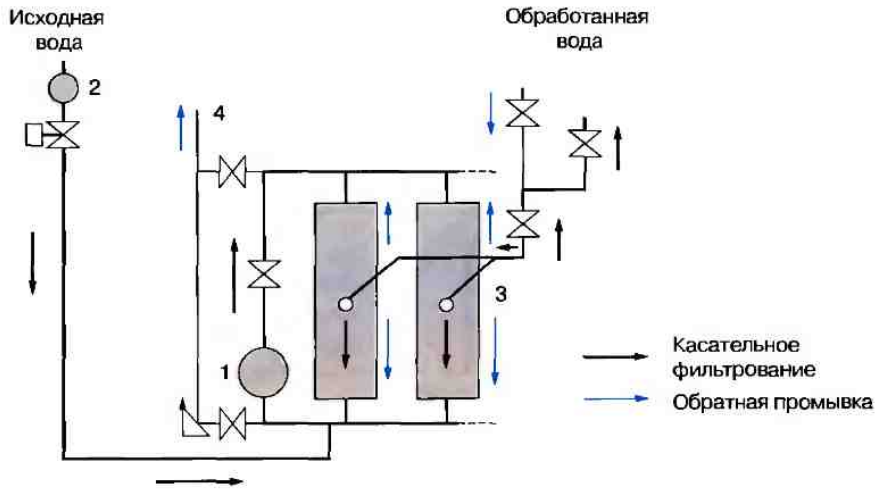
■ Забивание и обратная промывка мембран

Мембраны осветления, используемые преимущественно для отделения взвешенных частиц, склонны к накоплению этих частиц на поверхности в виде слоя осадка, гидравлическое сопротивление которого добавляется к собственному сопротивлению мембраны и вскоре намного превосходит его; это выражается в быстром снижении проницаемости с течением времени. Для восстановления первоначального состояния мембраны следует удалить данный осадок путем обратной промывки:

— водой (УФ-мембраны);
— водой или воздухом (мембраны микрофильтрации).

Процедура обратной промывки состоит в изменении направления прохождения воды через мембрану путем приложения давления со стороны пермеата. В результате такой процедуры скопившийся осадок отслаивается, и его фрагменты выносятся за пределы полого волокна (внутренняя пленка), а затем и за пределы модуля (внутренняя или внешняя пленка). Аналогично обратная промывка воздухом заключается в подаче давления в камеру пермеата в целях формирования пузырьков, под действием которых происходит отделение осадка.

В итоге той или иной процедуры обратной промывки осадок удаляется и мембрана возвращается к исходной производительности [например, 100 л/(м^2 · ч · бар) при



1. Рециркуляционный насос
2. Нагнетающий насос
3. Выход фильтрата (вход обратной промывки)
4. Выход обратной промывки

Рис. 59. Режим касательной фильтрации

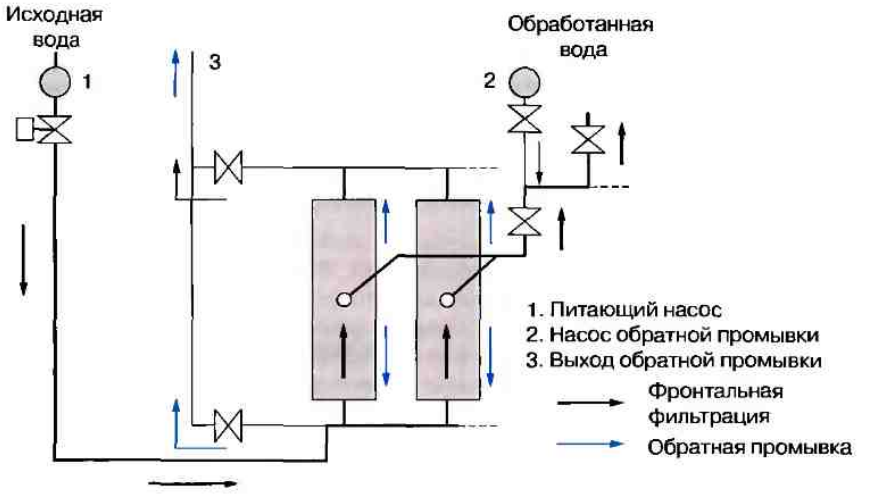


Рис. 60. Режим фронтальной фильтрации

20 °С], именно поэтому *забивание* мембраны в данном случае называют *обратимым*.

На рис. 59 и 60 показана наиболее распространенная гидравлическая схема обратной (противоточной) промывки очищенной водой.

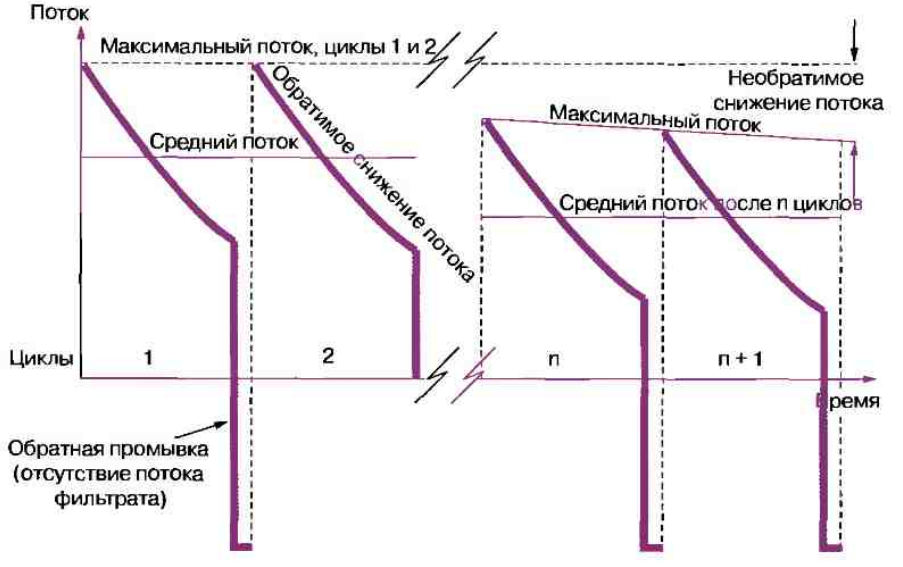


Рис. 61. Мембрана осветления: изменение потока в режиме фильтрации и при обратной промывке

Несмотря на вышесказанное, на практике наблюдается следующее:

— чем более гидрофильна мембрана, тем легче отслаивается осадок. Это происходит в первые секунды обратной промывки, однако необходимо, чтобы поток обратной промывки был максимально равномерным, несмотря на неравномерное загрязнение мембраны. Даже при наличии высокой гидрофильности мембраны для этого требуется повышенный расход воды на обратную промывку (часто, как минимум, вдвое больший, чем в режиме фильтрации). Затем необходимо удалить осадок, для чего потребуется гораздо большее время, чем просто для отслаивания осадка: от 30 до 60 с в зависимости от конкретного случая;

— даже у мембран, обладающих достаточной гидрофильностью, не всегда полностью восстанавливается исходная производительность, и после определенного количества рабочих циклов постепенно наступает **необратимое забивание** мембраны (рис. 61). В таком случае следует производить более эффективную **химическую чистку**.

9.3.4. Причины и механизмы необратимого забивания мембран

Для описания и возможного моделирования процесса забивания мембраны проводились и проводятся многочисленные исследования. Это явление может иметь, как минимум, две первопричины:

— **механическое блокирование** пор (наиболее вероятно при микрофильтрации). На рис. 62 показано, каким образом происходит постепенное снижение потока через мембрану: некоторые поры закупорены коллоидными частицами, размер которых близок к размеру пор, такие частицы лишь с небольшой вероятностью будут удалены в процессе обратной промывки;

— **адсорбция органических веществ** на поверхности мембраны; эти вещества могут проникать также и вглубь мембраны в результате диффузии через поры в толщу полимера. Вероятность адсорбции существенным образом зависит от природы материала мембраны и ОВ, находящихся в исходной воде, а также от их взаимного сродства.

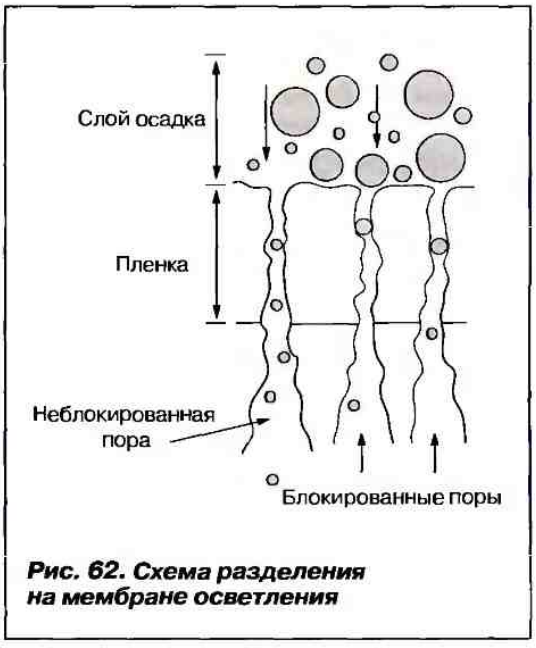


Рис. 62. Схема разделения на мембране осветления

Заметим, что среди легкоадсобируемых веществ, способных блокировать мембраны практически любого типа, можно встретить некоторые полимерные флокулянты, остаточное содержание которых даже на уровне долей миллиграмма на литр может быть достаточным для постепенного необратимого забивания мембраны.

9.3.5. Практическое применение: фронтальный и касательный режимы

При обработке воды, содержащей значительные количества ВВ и коллоидных частиц, для ограничения слишком быстрого формирования осадка на мембране целесообразно поддерживать повышенную скорость движения воды вдоль всей длины мембраны, минимизируя таким образом толщину граничного слоя. На этом принципе основано функционирование так называемых систем с **касательным фильтрованием** (иногда применяется термин «тангенциальное фильтрование»), в которых рециркуляционный насос [(1) на рис. 59] позволяет поддерживать скорость до 5 м/с на трубчатых керамических мембранах и до 0,5–1 м/с на полимерных волокнах. Нагнетающий насос (2) поддерживает трансмембранное давление, компенсируя потери, возникающие при прохождении воды через мембрану.

Подобные системы можно рекомендовать для мембран с внутренней пленкой при обработке воды, содержащей более 20 мг/л взвешенных частиц, и их **применение становится необходимым** для поддержания потока фильтрата при увеличении их содержания свыше 40 мг/л. Однако совершенно очевидно, что использование таких систем никоим образом не влияет на причины и следствия необратимого забивания мембран.

Основным недостатком систем с касательным фильтрованием является повышенная мощность, потребляемая контуром рециркуляции (200–300 Вт на 1 $м^3$ фильтрата) при скорости 0,6–0,8 м/с.

Если же вода содержит небольшое количество коллоидных частиц, способных формировать на мембране осадок, то применение **фронтальной системы** (см. рис. 60) оказывается более простым и менее дорогостоящим как по капитальным (отсутствие рециркуляционного насоса и контура рециркуляции), так и по эксплуатационным затратам: энергия затрачивается только на продавливание воды сквозь мембрану (от 0,1 до 0,2 кВт · ч/$м^3$).

Примечание. Схема, приведенная на рис. 59, показывает возможность автоматического перехода от касательного режима фильтрации к фронтальному простым отключением насоса (1). Именно это обычно рекомендуется при осветлении карстовых вод, которые более чем в 90 % случаев имеют невысокую мутность, и, следовательно, во фронтальном режиме могут обеспечиваться достаточно высокие потоки фильтрата. При обнаружении возрастания мутности систему просто переводят в касательный режим работы (активирование рециркуляционного насоса).

Частоту обратной промывки можно регулировать; обычно ее продолжительность составляет от 30 с до 1 мин каждые 30–120 мин.

В случае применения модулей с мембранами, имеющими внешнюю пленку, возникают аналогичные проблемы, однако в связи с невозможностью использования истинно касательного потока обрабатываемой воды в данном случае применяют воздух для создания турбулентности вдоль мембран. Частота введения воздуха меняется в зависимости от содержания взвешенных частиц в воде. Эта операция также является важным потребителем энергии.

Как было показано ранее, для борьбы с **необратимым забиванием** периодически следует применять более интенсивную промывку, например **химическую чистку**. Процедура заключается в обработке мембраны подходящими для данного случая растворами. Как правило, такая чистка осуществляется благодаря действию:

— кислот и/или комплексообразователей; лимонной или щавелевой кислот, удаляющих отложения гидроксидов и оксидов металлов: Fe, Al, Mn, способных более

или менее глубоко проникать в мембрану, причем Fe и Mn зачастую могут даже загрязнять поверхность мембраны, обращенную к пермеату. Особенно это касается воды, содержащей растворенные Fe или Mn (восстановленные формы), ионы которых проходят через мембрану. Если же в целях предотвращения повторного заселения мембраны бактериями (биозарастания) к фильтрату добавляют окислитель, имеющий стерилизующее действие (Cl_2, ClO_2, H_2O_2), то этот реагент окисляет Fe и Mn, переводя их в нерастворимую форму, так что при обратной промывке соответствующие оксиды забивают «чистую» поверхность мембраны. Подобный эффект наблюдается при концентрации растворимых форм Fe и Mn < 0,05 мг/л;

— моющих средств, имеющих щелочное значение pH, которые отслаивают и диспергируют осадки преимущественно органического состава;

— окислителей (Cl_2, ClO_2), если они совместимы с материалом мембраны, осуществляющих окисление–десорбцию органических молекул, адсорбированных на мембране или внутри нее, и, разумеется, обеззараживание мембраны.

Все эти процессы замедленны и требуют определенного времени контакта и длительных операций последующей промывки, что влечет за собой остановку производства не менее чем на 4 ч, а иногда и до 24 ч. Подобные перерывы следует по возможности сокращать: оптимальной частотой является одна промывка в год, но в любом случае — не более 12 промывок в год. Между тем определенный интерес может представлять гораздо более кратковременная (≈ 1 ч), но и более частая (1 раз в неделю) обработка мембраны **замачиванием** в растворе лимонной кислоты или хлорной воды в целях увеличения периода между двумя полными химическими чистками, которые тем не менее все равно остаются необходимыми.

9.4. Технологические процессы на основе проникания через мембрану

9.4.1. Мембранная обработка газов

Газовая смесь обедняется или обогащается вследствие различия скоростей диффузии ее компонентов в плотном теле мембраны под действием градиента давления. Примеры:

— извлечение водорода из смеси углеводородов (рис. 63, *а*) на нефтехимических предприятиях или из продувочных газов при синтезе аммиака;

— обогащение воздуха азотом или кислородом.

9.4.2. Мембраны дегазации (обескислороживания)

Под действием градиента давления (разрежения) или омывания выходной поверхности (химического градиента) мембрана, непроницаемая для воды, но проницаемая для кислорода, позволяет растворенному в воде кислороду мигрировать через себя в выходную камеру. При этом вода не вводится в контакт с каким-либо десорбирующим газом или химическим реагентом (поглотителем), что устраняет опасность загрязнения воды. Такие мембраны все чаще и чаще используются в контурах сверхчистой воды (одиночные мембраны или серия последовательно установленных мембран) для снижения содержания растворенного кислорода до уровня 1 ppb, требуемого многими современными технологиями (гл. 2, табл. 26). Используемые в дегазации мембраны относятся к типу микропористых гидрофобных.

9.4.3. Мембранное отделение пара

Для отделения пара используются композитные мембраны с плотной пленкой. Если на выходной поверхности такой мембраны создать разрежение, величина которого ниже упругости пара одной из форм, находящейся в растворе, контактирующем с входной поверхностью мембраны, то можно наблюдать селективный перенос через мембрану этой растворенной формы, перешедшей в газообразное состояние. Последующей конденсацией газа можно при необходимости выделить упомянутую форму.

Примеры:

— дегидратация спирта: таким способом можно получать абсолютный (практически не содержащий воды) спирт (например, поливиниловый) в результате селективного переноса паров воды через гидрофильную мембрану (рис. 63, *б*);

— удаление тригалогенметанов из питьевой воды: аналогично предыдущему, этот процесс осуществляется путем селективной диффузии органических компонентов через полупроницаемую гидрофобную мембрану, изготавливаемую, например, из кремнийорганических соединений.



Рис. 63. Технологические процессы на основе проникания через мембрану

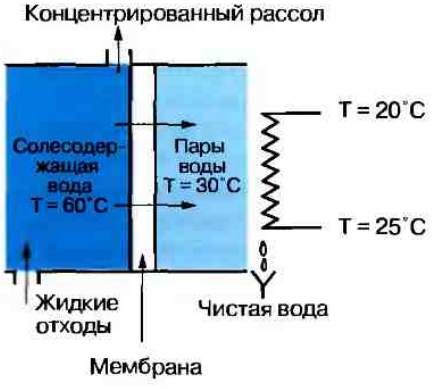


Рис. 64. Мембранная дистилляция

9.4.4. Мембранная дистилляция

Как и в предыдущих случаях, создавая частичное разрежение на выходной поверхности микропористой мембраны, можно построить систему (рис. 64), которая:

— противодействует миграции жидкой фазы, циркулирующей по входной поверхности мембраны (при условии, что разность давлений на мембране остается меньше, чем капиллярное давление в ней); на практике гидрофобные мембраны, имеющие пористость менее 0,8 мкм, позволяют развивать разность давлений до 1 бара, сохраняя непроницаемость воды в жидком состоянии;

— и вместе с тем позволяет парам воды проходить через эту мембрану. Конденсируясь, пары дают воду высокой чистоты — лишь другие летучие соединения способны проходить через мембрану вместе с ними.

На этом принципе основано функционирование целого ряда промышленных систем. Все они, однако, сохраняют энергоемкий характер, присущий системам однократной дистилляции (см. гл. 16). Вместе с тем применение органических мембран позволяет избежать процессов коррозии, часто имеющих место в испарителях.

Возможная область применения: концентрирование производственных жидких отходов (токсичных и т. п.) перед их сжиганием или кристаллизацией.

9.5. Диализные мембраны

В процессе диализа **через мембрану мигрируют растворенные формы**, тогда как для воды она остается непроницаемой. Различные процессы диализа отличаются друг от друга природой движущей силы (разность давлений, концентраций или электрических потенциалов) и типом используемой мембраны.

9.5.1. Пьезодиализ

Пьезодиализ (градиент давления и амфотерные мембраны) не нашел промышленного применения.

9.5.2. Простой диализ

За счет создания градиента концентрации примеси (соли и растворенные органические соединения с низкой молярной массой) мигрируют через мембрану, выравнивая химический потенциал по обе ее стороны; путем постоянного обновления концентрирующейся фазы можно добиться практически полного удаления примесей.

Основной областью применения процесса является **гемодиализ** (рис. 65, искусственная почка), позволяющий очищать кровь от продуктов деятельности плохо работающих почек (удаление солей, мочевины и т. п.) путем введения ее в контакт (через мезопористые мембраны) с диализным раствором, содержащим неорганические соли. Мембрана пропускает соли и азотсодержащие соединения малого молекулярного веса (мочевину, мочевую кислоту и т. п.) и полностью задерживает любые белки. Процессу очищения крови мешает удаление некоторых солей, однако изотоническое равновесие можно восстановить корректировкой солевого состава диализного раствора.

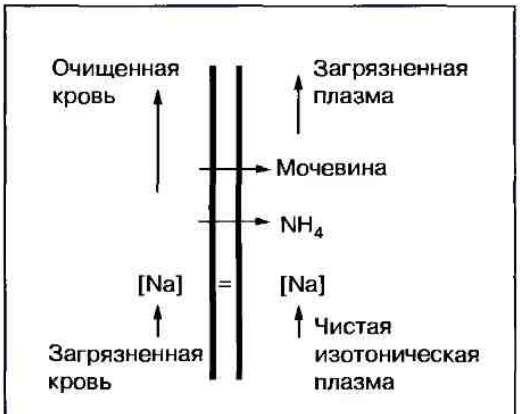


Рис. 65. Принцип гемодиализа

9.5.3. Электродиализ

■ Принцип процесса

Если на жидкость, обогащенную ионами, воздействовать электрическим полем, прикладывая постоянную разность потенциалов с помощью опущенных в нее электродов, то катионы станут перемещаться к отрицательному электроду (катоду), а анионы — к положительному (аноду). При отсутствии помех их перемещению ионы разряжаются на электроде противоположного знака — происходит процесс электролиза.

Если же между электродами установить серию селективных диализных мембран, одни из которых (катионные) проницаемы только для катионов, а другие (анионные) проницаемы лишь для анионов, и разместить их в чередующемся порядке, как показано на рис. 66, то таким образом можно ограничить миграцию ионов, поскольку анионы не смогут проходить через отрицательные мембраны, а катионы — через положительные.

Так, в ячейке, показанной на рис. 66, установлено три пары мембран; в камеры, образованные этими мембранами (*1*, *2*, *3*, *4* и *5*), подается раствор хлорида натрия. Под действием электрического поля, создаваемого электродами, ионы из камер *1*, *3* и *5* переходят в камеры *2* и *4*. При этих условиях вода в камерах *1*, *3* и *5* обедняется солями (деминерализуется), тогда как в камерах *2* и *4* их концентрация в воде повышается.

Таким образом, на каждый кулон электричества, поступающий в систему, из каждой камеры деминерализации (*1*, *2*, *3*) удаляется 1 грамм-эквивалент катионов и анионов. Эти количества ионов добавляются к тем, что уже присутствуют в камерах концентрирования *2* и *4*.

Поскольку разность потенциалов (градиент электрического поля) прямо пропорциональна количеству камер, то величина энергии, необходимой для удаления

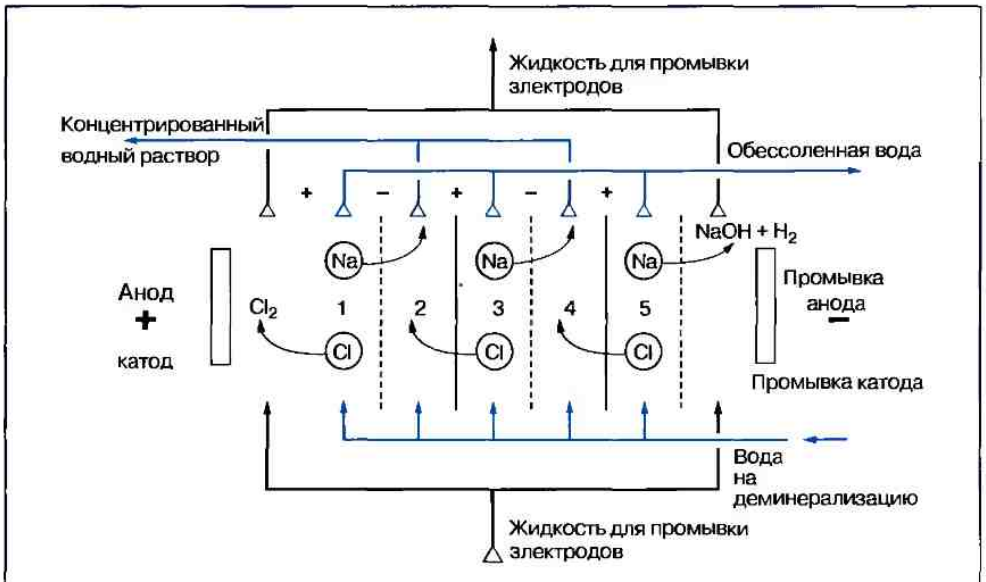


Рис. 66. Принцип действия электродиализа

1 кг соли, практически постоянна (0,6–0,8 кВт · ч на 1 кг удаленной соли). Это справедливо постольку, поскольку сохраняется достаточная проводимость раствора.

Такой процесс позволяет производить деминерализацию воды. Между тем неионизируемые молекулы и коллоидные частицы остаются в обработанной воде. Это относится к кремнезему, в какой бы форме он ни находился в воде, к большинству растворенных органических соединений и к любым микроорганизмам.

Другие недостатки процесса заключаются в следующем:

— невозможность получения сильно деминерализованной воды: растворы в соответствующих камерах приобретали бы в этих случаях слишком высокое электрическое сопротивление, приводящее к дополнительным потерям энергии. Как правило, нецелесообразно стремиться к уменьшению солесодержания в получаемой воде ниже уровня 200 мг/л;

— быстрый рост стоимости получаемой деминерализованной воды с увеличением солесодержания в исходной воде:

- с одной стороны, как уже было показано, потребляемая мощность прямо пропорциональна количеству удаленных солей;
- с другой стороны, при желании избежать потери селективности вследствие обратной диффузии под действием слишком высокого градиента концентрации с двух сторон мембраны необходимо ограничивать величину этого градиента. И по этой причине область применения электродиализа ограничена водой с солесодержанием ниже 2 г/л;

— ограниченная степень удаления солей: в зависимости от внутренних гидравлических условий, реализуемых в диализаторе (турбулентность вдоль мембра-

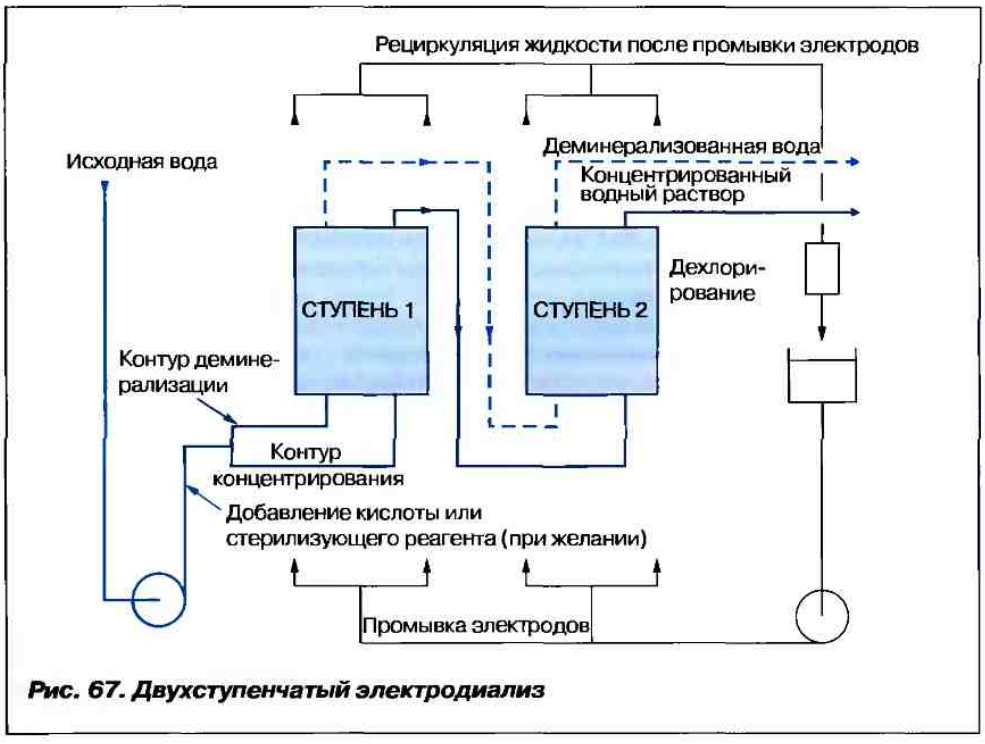


Рис. 67. Двухступенчатый электродиализ

ны), в лучшем случае удается достичь эффективности удаления солей, составляющей 70–85 % на один проход раствора через камеру электродиализа (проход соли от 30 до 15 %). Таким образом, может потребоваться конфигурация, включающая рециркуляцию или несколько аппаратов электродиализа (рис. 67);

— необходимость предварительной обработки:

- удаление мутности (для предотвращения образования отложений в плохо омываемых зонах);
- снижение содержания металлов, например: Fe и Al < 0,3 мг/л, Mn < 0,1 мг/л и т. д.;
- снижение содержания солей, способных осаждаться в камерах концентрирования. При этом следует учитывать поляризацию, которая в случае электродиализа приводит не только к избыточной концентрации ионов обрабатываемой воды, но и к изменению величины pH (избыточная локальная концентрация ионов OH^- или H^+), что может усиливать тенденцию к осаждению некоторых соединений. Мембраны, имеющие ту же химическую природу, что и ионообменные смолы, имеют такие же ограничивающие их применение свойства (см. п. 11.2.1): в первую очередь это чувствительность к окислителям (Cl_2 < 0,1 мг/л) и в особенности опасность необратимой пассивации анионных мембран в тех случаях, когда обрабатываемая вода содержит органические молекулы, способные адсорбироваться на мембранах.

■ Электродиализ с изменением полярности

Для предотвращения опасности образования отложений на поверхности мембран предложено весьма остроумное техническое решение, состоящее в периодическом изменении полярности электродов (например, на 5 мин каждые 30–60 мин), в результате чего происходит мгновенный обмен местами камер концентрирования и обессоливания и, следовательно, смена места отложения поляризационных слоев (та или иная сторона мембраны).

Вода, получаемая в течение фазы изменения полярности, сбрасывается в качестве отхода.

Этот способ, называемый электродиализом с изменением полярности (во Франции используется сокращение EDR — от фр. *électrodialyse à invesrion de polatité*), положен в основу всех современных установок электродиализа, поскольку он позволяет упростить предварительную обработку воды, хотя следует признать, что его применение влечет за собой значительное усложнение всей установки:

— необходимы автоматические вентили для сброса воды в канализацию на стадиях изменения полярности;

— все электроды должны быть устойчивы относительно анодной коррозии.

Основная **сфера применения электродиализа** — обессоливание коллоидных органических растворов, например обессоливание молочной сыворотки. В этой области электродиализ конкурирует лишь с ионообменниками. Действительно, применение обратного осмоса вызывает в таком случае сопутствующее концентрирование всех присутствующих форм и приводит к получению деминерализованной воды и концентрата молочной сыворотки, тогда как при электродиализе удаляются лишь ионизированные формы. В обработке вод электродиализ используют для обессоливания слабосоленых солончаковых вод (солесодержание 0,8–2 г/л), когда задача состоит лишь в частичном удалении солей (производство питьевой воды), и в этом случае он является прямым конкурентом обратного осмоса низкого давления, т. е. нанофильтрации (см. гл. 15).

Отметим, что во всех промышленных электродиализных установках применяются плоские мембраны, размещаемые в системах, аналогичных используемым в фильтр-прессах.

9.5.4. Электродеионизация воды

Выше был рассмотрен процесс электродиализа и даны разъяснения, почему он не может использоваться для экономически эффективной деминерализации воды с общим солесодержанием менее 150–200 мг/л (из-за возрастающего электрического сопротивления камер деминерализации). Для устранения этого затруднения еще 50 лет тому назад было предложено заполнять упомянутые камеры смешанным слоем сильных катионо- и анионообменных смол (форма H и OH^-) (рис. 68).

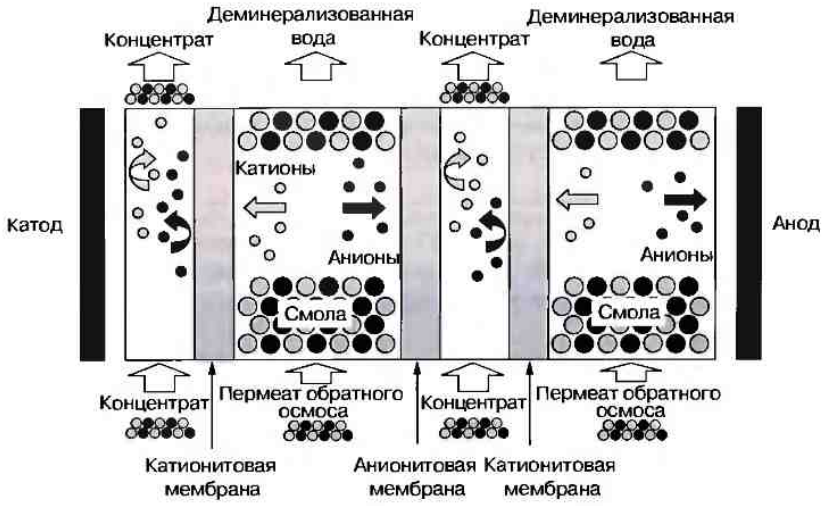


Рис. 68. Принцип действия процесса деионизации

Механизм электродеионизации (EDI — от фр. *électrodésionisation*) в данном случае тот же, что и при электродиализе, за тем серьезным исключением, что электропроводность камер обусловлена не ионами, присутствующими в воде, а смолой, находящейся между двумя селективными мембранами. Ионы перемещаются к электродам, переходя от одного зерна смолы к другому вплоть до достижения селективной мембраны, которая переносит их в одну из камер концентрирования. (Этот перенос можно описать как последовательность процессов фиксации ионов на смоле с последующей ее электрической регенерацией.)

В результате осуществляется **полная деионизация воды** с тем же уровнем качества, который обеспечивается смешанным слоем ионитов (см. гл. 14), но **без применения химических реагентов**.

На практике же появление первых современных деионизаторов с камерами толщиной несколько миллиметров датируется 90-ми гг. прошлого века. В таких условиях электрическим сопротивлением разделительной мембраны уже нельзя пренебрегать.

Пакет из набора камер, оснащенных дозаторами деминерализуемой воды, системами отвода концентрата и промывки электродов, образует базовый блок (в зависимости от производителя такой блок позволяет обрабатывать от 1 до 3 $м^3$/ч); несколько блоков легко соединяются друг с другом по параллельной схеме.

Пределы возможностей системы:

— учитывая малую толщину каналов и необходимость обеспечения идеальной чистоты смешанного слоя смол (из-за отсутствия возможности очистки забившегося слоя), обрабатываемая вода должна быть абсолютно осветленной (полное отсутствие коллоидов);

— для ограничения возможности протекания реакций на электродах вода должна быть уже предварительно деминерализована до допустимого уровня удельной электропроводности 0,2 мкСм/см.

Сочетание двух этих ограничений приводит к тому, что электродеионизация применяется только на **стадии заключительной обработки после этапа деминерализации обратным осмосом** и даже двухступенчатым осмосом. На рис. 69 приведены типичные результаты, полученные после годичной эксплуатации установки электродеионизации, а в табл. 19 — показатели качества полученной воды и условия эксплуатации установки.

Внимание! Сопротивление обработанной воды и электропроводность исходной воды представлены на рисунке в разных масштабах.

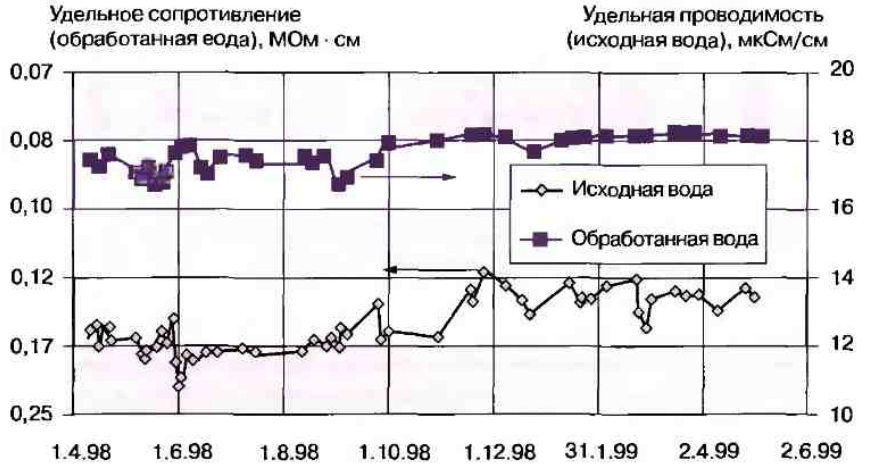


Рис. 69. Типичные результаты эксплуатации установки деионизации

Напомним, что 10 мкСм/см эквивалентны 0,1 МОм · см.

Отметим, что:

— наиболее трудно задерживаются ионы кремнезема, бора, а также растворенные газы, и в первую очередь CO_2;

— бактерицидный эффект, представляющий особый интерес для производства сверхчистой воды, обусловлен экстремальными значениями pH (2 и 11) в ламинарных слоях воды на зернах смолы и вдоль мембран.

Наиболее традиционное применение технология электродеионизации находит там, где требуются небольшие количества (50 и не более 100 $м^3$/ч) сверхчистой воды, что характерно для производства технологических вод в таких отраслях промышленности, как:

— электроника;

— фармацевтика;

Таблица 19
Некоторые показатели по эксплуатации по одной из действующих установок электродеионизации

Сопротивление	16–18 МОм при 20 °С
SiO_2	< 20 ppb
Общий органический углерод (ООУ)	Сокращение ≈ на 50 %
pH	6,8–7,2
Выход фильтрата (конверсия)	≈ 95 % (5 % концентрата сбрасывается)
Энергоемкость	≈ 0,3 кВт · ч/м^3
Напряжение	400–600 В между электродами
Давление	Максимум ≈ 6 бар

— энергетика.

В гл. 24 подробно рассматривается применение электродеионизации в первых двух отраслях промышленности. Что касается ее применения в энергетике, то основное преимущество метода состоит в том, что он не требует реагентов для регенерации, что особенно важно для систем, сбросы которых следует минимизировать и даже свести к нулю.

На фото 5 показана установка **Centripur** производительностью ≈ 2,5 м^3/ч для фармацевтической лаборатории, находящаяся в сборочном цехе: на одной платформе установлены две группы мембран (4 напорные трубы) и блок электродеионизации (пакет блоков типа «фильтр-пресс» в основании платформы).



Фото 5. Установка Centripur. Производительность 2,5 м^3/ч (обратный осмос + электродеионизация)

10. Адсорбция

10.1. Механизм

Адсорбцией называют явление, состоящее в обратимой фиксации ионов или молекул (газы, металлы, органические молекулы и др.) на поверхности некоторых материалов. При этом происходит перенос вещества из водной или газовой фазы на поверхность твердой фазы.

Адсорбционная способность твердого тела зависит от следующих факторов:

— от развернутой поверхности или **удельной поверхности** материала, измеряемой в квадратных метрах на грамм ($м^2/г$). Некоторые материалы, существующие в природной среде (глины, кремнезем и т. д.), обладают значительной удельной поверхностью, величина которой меняется в зависимости от физико-химического состояния водной среды (величина pH, природа связываемых катионов). Так, у некоторых глин, таких как бентониты (например, монтмориллонит), удельная поверхность, доступная для фиксации большинства молекул, меняется в пределах от 40 до 100 $м^2/г$. Их адсорбционная способность весьма непостоянна, но именно эта характеристика является важнейшим параметром, регулирующим обмен и подвижность различных элементов.

Промышленные адсорбенты (в основном это **активированные угли**) обладают гораздо более высокой удельной поверхностью (от 600 до 2500 $м^2/г$), что свидетельствует о высочайшей микропористости этого материала. Другие адсорбенты, например гидроксиды металлов, образующиеся в процессе коагуляции-флокуляции, также имеют развитую поверхность, величина которой в значительной степени зависит от величины pH среды;

— от **характера связи адсорбент–адсорбат**, т. е. от свободной энергии взаимодействия между адсорбционным центром адсорбента и той частью молекулы, которая вступает в контакт с поверхностью адсорбента. В случае адсорбции газов эта энергия может быть измерена прямыми методами. Напротив, в водной среде калориметрические методы позволяют определить лишь дифференциальную энтальпию адсорбции, которая соответствует разности между энергией адсорбции адсорбированных молекул и энергией десорбции воды, связанной с поверхностью раздела фаз. Преимущественно адсорбция вызывается силами притяжения Ван-дер-Ваальса или электростатическими (кулоновскими) силами. Например, наблюдается сильное сродство между молекулами ароматических соединений и углеродом, имеющим структуру графита, который в то же время отталкивает полярные молекулы неароматических соединений;

— от **времени контакта** между твердым адсорбентом и адсорбатом, находящимся в растворенном состоянии, — это время, необходимое для того, чтобы загрязняющее вещество достигло поверхности адсорбента.

Масса загрязняющего вещества, **адсорбированная** единицей массы адсорбента, зависит от концентрации этого вещества в водной фазе. В состоянии равновесия происходит динамический обмен между молекулами адсорбированной фазы и молекулами, остающимися в растворе. Для описания взаимосвязи между количеством адсорбированных молекул, измерямом в г/г или $г/м^2$, и количеством молекул, остающихся в водной фазе при состоянии равновесия, был предложен целый ряд теоретических моделей. Одной из теорий, нашедших наибольшее применение при исследовании адсорбции на активированных углях, является закон Фрейндлиха (Freundlich) (рис. 70), согласно которому

$$X/m = K \cdot C_e^{1/n},$$

где:

X/m — масса зафиксированного растворенного вещества на единицу массы адсорбента;

C_e — равновесная концентрация молекул загрязняющего вещества в водной фазе;

K и n — константы для данной пары адсорбат–адсорбент при данной температуре, поддерживаемой постоянной в течение теста (отсюда следует название **изотермы**, данное соответствующим экспериментальным кривым). На практике никакое моделирование, сколь бы изощренным оно ни было, не позволяет описать комплекс изотерм и тем более полностью объяснить механизмы адсорбции. Основная причина этого заключается в том, что вся поверхность адсорбента является физически и энергетически гетерогенной.



Рис. 70. Изотермы Фрейндлиха

10.2. Важнейшие адсорбенты

10.2.1. Активированный уголь

Активированный уголь получают в результате термической обработки в строго контролируемой атмосфере: **термическое активирование** (сушка, карбонизация при 500–600 °C и окисление при 850–1000 °C) различных природных материалов (каменный уголь, бурый уголь, древесина и т. д.).

После такой обработки остается лишь углеродный «скелет» материала, причем улетучивающиеся продукты формируют в нем разветвленную систему пор (рис. 71), чем и объясняется высокоразвитая поверхность получаемого продукта. Однако размеры пор и их структура меняются в зависимости от происхождения угля и от режима обработки, которой он подвергался. Это является причиной различия свойств получаемых активируемых углей (адсорбционная способность, хрупкость). Заметим, что проблема хрупкости этого материала решает-



Рис. 71. Схематичное изображение пористой структуры активированного угля

ся путем изготовления угля в форме восстановленных гранул (например, в форме цилиндриков размером несколько миллиметров).

Опыт показывает, что «хорошие» активированные угли являются адсорбентами, имеющими широкий спектр действия: на их поверхности фиксируется большинство органических молекул, причем хуже всего удерживаются наиболее полярные молекулы, а также линейные молекулы очень малой молярной массы (простые спирты, наиболее легкие органические кислоты и т. п.). Молекулы с **низкой полярностью**, ответственные за возникновение вкусов и запахов, а также молекулы с **относительно высокой молярной массой** по разным причинам хорошо адсорбируются активированным углем.

Помимо адсорбционных свойств, активированные угли обладают способностью служить отличной основой для развития бактерий, разлагающих биоразлагаемые компоненты адсорбированной фазы (см. гл. 4, п. 6.3). Таким образом, частично эта основа может быть регенерирована **биологическим путем**.

Добавим, наконец, что все активированные угли обладают восстановительными свойствами в отношении окислителей.

10.2.1.1. Основные области применения

Активированные угли применяются в следующих областях:

— **доочистка** питьевой воды и вод высокой чистоты для промышленных нужд. Активированный уголь адсорбирует растворенные органические соединения, не подвергшиеся естественному биологическому разложению (самоочищение водных потоков) и не извлеченные в ходе первичной физико-химической обработки. Следует отметить, что первоначально активированный уголь применялся главным образом для улучшения **органолептических характеристик воды**, удаляя из нее органические вещества, придающие запах, привкус и цвет. С увеличением масштабов загрязнения природных вод активированный уголь стал также использоваться для **удаления многочисленных загрязнений и микроэлементов**. Речь идет о фенолах, углеводородах, пестицидах, моющих средствах и даже некоторых тяжелых металлах, которые не полностью удаляются на стадии осветления воды. Активированные угли применяются также для удаления предшественников тригалогенметанов и побочных продуктов обеззараживания;

— **обработка ПСВ**. Активированный уголь используют в тех случаях, когда сточная вода не может быть очищена биологическими методами или содержит токсичные органические вещества, которые препятствуют применению биологических способов очистки. При этом активированный уголь позволяет извлекать токсичные вещества и таким образом получать сточную воду, которую можно затем подвергать биологической обработке;

— **третичная очистка** ПСВ и ГСВ. Активированный уголь фиксирует растворенные органические соединения, устойчивые к биологической обработке, проводившейся на предшествующих стадиях, и таким образом позволяет удалить бóльшую или меньшую долю остаточной ХПК (так называемой стойкой ХПК);

— **восстановление окислителей**.

Одной из отличительных характеристик активированных углей является их восстановительное действие на окислители (хлор, диоксид хлора, перманганат, хлорамины, озон и т. п.). Таким образом осуществляется дехлорирование воды, прошедшей обработку хлорированием с избыточными дозами согласно следующим реакциям:

$$HOCl + C^* \rightarrow C^*O + H^+ + Cl^-;$$

$$OCl^- + C^* \rightarrow C^*O + Cl^-,$$

где C* и C*O обозначают исходную и окисленную поверхности активированного угля соответственно.

Эти реакции могут сопровождаться образованием CO_2, что влечет за собой определенное потребление угля, которое следует компенсировать пополнением загрузки.

Дехлорирующее действие угля характеризуется **длиной полудехлорирования**. Она соответствует высоте фильтрующего слоя, который при определенной скорости фильтрования в два раза понижает содержание хлора в воде (см. гл. 5, п. 7.2.5). Эта величина зависит от значения pH среды.

На практике в зависимости от температуры, содержания свободного хлора и допустимого содержания остаточного хлора объемная нагрузка может составлять от 5 до 15 объемов воды в час на 1 объем активированного угля. Это восстановительное действие проявляется также в отношении хлораминов, которые разлагаются на азот и соляную кислоту. Однако кинетика данной реакции более замедленна по сравнению с взаимодействием со свободным хлором; таким образом, для получения сравнимых результатов следует значительно снижать величину объемной нагрузки.

Восстанавливающее действие активированного угля используется в тех случаях, когда необходимо снять остаточное содержание некоторых реагентов: озона (запах, коррозионное действие), перманганата (окрашивание).

Дехлорирующая способность активированного угля снижается под действием любых продуктов, препятствующих контакту между углем и обрабатываемой водой: отложения карбоната кальция, насыщение поверхности в результате адсорбции различных загрязняющих веществ и др.

Вместе с тем окисление поверхности угля приводит к снижению эффективности адсорбции в отношении наиболее легкоадсорбируемых загрязняющих веществ.

10.2.1.2. Другие адсорбенты

Помимо уже рассмотренных природных адсорбентов известны многие синтетические адсорбенты:

— **минеральные адсорбенты**: адсорбенты на основе оксида алюминия и различных оксидов металлов; хотя некоторые из них имеют относительно высокую удельную поверхность (300–400 $м^2/г$), они являются более селективными адсорбентами, чем уголь. Их адсорбционная способность сильно зависит от их мезопористости и от величины pH среды. Ниже изоэлектрической точки на положительных центрах могут адсорбироваться только отрицательно заряженные молекулы. На современном техническом уровне эти адсорбенты не могут конкурировать с активированным углем в области адсорбции органических веществ из воды. Тем не менее некоторые из них, например оксиды алюминия и оксигидроксиды трехвалентного железа с примесью оксида марганца, представляют реальный интерес с точки зрения удаления мышьяка, фтора и фосфатов;

— **органические адсорбенты**: макромолекулярные смолы с удельной поверхностью от 300 до 750 $м^2/г$; их адсорбционная способность по сравнению с активированным углем весьма посредственна, однако эти смолы имеют гораздо лучшую кинетику адсорбции (от 5 до 10 объемов/ч на 1 объем асорбента), и часто они легче поддаются регенерации (невысокая энергия связи).

Можно также упомянуть так называемые поглотители — макропористые анионообменные смолы (см. п. 11.2.5). Однако эти смолы имеют меньшую удельную поверхность, причем их активность в отношении полярных молекул (гуминовые кислоты, анионные детергенты) частично обусловлена ионным зарядом, что отличает их от других адсорбентов.

10.3. Принципы применения активированных углей

Активированный уголь производится в двух различных формах: порошковый и гранулированный.

10.3.1. Порошковый активированный уголь

Порошковый активированный уголь (ПАУ) состоит из частиц размером от 10 до 50 мкм и чаще всего применяется в технологии осветления. При непрерывной его подаче в воду вместе с флокулянтами частицы угля встраиваются во флокулы и затем извлекаются из воды вместе с ними (в составе осадка).

Для эффективного применения ПАУ рекомендуется использовать отстойник с рециркуляцией осадка (например, **Densadeg**) или со взвешенным слоем осадка (например, **Pulsator**, **Superpulsator**) — см. гл. 10. Эти отстойники позволяют значительно увеличить время контакта между водой и углем и тем самым приблизить процесс насыщения угля к равновесному. Именно поэтому при использовании отстойника **Pulsator** вместо обычного статического отстойника может быть получено то же качество воды с экономией ПАУ 15–40 %.

Использование ПАУ в контуре рециркуляции установки ультрафильтрации позволяет удалять растворенные ОВ в дополнение к отделению взвешенных частиц на мембранах (см. п. 9). В этом состоит суть способа **Cristal** (см. гл. 15). Отметим, что в этом случае частицы ПАУ извлекаются из мембран водой в процессе обратной промывки, которая затем может быть направлена на вход в отстойник со взвешенным слоем осадка или с рециркуляцией осадка (если он установлен перед обработкой на мембранах).



Фото 6. Станция питьевой воды в г. Нанте (Франция). Производительность 11 700 м³/ч. Пост дозирования ПАУ

10.3.1.1. Преимущества

Порошковые активированные угли примерно в 2–3 раза дешевле гранулированных.

Их дозирование можно количественно регулировать в соответствии с концентрацией загрязняющих примесей (если она известна).

В тех случаях, когда линия обработки включает лишь одну стадию флокуляции–отстаивания, применение ПАУ связано с относительно невысокими капитальными затратами (достаточно оборудовать лишь один пост дозирования активированного угля) — см. фото 6 и гл. 20, п. 6.3.

Порошковый активированный уголь обеспечивает высокую скорость адсорбции, поскольку молекулы адсорбата имеют прямой доступ к значительной поверхности микрочастицам адсорбента, и способствует процессу отстаивания, поскольку его частицы утяжеляют флокулы.

10.3.1.2. Недостатки

— Невозможность регенерации ПАУ в случае его извлечения в составе осадка.

Таблица 20
Физические характеристики ГАУ

Сырьевой материал		Торф, битуминные сланцы, антрацит, древесина, кокосовые орехи
Внешний вид		Дробленый, экструдированный
Гранулометрия	*Эффективный размер, мм*	0,25–3,0
	Коэффициент однородности	1,4–2,2
Хрупкость	*После 750 ударов*	10–50
	После 1500 ударов	20–100
Кажущаяся плотность (насыпная), г/см^3		0,20–0,55
Удельная поверхность, м^2/г		600–2500
Зольность, %		4–12

— Трудность полного удаления остающихся следовых количеств загрязняющих примесей без введения избытка ПАУ.

— Для использования ПАУ в случае пиковых загрязнений необходимо располагать средствами обнаружения этих скачков.

По всем этим причинам ПАУ используется преимущественно в режимах периодического или незначительного дозирования (менее 10–25 г/м^3 в конкретных ситуациях), в противном случае из экономических соображений предпочтительно применять уголь в форме регенерируемых гранул.

10.3.2. Гранулированный активированный уголь

10.3.2.1. Физические свойства гранулированных углей

Физические характеристики гранулированных активированных углей (ГАУ) изменяются в широких пределах (табл. 20). Знание этих параметров имеет первостепенную важность при выборе марки угля и режима его использования с конкретной целью.

10.3.2.2. Полезная емкость активированного угля

Гранулированный уголь применяется в виде фильтрующего слоя, через который протекает обрабатываемая вода. Загрязняющие воду примеси удаляются из нее по мере прохождения через уголь, и вода, постепенно очищаемая от загрязнений, взаимодействует со все более и более активными гранулами.

Экономичность обработки на активированном угле главным образом зависит от его полезной емкости, выражаемой в граммах загрязнения (ХПК, ООУ), адсорбируемого на 1 кг активированного угля. Этот показатель, в свою очередь, определяет расход угля, требуемый для достижения заданного эффекта. Для данной системы (загрязненная вода и уголь) полезная емкость зависит от следующих параметров:

— **толщина слоя**: чем больше толщина слоя, тем лучше он выдерживает растянутый фронт адсорбции без возможности проскока загрязнений (понятие, аналогичное тому, что используется при описании ионообмена, — см. п. 11.1.1 и рис. 72), обеспечивая идеальное насыщение верхней части слоя; на практике используют слой адсорбента высотой от 0,8 до 3 м и даже более в случае повышенной концентрации загрязнений (ПСВ).

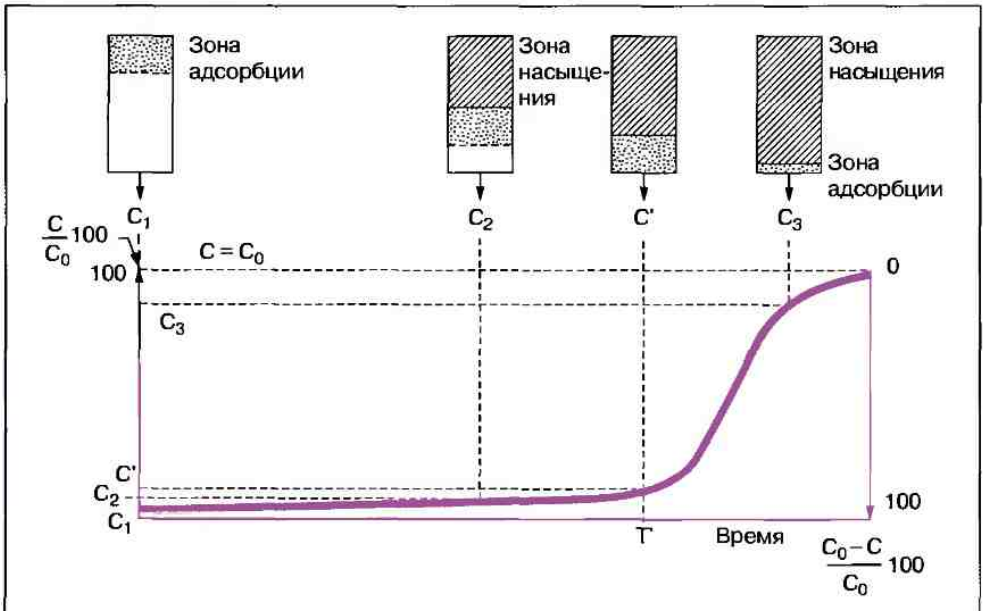


Рис. 72. Продвижение фронта адсорбции на фильтре с ГАУ

— **скорость адсорбции**; практика показывает, что в случае повышенного загрязнения воды (ПСВ) редко удается достигнуть расходов воды свыше 3 объемов на 1 объем ГАУ в час. В обработке питьевой воды с невысоким содержанием адсорбируемых загрязнений в расчетах оптимальной экономической эффективности процесса должна учитываться значительная доля капитальных вложений, что вынуждает идти на некоторое снижение насыщения ГАУ, используя более высокие объемные нагрузки (5–10 объемов/ч на 1 объем угля);

— **загрязненность** воды **органическими веществами**, которая характеризуется перманганатной окисляемостью или содержанием ООУ. В процессе обработки воды ОВ вступают в конкуренцию с микрозагрязнениями за адсорбционные центры зерен ГАУ; в результате адсорбционная емкость угля в отношении микрозагрязнений снижается, если исходное содержание ООУ в воде увеличивается.

Теория дает только направление изменения этих зависимостей, поэтому следует обращаться к специалистам в данной области, которые проводят динамические эксперименты на колонках достаточного размера для экстраполяции полученных результатов на промышленные установки.

Тем не менее существуют модели, позволяющие оценить полезную емкость угля исходя из результатов лабораторных испытаний (применение таких моделей может быть поручено только специалистам).

10.3.2.3. Функции слоя ГАУ

Слой ГАУ выполняет следующие четыре функции:

— **фильтрование**: часто эту функцию приходится минимизировать, чтобы предотвратить физическое забивание слоя, которое при отсутствии эффективных систем промывки является неизбежным (отметим, что при этом требуются менее интенсивные промывки, чем в случае песчаных фильтров); между тем в каждом рабочем цикле процедуры промывки вызывают значительные нарушения струк-

туры слоя, препятствуя оптимальному использованию угля. Кроме того, ГАУ адсорбирует вещества из контактирующих с ним флокул, что приводит к преждевременному его насыщению. По этим причинам рекомендуется производить предварительную фильтрацию воды на песчаном фильтре (т. е. ГАУ используют на второй ступени фильтрации — см. гл. 22, п. 1.5.2.2);

— **носитель для бактерий** (в таких случаях говорят также о биологической регенерации активированного угля); это явление вносит свой вклад в процесс очистки, но может также оказаться опасным при отсутствии методов и средств управления им (ферментация, появление запаха, забивание фильтрующего слоя, развитие микроорганизмов и т. п.), в особенности это касается управления процедурой промывки угля. ГАУ в качестве носителя для бактерий иногда интенсивно используется в обработке питьевой воды, и тогда его часто называют биологически активным углем (см. гл. 4, п. 6.3);

— **восстанавливающее действие** (см. п. 10.2.1.1), с учетом которого необходимо обязательное обеззараживание воды питьевого назначения после ее фильтрования на ГАУ;

— **адсорбция**: эта функция остается самой существенной в определении областей применения активированного угля (см. далее).

10.3.2.4. Системы, использующие ГАУ

Возможны три различных подхода к практическому применению ГАУ:

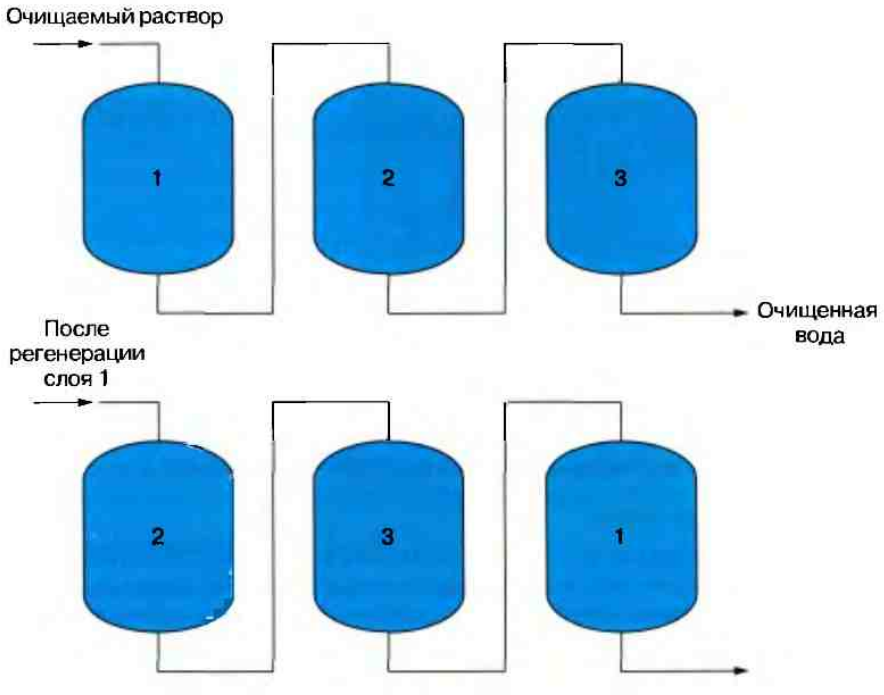


Рис. 73. Схема с использованием последовательных неподвижных слоев

— **простой неподвижный слой**: эта схема широко применяется в обработке питьевой воды (фильтры **Carbazur** — см. гл. 13, п. 3.3). По мере того как ГАУ задерживает микрозагрязнения, фронт адсорбции постепенно перемещается вглубь слоя (см. рис. 72); необходимость замены отработавшего угля свежим возникает, как только остаточное содержание загрязнений в обработанной воде достигнет критического порогового значения. В противном случае это содержание начнет быстро возрастать, вплоть до уровня в исходной воде. Отработанный уголь направляется либо в отходы (если это нерегенерируемый уголь), либо на регенерацию новой термической обработкой реактивации в контролируемой среде (см. п. 10.3.2.5);

— **последовательные неподвижные слои**: в обработке сточных вод используют несколько колонн, установленных последовательно и регенерируемых путем переключения (рис. 73). Применяется также система противоточной обработки на последовательных слоях. Примером этому может быть фильтр **Carbazur DF** с двойным потоком (см. гл. 13, п. 3.3.3);

— **подвижный слой**: используется только один слой, который также функционирует в противоточном режиме (рис. 74). Для облегчения удаления насыщенного угля нижняя часть слоя находится во взвешенном состоянии.

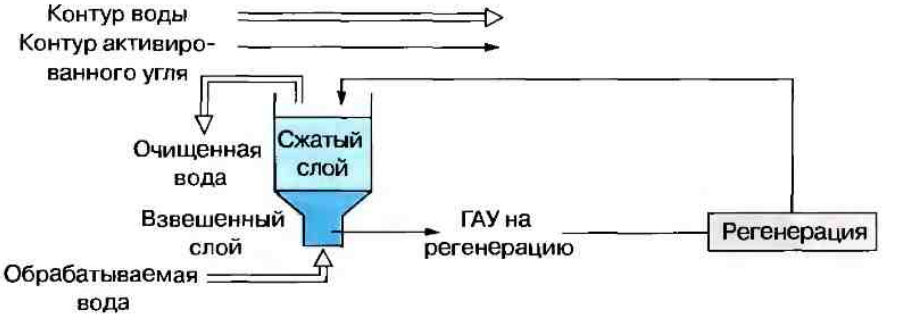


Рис. 74. Схема с использованием подвижного слоя

10.3.2.5. Регенерация

Гранулированный активированный уголь (равно как и искусственные адсорбенты) — дорогостоящий продукт. В большинстве случаев замена насыщенного ГАУ новым неприемлема по экономическим соображением, поэтому его следует регенерировать. Известны три способа регенерации ГАУ.

■ Регенерация паром

Этот способ применим только для регенерации ГАУ, адсорбировавшего лишь некоторые высоколетучие продукты (например, хлорсодержащие растворители); однако использование паров может представить также интерес для очистки поверхности гранул и **стерилизации угля**.

■ Термическая регенерация

Нагревание отработанного адсорбента при температуре около 800 °С в контролируемой атмосфере предотвращает воспламенение угля и вызывает пиролиз адсор-

бированных ОВ с образованием молекул малой молярной массы, которые улетучиваются из угля и сгорают в камере дожигания. Этот метод используется наиболее широко; он обеспечивает хорошую регенерацию ГАУ, но имеет два серьезных недостатка:

— **значительные капитальные затраты**; в зависимости от обстоятельств можно использовать многоподовую печь, печь со взвешенным слоем или вращающуюся печь. Печь должна быть оснащена устройствами контроля и регулирования состава атмосферы и температуры, системой обезвоживания на входе и устройством быстрого охлаждения угля на выходе;

— **повышенные потери угля** (7–10 % на каждую регенерацию); таким образом, после 10–14 регенераций в результате компенсации потерь происходит замена всей массы ГАУ.

Использование печей электрического нагрева (инфракрасных и индукционных) позволяет снизить потери. Однако эти слишком дорогостоящие методы в настоящее время применяются только при извлечении ценных металлов.

Примечание. В принципе в случае большого потребления ГАУ или удаленности и труднодоступности площадки печь регенерации можно устанавливать непосредственно на площадке использования угля (например, см. фото 7). Но в большинстве остальных случаев регенерацию угля целесообразно производить в рамках специального контракта, обычно предлагаемого производителем ГАУ.

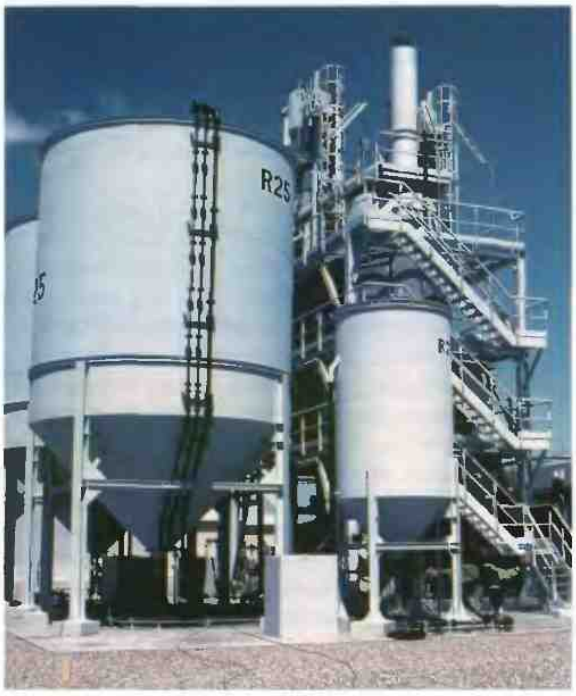


Фото 7. Станция питьевой воды в г. Таиф (Саудовская Аравия). Производительность 12 600 м^3/сут. Печь для регенерации ГАУ. Производительность 6 т/сут

■ Биологическая регенерация

Бактериальные биопленки, фиксирующиеся на ГАУ, полностью или частично минерализуют биоразлагаемую часть адсорбированных ОВ. Этот процесс может рассматриваться как **постоянная**, но частичная **биорегенерация угля**; она не освобождает от необходимости термической регенерации, однако повышает полезную емкость адсорбции в отношении устойчивых молекул и продлевает срок службы ГАУ между двумя последовательными процедурами термической регенерации.

11. Ионный обмен

11.1. Общие положения

11.1.1. Принцип ионного обмена

Ионообменники (иониты) представляют собой зернистые твердые материалы, молекулярная структура которых содержит радикалы кислого или основного характера. Они способны обменивать ионы, фиксированные на этих радикалах, на ионы того же знака, находящиеся в растворенном состоянии в контактирующей с ними жидкости, не изменяя при этом своего внешнего вида и не теряя своих свойств. Такой **обмен ионами** позволяет изменять ионный состав обрабатываемой жидкости, не изменяя суммарного числа зарядов, находившихся в этой жидкости до процесса обмена.

В качестве ионообменников раньше использовали природные материалы (цеолиты), затем синтетические неорганические соединения (кремнеалюминаты) и, наконец, синтетические органические соединения, применяемые в настоящее время почти исключительно под названием **ионообменных смол**. Обычно они имеют форму гранул, причем большинство из них изготавливается в виде мелких шариков.

Ионообменные смолы имеют **полимерный каркас**, к которому присоединены активные (ионогенные) группы. В настоящее время в промышленных масштабах производятся смолы с полимерными каркасами одного из трех типов: полистирольный, акриловый и фенолформальдегидный. Смолы двух первых типов образуются в результате полимеризации (в виде микросфер), а фенолформальдегидные — при поликонденсации (с образованием гранул). Полимерные каркасы образуют пространственную сетку в результате сополимеризации, например, с дивинилбензолом. Высокая степень сшивания этих структур повышает их устойчивость в отношении напряжений, как механических (потеря напора), так и осмотических (связанных с изменением ионной формы).

Ионообменные смолы гелеобразного типа имеют однородную структуру.

Смолы, имеющие каркас макропористого типа, обладают пористостью, приобретаемой благодаря добавке порообразующего растворителя. Макропоры формируют разрывы в кристаллической структуре, которая становится непрозрачной для видимого света. Макропористые смолы имеют высокую степень сшивания и обнаруживают наиболее высокую способность к адсорбции и десорбции из всех органических материалов.

Затем на пространственный каркас «прививают» **активные ионогенные катионные или анионные группы (центры)**, сообщающие смоле кислотные или основные свойства, причем ионообменная способность полученного продукта (кислота или основание) зависит от присоединенного радикала (HCO_2^-, HSO_3^-, NH_3^+ и т. д.).

Ионообменные смолы, содержащие активные анионные группы, принято называть катионными или катионитами, поскольку они позволяют производить обмен катионов, и наоборот, смолы, содержащие катионные группы, называют анионными или анионитами; смолы I типа получают обозначения вида R–Ca или R–Na в соответствии с катионом, присоединенным к ионогенной группе (Ca^{2+} или Na^+).

11.1.2. Механизм ионного обмена

11.1.2.1. Обратимая реакция типа реакции умягчения воды

Пример: $R–Na_2 + Ca^{2+} \leftrightarrow R–Ca + 2Na^+$.

Как любой равновесный химический процесс, эта реакция подчиняется закону действующих масс, причем обратная реакция соответствует регенерации ионита.

Если обрабатываемая жидкость находится в статическом контакте с ионитом, то по достижении равновесия между жидкостью и смолой реакция прекращается, однако практически всегда наблюдается более или менее значительный **ионный проскок** иона, который должен фиксироваться на смоле.

Принципы действия обратимого ионного обмена: для каждой реакции, в которой участвуют два иона (A и B) одного знака, можно построить графическую зависимость равновесной концентрации ионов A и B в жидкой фазе от концентрации этих ионов в ионите (рис. 75).

Можно видеть, что в состоянии равновесия концентрация X % компонента B в растворе отвечает концентрации насыщения Y % этого компонента в ионите. В тех случаях, когда оба иона A и B имеют равное сродство к иониту, равновесная кривая соответствует диагонали квадрата. Чем более выражено предпочтение ионита в отношении иона B, тем сильнее смещается кривая в направлении, указанном стрелками.

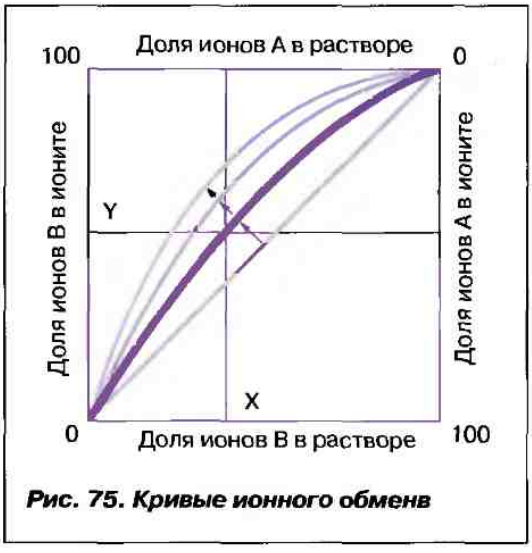


Рис. 75. Кривые ионного обменв

Для системы двух ионов ход такой кривой зависит от многих факторов: природы ионов и их валентности, сродства к иониту. Так, например, в системе $Ca^{2+} \leftrightarrow 2Na^+$ на сульфополистирольной смоле ионит всегда обнаруживает большее сродство к ионам кальция, чем к ионам натрия, причем эта тенденция проявляется тем более отчетливо, чем более разбавлен раствор.

Как следует из вышесказанного, каждый единичный акт контакта ионита и обрабатываемой жидкой фазы отображается одной точкой на равновесной кривой.

Если же обработку желательно проводить до более полного удаления одного иона в пользу другого, то потребуется постепенно смещать равновесие, пропуская обрабатываемую жидкость через серию последовательных слоев ионита; чем дальше, тем меньше она будет содержать ионов, с тем чтобы процесс прошел всю равновесную кривую вплоть до нулевой концентрации загрязняющего иона.

Если начать со слоя ионита, находящегося исключительно в форме A, и пропускать через него жидкую фазу, содержащую ионы B, то возникающие при этом рав-

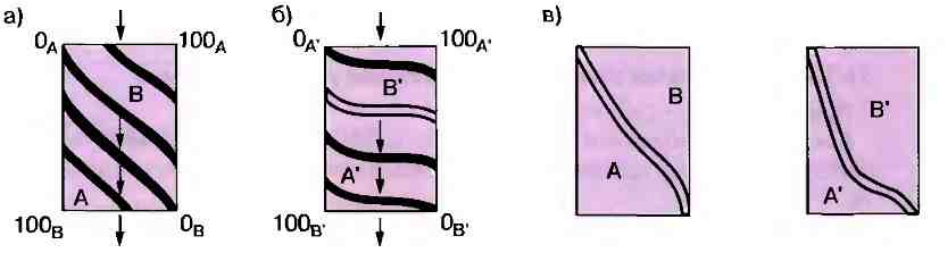


Рис. 76. Смещение изохронных кривых

новесия можно отобразить изохронными кривыми концентраций, показанными на рис. 76, *а* (для двух ионов, имеющих идентичное сродство к иониту) или на рис. 76, *б* (ионит имеет гораздо большее сродство в отношении иона B' по сравнению с ионом A'). Точка проскока достигается, когда изохронная кривая отходит от правой вертикальной оси (концентрация иона B положительна на кривой выхода жидкости). Кривые, отвечающие этому моменту, показаны на рис. 76, *в*.

Если считать, что величина площади соответствует части полной емкости ионита, задействованной на момент появления проскока, то можно видеть, что эта часть существенно более высока в случае B', чем в случае B.

Перемещение фронта насыщения смолы ионами отчетливо отображается «кривыми насыщения» для обрабатываемой жидкой фазы (рис. 77). Их вид зависит не только от рассмотренной выше кривой, отвечающей статическому равновесию, но также и от **кинетики обмена** между жидкой фазой и ионитом, учитывающей проникновение в ионит растворенных форм, подчиняющееся **законам равновесий Доннана**.

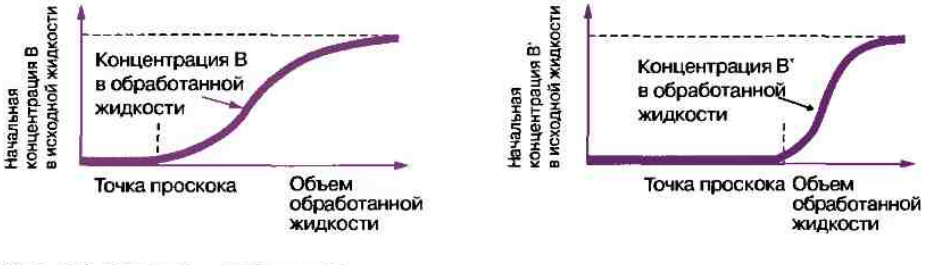


Рис. 77. Кривые насыщения

Процессы ионного обмена чрезвычайно сложны; к тому же на них влияет множество факторов: степень диссоциации ионов и их концентрация, температура, природа взаимодействия ионита и жидкой фазы, кинетика проникновения ионов вглубь твердой фазы, образованной ионитом.

Полная емкость ионита, т. е. суммарное число эквивалентов, потенциально способных к обмену, отнесенное к одному литру ионита, имеет лишь весьма относительное практическое значение. При промышленном применении ионитов пользуются показателем **полезной емкости**, определяемым исходя из рассмотренных выше изохронных кривых или кривых насыщения.

На практике обычно **качество обработанной жидкости зависит лишь от состояния насыщения последнего слоя, через который прошла эта жидкость,** каково бы ни было состояние предшествующих слоев.

При рассмотрении обратимой реакции типа R–A + B ↔ R–B + A, которая при протекании слева направо описывает процесс фиксирования ионов, а при обратном направлении реакции — процесс регенерации, следует внимательно исследовать состояние ионита в начале цикла прямого ионного обмена, следующего непосредственно за циклом регенерации. При этом можно видеть, что в начале цикла обмена качество обработанной воды, характеризуемое ионным проскоком, зависит исключительно от степени регенерации выходного слоя ионита.

11.1.2.2. Необратимая реакция

К необратимым реакциям можно отнести реакцию обмена сильной кислоты на сильноосновном анионообменнике (реакция нейтрализации):

$$HCl + R–OH \rightarrow R–Cl + H_2O.$$

Обратная реакция (гидролиз) практически не имеет места, обмен происходит полностью и может осуществляться как при статическом контакте, так и в режиме фильтрации. В данном случае проскок ионов практически отсутствует (при условии достаточного времени контакта между смолой и жидкой фазой), регенерация смолы, находящейся в хлоридной форме, возможна лишь при использовании сильного основания:

$$R–Cl + NaOH \rightarrow R–OH + NaCl.$$

К необратимому обмену можно отнести равновесные реакции, приводящие к образованию нерастворимых соединений. Например, при обработке морской воды на ионите, насыщенном ионами серебра, протекает следующая реакция:

$$R–Ag + NaCl \rightarrow R–Na + AgCl,$$

причем нерастворимый AgCl выпадает в осадок. В этом случае в соответствии с законами Бертолле (Berthollet) равновесие полностью смещается в правую сторону, и реакция завершается даже в статических условиях.

Реакции двух указанных выше типов могут использоваться на практике:

— для удаления из обрабатываемой жидкости одного или нескольких нежелательных ионов;

— для селективного извлечения и концентрирования на ионите одного или нескольких ионов, которые затем будут элюированы из него регенерирующей жидкостью в очищенном и концентрированном состоянии.

11.1.2.3. Использование сложных анионов, предварительно фиксируемых на ионите

Сложные ионы, зафиксированные на ионите, способны вызывать побочные реакции (например, окислительно-восстановительные) при взаимодействии с ионами воды или обрабатываемой жидкости, не переходя для этого в растворенной форме в жидкую фазу.

Пример: фиксирование растворенного кислорода в результате побочной реакции окисления сульфитированной анионообменной смолы $R–NH_3–SO_3H$ в сульфатную форму $R–NH_3–SO_4H$.

11.1.2.4. Другое применение ионообменных смол

Помимо ионного обмена, иониты могут также применяться в качестве катализаторов (например, кислотных катализаторов), адсорбентов, обесцвечивающих реагентов и т. п.

11.1.3. Методы регенерации

При использовании ионитов для умягчения или деминерализации воды конец рабочего цикла наступает в тот момент, когда кривая насыщения принимает вид, показанный на рис. 76, в (соединения A' и B'). В этом случае можно считать (во всяком случае, в том, что касается верхних слоев), что ионит практически насыщен ионами B' и находится в состоянии равновесия с исходным раствором, содержащим ионы B'.

Регенерация ионита осуществляется путем промывания концентрированным раствором иона A', которое может производиться как в направлении насыщения (прямоточная регенерация), так и в противоположном направлении (противоточная регенерация).

■ Прямоточная регенерация

Для прямоточной регенерации (рис. 78) концентрированный раствор ионов A' вначале приводят в контакт со слоями ионита, насыщенными ионами B', которые при этом удаляются из смолы; затем ионы B' переносятся в менее насыщенные слои ионита, где они находят благоприятные условия для своей фиксации; таким образом, в нижних слоях колонны остаются преимущественно ионы A', которые и будут элюироваться в начале процесса регенерации.

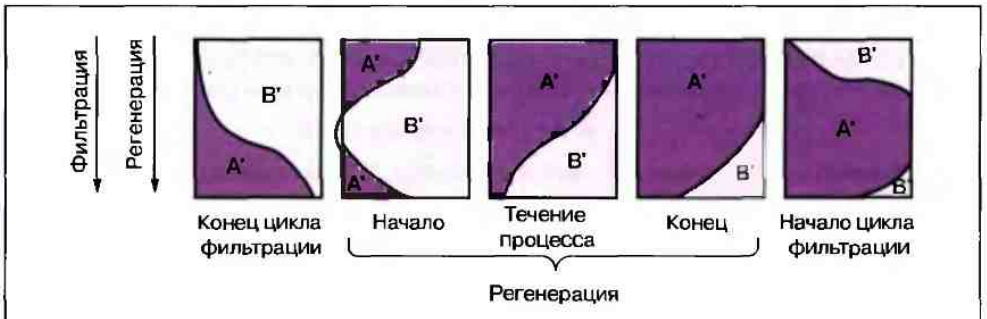


Рис. 78. Прямоточная регенерация

Если количество регенерирующего реагента ограничено, ионы B' не полностью элюируются из ионита и нижние слои оказываются неполноценно регенерированными. В результате этого в следующем цикле произойдет саморегенерация ионов B' ионами A', перемещенными из верхних слоев.

Отсюда ясно, что для нормальной регенерации ионита на практике необходимо использовать вдвое большее количество регенерирующего реагента A', чем это следует из стехиометрического соотношения A'/B'.

■ Противоточная регенерация

Процессы имеют иной вид при подаче регенерирующего реагента снизу вверх; в этом случае концентрированные ионы A' сначала встречаются со слоями смолы, со-

держащими небольшие количества ионов B', элюирование которых, таким образом, происходит в благоприятных условиях; кроме того, ионы B' не могут фиксироваться в верхних насыщенных слоях смолы (рис. 79).

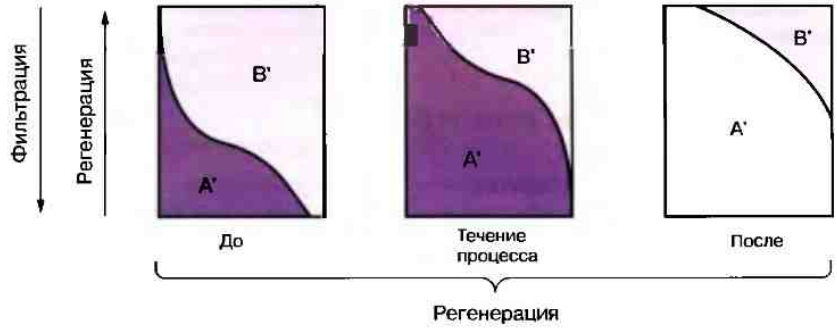


Рис. 79. Противоточная регенерация

Следует подчеркнуть два существенных преимущества метода противоточной регенерации:

— повышение эффективности и, следовательно, снижение расхода реагента при равной полезной емкости;

— улучшение качества обработанной воды, поскольку выходные слои смолы регенерируются значительным избытком реагента.

11.1.4. Терминология ионного обмена

Емкость (или ионообменная способность) ионита: количество ионов, способных фиксироваться единицей объема или единицей веса ионита. Емкость выражается в эквивалентных величинах или во французских градусах (°F) на единицу веса или единицу объема уплотненной смолы.

Различают следующие виды емкости ионита:

— **полная емкость** — максимальное количество обмениваемых ионов, этот показатель характеризует конкретную смолу;

— **полезная емкость** — часть полной емкости, пригодная для практического использования; этот показатель зависит от гидравлических и химических характеристик процесса в каждом конкретном случае применения.

Объемная нагрузка: $\frac{\text{Часовой объем обрабатываемой жидкости}}{\text{Объем смолы}}$, объем/(объем · ч).

Поток ионов: Объемная нагрузка × Солесодержание воды.

Интенсивность регенерации: $\frac{\text{Масса использованного реагента}}{\text{Объем ионита}}$.

Степень регенерации: $\frac{\text{Количество регенерирующего реагента, грамм-эквивалент}}{\text{Количество элюируемых ионов, грамм-эквивалент}}$ 100.

Величина этого отношения всегда больше или равна 100 % (что отвечает стехиометрии процесса).

Проскок ионов: концентрация фиксируемого иона, остающаяся в обработанной воде (в миллиграммах на литр, микрограммах на литр, милли-эквивалентах на литр, а иногда — в процентах по отношению к обрабатываемой жидкости).

Пробой ионита: максимально допустимый проскок ионов, сигнализирующий о необходимости прекращения рабочего цикла.

Истирание ионита: механический износ микросфер ионита в процессе его эксплуатации.

11.2. Основные типы ионитов

11.2.1. Характеристики ионита

Для применения в промышленном масштабе ионит (ионообменная смола) должен отвечать разнообразным требованиям:

— минимальное высаливание остатков полимеризации, оцениваемых содержанием ООУ. В особенности это касается применения ионитов в пищевой промышленности (смолы, разрешенные к использованию санитарной службой), на атомных электростанциях, а также в областях применения, связанных с производством сверхчистой воды;

— размеры микросфер и их гранулометрический состав должны подбираться таким образом, чтобы ограничить падение напора в ионообменных колоннах. Иониты, используемые по рассматриваемым далее назначениям, имеют форму микросфер диаметром от 0,3 до 1,2 мм. Для работы в противоточном режиме, особенно с блокированными слоями, часто применяют калиброванные микросферы одного диаметра (например, 0,65 мм). В некоторых специальных случаях смолу размалывают в частицы размером 5–30 мкм и поставляют на рынок в регенерированной форме (обработка конденсатов). Эти размолотые в порошок смолы уже не подлежат регенерации;

— микросферы ионита должны быть механически и осмотически устойчивы (минимальное количество зерен раскалывается или трескается).

В процессе ионного обмена ионит должен обеспечивать фиксацию ионов, размеры и масса которых могут изменяться в широких пределах. В ряде случаев это может приводить к усадке или набуханию ионита, которыми нельзя пренебрегать [например, для некоторых карбоксилсодержащих смол (HCO_2–R) при переходе от формы H к форме NH_4 изменение может достигать 100 %]. Разумеется, ни набухание, ни усадка смолы не должны повлечь за собой механического повреждения зерен ионита. Вместе с тем при проектировании соответствующих аппаратов следует учитывать необходимость свободного расширения зерен ионита, исключающего возникновение значительных напряжений сжатия внутри слоя.

Практическое использование ионитов оговаривается целым рядом условий:

— иониты предназначаются для фиксации ионов, а не для фильтрации суспензий, коллоидных растворов или эмульсий. Присутствие таких продуктов значительно сокращает срок службы ионитов;

— удаление растворенных ОВ является весьма сложной задачей и требует специальной проработки;

— присутствие в воде больших количеств растворенных газов может внести серьезные нарушения в работу ионитов;

— сильные окислители (Cl_2, O_3) разрушают ионообменные смолы;

— применение в промышленном масштабе результатов лабораторных испытаний или технических данных, предоставляемых производителями ионитов, требует наличия значительного практического опыта.

Правила проектирования и эксплуатации аппаратов ионного обмена имеют столь же важное значение, что и знание теоретических характеристик используемых ионообменных смол.

11.2.2. Катионообменники (катиониты)

Катиониты можно разделить на две группы:
— сильнокислотные;
— слабокислотные.

11.2.2.1. Сильнокислотные катиониты

Катиониты характеризуются наличием сульфоновых радикалов HSO_3^-, кислотные свойства которых близки к свойствам серной кислоты. В настоящее время они представлены **сульфополистирольными смолами**, получаемыми следующим образом:
— сополимеризация эмульсии стирола и дивинилбензола, что позволяет формировать идеальные микросферы при затвердевании конечного продукта;
— сульфирование полученных зерен смолы.

Конечный продукт практически монофункционален. Физические и химические свойства таких смол меняются в зависимости от процентного отношения дивинилбензол–стирол, называемого степенью сшивания или сетчатости. Величина этого показателя составляет обычно от 6 до 16 %.

В неподвижных слоях ионитов (наиболее частый способ использования) обычно применяют катиониты с сетчатостью около 8 %.

Если же речь идет о процессах (непрерывных или периодических), протекающих с высокой скоростью и короткими рабочими циклами, или об очистке воды, содержащей следы окислителей, то используют смолы с более высокой степенью сшивания, имеющие гелеобразные или макропористые структуры.

11.2.2.2. Слабокислотные катиониты

К группе слабокислотных катионитов относятся полиакриловые ионообменные смолы, характеризующиеся присутствием **карбоксильного** радикала HCO_2, который благодаря своим свойствам приближает их к некоторым органическим кислотам, таким, например, как муравьиная или уксусная. Отличие данных смол от сильнокислотных катионитов заключается в следующем:
— они фиксируют только катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, связанные с бикарбонатами, и не способны обменивать катионы, находящиеся в равновесии с сильными анионами (SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-);
— они легко поддаются регенерации (воздействие сильной кислоты на соли слабых кислот), реакция полностью завершается при интенсивности регенерации, близкой к стехиометрической.

11.2.3. Анионообменники (аниониты)

Различают две группы анионитов:
— слабоосновные;
— сильноосновные.

Они по-разному ведут себя в отношении кислот:
— слабоосновные аниониты способны фиксировать лишь очень слабые кислоты, например угольную, борную и т. п., или кремнезем, тогда как сильноосновные смолы фиксируют любые кислоты;

— лишь сильноосновные аниониты способны реагировать с солями сильных оснований согласно реакции

$$R–OH + NaCl \leftrightarrow R–Cl + NaOH;$$

— слабоосновные иониты в некоторой степени подвержены гидролизу, в ходе которого вода вытесняет из смолы фиксированные на ней анионные группы:

$$R–Cl + H_2O \rightarrow R–OH + HCl.$$

Сильноосновные ионообменные смолы практически не гидролизуются;

— слабоосновные аниониты легко поддаются регенерации (воздействие сильного основания на соли слабых оснований), реакция полностью завершается при интенсивности регенерации, близкой к стехиометрической.

11.2.3.1. Слабоосновные аниониты

Обычно слабоосновные аниониты являются третичными аминами. Первичные амины применяются редко; они проявляют весьма слабую основность.

Внутренний каркас таких смол образован либо полистиролом, имеющим макропористую структуру, либо полиакрилом. Полиакриловые смолы имеют несколько бóльшую емкость и фиксируют угольную кислоту, однако они трудно поддаются промывке.

11.2.3.2. Сильноосновные аниониты

Сильноосновные аниониты относятся к четвертичным аминам. Внутренний каркас этих ионообменных смол образован либо полистиролом, либо полиакрилом, имеющим гелеобразную или макропористую структуру.

Среди полистирольных смол различают две группы продуктов: наиболее сильноосновные смолы, относящиеся к типу I, содержат ионогенную группу триметиламмония, тогда как смолы типа II содержат группы диметилэтаноламмония, обладающего несколько более слабой основностью.

Тип I: сильная основность, высокое сродство к двуокиси кремния и углекислому газу, небольшая емкость и невысокая эффективность регенерации.

Тип II: несколько меньшая основность, меньшее сродство к кремнезему и углекислому газу, меньшая химическая устойчивость, но более высокая емкость и эффективность регенерации.

Что касается полиакриловых смол, то они по своей основности располагаются между смолами I и II типа. Они хорошо выводят органические соединения, но являются слабоустойчивыми при температурах свыше 35 °С.

Известны также двухфункциональные полиакриловые смолы, которые одновременно содержат две функциональные группы (сильно- и слабоосновные) на одной грануле смолы. Такие смолы обладают высокой ионообменной емкостью, однако применяются только для обработки воды с небольшим содержанием двуокиси кремния.

11.2.4. Некоторые числовые показатели

11.2.4.1. Полная емкость

В табл. 21 приведены сведения о полной ионообменной емкости некоторых категорий ионитов, выраженной в грамм-эквивалентах на 1 л смолы.

Таблица 21

Вид ионита	*Гелеобразный*	*Макропористый*
Катионит слабокислотный	3,5–4,2	2,7–4,8
Катионит сильнокислотный	1,4–2,2	1,7–1,9
Анионит слабоосновный	1,4–2,0	1,2–1,5
Анионит сильноосновный		
– тип I	1,2–1,4	1,0–1,1
– тип II	1,3–1,5	1,1,–1,2

11.2.4.2. Интенсивность регенерации

Интенсивность регенерации слабо зависит от природы ионообменной смолы, а **главным образом определяется условиями осуществления процесса**, чем объясняется значительный разброс представленных данных (в табл. 22 значения выражены в граммах чистого продукта на литр смолы).

Таблица 22

Вид ионита	*Формула*	*Прямоточный режим*	*Противоточный режим*
Сильный катионит	NaCl	150–250	80–100
	H_2SO_4	100–200	50–80
	HCl	80–150	40–60
Слабый катионит	110 % использованной емкости		
Слабый анионит	125–130 % использованной емкости		
Сильный анионит			
– тип I	NaOH	100–150	60–90
– тип II	NaOH	80–120	40–60

11.2.5. Адсорбирующие смолы и смолы специального назначения

11.2.5.1. Адсорбирующие смолы

К адсорбирующим смолам относятся продукты, предназначаемые для фиксирования неионных соединений (главным образом, органических молекул), находящихся в полярных и неполярных растворах, причем этот процесс не является ионообменным и носит необратимый характер.

Явления адсорбции на твердом теле чрезвычайно сложны, и в связи с этим адсорбционная способность смолы зависит от множества факторов, в том числе:

— от химического состава каркаса смолы (полистирольный, полиакриловый, фенолформальдегидный);

— от природы функциональных групп полярных адсорбентов (вторичные или третичные амины, четвертичный аммоний);

— от степени поляризации;

— от пористости (обычно это макропористые продукты с размером пор до 130 нм);

— от удельной поверхности (до 750 $м^2/г$);

— от гидрофильности;

— от формы зерен.

Такие смолы могут находить следующее применение:

— защита линий ионного обмена путем фиксации загрязняющих примесей, присутствующих в обрабатываемой воде (гуминовые кислоты, моющие средства и т. п.);

— обесцвечивание сахарного сиропа, глицерина, виноградного сусла, молочной сыворотки и т. п.;

— процессы разделения, очистки, концентрирования в фармацевтической промышленности и на предприятиях органического синтеза.

Режим регенерации адсорбирующих смол главным образом зависит от адсорбированного вещества. Наиболее употребительными регенерирующими реагентами являются: кислоты, основания, хлорид натрия, подходящие органические растворители и в некоторых случаях — чистая вода или пары воды.

Правильный выбор адсорбента сделать достаточно трудно. Часто для этого требуются специальные лабораторные исследования или пилотные испытания.

11.2.5.2. Смолы специального назначения

■ Комплексообразующие смолы

Комплексообразующие смолы содержат особые функциональные группы (аминофосфорные, аминоуксусные, аминодиоксимовые, тиоловые), которые позволяют производить селективную фиксацию тяжелых металлов (цинка, свинца, ртути и т. д.) из различных жидких отходов, осуществлять хроматографическое разделение металлов и заключительное умягчение электролитических рассолов.

■ Ионообменные смолы, предназначаемые для использования в атомной промышленности

Иониты такого назначения имеют повышенную чистоту по сравнению с продуктами, применяемыми в обычных областях: сильные катиониты в форме H^+, регенерированные на 99 %; сильные аниониты в форме OH^- с содержанием Cl^- менее 0,1 %.

■ Смолы с катализирующим действием

К смолам с катализирующим действием относят:

— обычные смолы при их применении в качестве кислотных или основных катализаторов (например, для инверсии глюкозы при изготовлении жидкого сахара);

— смолы с металлическим катализатором (например, палладиевая смола, используемая для обескислороживания деминерализованной воды или морской воды).

11.3. Традиционные схемы осуществления ионного обмена

Необходимо подчеркнуть, что процессы ионного обмена следует применять лишь после предварительной обработки воды, которая определяется в зависимости от ее исходного качества. Такая обработка должна включать, в частности, удаление ВВ, ОВ, остаточного хлора, хлораминов и т. п.

11.3.1. Прямоточная линия

Прямоточные линии ионообменной обработки **известны уже очень давно**. Они основаны на использовании установок с неподвижными слоями ионитов, **регенерируемых прямоточным методом**: обрабатываемую воду и регенерирующий раствор пропускают через слой смолы в направлении сверху вниз.

Полный цикл ионного обмена состоит из следующих фаз:

— **рабочий режим**: производственный цикл ионита определяется полезной емкостью слоя смолы по отношению к объему воды, обработанной между двумя процедурами регенерации;

— **подъем** (или разрыхление) слоя: восходящий поток воды разрыхляет слой смолы и позволяет удалить частицы загрязнений и смолы, которые могли собраться на поверхности слоя;

— **регенерация**: регенерирующий раствор медленно проливается сквозь смолу в направлении сверху вниз (прямоточная регенерация);

— **вытеснение** (или медленная промывка): вода подается в слой ионита с тем же расходом и в том же направлении, что и регенерирующий раствор, вплоть до почти полного его вытеснения;

— **промывка** (или быстрая промывка): вода подается с расходом, равным расходу в режиме производства, до момента получения воды такого качества, которое позволяет перейти в рабочую фазу.

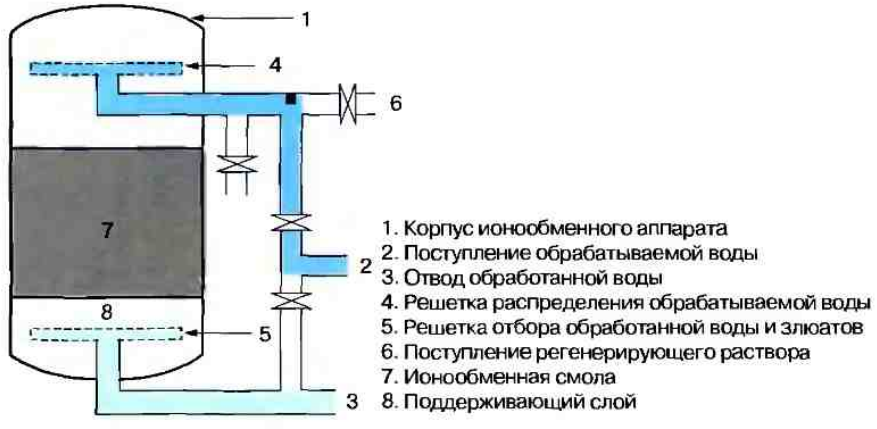


Рис. 80. Прямоточный ионообменник

Ионообменный аппарат (также упрощенно называемый ионообменником), регенерируемый в прямоточном режиме, вне зависимости от характера осуществляемого процесса обмена: умягчение, декарбонатация или деминерализация воды — представляет собой замкнутый сосуд в форме вертикального цилиндра, содержащего смолу. Ионит может находиться в непосредственном контакте с системой сбора обработанной жидкости, образованной либо отводными отверстиями, равномерно распределенными по дну аппарата, либо разветвленным коллектором. Ионит может также находиться на слое гранулированного инертного материала: кварца, антрацита или пластмассовых гранул. В этом слое может быть размещена система отвода обработанной воды (рис. 80).

Над слоем ионообменной смолы оставляется свободное пространство, достаточное для нормального расширения (от 50 до 100 % уплотненного объема для конкретной смолы) в момент противоточного разрыхления.

Обрабатываемая вода и регенерирующий раствор подаются в верхнюю часть аппарата распределительной системой различной степени сложности.

Аппарат оснащен внешней системой вентилей и трубопроводов, позволяющей выполнять различные операции: производство, разрыхление, регенерация и промывка.

11.3.2. Противоточная линия

Современные технологические линии ионного обмена практически повсеместно конструируются по принципу противотока. Первые противоточные линии образца 1970–1980 гг. принадлежали к системам с блокировкой воздухом или водой. В современных системах с **блокированными слоями** ионообменная смола удерживается, как правило, между двумя сетчатыми перекрытиями (без свободной кромки), что делает невозможным приподнимание слоя смолы внутри аппарата. В таких системах обрабатываемая вода подается как сверху вниз, так и снизу вверх (рабочий режим).

Последовательность операций регенерации упрощается:

— уплотнение (по мере надобности);
— введение реагентов;
— вытеснение (или медленная промывка);
— промывка и/или рециркуляция.

В результате упрощается также и состав оборудования гидравлической обвязки.

Периодическая классификация и чистка ионообменной смолы производятся вне аппарата после ее гидравлического переноса в отдельную колонну или камеру (см. гл. 14, п. 1).

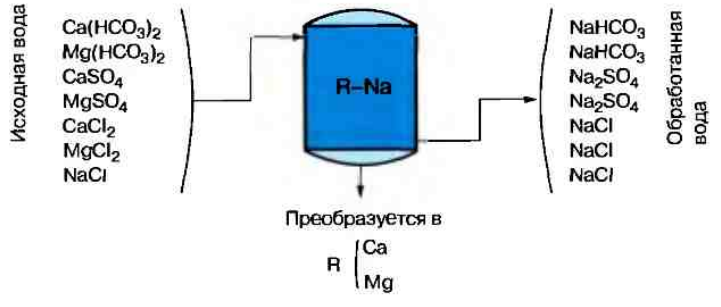


Рис. 81. Умягчение воды

11.3.3. Умягчение воды

В целях умягчения воды используют катиониты, регенерируемые раствором хлорида натрия (рис. 81).

В обработанной воде все соли переведены в соли натрия. Гидрометрический титр воды TH практически равен нулю, величина pH и щелочность воды остаются неизменными. Умягчение воды можно проводить после предварительной обработки известью, в ходе которой удаляются бикарбонаты, а величина титра TAC снижается до уровня 2–4 °F. В таком случае получают умягченную воду с пониженным содержанием карбонатов (рис. 82).

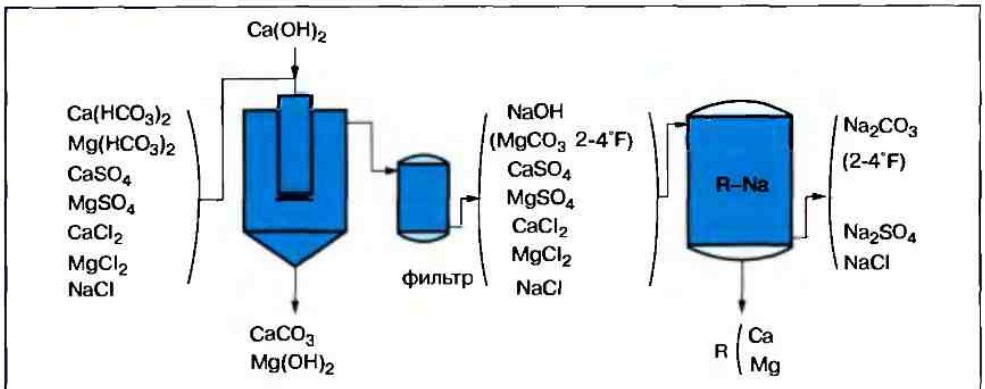


Рис. 82. Декарбонатация известью и умягчение воды

11.3.4. Декарбонатация

В процессе декарбонатации (напомним, что в России обычно применяется термин «декарбонизация») используется карбоксилсодержащая смола, прошедшая предварительную регенерацию кислотой для ее перевода в R–H форму (рис. 83).

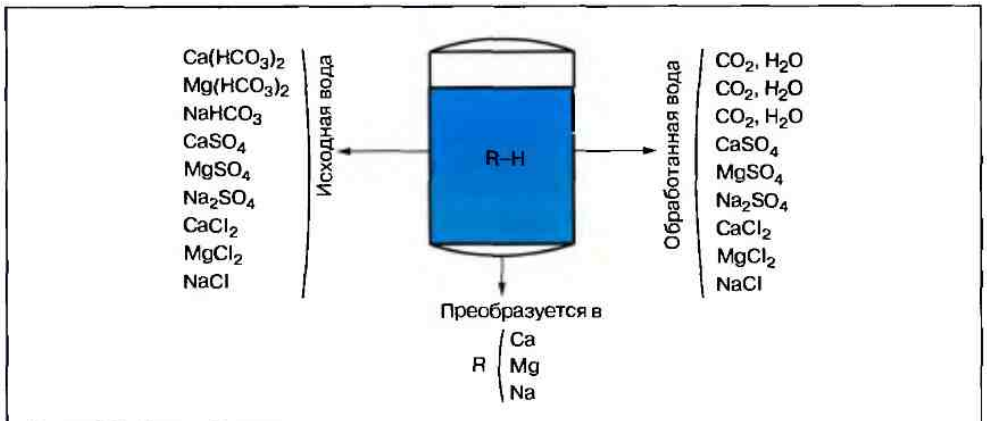


Рис. 83. Декарбонатация

Такая смола способна фиксировать двухвалентные ионы, высвобождая соответствующие анионы в форме свободной кислоты до тех пор, пока величина pH обработанной воды не достигнет значения 4–5, что соответствует полному высвобождению углекислоты из бикарбонатов. При этом катионы, связанные с анионами сильных кислот (хлориды, нитраты, сульфаты), смолой не фиксируются.

При декарбонатации обработанная вода содержит все исходные соли сильных кислот и некоторое количество растворенного CO_2, эквивалентное содержанию бикарбонатов в исходной воде. Такая вода может иметь нулевую щелочность и жесткость, равную разности титров ТН – ТАС исходной воды.

Таким образом, жесткость также может быть нулевой, если титр ТН оказывается меньше или равен титру ТАС (обмен ионов щелочно-земельных элементов предпочтителен обмену ионов щелочных элементов).

В противном случае нулевой жесткости можно добиться, комбинируя в одном аппарате слой карбоксилсодержащей смолы со слоем сульфосмолы, последовательно регенерируемыми сильной кислотой и раствором хлорида натрия. Карбоксилсодержащая смола функционирует в цикле H и фиксирует титр ТН на уровне, эквивалентном титру ТАС. Сульфосмола производит обмен ионов натрия на ионы, определяющие постоянную жесткость, равную разности ТН – ТАС. Таким образом получают умягченную декарбонатизированную воду.

При обработке **натриево-бикарбонатной воды** эффективность фиксации карбоксилсодержащих ионообменных смол становится неудовлетворительной.

Во всех перечисленных случаях CO_2, высвобождаемый в процессе ионного обмена, полезно удалять в специальных аппаратах-удалителях (см. гл. 16, п. 1.1).

11.3.5. Деминерализация

В рассматривающихся ниже наиболее распространенных вариантах компоновки аппаратов ионного обмена использованы следующие обозначения:

- Cf — слабокислотный катионит;
- CF — сильнокислотный катионит;
- Af — умеренно- или слабоосновный анионит;
- AF — сильноосновный анионит;
- LM — смешанные слои.

Технические характеристики соответствующих технологических линий ионного обмена более подробно рассматриваются в гл. 14, п. 1.3.4.

11.3.5.1. Частичная деминерализация

■ Линия CF + Af

Линия CF + Af включает два последовательно функционирующих аппарата ионного обмена, один из которых загружается **сильнокислотным катионитом** (CF), регенерируемым сильной кислотой, а второй — **слабоосновным анионитом** (Af), регенерируемым каустической содой или раствором аммиака. Если карбонатная кислотность не превышает допустимого уровня, то обработанная вода может использоваться в том виде, в котором ее получают. В противном случае воду следует дегазировать в аппарате-удалителе CO_2, устанавливаемом перед анионообменником или после него (рис. 84).

В обработанной воде сохраняется весь диоксид кремния, присутствовавший в ней до обработки. Если вода подвергалась дегазации, то содержание углекислоты составит примерно **10–15 мг/л**. В зависимости от принятой степени регенерации катионита удельная проводимость воды может изменяться от 2 до 20 мкСм/см. После удаления CO_2 величина pH воды составит 6–6,5.

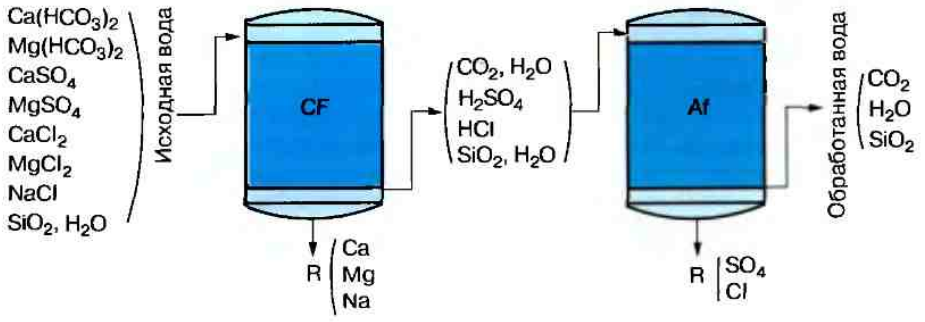


Рис. 84. Частичная деминерализация

На подобных линиях получают воду для котлов среднего давления, а также для некоторых производственных процессов.

11.3.5.2. Полная деминерализация

■ Линия CF + AF

При полной деминерализации удаляются все ионы, включая диоксид кремния (рис. 85). В большинстве случаев оказывается полезным уменьшать поток ионов, направляемых на анионит, для чего между анионо- и катионообменником устанавливают аппарат-удалитель CO_2. Это позволяет снизить используемый объем сильного анионита и, следовательно, расход реагента для его регенерации.

На практике обычно получают воду, имеющую удельную проводимость от 1 до 10 мкСм/см, содержание кремнезема от 0,05 до 0,5 мг/л и величину pH = 7–9.

Такая схема наиболее проста, и она позволяет получать деминерализованную воду, пригодную для использования по самым разным назначениям.

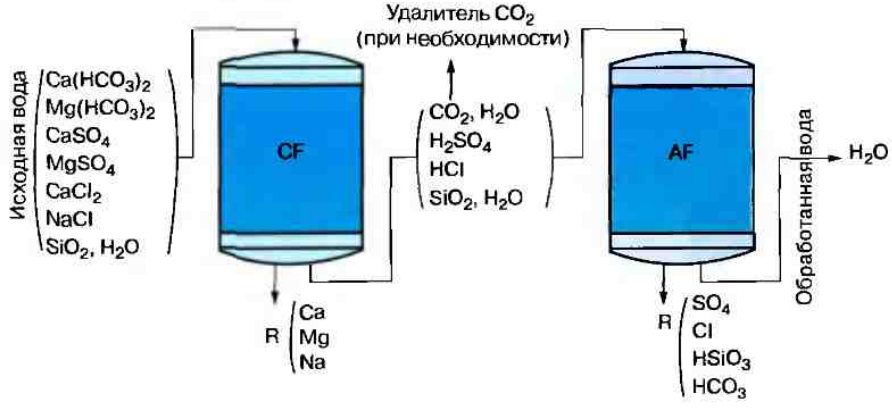


Рис. 85. Полная деминерализация

■ **Линия CF + Af + AF**

Схема CF + Af + AF (рис. 86) является вариантом предыдущей и позволяет получать воду такого же качества, однако она экономически более привлекательна, поскольку в обработанной воде остается значительная часть сильных анионов (хлориды и сульфаты). Вода последовательно пропускается через слабо- и сильноосновный анионит. Место установки удалителя углекислоты не является строго определенным — его можно размещать как между катионообменником и первым анионообменником, так и между двумя анионообменниками.

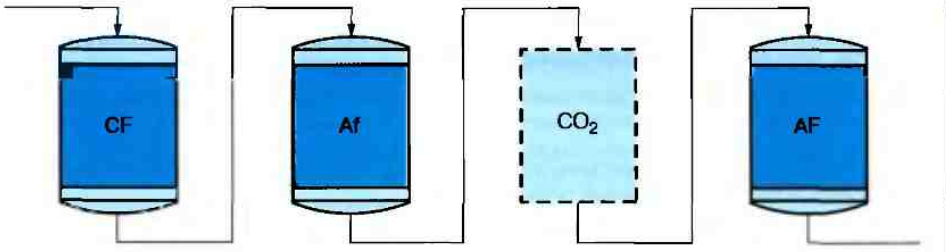


Рис. 86. Полная деминерализация (CF + Af + AF)

Регенерация анионитов производится последовательно: раствор гидроксида натрия вначале пропускают через сильноосновную, а затем через слабоосновную смолу. Этот метод обеспечивает значительную экономию регенерирующего реагента по сравнению с предыдущим вариантом, поскольку в большинстве случаев избыток каустической соды, оставшийся от регенерации сильноосновной смолы нормальной дозой этого реагента, вполне достаточен для полной регенерации слабоосновной смолы. Кроме того, в тех случаях, когда исходная вода содержит ОВ, слабоосновная смола служит защитой для сильноосновной.

■ **Линии, включающие комбинации Cf + CF и Af + AF**

Такие комбинации могут представлять интерес при обработке воды, содержащей значительные количества бикарбонатов.

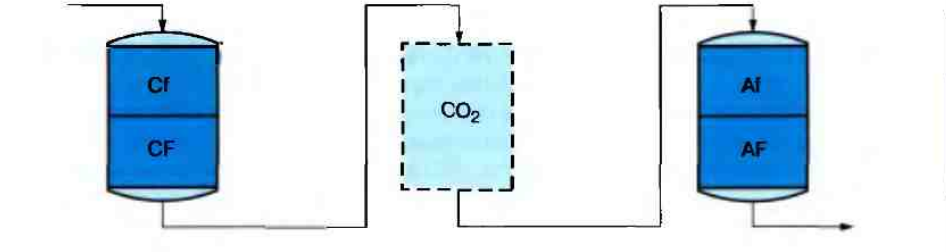


Рис. 87. Размещение слоев смолы разного типа в одном аппарате ионного обмена: полная деминерализация сильными и слабыми ионитами

Регенерация производится последовательно: вначале регенерируется сульфосодержащая, а затем карбоксилсодержащая смола. Поскольку вторая регенерация является практически стехиометрической (она производится за счет избытка свободной кислоты, остающейся после регенерации сульфосодержащей смолы), общая интенсивность регенерации значительно снижается.

На рис. 87 показана схема линии, обеспечивающей минимальный расход реагентов (обязательный противоточный режим регенерации).

■ Качество деминерализованной воды

Качество деминерализованной воды в первую очередь зависит от интенсивности регенерации катионита.

Действительно, любой проскок ионов в катионите приводит к образованию на аниените свободного основания NaOH. Следствием этого явления будет утечка диоксида кремния из анионита. Таким образом, линия заключительной очистки обязательно должна содержать катионит и анионит, размещенные по методу раздельных слоев или смешанных слоев.

■ Смешанные слои

От приведенных выше решений с применением раздельных слоев ионита эта схема отличается главным образом тем, что два сильных ионита (катионит и анионит) помещены в один аппарат. Смесь продуктов подвергают тщательному перемешиванию. Зерна смолы, лежащие рядом друг с другом, могут рассматриваться как бесконечное множество последовательно соединенных катионитов и анионитов (рис. 88).

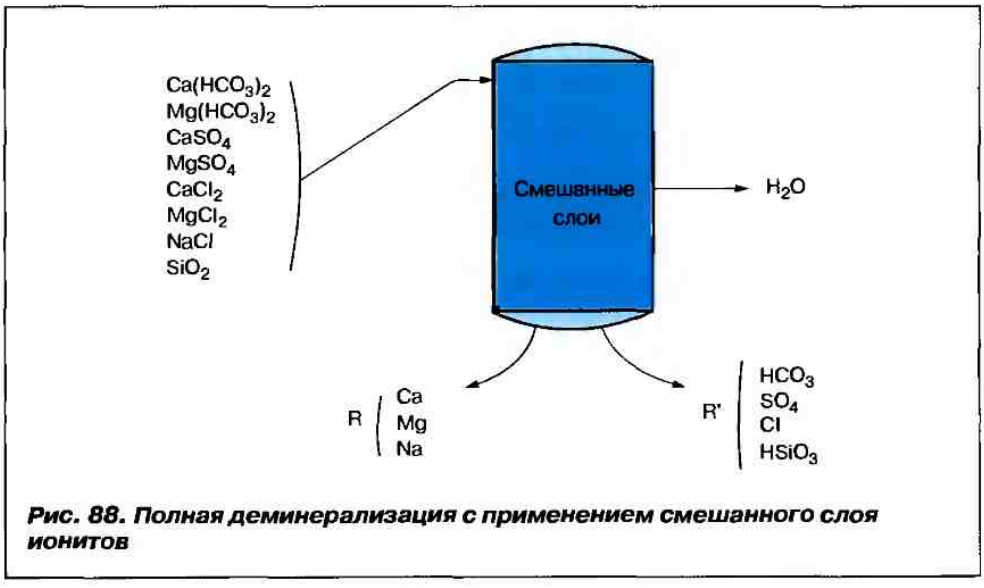


Рис. 88. Полная деминерализация с применением смешанного слоя ионитов

Для осуществления регенерации иониты подвергают гидравлическому разделению в ходе разрыхления ионообменного слоя. Более легкая анионообменная смола оказывается наверху, тогда как более тяжелый катионит опускается вниз.

После разделения ионообменных смол каждая из них регенерируется по отдельности (каустической содой и сильной кислотой соответственно). Избыток регенерирующего реагента затем удаляют путем промывки каждого слоя. После частичной разгрузки аппарата смолы перемешивают сжатым воздухом. Затем завершают промывку, после чего аппарат готов к новому рабочему циклу.

Преимущества метода смешанных слоев по сравнению с вариантом раздельных слоев заключаются в следующем:

— получение воды очень высокой чистоты с сохранением ее качества в течение всего рабочего цикла (удельная проводимость менее 0,2 мкСм/см, содержание диоксида кремния ниже 10 мкг/л);

— значение pH, близкое к нейтральному.

Недостатки метода смешанного слоя состоят в более низкой ионообменной способности и большей сложности процесса, связанной с необходимостью разделения и тщательного перемешивания зерен смолы.

Ионообменники со смешанным слоем могут использоваться для прямой обработки воды при условии невысокого уровня ее минерализации (вода после предварительной обработки обратным осмосом или дистилляцией, конденсированная вода, оборотная вода бассейнов дезактивации и т. п). Один-единственный ионообменник со смешанным слоем способен заменить целую линию аппаратов с раздельным слоем. Однако наиболее часто такие ионообменники применяют для **доочистки воды**, и в таких случаях их регенерацию производят через каждые 5–10 циклов первичной очистки, что объясняется низким ионным содержанием обрабатываемой ими воды.

■ Линия доочистки с раздельными слоями

Линия доочистки с раздельными слоями ионитов может включать две последовательно соединенные колонны CF + AF, регенерация которых осуществляется последовательно с ионообменниками первой линии очистки, что позволяет экономить соответствующие реагенты. Таким образом можно получать воду, имеющую удельную проводимость менее 0,5 мкСм/см и содержание диоксида кремния от 5 до 20 мкг/л.

Однако подобные системы применяются все реже и реже. Предпочтение отдается ионообменникам со смешанными слоями, обеспечивающим более высокое качество воды (см. выше).

В некоторых областях применения такой линии обработки на стадии доочистки можно ограничиться использованием одного слабо- или сильнокислотного катионита, предназначаемого для нейтрализации утечки каустической соды из анионообменников линии первичной очистки. Такая схема позволяет получать воду, практически не содержащую катионов (удельная проводимость ниже 1 мкСм/см) и имеющую pH = 6–7.

11.4. Возможные компоновочные схемы деминерализации ионным обменом

Блок-схема, показанная на рис. 89, иллюстрирует комбинации технологических процессов, наиболее часто используемые при деминерализации воды. Более подробно эти схемы рассматриваются в гл. 14.

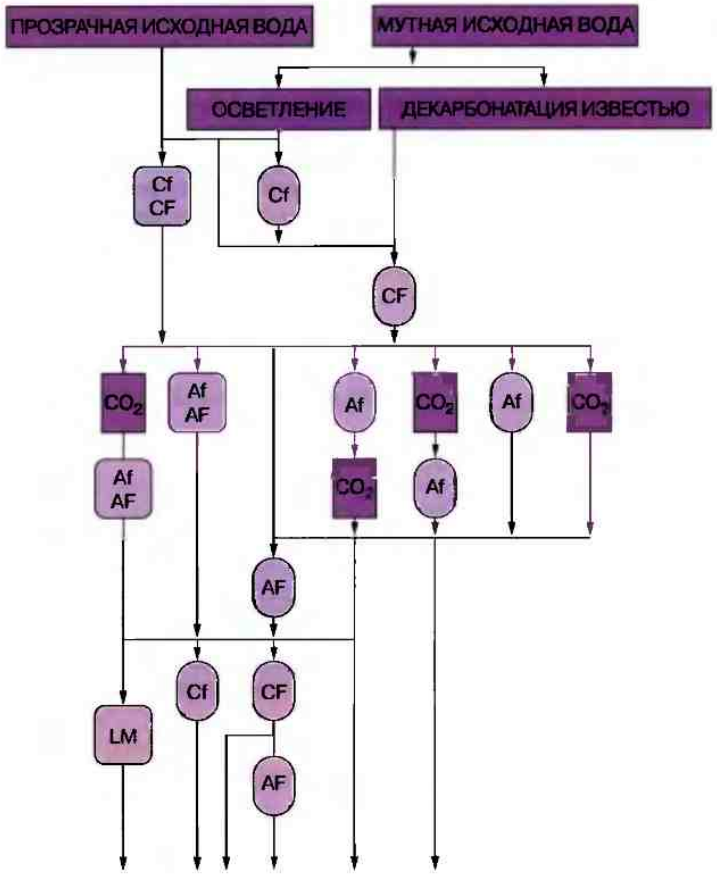


Рис. 89. Блок-схема наиболее употребляемых комбинаций процессов при деминерализации

11.5. Принципы расчета линии деминерализации

Для расчета необходимо располагать следующими данными:

— титр ТАС исходной воды, выраженный во французских градусах (°F);

— титр солей сильных кислот SAF (от фр. *sels d'acides forts*) исходной воды, выраженный в °F (SO_4 + Cl + NO_3);

— общее содержание диоксида кремния $TSiO_2$ (1° = 12 мг/л SiO_2);

— общее содержание углекислоты в воде (после ее удаления, если это необходимо) TCO_2;

— объем воды V, обрабатываемой за один цикл (между двумя последовательными регенерациями), выраженный в кубических метрах (включая также рабочую воду при необходимости);
— производительность Q, в кубических метрах в час ($м^3$/ч);
— ионообменная емкость смол C, выраженная во французских градусах на литр уплотненной смолы (°F могут быть заменены миллиграмм-эквивалентами; 1 млг-экв = 5 °F).

Для приблизительных расчетов ионообменную способность каждой смолы берут из технической документации производителя или используют предоставляемое им программное обеспечение. Вначале производят расчет ионообменника с анионитом, имеющим ионообменную способность C; необходимый объем смолы определяют с помощью следующих формул:

— для слабоосновного анионита

$$V_a = \frac{V \cdot SAF}{C};$$

— для сильноосновного анионита

$$V_a = \frac{V(SAF + TCO_2 + TSiO_2)}{C}.$$

Затем рассчитывают объем катионита V_c, учитывая дополнительный объем воды αV_a, необходимый для промывки анионита, по формуле

$$V_c = \frac{(V + \alpha V_a)(SAF + TAC)}{C}.$$

Полученные объемы следует сравнить с заданной часовой производительностью. Дело в том, что имеются ограничения по максимальным значениям скорости прохождения воды или объемной нагрузки.

Если объем V_c или V_a окажется слишком маленьким, следует его откорректировать, что позволит увеличить объем цикла V.

11.6. Контроль и обслуживание установки полной деминерализации

11.6.1. Контроль процесса обработки

Контроль над функционированием установки полной деминерализации заключается главным образом в измерении:

— удельной проводимости (или удельного сопротивления);
— содержания диоксида кремния;
— концентрации натрия (при необходимости);
— величины pH (при необходимости).

Максимальная надежность процесса обеспечивается при непрерывном контроле, в особенности это касается измерений удельной проводимости и содержания диоксида кремния.

Для правильной интерпретации результатов измерений удельной проводимости в целях определения ионного проскока следует помнить, что деминерализованная вода содержит исключительно малые количества каустической соды (см. гл. 8, п. 3.2.2).

11.6.2. Обеззараживание смол

Иногда в ходе эксплуатации ионообменных смол возникают различные технические проблемы, обусловленные присутствием микроорганизмов:

— забивание слоя в результате его зарастания колониями бактерий (особенно это относится к карбоксильным смолам);

— отравление внутренних пор смолы (прежде всего, анионитов);

Меры, которые следует принимать только после консультации со специалистами, могут быть:

— профилактическими: предварительная непрерывная или периодическая обработка исходной воды методом хлорирования с последующим дехлорированием;

— «лечебными»: обеззараживание слоя смолы с помощью одного из следующих растворов: формалин; раствор четвертичного аммония; рассол, содержащий 200 г/л NaCl, щелочность которого должна быть повышена до pH = 12.

11.6.3. Хранение ионообменных смол

11.6.3.1. В фабричной упаковке

■ Защита от дегидратации

Смолу необходимо хранить при температуре не выше 40 °С в неповрежденной упаковке и беречь от воздействия солнечных лучей. Следует периодически проверять герметичность упаковки; в случае ее нарушения при необходимости обрызгать смолу водой для сохранения ее влажности и лишь после этого закрыть упаковку.

■ Защита от смерзания

Смолу можно хранить в помещении, обеспечивающем защиту от ее смерзания, в противном случае для размораживания следует обрабатывать смолу насыщенным рассолом.

11.6.3.2. В технологических аппаратах

■ Защита от дегидратации

Колонны постоянно должны находиться в заполненном водой состоянии.

■ Защита от смерзания

Следует заменить воду насыщенным рассолом, обеспечивающим защиту смолы вплоть до температуры –17 °С, для более низких температур — воспользоваться смесью воды и гликоля в необходимой пропорции.

■ Защита от разрастания бактерий

Для защиты от разрастания бактерий необходимо удалить все взвешенные частицы путем длительной противоточной промывки смолы. Как катиониты, так и аниониты следует хранить **в насыщенном состоянии**; для анионитов эта мера является одновременно средством предотвращения гидролиза сильноосновных групп с их преобразованием в слабоосновные, приводящим к снижению ионообменной способности смолы.

Слои катионитов нужно заливать 0,5%-м раствором формалина. Рекомендуется периодически контролировать концентрацию формалина и следить за тем, чтобы она не опускалась ниже 0,2 %.

Слой анионитов нужно заливать 0,1%-м раствором соли четвертичного аммония.

Эффективным решением является также заполнение установки рассолом с концентрацией солей не ниже 200 г/л; помимо прочего, этот метод обеспечивает защиту от смерзания и гидролиза.

12. Окисление и восстановление

Наряду с реакциями осаждения и нейтрализации окислительно-восстановительные реакции относятся к основным химическим процессам, используемым при обработке вод. Заметим, что окисление может также производиться и физическими методами, в частности ультрафиолетовым излучением (УФИ).

12.1. Цели окислительно-восстановительной обработки

Окисление физико-химическим способом широко используется в обработке воды всех типов, причем цели этого окисления весьма разнообразны:

— обеззараживание воды перед ее использованием на производстве или в быту для предотвращения опасности бактериологического загрязнения;

— осаждение растворенных в воде химических соединений (железо, марганец, сульфиды);

— разложение органических соединений, в особенности тех из них, которые придают воде цвет, запах и привкус, а также токсичных и других веществ, которые в значительной мере формируют ХПК воды;

— удаление аммонийного азота;

— преобразование биологически неразлагаемых загрязняющих соединений в вещества, усваиваемые бактериями в процессе последующей биологической обработки.

Выбор окислителя для каждого конкретного случая определяется рядом факторов:

— максимально возможной окислительной способностью;

— хорошей селективностью в отношении конкретного загрязняющего вещества;

— отсутствием побочных эффектов, приводящих к токсичности воды;

— приемлемой стоимостью соответствующей обработки.

Процессы физико-химического восстановления используются реже. Они имеют весьма специфические области применения, в частности:

— удаление растворенного кислорода для снижения опасности коррозии в контурах производственной воды;

— восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного;

— разложение остаточных окислителей.

12.2. Основные понятия окислительно-восстановительных химических процессов

■ Реакция окисления-восстановления и окислительно-восстановительная пара

Любая окислительно-восстановительная реакция может быть описана исходя из уравнений полуреакции для двух участвующих в ней окислительно-восстановительных пар, в ходе которых электроны, высвобождаемые восстановителем 2 (Red_2), передаются окислителю 1 (Ox_1).

Суммарная реакция

$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \leftrightarrow n_1Ox_2 + n_2Red_1$$

является результатом двух одновременно протекающих парциальных реакций:

$$Ox_1 + n_1e^- \leftrightarrow Red_1 \text{ с потенциалом } E_1 = E_1^\circ + \frac{R \cdot T}{n_1 \cdot F} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

и

$$Ox_2 + n_2e^- \leftrightarrow Red_2 \text{ с потенциалом } E_2 = E_2^\circ + \frac{R \cdot T}{n_2 \cdot F} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}.$$

Число электронов, захваченных окислителем 1, должно равняться числу электронов, высвобождаемых восстановителем 2, так что суммарная реакция записывается почленным сложением уравнений двух парциальных реакций, каждое из которых умножается на коэффициент, равный числу электронов, участвующих в другой полуреакции. Например, окисление иона двухвалентного железа перманганатом в кислой среде описывается следующим образом:

$$5(Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-);$$

$$\frac{MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O}{MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O}$$

■ Прогнозирование окислительно-восстановительных реакций

Направление смещения равновесия реакции зависит от относительной силы взаимодействующих окислительно-восстановительных пар Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2. Сила каждой окислительно-восстановительной пары выражается величиной стандартного потенциала E°, определяемой в сравнении с эталонной парой H_3O^+/H_2 при pH = 0 и температуре T.

Константа равновесия суммарной реакции записывается в виде

$$K = \frac{[Ox_2]^{n_1} \cdot [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \cdot [Red_2]^{n_1}},$$

где $\ln K = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F}{R \cdot T}(E_1^\circ - E_2^\circ)$.

Таким образом, для смещения реакции вправо необходимо, чтобы $K > 1$, т. е. окислитель 1 и восстановитель 2 должны быть соответственно сильнее, чем окислитель 2 и восстановитель 1, иначе говоря, стандартный потенциал пары 1 должен быть выше стандартного потенциала пары 2: $E_1^\circ > E_2^\circ$.

Значения нормальных стандартных потенциалов (T = 298 K) некоторых окислительно-восстановительных пар, наиболее часто встречающихся в воде, приводятся в табл. 23, дополняющей табл. 15 (см. п. 8.1.1).

■ Число, или степень, окисления

Если для окислительно-восстановительных пар металлов, например Fe^{3+}/Fe^{2+}, определить наиболее окисленную форму достаточно легко, то в более сложных случаях, когда один и тот же элемент способен образовывать целый набор различных соединений (например, ион хлорида Cl^-, молекулярный хлор Cl_2, ион гипохлорита ClO^-, ион хлорита ClO_2^-, ион хлората ClO_3^- и ион перхлората ClO_4^-), эта задача становится более сложной. Поэтому было введено понятие числа, или степени, окисления (NO — от фр. *nombre d'oxydation*), относящееся к какому-либо конкретному атому и выражаемое числом электронов, участвующих в реакции образования молекулярного или ионного соединения из чистого вещества, в предположении, что все связи этого элемента в соединении являются чисто ионными. Число окисления положительно, если реакция является окислением, и отрицательно, если она состоит в восстановлении, и записывается римскими цифрами, чтобы отличить его от ионного

Таблица 23

Нормальные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (при температуре 298 К, измерены по отношению к стандартному водородному электроду)

Реакция	*Потенциал E°, В*
Br_2 (водный раствор) $+2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,09
$HOBr + H^+ + e^- \rightarrow {}^1/_2Br_2 + H_2O$	1,57
$HOBr + H^+ + 2e^- \rightarrow Br^- + H_2O$	1,33
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	0,76
Cl_2 (газ) $+ 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$HOCl + H^+ + e^- \rightarrow {}^1/_2Cl_2 + H_2O$	1,61
$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,48
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0,81
$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	1,15
$ClO_2 + H^+ + e^- \rightarrow HClO_2$	1,28
ClO_2 (водный раствор) $+ e^- \rightarrow ClO_2^-$	0,95
$(CN)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HCN$	0,37
$2HCNO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow (CN)_2 + 2H_2O$	0,33
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	–0,2
$CO^{3+} + e^- \rightarrow CO^{2+}$	1,92
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,23
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0,15
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,78
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,54
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	1,54
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,22
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1,68
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$N_2 + 2H_2O + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_4OH$	0,09
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 2NO_2^- + 2OH^-$	0,01
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0,69
$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	–0,08
$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	–0,15
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,40
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,08
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1,24
$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$ (водный раствор)	0,14
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93

заряда. При определении этого показателя следует руководствоваться следующими правилами:

— любой элемент, находящийся в состоянии чистого вещества, имеет число окисления, равное нулю;

— в молекуле любого вещества сумма чисел окисления образующих его элементов, умноженных на числа соответствующих атомов, равняется нулю;

— в ионах сумма чисел окисления образующих его элементов, умноженных на числа соответствующих атомов, равняется заряду иона;

— число окисления водорода равняется +I [за исключением гидридов, для которых NO(H) = –I];

— число окисления кислорода равняется –II [за исключением перекисей, для которых NO(O) = –I].

В приведенной выше серии соединений хлора число окисления составляет: –I — для Cl^-; 0 — для Cl_2; +I — для ClO^-; +III — для ClO_2^-; +V — для ClO_3^- и +VII — для ClO_4^-. Элемент является тем более окисленным, чем выше значение его числа окисления.

Расчет числа окисления особенно необходим в тех случаях, когда неизвестны парциальные уравнения окисления-восстановления, что характерно для большинства органических соединений. Оно позволяет составить суммарное уравнение, исходя из принципов сохранения количества вещества и числа окисления. Возвратимся к примеру реакции иона двухвалентного железа с перманганатом в кислой среде:

$$x[Fe^{2+}\ (NO = +II) \leftrightarrow Fe^{3+}\ (NO = +III)];$$

$$MnO_4^-\ (NO = +VII\ для\ Mn) \leftrightarrow Mn^{2+}\ (NO = +II).$$

Отсюда следует, что x = 5. Кроме того, кислород, число окисления которого остается постоянным, образует с протонами молекулы воды: на четыре атома кислорода расходуется восемь протонов с образованием четырех молекул воды. В итоге суммарная реакция запишется так: $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$.

■ Изменение окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от величины pH

В некоторых парциальных окислительно-восстановительных реакциях участвуют молекулы воды H_2O, протоны H^+ и ионы гидроксила OH^-, обеспечивающие сохранение равновесия электрических зарядов. В таких случаях окислительно-восстановительный потенциал зависит от величины pH раствора. Для окислительно-восстановительной пары, характеризуемой уравнением вида

$$aOx + bH^+ + ne^- \leftrightarrow cRed + dH_2O,$$

потенциал которой при температуре 298 K

$$E = E^\circ - \frac{0{,}06 \cdot b}{n} pH + \frac{0{,}06}{n} lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^c},$$

определяют величину кажущегося стандартного потенциала (отвечающего условию $[Ox]^a = [Red]^c$):

$$E_a^\circ = E^\circ - \frac{0{,}06 \cdot b}{n} pH.$$

Выражение для окислительно-восстановительного потенциала значительно усложняется, если окисляющие или восстанавливающие формы принимают участие в таких химических реакциях, которые при изменении величины pH приводят к изменению отношения $[Ox]^a$–$[Red]^c$ (реакции между кислотами и основаниями, реакции комплексообразования и осаждения).

Комплекс этих процессов графически отображается на **диаграммах зависимости окислительно-восстановительного потенциала от величины pH** для каждого химического элемента. Такие диаграммы, называемые также диаграммами Пурбэ, показывают термодинамически предпочтительные области существования различных окислительно-восстановительных форм рассматриваемого элемента в зависимости от значения pH и потенциала. При наложении диаграмм, построенных для присутствующих элементов, появляется возможность прогнозировать химические реакции и предвидеть направление их протекания. Например, из диаграммы зависимости окислительно-восставительного потенциала от значения pH, построенной для системы железо–вода (рис. 90), видно, что двухвалентное железо легко окисляется до гидроксида или иона трехвалентного железа под действием таких относительно слабых окислителей, как йод или кислород. По этой причине хорошо аэрируемые поверхностные воды содержат лишь небольшие количества растворенного железа. Процедура химического удаления железа основана именно на этом принципе: повышение окислительно-восстановительного потенциала для превращения ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+}, которые оседают в виде гидроксида трехвалентного железа.

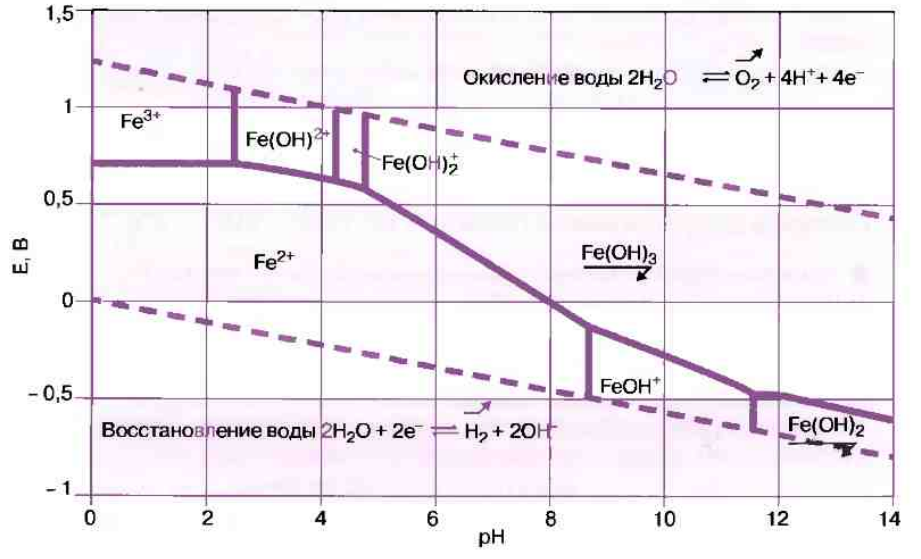


Рис. 90. Диаграмма зависимости окислительно-восстановительного потенциала E от значения pH для системы железо–вода (раствор с $2 \cdot 10^{-7}$ молекулами железа)

12.3. Основные понятия в обеззараживании

Обеззараживание заключается в инактивации патогенных организмов, переносимых водой: бактерий, вирусов и паразитов. Его следует отличать от стерилизации, которая направлена на полное удаление микроорганизмов. Антимикробное действие обеззараживающих веществ основано на окислительно-восстановительных процессах. Таким образом, эффективность химического дезинфектанта

непосредственно связана с его окисляющей способностью, которая, в свою очередь, зависит от температуры и величины pH.

Способ действия обеззараживающего вещества зависит от природы микроорганизма и его химической структуры. Как правило:

— при удалении бактерий воздействие окислителя увеличивает проницаемость клеточной мембраны и бактерии распадаются на макромолекулы нуклеиновых кислот (ДНК, РНК), препятствуя размножению этих микроорганизмов;

— при уничтожении вирусов окислитель проникает внутрь тела вируса и разрушает белки ДНК и РНК.

На рис. 91 показан порядок убывания средней устойчивости различных микроорганизмов к воздействиям химических дезинфектантов.



Рис. 91. Классификация микроорганизмов в соответствии с их средней устойчивостью к химическому обеззараживанию

Эффективность физико-химического обеззараживания выражают в логарифмических единицах в соответствии с процентным содержанием остаточных живых микроорганизмов, исходя из скорости инактивации первого порядка (табл. 24).

Таблица 24
Эффективность инактивации

Степень инактивации, %	90	99	99,9	99,99	99,999
Логарифмические единицы (lg)	1	2	3	4	5

Обычно принимается, что инактивация микроорганизмов следует кинетическому закону типа закона Чика–Ватсона (Chick–Watson)

$$N = N_0 \cdot \exp(-k \cdot D \cdot T),$$

где:

N_0 и N — концентрации микроорганизмов перед обеззараживанием и через время T соответственно;

D — поглощенная доза окислителя (концентрация C для химических реагентов или интенсивность облучения I для ультрафиолетового облучения);

k — константа скорости.

На практике для сравнения эффективности действия различных химических дезинфектантов используют параметр **CT** (остаточная концентрация обеззараживающего средства C, мг/л, умноженная на время контакта T, мин).

При оценке качества обеззараживания учитываются и другие факторы:

— последействие окислителя;

— оживление микроорганизмов в результате развития механизмов восстановления.

В гл. 17 рассматриваются все параметры, обусловливающие эффективность обеззараживания: выбор окисляющей системы, скорость инактивации патогенных организмов, конструкция реактора, влияние качества воды.

12.4. Окислители и средства обеззараживания

12.4.1. Кислород

Кислород — самый распространенный элемент в природе. В молекулярной форме кислород представляет собой бесцветный газ, относительно слаборастворимый в воде (физические свойства кислорода см. в гл. 8, п. 3.3).

Как можно видеть из реакций окисления и восстановления, окислительная способность кислорода сильно зависит от величины pH среды, причем она относительно мала по сравнению с другими применяемыми окислителями. При нейтральных значениях pH окислительно-восстановительный потенциал кислорода составляет +0,815 В. Этим и объясняется тот факт, что кислород, растворенный в воде, способен окислять лишь некоторые соединения, например двухвалентное железо. Основной целью применения кислорода в качестве химического окислителя при очистке воды является удаление солей железа:

$$O_2 + 4Fe^{2+} + 8OH^- + 2H_2O \rightarrow \underline{4Fe(OH)_3\downarrow} \quad (0{,}14 \text{ мг } O_2/\text{мг Fe}).$$

Скорость этой реакции возрастает с повышением величины pH среды. Насыщение воды кислородом путем открытой азрации имеет также полезный побочный эффект, состоящий в удалении некоторых растворенных газов, например сероводорода H_2S и углекислого газа CO_2 (см. п. 3.13).

Кислород, находясь в своем основном (триплетном) электронном состоянии, ведет себя как дирадикал. При этом он химически инертен в отношении ОВ, чем и объясняется сохранение жизнедеятельности микроорганизмов в присутствии кислорода. Существуют три основных метода, позволяющих повысить окислительную способность кислорода:

— возбуждение атомов кислорода воздействием УФИ в присутствии фотосенсибилизаторов (специальных веществ, повышающих их чувствительность) — метод, широко применяемый в органическом синтезе;

— образование комплексов кислорода с переходными металлами (таков, например, механизм действия ферментов на оксигеназу);

— восстановление кислорода до анионного радикала пероксида $O_2^{\cdot-}$, находящегося в кислотно-щелочном равновесии с радикалом гидропероксида $HOO^{\cdot}$. Обе эти формы кислорода способны инициировать механизм окисления свободными радикалами.

В настоящее время лишь два последних метода используются на практике для окисления ОВ в обработке воды. Основанные на них производные процессы носят название жидкофазного окисления; они осуществляются при повышенных температуре и давлении, при которых увеличивается скорость химических реакций. В результате кислород приобретает способность к окислению многих органических соединений в соответствии с условиями его применения и природой используемого катализатора. Процессы этого типа применяются в обработке концентрированных жидких промышленных отходов и в обработке осадков (см. гл. 19, п. 6, способ **Minéralis**).

12.4.2. Хлор и гипохлорит

Хлор, имеющий химическую формулу Cl_2, при нормальных температуре и давлении находится в газообразном состоянии.

Таблица 25
Свойства хлора

Молярная масса, г/моль	70,906
Физическое состояние при 15 °С	Газ желто-зеленого цвета
Температура, °С:	
– плавления	–101,00
– кипения	–34,05
– критическая	144,00
Критическое давление, кПа	7710,83
Плотность газа по отношению к плотности воздуха	2,491
Плотность при 0 °С, г/л	3,222
Растворимость в воде при 20 °С, г/л	7,3

При введении хлора в воду он очень быстро в ходе эндотермической реакции образует хлорноватистую и хлористо-водородную кислоты:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HOCl + HCl.$$

Гидролиз хлора завершается в течение нескольких десятых долей секунды. Затем происходит диссоциация хлорноватистой кислоты:

$$HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^-.$$

Таким образом, растворение хлора в воде приводит к образованию хлорноватистой кислоты и аниона гипохлорита, соотношение между которыми зависит от величины pH и температуры среды. На рис. 92 приведен график зависимости относительных концентраций двух этих форм от величины pH среды при температуре 15 °С.

Хлор можно вводить в воду как в газообразном виде, так и в форме гипохлорита [раствор натриевой соли (жавелевая вода) или порошок кальциевой соли]. При этом величина pH среды определяет характер образующихся форм. Для практических целей применяют следующие показатели:

— содержание свободного хлора, равное сумме концентраций хлорноватистой кислоты и гипохлорита, определяемых аналитическим методом;

— содержание свободного активного хлора, присутствующего в форме хлорноватистой кислоты (ее выведение на основе содержания свободного хлора возможно с помощью кривой, показанной на рис. 92);

— хлорометрический градус раствора гипохлорита, соответствующий концентрации раствора, который под действием соляной кислоты при нормальных условиях температуры и давления выделяет 1 л газообразного хлора; 1 хлорометрический градус эквивалентен содержанию 3,17 г/л активного хлора;

— содержание активного хлора, показывающее эквивалентную концентрацию свободного хлора в гипохлорите: 1 г гипохлорита натрия эквивалентен 0,95 г активного хлора.

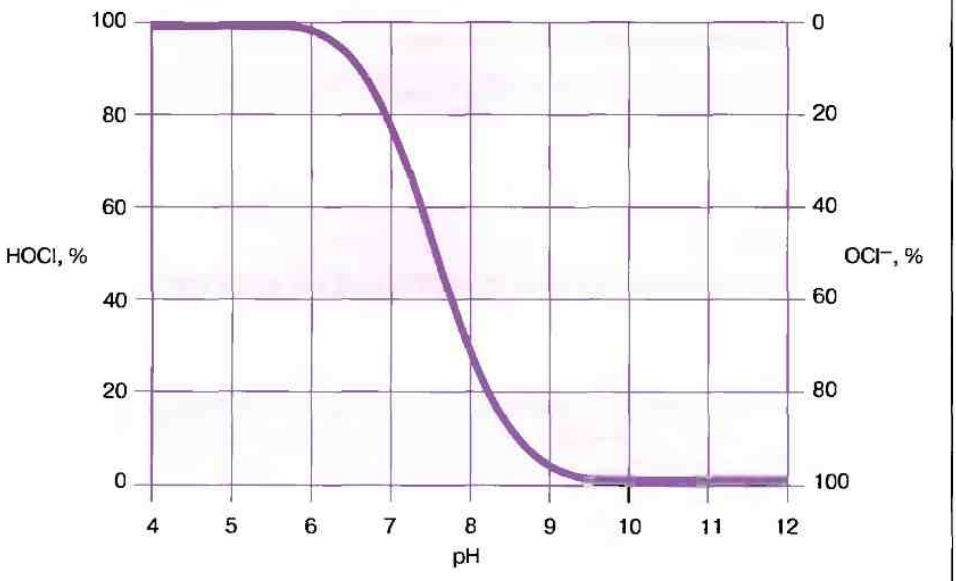


Рис. 92. Зависимость относительных концентраций хлорноватистой кислоты и аниона гипохлорита от величины pH среды при 15 °C

Хлор взаимодействует со многими соединениями, причем в зависимости от величины pH среды он вступает в реакцию в форме хлорноватистой кислоты и/или иона гипохлорита.

12.4.2.1. Действие на аммонийный азот

Аммонийный азот взаимодействует с хлором, образуя газообразный азот:

$$2NH_4^+ + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6Cl^- + 8H^+ \ (7{,}6 \text{ мг } Cl_2/\text{мг } N\text{-}NH_4^+).$$

Реакция имеет чрезвычайно сложный механизм, первые стадии которого приводят к образованию хлораминов:

— монохлорамина: $NH_4^+ + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_3O^+$; (1)

— дихлорамина: $NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$; (2)

— трихлорамина: $NHCl_2 + HOCl \rightarrow NCl_3 + H_2O$. (3)

Весь комплекс органических и неорганических хлораминов образует «связанный» хлор, называемый так в противоположность свободному хлору. Высвобождение азота происходит при повышенном уровне хлорирования в ходе последующих реакций (гидролиз, нейтрализация ионов, окисление хлором) моно- и дихлорамина. При нейтральном значении pH монохлорамин является доминирующей формой, если величина молярного отношения $HOCl–NH_4^+$ меньше единицы. Это соединение окисляется хлором согласно реакции

$$2NH_2Cl + HOCl \rightarrow N_2 + 3HCl + H_2O. \quad (4)$$

При этом суммарная реакция является результатом сложения уравнений (1) и (4):

$$2NH_4^+ + 3HOCl \rightarrow N_2 + 3HCl + H_2O + 2H_3O^+.$$

Дозу введенного хлора, соответствующую стехиометрической дозе, называют **точкой перегиба или критической точкой** (от англ. *break-point*). На кривой поглощения хлора (рис. 93) эта критическая точка C соответствует полному превраще-

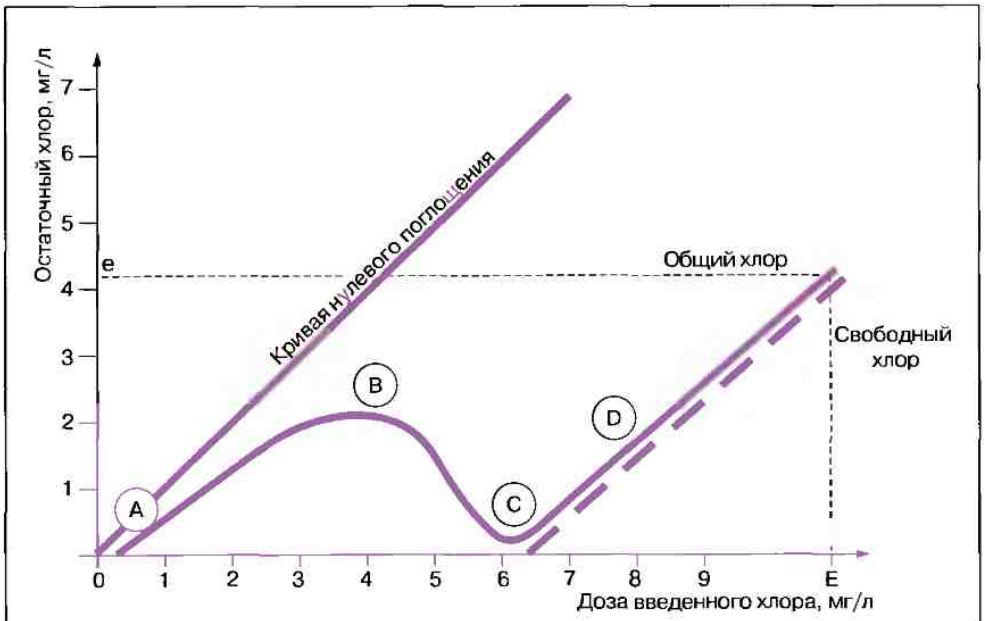


Рис. 93. Кривая поглощения хлора с критической точкой

нию (между B и C) образовавшихся хлораминов (между A и B) и началу появления свободного хлора (D). При хлорировании природной воды кривая поглощения смещается вправо: присутствие органических веществ обусловливает немедленное поглощение хлора, что и смещает критическую точку в область свыше 10 мг на 1 мг аммонийного азота.

12.4.2.2. Действие на другие неорганические соединения

Хлорирование может приводить к образованию из присутствующих в воде загрязнений различных соединений (хлорамины, бромат-ионы), считающихся вредными для здоровья и в связи с этим регламентируемых различными нормативными документами. Присутствие в хлорированной воде этих вторичных загрязнений главным образом определяется значением pH среды, дозой введенного хлора и временем реакции.

12.4.2.3. Действие на органические соединения

Действие хлора на органические соединения носит селективный характер (табл. 27). Он воздействует на некоторые предпочтительные центры (восстановительные группы, ненасыщенные и нуклеофильные связи) и вызывает модификацию структуры с образованием более окисленных и/или замещенных соединений (хлорорганические соединения). В результате этого хлорирование воды питьевого назначения может приводить к образованию соединений, придающих воде вкус и запах (альдегиды, хлорфенолы), а также токсичных и/или потенциально канцерогенных соединений (трихлорметаны и другие галоидорганические соединения) — см. гл. 2, п. 2.8. Как и в случае неорганических соединений, присутствие в хлорированной воде этих вторичных загрязнений определяется значением pH среды, дозой внесенного хло-

Таблица 26
Реакции хлора с неорганическими соединениями

- Осаждение железа

Железо, которое обычно присутствует в форме бикарбоната, превращается в хлорид трехвалентного железа, быстро гидролизующийся до гидроксида трехвалентного железа:
$2Fe(HCO_3)_2 + Cl_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + CaCl_2 + 6CO_2$ (0,64 мг Cl_2/мг Fe).
Реакция приводит к снижению величины pH и протекает при оптимальном значении, равном 7; при этом она практически мгновенна для неорганического железа, тогда как для органических комплексов реакция более замедленна

- Осаждение марганца

Марганец осаждается в форме диоксида марганца:
$Mn^{2+} + Cl_2 + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2Cl^- + 2H_2O$ (1,29 мг Cl_2/мг Mn).
Величина pH реакции может изменяться от 8 до 10, оптимальное значение — 10

- Окисление сульфидов

Сероводород, встречающийся в подземных водах, очень быстро реагирует с хлором и в зависимости от величины pH образует серу или серную кислоту:
$H_2S + Cl_2 \rightarrow S + 2HCl$ (2,08 мг Cl_2/мг H_2S);
$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$ (8,34 мг Cl_2/мг H_2S), pH = 6,4

- Окисление цианидов

Цианиды окисляются хлором в форме гипохлорита при величине pH свыше 8,5:
$CN^- + Cl_2 + 2OH^- \rightarrow CNO^- + 2Cl^- + H_2O$ (2,73 мг Cl_2/мг CN^-)

- Окисление нитритов

Окисление нитритов хлором предполагает участие хлорноватистой кислоты:
$NO_2^- + HOCl \rightarrow NO_3^- + HCl$ (1,54 мг Cl_2/мг NO_2^-)

- Окисление бромидов

Реакция происходит с хлорноватистой кислотой:
$Br^- + HOCl \rightarrow HBrO + Cl^-$ (0,89 мг Cl_2/мг Br^-).
При величине pH менее 7 могут образовываться небольшие количества броматов

ра и временем реакции. Нежелательные побочные продукты образуются главным образом в присутствии свободного хлора, т. е. при дозе хлора свыше критической точки (см. рис. 93).

Таблица 27
Взаимодействие хлора с органическими соединениями

Органические соединения	*Продукты хлорирования*
Спирты	Хлорированные альдегиды, кислоты и кетоны
Альдегиды и кетоны	Хлоркетоны, хлороформ, хлорированные кислоты
Тиолы	Бисульфиды
Сульфиды	Сульфоксиды, сульфоны
Амины	Хлорамины
Аминокислоты	Карбонилы, амины, нитрилы

12.4.2.4. Действие на патогенные организмы

Хлор (особенно хлор, находящийся в форме хлорноватистой кислоты) является мощным биоцидным реагентом. Таким образом, для нормального обеззараживания необходимо перейти через критическую точку. Эффективность хлора как бактерицидного реагента общепризнанна. Известно также его заметное противовирусное действие, выражающееся в инактивации патогенных энтеровирусов. Вместе с тем действие хлора на паразитарные организмы, в частности на инцистированные, пренебрежимо мало.

Действием хлора на аммонийный азот можно воспользоваться для формирования хлораминов, обладающих бактериостатическим эффектом (препятствующим размножению бактерий) вследствие своего последействия. Они могут образовываться при хлорировании содержащей ионы аммония воды дозой меньше критической точки либо при одновременном введении хлора и солей аммония или аммиака в массовом соотношении $Cl_2/N\text{-}NH_4^+$ от 2 до 4.

12.4.3. Диоксид хлора

Диоксид хлора является соединением, в котором хлор имеет число окисления +IV. Молекула диоксида хлора обладает одним неспаренным электроном и поэтому может рассматриваться как относительно устойчивый радикал (табл. 28).

Диоксид хлора чрезвычайно растворим в воде. Его растворимость зависит от температуры и давления. Растворение диоксида хлора в воде при нейтральном значении pH дает смесь хлорноватистой и хлорноватой кислот:

$$2ClO_2 + H_2O \leftrightarrow HClO_2 + HClO_3.$$

В щелочной среде диоксид хлора превращается в ионы хлорита и хлората. При величине pH выше 11 реакция становится необратимой:

$$2ClO_2 + 2OH^- \leftrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O.$$

В нейтральной или кислой среде диоксид хлора медленно взаимодействует с водой, образуя хлорноватую кислоту:

$$6ClO_2 + 3H_2O \leftrightarrow 5HClO_3 + HCl.$$

Диоксид хлора быстрее, чем хлор, реагирует с растворенным железом и марганцем. Он также способен окислять сульфиды, нитриты и цианиды. Вместе с тем он не окисляет ни бромиды (за исключением реакций при воздействии света), ни растворенный аммиак.

Таблица 28
Свойства диоксида хлора

Молярная масса, г/моль	67,45
Физическое состояние при 15 °С	Газ оранжевого цвета
Температура, °С: *– плавления* *– кипения*	 –59,5 11
Плотность газа по отношению к воздуху	2,4
Растворимость в воде при температуре 20 °С и давлении 101,325 кПа, г/л	70

Кроме того, хлор, присутствующий в воде в форме хлорноватистой кислоты, окисляет диоксид хлора и ионы хлорита до хлоратов:

$$2ClO_2 + HOCl + H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 3H^+ + Cl^-;$$
$$ClO_2^- + HOCl + OH^- \rightarrow ClO_3^- + Cl^- + H_2O.$$

Таблица 29
Реакции диоксида хлора с неорганическими соединениями

- Осаждение железа

$Fe_2^+ + ClO_2 + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + ClO_2^-$ (1,2 мг ClO_2/мг Fe).
Реакция протекает при оптимальном значении pH от 8 до 9

- Осаждение марганца

$Mn^{2+} + 2ClO_2 + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2ClO_2^- + 2H_2O$ (2,45 мг ClO_2/мг Mn).
Окисление завершается при величине pH реакции свыше 7

- Окисление сульфидов

$2S^{2-} + 2ClO_2 \rightarrow SO_4^{2-} + S + 2Cl^-$ (2,1 мг ClO_2/мг S)

- Окисление нитритов

$NO_2^- + 2ClO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2ClO_2^- + 2H^+$ (2,94 мг ClO_2/мг NO_2^-)

- Окисление цианидов

$CN^- + 2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow CNO^- + 2ClO_2^- + H_2O$ (5,19 мг ClO_2/мг CN^-)
Окисление цианидов, связанных в комплекс с кобальтом или никелем, значительно затруднено, а в комплексе с железом — вообще не имеет места. Последующее окисление цианатов возможно в области значений pH от нейтрального до кислого

В отношении органических загрязнений диоксид хлора имеет меньшую, чем хлор, окислительную способность и более узкий спектр воздействия:

— он быстро взаимодействует с производными фенола, вторичными и третичными аминами, а также с серосодержащими органическими соединениями;

— в то же время он практически инертен в отношении ненасыщенных соединений, отличных от фенолов; кислородсодержащих соединений и первичных аминов (аминокислот).

К органическим продуктам, образующимся при обработке воды диоксидом хлора, в основном относятся карбоновые кислоты, глиоксаль, альдегиды, кетоны и в некоторых случаях — полимеры. В процессе обработки **подавляющая часть диоксида хлора превращается в ионы хлорита**, тогда как остаточный диоксид хлора постепенно переходит в ионы хлората и хлорида. Однако хлориты, равно как и нитриты, являются токсичными соединениями (образование метгемоглобина). Вследствие этого суммарная концентрация диоксида хлора, ионов хлорита и хлората в воде, предназначаемой для потребления человеком, во многих странах жестко регламентируется с ограничением доз, разрешенных к применению.

Основное преимущество по сравнению с хлором при применении диоксида хлора для обработки воды пищевого назначения заключается в том, что он не образует ни тригалогенметанов, ни иных галогенорганических соединений. Следует признать, что на практике избыток хлора, используемого при получении диоксида хлора, все же приводит к образованию небольших количеств галогенорганических соединений. Диоксид хлора является наилучшим продуктом для удаления фенолов, сообщающих воде привкус и запах; однако при использовании недостаточной дозы реа-

гента могут образовываться побочные хлорорганические продукты, обладающие лекарственным привкусом.

Диоксид хлора — более эффективный биоцид, чем хлор. Он разрушает вирусы, бактерии и споры, а также биопленки, образующиеся в трубопроводах.

12.4.4. Озон

Озон — это газ (табл. 30), присутствующий в стратосфере в результате преобразования молекулярного кислорода под действием ультрафиолетового излучения Солнца. Таким образом, озон формирует слой, защищающий биосферу от вредного воздействия ультрафиолетовых лучей.

Согласно химической формуле O_3 молекулы озона состоят из трех атомов кислорода.

Таблица 30
Свойства озона

Молярная масса, г/моль	48
Физическое состояние при температуре 15 °С	Газ
Температура, °С: *– плавления* *– кипения* *– критическая*	 –193 –111,9 –12,1
Критическое давление, кПа	5460
Плотность газа по отношению к плотности воздуха	1,657
Плотность газа при температуре 0 °С и давлении 101,325 кПа, г/л	2,144
Растворимость при температуре 0 °С и давлении 101,325 кПа, мг/л на мг/л газа	0,24

Озон малорастворим в воде. Его растворимость понижается при увеличении температуры или при уменьшении концентрации озона в газе (см. гл. 8, п. 3.37).

Разложение озона в воде происходит в результате цепных реакций, механизм которых инициируется действием различных растворенных веществ, присутствовавших в воде или образовавшихся в ней в процессе обработки. Оно:

— инициируется ионом гидроксида (повышенное значение pH), перекисью водорода (образующейся при окислении органических соединений), двухвалентным железом, муравьиной и глиоксиловой кислотами, а также гуминовыми веществами;

— распространяется активаторами (веществами, добавление которых к катализатору увеличивает его активность), в роли которых могут выступать соединения с арильными группами, муравьиная и глиоксиловая кислоты, первичные и вторичные спирты, а также гуминовые вещества;

— обрывается ингибиторами, поглощающими гидроксильный радикал: ионами карбоната и бикарбоната, ионом фосфата (при значительной его концентрации), уксусной кислотой, третичными спиртами, органическими соединениями, имеющими алкильные группировки, а также гуминовыми веществами.

Таким образом, время существования свободного озона определяется наличием вышеперечисленных веществ.

Химическое поведение озона в воде можно описать реакциями двух типов в зависимости от того, реагирует ли он **непосредственно в своей молекулярной форме** или же разлагается (в соответствии с разнообразными механизмами) с образованием **гидроксильного радикала ОН°**, являющегося более сильным окислителем, чем сам озон ($E^{\circ} = 2{,}80$ В).

Окисление субстрата М может происходить одновременно по обеим схемам (рис. 94). Однако на практике действие одной из окисляющих форм (радикал гид-

Таблица 31
Реакции озона с неорганическими соединениями

- Осаждение железа

$2Fe^{2+} + O_3 + 5H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + O_2 + 4H^+$ (0,43 мг O_3/мг Fe).

Ионы двухвалентного железа быстро окисляются озоном до нерастворимого гидроксида трехвалентного железа

- Осаждение марганца

$Mn^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2H^+ + O_2$ (0,88 мг O_3/мг Mn).

Марганец взаимодействует с озоном медленнее, чем железо. Скорость реакции значительно снижается, если вода содержит ОВ. Кроме того, избыток озона приводит к образованию перманганата, придающего воде розоватое окрашивание

- Окисление сульфидов

$S^{2-} + 4O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 4O_2$ (6 мг O_3/мг S).

Озон окисляет сульфиды в сульфаты

- Окисление нитритов

$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$ (1,04 мг O_3/мг NO_2^-).

Нитриты чрезвычайно восприимчивы к действию озона

- Окисление цианидов

$CN^- + O_3 \rightarrow CNO^- + O_2$ (1,85 мг O_3/мг CN^-).

Окисление цианидов озоном происходит в щелочной среде. Последующее преобразование цианатов возможно также при щелочном значении pH среды. На практике количество озона, требующееся для удаления цианидов, несколько превышает стехиометрическое вследствие возрастания окислительной способности других соединений, которые могут окисляться в щелочной среде

- Окисление аммиака

$NH_3 + 4O_3 \rightarrow NO_3^- + 4O_2 + H_3O^+$ (13,71 мг O_3/мг $N\text{-}NH_4^+$).

Лучше всего реакция идет при щелочном значении pH, и в этих условиях она протекает одновременно по схемам прямого и непрямого окисления

- Окисление галогенидов

Теоретически озон способен окислять любые галогениды. На практике же скорость реакции с хлоридами практически равна нулю, весьма велика для иодидов и имеет промежуточное значение для бромидов. Бромид-ион превращается в ион гипобромита:

$Br^- + O_3 \rightarrow BrO^- + O_2$.

Образующийся гипобромит может вновь переходить в бромид, частично окисляться до бромата, а также реагировать с органическими соединениями или аммиаком. Образование ионов бромата обязательно следует контролировать

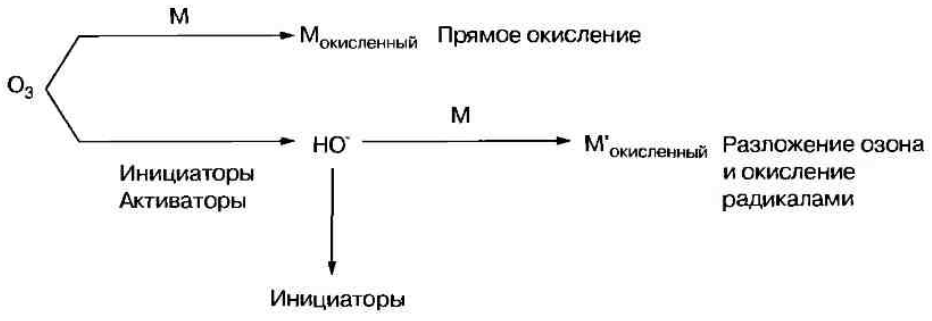


Рис. 94. Возможные пути окисления озоном

роксила или озон) является преобладающим, что определяется условиями среды (в первую очередь величиной pH), скоростью взаимодействия озона с присутствующими соединениями и природой образующихся продуктов (которые могут иметь способность к ускорению или замедлению разложения озона).

Различие действия озона на ОВ позволяет разделить их на три следующие группы:

— легкоокисляемые ароматические и ненасыщенные алифатические соединения;

— слабоокисляемые кислородсодержащие, насыщенные и ненасыщенные галогенсодержащие соединения;

— абсолютно инертные по отношению к озону соединения (соединения, не имеющие связей C–H, например четыреххлористый углерод, пентахлорфенол).

Озон является самым мощным химическим дезинфектантом, применяемым в обработке воды. Кроме того, его действие на патогенные организмы не зависит от величины pH. Вместе с тем малая устойчивость озона в водной среде вынуждает прибегать к применению постоянно присутствующего в воде окислителя для защиты сети распределения от биологической активности. Способность озона к инактивированию живых клеток может простираться вплоть до их разрушения. Именно это используется в технологии **Biolysis O** (см. гл. 11, п. 4).

Таблица 32
Реакция озона с органическими соединениями

Органические соединения	*Продукты озонирования*
Алкены	Кислоты, насыщенные альдегиды, диоксид углерода
Ароматические соединения	Фенолы, хиноны, алифатические кислоты, диоксид углерода
Амины	Гидроксиламины, аминоксиды, амиды, аммиак, нитраты, карбоновые кислоты
Спирты	Альдегиды, карбоновые кислоты, кетоны
Альдегиды и кетоны	Карбоновые кислоты

12.4.5. Перманганат

Перманганат является кислородсодержащим соединением марганца с числом окисления +VII, имеет анионную природу и находит практическое применение в форме перманганата калия $KMnO_4$ (табл. 33).

Таблица 33
Свойства перманганата калия

Молярная масса, г/моль	158,03
Физическое состояние при 15 °С	Твердое кристаллическое соединение фиолетового цвета
Плотность, г/см^3	2,073
Растворимость в воде при 20 °С, г/л	65

Растворимость перманганата калия возрастает с температурой. При обработке природных вод в зависимости от величины pH среды имеет место одна из двух приведенных ниже реакций.

■ **В кислой среде**

$$KMnO_4 + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + K^+ \ (E^\circ = 1{,}68 \text{ В}).$$

■ **В нейтральной или щелочной среде**

$$KMnO_4 + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + KOH + 3OH^- \ (E^\circ = 0{,}59 \text{ В}).$$

В результате этих реакций образуется диоксид марганца, нерастворимый в воде при величине pH выше 3,5. Вследствие этого обработка воды с использованием перманганата калия требует последующего отделения выпавшего в осадок диоксида марганца на этапе коагуляции с последующим отстаиванием или фильтрованием.

Таблица 34
Реакции перманганта калия с неорганическими соединениями

- Осаждение железа

$3Fe^{2+} + MnO_4^- + 2H_2O + 5OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_3 + MnO_2$ (0,94 мг $KMnO_4$/мг Fe).

При величине pH между 6 и 10 реакция протекает очень быстро. Требующееся на практике количество перманганата меньше стехиометрического вследствие адсорбции двухвалентного железа образующимся диоксидом марганца, причем интенсивность этого процесса повышается с ростом величины pH

- Осаждение марганца

$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$ (1,92 мг $KMnO_4$/мг Mn).

Скорость реакции возрастает с увеличением значения pH, и в данном случае адсорбционная способность диоксида марганца способствует снижению необходимой дозы перманганата

Окислительная способность перманганата в отношении содержащихся в воде загрязнений чрезвычайно сильно зависит от величины pH среды. На практике рекомендуется работать в диапазоне значений pH между 6 и 8,5. При этих условиях неорганическими загрязнениями, наиболее подверженными воздействию перманганата, являются растворенные железо и марганец. Возможно также окисление сульфидов и цианидов. Напротив, на аммиачный азот, как и на ионы бромида, перманганат практически не оказывает действия.

Механизмы окисления перманганатом калия ОВ достаточно сложны (табл. 35). Его окислительную способность в отношении ОВ можно представить следующим образом:

— серосодержащие соединения, первичные амины и альдегиды: быстрая реакция окисления;

— кетоны и ароматические соединения: медленная реакция окисления.

Таблица 35
Реакция перманганата с ОВ

Органические соединения	*Продукты окисления*
Алкены	Спирты
Спирты и альдегиды	Карбоновые кислоты
Сульфиды	Сульфонаты
Амины	Карбоновые кислоты, аммиак

Применение перманганата калия не приводит к образованию тригалогенметанов.

Наконец, общепризнанно, что действия перманганата калия недостаточно для полного обеззараживания воды, предназначаемой для пищевого потребления. Вследствие этого необходимо завершающее обеззараживание.

12.4.6. Перекись водорода

Перекись водорода имеет химическую формулу H_2O_2 (табл. 36).

Перекись водорода является неустойчивым соединением. Она легко разлагается с выделением кислорода по экзотермической реакции

Таблица 36
Свойства перекиси водорода

Молярная масса, г/моль	34,02
Физическое состояние при 15 °С	Бесцветная жидкость
Плотность при 0 °С	1,463
Температура, °С: *– плавления* *– кипения*	 –0,43 152
Объемная масса, г/см^3	1,114
Растворимость в воде	Смешивается с водой

$$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O.$$

Разложение перекиси водорода происходит в контакте с различными пористыми веществами (например, пемзой, диоксидом марганца) или при взаимодействии с веществами, находящимися в растворе (ионами гидроксила и некоторых металлов). Скорость реакции зависит от концентрации перекиси водорода в растворе.

Перекись водорода существует в водных растворах, имеющих концентрацию от 30 до 70 % по массе, которую часто выражают через объем, соответствующий объему кислорода, выделяемого одним литром раствора и измеренного при нормальных температуре и давлении (0 °С и 101,325 кПа). Преобразование массовых процентов в единицы объема производится согласно соотношению

$$1 \text{ объем} = 3{,}67 \cdot \% \text{ по массе}.$$

Пример: концентрация 30 % по массе эквивалентна 110 объемам.

Окислительная способность перекиси водорода в воде связана с ее слабокислотным характером, а также с окислительно-восстановительной способностью:

$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow HO_2^- + H_3O^+$ (константа ионизации $K_a = 2{,}4 \cdot 10^{-12}$ при температуре 25 °С);

кислая среда: $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$ ($E^\circ = 1{,}78$ В);

щелочная среда: $HO_2^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 3OH^-$ ($E^\circ = 0{,}88$ В).

Таблица 37

Реакции перекиси водорода с органическими и неорганическими соединениями

- Окисление сульфидов

$H_2S + H_2O_2 \rightarrow S + 2H_2O$ (1,06 мг H_2O_2/мг S).

Сульфиды быстро окисляются перекисью. Основным продуктом реакции является коллоидная сера. Наиболее благоприятным условием для реакции является диапазон значений pH от 7 до 13. При этом преобладающей ионной формой становится гидрогеносульфид

- Окисление цианидов

$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O$ (1,31 мг H_2O_2/мг CN).

Перекись водорода медленно реагирует с цианидами. Реакция может ускоряться в присутствии меди или гипохлорита натрия

- Окисление алкенов

Алкен $\xrightarrow{H_2O_2}$ Эпоксид.

Реакция перекиси водорода с некоторыми алкенами протекает в щелочной среде

- Окисление альдегидов и кетонов

Альдегид, кетон $\xrightarrow{H_2O_2}$ Карбоновая кислота

- Окисление сероорганических соединений

Тиол $\xrightarrow{H_2O_2}$ Дисульфид, сульфоновая кислота.

Сера $\xrightarrow{H_2O_2}$ Сульфоксид, сульфон

- Окисление аминов

Амин $\xrightarrow{H_2O_2}$ Нитросоединения, гидроксиламин, аминоксид.

Третичные амины реагируют с перекисью водорода, образуя аминоксиды. Вторичные амины дают гидроксиламины, а первичные ароматические амины приводят к образованию нитропроизводных соединений

При значениях pH, характерных для природной воды, перекись водорода находится в воде в молекулярной форме. В табл. 37 указаны возможные пути взаимодействия перекиси водорода с присутствующими в воде загрязнениями.

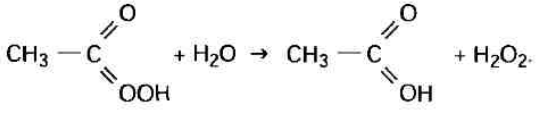
Перекись водорода довольно редко используется в обработке вод. Ее применение ограничивается некоторыми специфическими назначениями — в первую очередь это удаление сульфидов и цианидов.

Точно так же бактерицидные и противоводорослевые свойства перекиси водорода находят применение лишь при обработке воды плавательных бассейнов или промышленных систем водораспределения.

12.4.7. Надуксусная кислота

Надуксусная кислота, называемая также пероксиуксусной (табл. 38), как и перекись водорода, принадлежит к семейству перекисных соединений, характеризующихся присутствием двух соседствующих атомов кислорода (–O–O–, перекисная группа). Химическая формула надуксусной кислоты — CH_3COOOH.

Надуксусная кислота — это бесцветная жидкость, обладающая едким запахом; она смешивается с водой в любых соотношениях. Надуксусная кислота неустойчива и в чистом состоянии не существует. Она присутствует в водных растворах в смеси с уксусной кислотой и перекисью водорода согласно равновесию



$$CH_3-C(=O)-OOH + H_2O \rightarrow CH_3-C(=O)-OH + H_2O_2.$$

Наряду с надуксусной и уксусной кислотами, перекисью водорода и водой в коммерческие растворы этого продукта добавляют стабилизаторы (серная кислота), а также комплексообразующие и хелатные соединения. Наиболее концентрированные растворы содержат 40 % надуксусной кислоты, 40 % уксусной кислоты, 5 % перекиси водорода и 13 % воды.

Таблица 38
Свойства надуксусной кислоты (40%-й раствор)

Молярная масса, г/моль	79,06
Плотность при 20 °C	1,226
Температура, °C: *– плавления* *– кипения*	 –0,2 105
Упругость пара при 20 °C, кПа	1,432
Температура самовоспламенения, °C	200
pK_a при 25 °C (см. гл. 1, п. 2.2)	8,2

В водном растворе надуксусная кислота менее устойчива, чем перекись водорода. Она самопроизвольно разлагается на уксусную кислоту и кислород. Реакция ускоряется под действием тепла (взрыв при нагревании до 110 °C) и в присутствии ионов металлов (железа, меди, марганца, никеля, хрома):

$$CH_3COOOH \rightarrow CH_3COOH + {}^1/_2\, O_2.$$

Надуксусная кислота — сильный окислитель, способный реагировать со многими органическими и неорганическими соединениями. Ее окислительные свойства главным образом используются по следующим назначениям:

— в химическом синтезе (инициатор полимеризации и агент сшивания полимеров);

— в процессах отбеливания текстильных волокон и бумажной массы;

— для обеззараживания и стерилизации в аграрно-пищевой промышленности и в сфере медицинских услуг.

Антимикробное действие надуксусной кислоты (общие колиформы, *E. coli*, фекальные стрептококки, споры *Clostridium*, бактериофаги) позволяет рассматривать возможность ее применения для обеззараживания сточных вод, особенно в случае периодического обеззараживания (несколько месяцев в году).

12.4.8. Ультрафиолетовое излучение

Ультрафиолетовое излучение находится в электромагнитном спектре в диапазоне длин волн λ от 100 до 400 нм, т. е. располагается между видимой областью и рентгеновским излучением. В свою очередь, ультрафиолетовая область разделяется на четыре поддиапазона длин волн (рис. 95).

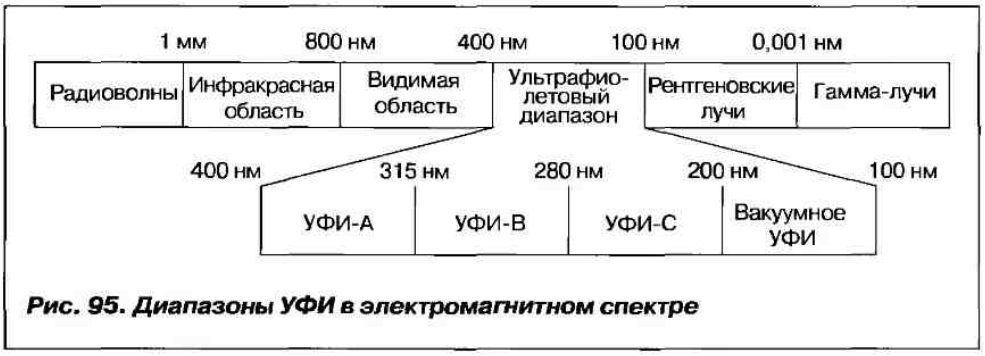


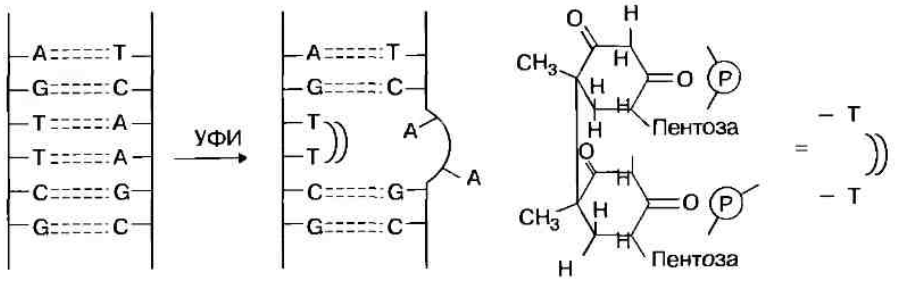
Рис. 95. Диапазоны УФИ в электромагнитном спектре

Все УФИ являются источником актиничных или химических волн, получивших свое название вследствие того, что энергия соответствующих фотонов способна вызывать химические преобразования в ходе фотохимических реакций. Излучение, используемое для обеззараживания, располагается в поддиапазоне УФИ-С, отвечающем «бактерицидной» области (см. гл. 17, п. 6). Дело в том, что компоненты клеточных тканей, белки и нуклеиновые кислоты поглощают УФИ в диапазоне 200–300 нм, причем **для ДНК допустимый максимум поглощения соответствует 260 нм**.

УФИ-С получают с помощью кварцевых ламп, заполненных парами ртути под малым или средним давлением. В зависимости от используемого источника получаемое излучение может быть квазимонохроматическим (254 нм) или полихроматическим.

Механизм бактерицидного действия основан на поглощении фотонов пиримидиновыми основаниями, входящими в состав ДНК, — главным образом, тимином, но также и цитозином. Облучение вызывает димеризацию двух соседних оснований, приводящую к обрыву цепочки ДНК, что делает невозможной ее последующую репликацию (обратимость) (рис. 96). Эффективность УФИ-обработки дока-

зана в отношении удаления различных микроорганизмов: бактерий, в том числе и в форме спор; ротавирусов и полиовирусов; цист простейших, например цист *Cryptosporidium*. Вместе с тем УФИ не способно инактивировать яйца глист.



A = Аденин, G = Гуанин, T = Тимин, C = Цитозин, U = Урацил

Рис. 96. Механизм воздействия УФИ на ДНК

Способность некоторых микроорганизмов к возвращению к жизни может снижать качество обеззараживания с помощью УФИ. Эта проблема возникает в связи с запуском механизмов, способных регенерировать структуру ДНК:

— фотореактивации (мономеризации димеров пиримидинов);

— удаления и восстановления (замены поврежденных нуклеотидов, сопровождаемой рекомбинацией неповрежденных звеньев цепочки).

Проводившиеся исследования показали, что фотореактивация возможна для колиформных бактерий (общих и фекальных), а также для *Escherichia coli, Streptomyces, Aerobacter, Penicillium, Saccharomyces* и *Micrococcus*.

Применение УФИ-обработки в целях обеззараживания приводит к минимальному образованию побочных продуктов. Однако некоторые химические соединения, присутствующие в воде, способны поглощать излучение на длинах волн, используемых для такой обработки, и поэтому могут давать побочные продукты. Это явление приобретает тем большую важность, чем более широк спектр УФИ используемого источника по сравнению с бактерицидной длиной волны (лампы среднего давления). Оно затрагивает, в частности, ароматические, а также хлорсодержащие алифатические соединения. Однако для их фотоокисления необходимы очень высокие дозы облучения, не имеющие ничего общего с принятыми условиями обработки. При этом наблюдается образование усваиваемых органических соединений и развитие мутагенеза, что является результатом воздействия излучения на ОВ, присутствующие в природной воде и способные поглощать лучистую энергию в диапазоне УФИ от 200 до 250 нм.

При облучении воды, содержащей нитраты, УФИ с длиной волны менее 240 нм в ней в результате фотолиза появляются нитриты.

12.4.9. Системы глубокого окисления

В целях дальнейшего повышения надежности химического окисления в настоящее время разрабатываются процессы глубокого окисления, способные обеспечивать более высокую эффективность окисления присутствующих в воде органических загрязнений. Общий принцип всех таких процессов заключается в создании

условий, необходимых для образования «вторичных», более мощных, хотя и менее селективных, окислителей непосредственно в среде, содержащей «первичный» окислитель. Этот процесс инициируется путем активации первичного окислителя. В большинстве случаев таким **вторичным окислителем является радикал гидроксила**, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого при температуре 25 °С составляет 2,8 В:

$$HO^{\bullet} + H^{+} + e^{-} \leftrightarrow H_2O.$$

Вторичный окислитель способен активировать глубокое окисление большинства органических соединений вплоть до их полной минерализации в форме углерода и воды. Радикал гидроксила, как правило, реагирует по меньшей мере в миллион раз быстрее, чем озон или перекись водорода, что позволяет значительно уменьшать габаритные размеры технологической установки.

Существует множество процессов глубокого окисления. Все они могут классифицироваться по типу активации первичного окислителя:

— **химическая активация**: в процессах с участием пары озона и перекиси водорода:

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet} + 3O_2 \quad (0{,}35\ г\ H_2O_2/г\ O_3,\ величина\ pH\ около\ 7{,}5);$$

— **фотохимическая активация**: в процессах, основанных на УФИ-обработке при одновременном воздействии окислителей (озон и/или перекись водорода), или в процессах, реализуемых с использованием фотокатализатора (например, диоксида титана):

$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\upsilon} H_2O_2 + O_2$ ($\lambda = 254$ нм);

$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2HO^{\bullet}$ ($\lambda < 365$ нм);

полупроводник $\xrightarrow{h\upsilon} (e^{-}, h^{+})$ (λ — переменная величина, зависящая от полупроводникового материала)

$h^{+} + H_2O \longrightarrow HO^{\bullet} + H^{+}$ — реакция электронной дырки;

$e^{-} + O_2 \longrightarrow O_2^{\bullet-}$ — реакция фотоэлектрона;

— **каталитическая активация**: в самой ранней разработке — системе «Fenton» (двухвалентное железо / перекись водорода), в процессах каталитического озо-

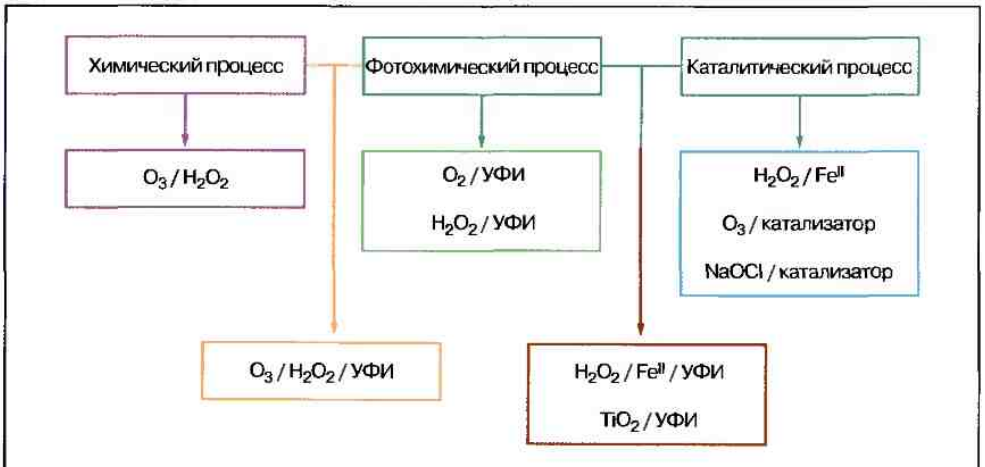


Рис. 97. Основные процессы глубокого окисления

нирования, среди которых можно отметить способ **Toccata** (см. гл. 17, п. 4.5), а также в каталитическом процессе на основе гипохлорита.

С момента своего появления на рынке в 70-х гг. прошлого столетия установки глубокого окисления постепенно находят применение в области обработки воды. Комбинированный процесс окисления озоном и перекисью водорода наиболее широко используется для удаления пестицидов в подготовке питьевой воды, но на сегодняшний день его внедрение во Франции запрещено из-за образования сопутствующих побочных продуктов (броматы и продукты окисления пестицидов). Фотохимические процессы преимущественно используют для удаления органических соединений, присутствующих в невысоких концентрациях, например, для восстановления качества грунтовых вод. Что же касается каталитических процессов, то они имеют широкую область применения, простирающуюся до обработки ПСВ предприятий таких отраслей, как бумажная, текстильная, химическая и т. д. (см. гл. 17, п. 4.5, способ **Toccata**).

12.5. Рекомендации по выбору окислителя

В табл. 39 и 40 сравнивается реакционная способность основных окислителей, используемых в настоящее время в обработке вод, а также рассматриваются отрицательные последствия их применения. Эффективность и побочные эффекты использования каждого окислителя зависят от многих взаимодействующих между собой факторов:

— качество обрабатываемой воды определяет природу потенциально возможных конкурирующих реакций;

Таблица 39
Возможные области применения основных окислителей

Цель окисления: удаляемое загрязнение	*Хлор*	*Диоксид хлора*	*Озон*	*Перманганат*
Железо и марганец	+	++	++++	++++
Аммонийный азот	+++	0	+	0
Цвет	+	++	+++	0
Привкус	+/–	++	++++	+/–
Органические соединения	+/–	+	++++	0
Биоразлагаемость ОВ	–	–	++	0
Недостатки	Эффективность зависит от величины pH, образование тригалогенметанов, галогенсодержащих продуктов, появление привкуса	Образование хлорита и хлората	Эффективность зависит от величины pH, возможно образование бромата	Появление окрашивания, появление осадка

Примечание. 0 — эффект отсутствует; +/– — переменный эффект; + — слабый положительный эффект; ++ — заметный положительный эффект; +++ — значительный положительный эффект; ++++ — превосходный положительный эффект.

Таблица 40
Потенциальные области применения основных дезинфектантов

Дезинфектант	*Хлор*	*Хлорамины*	*Диоксид хлора*	*Озон*	*УФИ*
Инактивация бактерий	++	+	++	+++	++
Инактивация вирусов	+++	+	++	+++	++
Инактивация цист простейших	0	0	0	+	+++
Эффект последействия	+	++	+	0	0

Примечание. 0 — эффект отсутствует; + — слабый положительный эффект; ++ — средний положительный эффект; +++ — превосходный положительный эффект.

— доза применяемого реагента должна соответствовать скоростям реакции различных удаляемых загрязнений.

Условия практического применения окислителей и связанные с этим технические ограничения рассматриваются в гл. 17.

Диаграммы, приведенные на рис. 98, иллюстрируют преимущества и пределы применения наиболее употребительных в настоящее время окислителей. Задача специалиста в области обработки воды состоит в оптимизации технологической линии путем совместного применения одного или нескольких средств, имеющихся в его распоряжении.

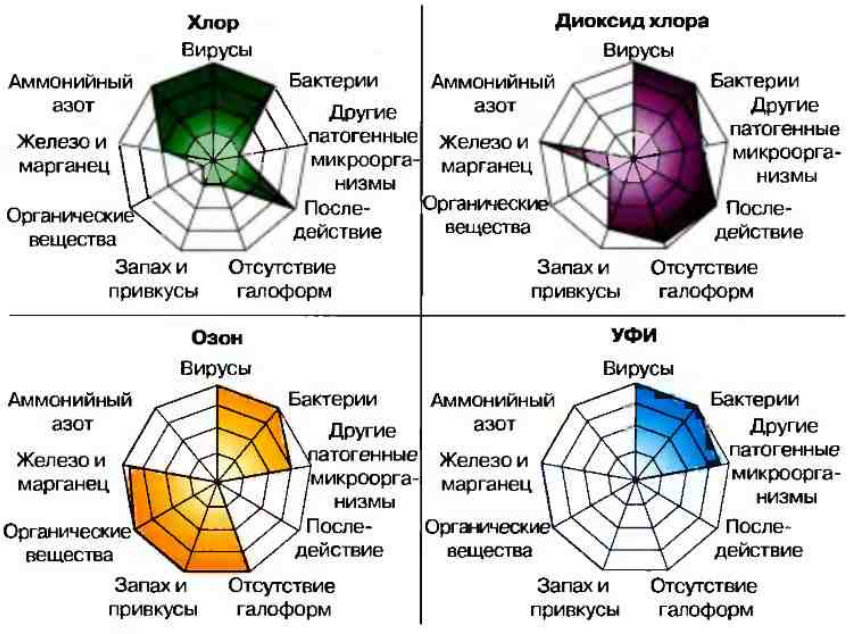


Рис. 98. Сравнение эффективности основных окислителей

12.6. Восстановители

Обработка воды способами физико-химического восстановления направлена на решение весьма специфических задач:

— удаление кислорода;
— восстановление шестивалентного хрома;
— восстановление нитритов;
— разложение остаточных окислителей.

12.6.1. Химическое восстановление кислорода

Для восстановления кислорода применяется сульфит натрия или бисульфит аммония, который, будучи более дорогостоящим, имеет свои преимущества, состоящие в простоте употребления и более значительном буферном действии.

Таблица 41
Реакции восстановления кислорода

- Сульфитом натрия
$O_2 + 2Na_2SO_3 \rightarrow 2Na_2SO_4$ (7,9 мг Na_2SO_3/мг O_2)

- Бисульфитом аммония
$O_2 + 2NH_4HSO_3 \rightarrow 2NH_4HSO_4$ (6,2 мг NH_4HSO_3/мг O_2)

Наиболее часто этот процесс применяется по следующим трем назначениям: обработка воды для котлов, кондиционирование воды замкнутых контуров охлаждения и кондиционирование воды при повторном ее использовании (на нефтяных месторождениях).

12.6.2. Восстановление шестивалентного хрома

Хром встречается главным образом в ПСВ, где он присутствует в трех- или шестивалентной форме. Удаление хрома химическими методами происходит в две стадии: восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного, осаждение трехвалентного хрома в форме гидроксида. Наиболее распространенными химическими формами шестивалентного хрома являются ионы хромата CrO_4^{2-}, бихромата $Cr_2O_7^{2-}$ и хромовая кислота H_2CrO_4.

В табл. 42 более подробно рассмотрены различные способы восстановления хрома с указанием количества реагента, теоретически необходимого для каждой реакции. Наиболее популярный метод состоит в использовании бисульфита натрия.

12.6.3. Восстановление остаточных окислителей

В некоторых случаях остаточные окислители следует восстанавливать или полностью удалять, например:

— при производстве питьевой воды, а также после обеззараживания ГСВ в целях предотвращения последующего образования нежелательных побочных продуктов;
— перед подачей воды на мембрану или ионообменную смолу;
— после транспортировки питьевой воды на большие расстояния;
— до сброса или повторного использования газа в случае применения озона.

Таблица 42
Реакции восстановления шестивалентного хрома

• Бисульфитом натрия в кислой среде $2H_2CrO_4 + 6NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 10H_2O$; $H_2Cr_2O_7 + 3NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3NaHSO_4 + 4H_2O$. При величине pH ниже 2,5 реакция протекает практически мгновенно. С увеличением значения pH скорость реакции быстро падает (критический предел — pH = 3,5)	3 мг $NaHSO_3$ 2,83 мг H_2SO_4 } на мг Cr
• Сульфатом двухвалентного железа в кислой среде $H_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 14H_2O$. Реакция может протекать в кислой, нейтральной или щелочной среде, однако предпочтительна кислая среда с величиной pH менее 6. Заключительная нейтрализация приводит к образованию осадка гидроксидов	8,77 мг $FeSO_4$ 5,66 мг H_2SO_4 } на мг Cr
• Сульфитом натрия $2H_2CrO_4 + 3Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 5H_2O$	3,64 мг Na_2SO_3 2,83 мг H_2SO_4 } на мг Cr
• Диоксидом серы $2H_2CrO_4 + 3SO_2 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O$	1,85 мг SO_2 на мг Cr

12.6.3.1. Удаление остаточного хлора

В целях удаления остаточного хлора наиболее часто используют диоксид серы (газ, поставляемый в сжиженном виде) и бисульфит натрия (в продаже имеется водный раствор с содержанием 23–24 % SO_2), реагирующие с хлором согласно следующим реакциям:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3, \text{ затем } H_2SO_3 + HOCl \rightarrow H_2SO_4 + HCl \quad (0{,}90 \text{ мг } SO_2/\text{мг } Cl_2);$$

$$NaHSO_3 + HOCl \rightarrow H_2SO_4 + NaCl \quad (1{,}47 \text{ мг } NaHSO_3/\text{мг } Cl_2).$$

Могут также применяться и другие производные диоксида серы, например:
— кристаллизованный метабисульфит натрия $Na_2S_2O_5$, содержащий 60–62 % SO_2;
— кристаллизованный сульфит натрия Na_2SO_3.

Хлорамины восстанавливаются согласно реакции

$$H_2SO_3 + NH_2Cl \rightarrow H_2SO_4 + NH_4Cl.$$

Реакции протекают быстро, так что время контакта в сетях питьевого водоснабжения является вполне достаточным. Дозирование восстановителя регулируется по содержанию остаточного хлора.

Перед обработкой обратным осмосом обычно вводят некоторый избыток (около 20 %) реагента по сравнению со стехиометрическим количеством.

Примечание. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ **нельзя применять** перед обработкой обратным осмосом из-за опасности образования неорганической серы (приводящей к забиванию технологических модулей) в результате побочной реакции разложения тиосульфата.

В гл. 24 описываются физические и химические (природа реагентов) условия обработки воды для котлов. В аграрно-пищевых отраслях промышленности обычно применяется чистый безводный сульфит (в исключительных случаях возможно также использование аскорбиновой кислоты).

Дехлорирование может также осуществляться с помощью активированного угля. Время контакта в адсорбционной колонне составляет несколько минут (см. гл. 3, п. 10.2.1.1). Этот способ главным образом применяется в производстве прохладительных напитков, а также перед линиями деминерализации воды. Его не рекомен-

дуется использовать перед обратным осмосом вследствие опасности разрастания колоний бактерий, а также высаливания мелких фракций.

12.6.3.2. Удаление *остаточного* озона

Озон, остающийся в газе, отходящем от реактора озонирования, разлагают одним из трех следующих способов:

— термическое разложение нагреванием до 300–350 °С в течение 2–4 с;

— разложение на активированном угле. В реакции $2O_3 + 3C \rightarrow 3CO_2$ на разложение 1 г озона расходуется 0,38 г угля. Реакцию обычно проводят на слое активированного угля, который для повышения эффективности процесса нагревают до температуры 60–80 °С. В ходе реакции частички активированного угля переходят в пылевидное состояние, что обусловливает определенную взрывоопасность процесса, которая, впрочем, легко контролируется увлажнением;

— каталитическое разложение. Озон можно разлагать с помощью многих катализаторов. К наиболее известным из них относятся диоксид марганца и палладий на глиноземной основе. Катализаторы используют при температуре 50–70 °С, чтобы предотвратить их инактивирование в результате конденсации воды, содержащейся в обрабатываемом газе.

Существуют также и альтернативные решения задачи разложения озона, однако они требуют более длительного времени контакта, что ограничивает сферу их применения:

— фотохимическое разложение путем УФИ-обработки в течение нескольких минут;

— химическое разложение с помощью сульфата двухвалентного железа, хлорита натрия, перекиси водорода и т. д.

Если естественное разложение остаточного озона в жидкой фазе происходит недостаточно быстро, то, исходя из тех же принципов, что и для газовой фазы, можно применять следующие средства:

— активированный уголь;

— антрацит;

— УФИ;

— бисульфит;

— йодиды или бромиды, образующие при этом свободный йод или бром; они способны выступать в роли дезинфектантов, в частности, при обработке воды плавательных бассейнов.

13. Нейтрализация и реминерализация

Процедуры корректировки водородного показателя pH воды, заключающиеся в доведении его до заданного значения и часто неправомерно называемые общим термином «нейтрализация», могут использоваться в следующих случаях:

— нейтрализация различных жидких отходов перед их сбросом в водные объекты: кислые или щелочные ПСВ, кислые дренажные шахтные воды и т. п.;

— корректировка величины pH перед биологической или физико-химической обработкой (например, выход на величину pH флокуляции);

— подкисление перед мембраной обессоливания, обеззараживание контуров промышленного водоснабжения (см. гл. 24);

— корректировка кальций-углеродного равновесия для защиты сооружений и сети распределения от коррозии (в целях формирования в трубопроводах защитного карбонатного слоя) или от образования солевых отложений.

Рассмотрим последнее из перечисленных направлений, поскольку именно **оно является сутью одной из важнейших стадий технологического процесса обработки питьевой воды**. Эта корректировка затрагивает все сооружения и системы водоснабжения и нацелена на решение разнообразных задач:

— защита здоровья потребителей:
  • устранение опасности перехода в раствор таких токсичных металлов, как свинец и медь;
  • устранение опасности появления «ржавой» воды из кранов у потребителей (возникающей в результате коррозии чугунных или стальных трубопроводов);
  • поддержание остаточного хлора в водопроводной сети (это важно, так как любой процесс разложения в сетях влечет за собой повышенный расход остаточного дезинфектанта);
  • поддержание целостности сети (отсутствие утечек вследствие коррозии и солевых отложений) и, следовательно, ее неуязвимости в отношении проникновения грязной воды извне;
— обеспечение работоспособности оборудования и трубопроводов:
  • защита от коррозии, приводящей к утечкам и повреждениям;
  • защита от накипеобразования (солевых отложений), приводящего к повышенному падению напора, что влечет за собой дополнительные затраты энергии, забивание гидравлических устройств управления (например, вентилей, задвижек и т. п.).

В отсутствие условий для образования защитного карбонатного слоя (см. п. 13.2) защита распределительных трубопроводов может обеспечиваться следующим образом:

— защита от коррозии: пленкообразующей обработкой на основе ингибиторов коррозии (см. гл. 7);

— защита от накипеобразования (солевых отложений), в частности обусловленного иными, чем карбонат кальция, солями: химическим кондиционированием воды. Такая обработка большей частью применяется в промышленных системах, для которых присутствие активных ионов не столь опасно (см. гл. 2, п. 3, или гл. 24).

13.1. Кальций-углеродное равновесие

13.1.1. Природные воды

Геологические грунтовые структуры принимают, дренируют и накапливают воду, в зависимости от свойств которой образуются те или иные кристаллические отложения (см. гл. 1, пп. 2 и 4, и гл. 2, п. 1).

Слаборастворимые гранитные массивы содержат грунтовые воды с небольшим содержанием солей, но обогащенные углекислым газом (в зависимости от свойств верхних слоев грунта), тогда как вода аллювиальных и карстовых грунтов характеризуется высокой концентрацией содержащихся в ней ионов, в первую очередь ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} и HCO_3^-. В процессе своего движения по поверхности земли (реки, озера) вода вступает в равновесие с атмосферой, загрязняется различными примесями и постепенно теряет свои исходные характеристики.

13.1.2. Мягкая и жесткая вода

Вследствие указанных выше взаимодействий с окружающей средой жесткость воды, измеряемая гидротиметрическим титром TH (определения см. в гл. 1, п. 4),

измеряемым во фрацузских градусах (°F), чрезвычайно сильно изменяется от одного места к другому (табл. 43 и 44).

Воду, имеющую титр ТН < 5 °F, называют мягкой, тогда как при ТН = 15–20 °F и более вода считается жесткой.

Таблица 43
Жесткость воды в наиболее важных больших и малых реках Франции

Наименование реки	*Титр ТН, °F*	*Наименование реки*	*Титр ТН, °F*
Везер	0,5–1,0	Ду	17–23
Гав-де-По	2,0–2,5	Мёз	13–24
Вьенна	1,5–3,0	Рейн	13–25
Крёз	2–3	Эндр	14–25
Майенн	4–8	Сарт	11–26
Лот	5–9	Сона	17–27
Вилен	7–9	Сена	17–29
Шер	4–10	Марна	19–29
Адур	8,0–12,5	Рона	15–30
Тарн	10–12	Орн	15–32
Алье	4–15	Сомма	26–28
Гаронна	10–18	Эна	25–29
Луара	3–22	Уаза	20–38

Таблица 44
Жесткость воды в реках различных стран мира

Страна	*Город*	*Река*	*Титр ТН, °F*
Бразилия	Манаус	Рио-Негро	1
Малайзия	Куала Лумпур	Сунге Селангор	1
Демократическая Республика Конго	Киншаса	Н'Джили	1
Китай	Чунцин	Янцзы	10
Индия	Нью-Дели	Ганг	10
Китай	Шанхай	Хуангпу	12
Египет	Каир	Нил	9–17
Россия	Москва	Волга	15
Марокко	Касабланка	Умм-эр-Рбия	35
Чили	Сантьяго-де-Чили	Мапочо	40
Ирак	Басра	Шатт-эль-Араб	50–120

Примечание. Грунтовые воды могут иметь еще более высокую жесткость (например, минеральные воды в г. Контрексвилль, Франция, имеют титр ТН = 156 °F).

Поскольку **растворимость** солей кальция контролируется по присутствию бикарбонатов, *полный щелочной титр ТАС также может служить характеристикой жесткости воды* (за исключением натриево-бикарбонатной воды).

13.1.3. Агрессивная и накипеобразующая вода

Прежде чем приступить к теоретической интерпретации явлений растворения и осаждения карбоната кальция, можно логически предположить, что вода с невысоким содержанием солей сохраняет свою потенциальную способность к растворению материалов, с которыми она контактирует (трубопроводы, арматура и т. п.).

В то же время вода, обогащенная солями, и в первую очередь солями щелочно-земельных металлов, имеет тенденцию к осаждению наименее растворимых из них, которые будут образовывать отложения, приводя к формированию кристаллов на поверхности раздела жидкой и твердой фаз.

Особенностью бикарбоната кальция является то, что он может существовать лишь в растворенном состоянии; если же он осаждается, то только в виде весьма малорастворимого карбоната кальция. Таким образом, присутствие бикарбоната в воде может сохраняться лишь в том случае, когда он находится в состоянии равновесия со свободной двуокисью углерода:

$$Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O. \quad (1)$$

Поскольку содержание CO_2 влияет на величину pH среды, легко понять, что для каждого уровня минерализации (фиксированные значения титров TCa и TAC) существует определенное значение pH, отвечающее равновесию между этой водой и карбонатом кальция: это значение называют **равновесным pH, или pH Ланжелье, или же pH насыщения** — $\mathbf{pH_S}$ (соответствующее содержание CO_2 называют равновесным; смысл данного понятия разъясняется далее).

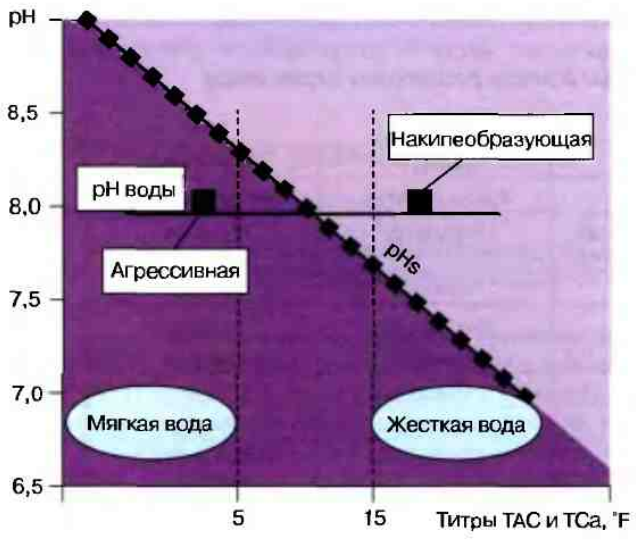


Рис. 99. Зоны жесткой/мягкой воды и накипеобразующей/агрессивной воды

Поэтому воды различного происхождения можно разделить на две категории в соответствии с величиной ее pH по сравнению со значением pH_S:

— если $pH > pH_S$, то вода имеет тенденцию к образованию осадка $CaCO_3$: такую воду называют **накипеобразующей**;

— если $pH < pH_S$, то вода имеет тенденцию к растворению $CaCO_3$: такую воду называют **агрессивной**.

Примечание. Далее будет показано, что значение pH_S воды возрастает при уменьшении ее титра ТАС (т. е. ее минерализации). Например (рис. 99), по отношению к pH, значение которого постоянно поддерживается на уровне 8 перед подачей питьевой воды в распределительную сеть, слабоминерализованная вода имеет более высокое pH_S и, следовательно, является агрессивной, тогда как более минерализованная вода имеет меньшее значение pH_S и в силу этого может рассматриваться как накипеобразующая. Именно этим объясняется определенная корреляция, существующая между мягкой и агрессивной водой, с одной стороны, и жесткой и накипеобразующей водой — с другой, хотя смысл этих терминологических понятий различен.

13.2. Цели обработки

Цель обработки исходной воды состоит в том, чтобы на выходе с водопроводной станции она находилась в состоянии, **близком к равновесному**, т. е. питьевая вода не должна быть **ни агрессивной, ни накипеобразующей**.

Для выполнения этого условия при одновременном удержании значений pH на уровне, обеспечивающем потребительское качество воды ($pH < 8,5$) или предотвращающем растворение вредных элементов (например, свинца, растворяющегося при $pH < 7,5$), необходимо производить воду, pH_S которой находится в диапазоне 7,5–8,5, т. е. воду, не являющуюся **ни слишком мягкой, ни слишком жесткой**.

Процессы обработки, рассматривающиеся ниже в п. 13.4, относятся главным образом **к мягким водам, требующим реминерализации**; однако нарушения режима нормальной работы, вносимые слишком жесткой водой (накипеобразование, растворение свинца) могут вынудить эксплуатирующую компанию снижать ее минерализацию путем декарбонатации и/или умягчения. Перечислим основные целевые показатели обработки питьевой воды:

— для мягкой воды (правило «трех восьмерок»):
- значения титров ТАС и ТСа около 8 °F;
- значение pH_S около 8, причем $pH_S < pH \leq pH_S + 0,2$;
- содержание растворенного $O_2 \geq 5$ мг/л.

Эти условия необходимы для формирования на стенках стальных или чугунных трубопроводов защитного карбонатного слоя, состоящего из смеси $CaCO_3$ (кальцита), $FeCO_3$ (сидерита), FeOOH (гетита), Fe_3O_4 (магнетита), изоляционные свойства которого достаточны, чтобы блокировать любую тенденцию стали и чугуна к коррозии в присутствии воды (см. гл. 7, п. 2.2);

— для жесткой воды:
- титры ТАС и ТСа порядка 15 °F;
- $pH_S < pH \leq pH_S + 0,2$ и индекс Ларсона < 0,6;
- содержание растворенного $O_2 \geq 5$ мг/л.

Индексом Ларсона называют величину отношения $\frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]}$; повышенные значения индекса Ларсона имеет вода, обладающая коррозионной активностью в отношении стали.

13.3. Методы определения pH_S

13.3.1. Присутствующие ионы

Различают следущие группы ионов:
— «структурные» ионы, входящие в состав молекулы воды: H^+, или точнее — H_3O^+, поскольку ион водорода гидратирован, и ион OH^-;
— другие ионы, имеющие фундаментальное значение в рассматриваемых процессах: Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-};
— второстепенные ионы: Na^+, K^+, Mg^{2+}, Fe^{2+} и т. д., а также Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, SiO_3^{2-} и т. п.

13.3.2. Различные равновесия и их термодинамические константы

Взаимные концентрации ионов, присутствующих в воде, определяются следующими четырьмя важнейшими уравнениями равновесия.

■ **Равенство положительных и отрицательных зарядов (условие электронейтральности)**

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}], \quad (2)$$

которое можно также записать в следующем виде:

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + P = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + N, \quad (2')$$

где через P и N обозначены концентрации катионов Mg, K и Na и анионов Cl, NO_3 и SO_4 соответственно.

Примечание. Fe, Mn, SiO_2 и др. являются так называемыми второстепенными компонентами, и их концентрация может считаться пренебрежимо малой по сравнению с содержанием других элементов.

■ **Ионизация воды**

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-, \quad (3)$$

причем $[H^+][OH^-] = K_e \cong 10^{-14}$, т. е. $pK_e = -\lg K_e \approx 14$ (при температуре 25 °C).

■ **Растворение и диссоциация углекислоты**

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3; \quad (4)$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+; \quad (5)$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+. \quad (6)$$

При температуре 25 °C и при отсутствии других растворенных солей применение закона действующих масс к уравнениям (5) и (6) (см. гл. 1, п. 2.2.) дает

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \cong 10^{-6,37}, \text{ т. е. } pK_1 \approx 6,37; \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \cong 10^{-10,33}, \text{ т. е. } pK_2 \approx 10,33. \quad (8)$$

■ **Равновесие обратимого процесса растворения и осаждения карбоната кальция**

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow \underline{CaCO_3}\downarrow; \quad (9)$$

при 25 °C получаем произведение растворимостей:

$$K_S = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \cong 10^{-8,34}, \text{ т. е. } pK_S \approx 8,34. \quad (10)$$

Примечание 1. Могут иметь место и другие равновесия, в которых участвуют слабые кислоты, например SiO_2, H_2S, или гуминовые кислоты; этими равновесиями можно пренебречь, поскольку их влияние невелико и их следует рассматривать как особые случаи.

Примечание 2. Вышеприведенные термодинамические константы имеют сильную зависимость от температуры (табл. 45).

Примечание 3. Из практических соображений значения констант, приведенных в табл. 45, соответствуют кажущимся константам Дебая–Хюккеля (Debye–Huckel), отвечающим концентрациям (определяемым аналитическим путем и выражаемым в молях на литр) различных ионов, а не их активностям; вместе с тем они зависят от **солесодержания** воды, причем это влияние оценивается величиной, называемой **ионной силой**, обозначаемой μ и выражаемой в молях на литр. Ионную силу рассчитывают по формуле

$$\mu = \frac{1}{2}\sum c_i v_i^2,$$

где c_i и v_i — концентрации и валентности различных ионов соответственно.

Формула

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1,4\sqrt{\mu}}$$

используется для внесения **поправки на ионную силу** в значения различных pK:

$$pK_e^* = pK_e - \varepsilon; \quad (11)$$

$$pK_1^* = pK_1 - \varepsilon; \quad (12)$$

Таблица 45

Значения характерных констант кальций-углеродного равновесия воды при различных температурах

Температура, °C	pK_e	pK_1	pK_2	pK_S	$pK_2 - pK_S$
0	14,94	6,58	10,63	8,02	2,61
10	14,53	6,48	10,49	8,15	2,34
18	14,24	6,41	10,40	8,26	2,14
20	14,17	6,39	10,38	8,28	2,10
25	14,00	6,37	10,33	8,34	1,99
30	13,84	6,34	10,29	8,39	1,90
40	13,54	6,31	10,22	8,51	1,71
50	13,26	6,30	10,17	8,62	1,55
60	13,02	6,30	10,14	8,74	1,40
70	12,70	6,30	10,12	8,86	1,26
80	12,30	6,31	10,12	8,97	1,15

Таблица 46
Значения параметра ε

Солесодержание, мг/л	*Сумма анионов и катонов, °F*	*ε*
15	1,5	0,02
120	10	0,05
200	15	0,06
500	35	0,09
1500	100	0,15
3000	200	0,21

$$pK_2^* = pK_2 - 2\varepsilon; \quad (13)$$

$$pK_S^* = pK_S - 4\varepsilon. \quad (14)$$

В табл. 46 приведены некоторые приближенные значения ε (в отсутствие полного ионного баланса величину ε можно определить из удельного сопротивления воды).

Примечание 4. Приведенные выше уравнения показывают, что величина pH воды находится в прямой зависимости от относительного содержания свободного CO_2, а также от содержания ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (т. е. от щелочности воды, измеряемой титром ТАС); из уравнений (7) и (12), в частности, следует

$$[H^+] = K_1^* \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}, \quad (15)$$

т. е.

$$pH = pK_1^* + \lg[HCO_3^-] - \lg[H_2CO_3] = pK_1 - \varepsilon + \lg[HCO_3^-] - \lg[H_2CO_3]. \quad (16)$$

Выше была приведена зависимость значений pK_1 от температуры, а также зависимость величины ε от солесодержания; вместе с тем для воды, имеющей значение pH ниже 8,4 (что соответствует большинству природных вод), концентрацией ионов CO_3^{2-} можно пренебречь, так что величина титра ТАС определяется концентрацией только ионов HCO_3^-; наконец, концентрация $[H_2CO_3]$ соответствует результату измерения общего содержания свободного CO_2, поскольку не существует средств раздельного измерения недиссоциированной углекислоты H_2CO_3 и углекислого газа CO_2, растворенного в воде.

Из этого следует, что в любой воде существует тесная взаимосвязь между величиной pH, титром ТАС и содержанием свободного CO_2; после преобразования единиц измерения концентрации в моли на литр:

— $[HCO_3^-]$, во французских градусах (°F) титра ТАС: $[HCO_3^-] = \frac{TAC}{5000}$;

— $[H_2CO_3]$, в миллиграммах на литр (мг/л) свободного CO_2:

$$[H_2CO_3] = [CO_2] = \frac{CO_{2\,\text{свободный}}}{44\ 000}$$

соотношение (16) можно переписать в виде

$$pH = pK_1 + 0{,}944 - \varepsilon + \lg TAC - \lg CO_2. \quad (17)$$

13.3.3. Расчетный метод определения pH_S

Когда вода находится в состоянии кальций-углеродного равновесия (возможен термин «кальций-углекислотное равновесие»), т. е. не является ни агрессивной, ни накипеобразующей (см. п. 13.2), это означает, что она насыщена карбонатом кальция $CaCO_3$, а концентрации ионов CO_3^{2-} и Ca^{2+} (выраженные в молях на литр) отвечают величине произведения растворимости. Из формулы (10) получается

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K'_S}{[Ca^{2+}]}.$$

Если это выражение для CO_3^{2-} подставить в уравнение (8), определяющее величину константы K'_2, то соответствующее соотношение принимает вид

$$\frac{[H^+]K'_S}{[HCO_3^-][Ca^{2+}]} = K'_2.$$

Переписав это уравнение другим образом, можно видеть, что **вода находится в состоянии равновесия с карбонатом кальция**, если

$$[H^+] = \frac{K'_2}{K'_S}[HCO_3^-][Ca^{2+}]. \qquad (18)$$

Взяв отрицательный логарифм этого уравнения, получаем величину pH_S, определенную ранее в п. 13.1.3:

$$pH_S = pK'_2 - pK'_S - \lg[HCO_3^-] - \lg[Ca^{2+}] = pK_2 - pK_S + 2\varepsilon - \lg[HCO_3^-] - \lg[Ca^{2+}]. \qquad (19)$$

Значения $pK_2 - pK_S$ (в зависимости от температуры) и параметра ε (в зависимости от солесодержания) приведены выше в табл. 45 и 46. Как и параметр ε, величина pH_S возрастает с ростом солесодержания, и этот эффект становится важным для солоноватых вод (солесодержание > 1 г/л).

Используя титры TAC и TCa (°F), при pH < 8,4 это выражение можно переписать в виде

$$pH_S = pK_2 - pK_S + 2\varepsilon + 7{,}70 - \lg TAC - \lg TCa. \qquad (20)$$

Выше было показано, что при **pH < pH_S** вода имеет тенденцию к растворению карбоната кальция (агрессивность); слишком низкие значения pH обусловливаются избытком растворенного углекислого газа, часть которого, способная взаимодействовать с карбонатом кальция, носит название **агрессивного CO_2**. Концентрацию CO_2, в точности соответствующую величине pH_S, называют **равновесным CO_2**. Таким образом, в данном случае общее содержание растворенного **свободного CO_2** равняется сумме **равновесный CO_2 + избыточный CO_2** [часть которого является **агрессивным CO_2**, смещающим равновесие (1) в левую сторону].

Напротив, вода, имеющая **pH > pH_S**, является накипеобразующей: такая вода страдает недостатком растворенного CO_2, который она стремится компенсировать, смещая равновесие (1) в правую сторону с осаждением $CaCO_3$.

13.3.4. Графические методы определения величины pH_S

■ Общие положения

Существует целый ряд методов, предложенных различными авторами, наиболее известны среди них методы Франкена (Franquin) и Мареко (Marécaux); Тилльманса (Tillmans); Галлопо (Hallopeau) и Дюбена (Dubin); Леграна (Legrand) и Пуарье (Poirier).

Задачи, решаемые каждым методом, во всех случаях одни и те же: осями, связанными с одним параметром (pH) или с суммой параметров (титр ТАС, общий CO_2), определить плоскость индикации; затем построить на этой плоскости геометрическое место точек, отображающее кальций-углеродное равновесие: это геометрическое место точек, называемое равновесной кривой, разделяет плоскость на две части: область агрессивной воды ($pH < pH_S$) и область накипеобразующей воды ($pH > pH_S$).

Напомним, что именно Тиллмансу, автору одного из этих методов, мы обязаны понятием защиты металлов от коррозии слоем карбонатов железа и кальция (носящим название слоя Тиллманса).

■ Диаграмма Ланжелье

Ланжелье предложил показатель, сравнивающий величины pH и pH_S, который получил наименование **индекса Ланжелье I_L**, или **индекса насыщения I_S**, который равен $pH - pH_S$. Таким образом, при $I_S = 0$ вода находится в состоянии равновесия; при $I_S < 0$ вода агрессивна; при $I_S > 0$ вода является накипеобразующей.

Для определения значения pH_S Ланжелье построил диаграмму, исходя из таких показателей, как **щелочность** и **содержание кальция**, выраженных в миллиграммах на литр $CaCO_3$, а также из **общего солесодержания** (сухой остаток в миллиграммах на литр).

Величину pH_S получают из диаграммы Ланжелье (рис. 100), используя следующее соотношение:

$$pH_S = C + pCa + pAlc,$$

где:

$C = pK_2 - pK_S + 2\varepsilon$ [см. выражение (19)];

pCa и pAlc — это условные обозначения, введенные Ланжелье для содержания соответственно Ca и щелочности, которыми оперируют на соответствующей диаграмме в целях определения пути выведения воды в состояние равновесия.

Диаграмма Ланжелье учитывает также температуру и солесодержание примерно до 3 г/л, однако она не позволяет рассчитывать дозы реагентов нейтрализации.

Пример (иллюстрируется диаграммой, приведенной на рис. 100). Исходная вода имеет следующие характеристики:

— pH = 8,0;

— щелочность: 100 мг/л $CaCO_3$ (ТАС = 10 °F), откуда pAlc = 2,70;

— кальциевая жесткость: 120 мг/л $CaCO_3$ (ТСа = 12 °F), откуда pCa = 2,92;

— общее солесодержание: 210 мг $CaCO_3$/л.

Сеть холодного водоснабжения:

$C = 2,3$ при t = 18 °C;

$pH_S = 2,70 + 2,92 + 2,3 = 7,92$;

$I_S = pH - pH_S = 8 - 7,92 = \mathbf{0,08}$.

Вода находится практически в равновесном состоянии.

Сеть горячего водоснабжения:

$C = 1,7$ при t = 49 °C;

$pH_S = 2,70 + 2,92 + 1,7 = 7,32$;

$I_S = pH - pH_S = 8 - 7,32 = \mathbf{0,68}$.

Накипеобразующая вода.

Примечание. Для солоноватых вод и в особенности для морской воды в вышеприведенное выражение для расчета pH_S вводится поправка, предложенная Стифом (Stiff) и Дэвисом (Davis):

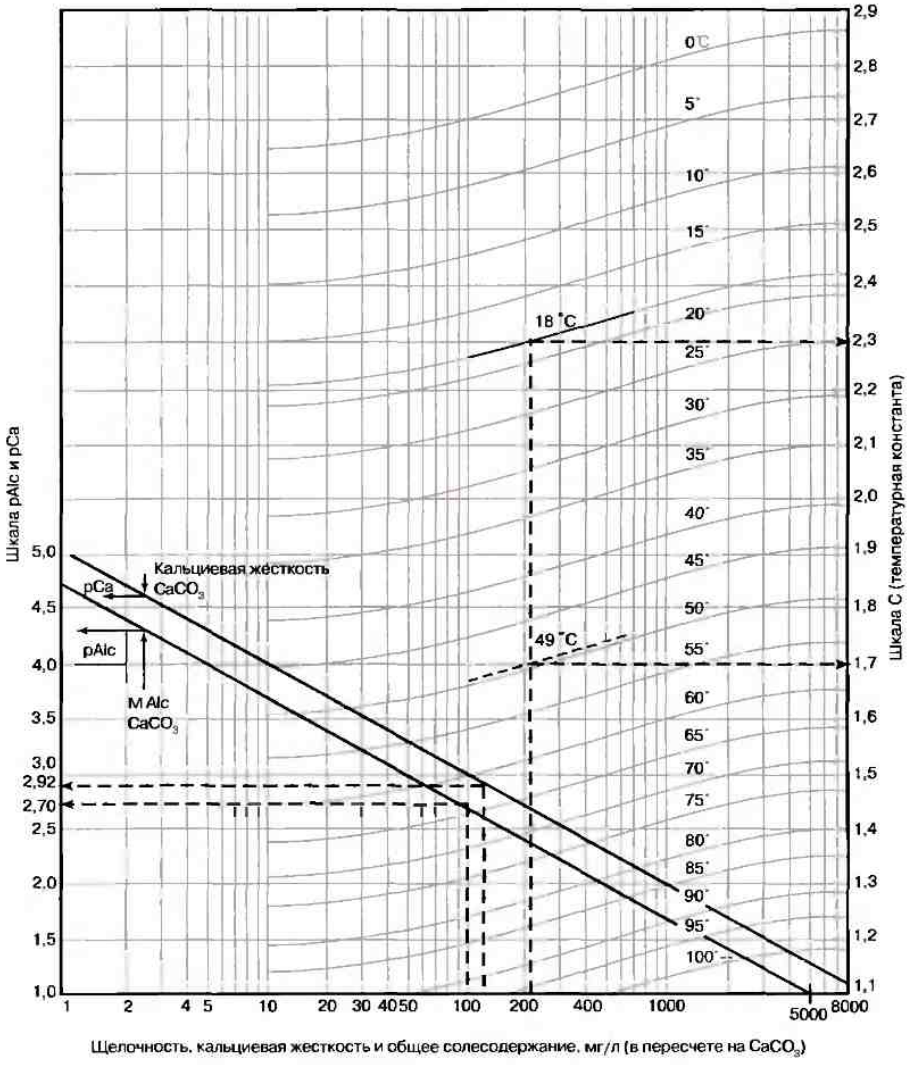


Рис. 100. Диаграмма Ланжелье

$$pH_S = K + pCa + pAlc,$$

где $K = pK_2 - pK_S$ зависит от ионной силы μ исследуемой воды, а также от температуры (рис. 101).

■ Метод Галлопо и Дюбена

Галлопо и Дюбен разработали графический метод, позволяющий количественно оценить содержание в воде свободного CO_2, а также его долю, обладающую агрессивностью в отношении карбоната кальция; рассчитать количество реагентов, требующееся для нейтрализации, а также прогнозировать характеристики воды после

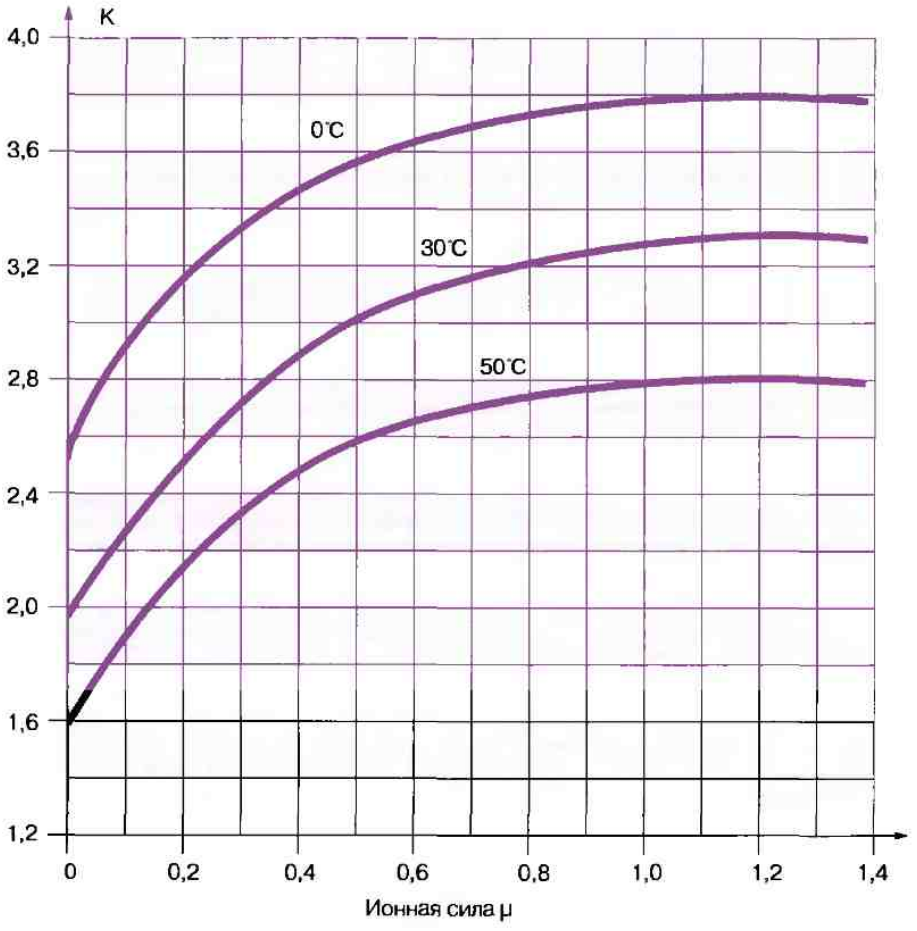


Рис. 101. Изменение коэффициента K по Стифу и Дэвису в зависимости от ионной силы раствора

корректировки величины pH путем доведения до значения, отвечающего кальций-углеродному равновесию.

Представляя значение pH_S через логарифмы щелочности (измеряемой титром ТАС и выражаемой в молях на литр) и кальциевой жесткости (в молях на литр), получаем

$$pH_S = lgK_S - lgK_2 - lgAlc - lgCa^{2+} + lgp,$$

где $p = 1 + \frac{2K_2'}{[H^+]}$.

На диаграмме Галлопо и Дюбена (рис. 102) значения, отвечающие свободному CO_2 и pH_S, представлены двумя семействами параллельных прямых. Для конкретной воды значение pH_S определяется точкой пересечения двух прямых:

— вертикальная прямая, восстановленная из репрезентативной (показательной) точки M, определяемой титром ТАС и величиной pH данной воды;

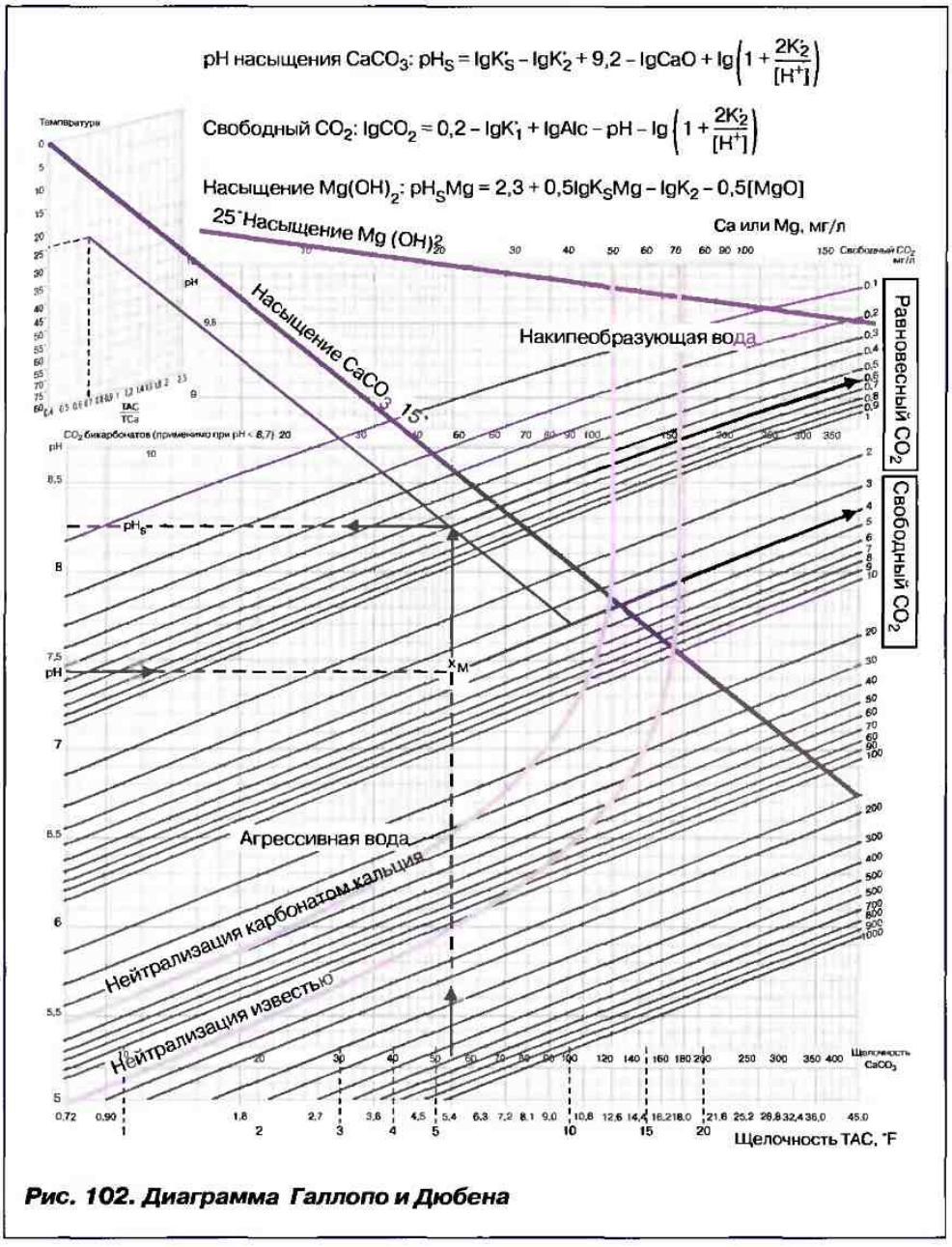


Рис. 102. Диаграмма Галлопо и Дюбена

— прямая, параллельная прямой насыщения $CaCO_3$ при 15 °С, проведенной из репрезентативной точки на вспомогательной диаграмме (размещенной в левой части рисунка), на оси абсцисс которой откладываются значения отношения титров, а на оси ординат — значения температуры.

Если репрезентативная точка М уже лежит на такой прямой, то это означает, что вода находится в состоянии кальций-углеродного равновесия; если она лежит ниже

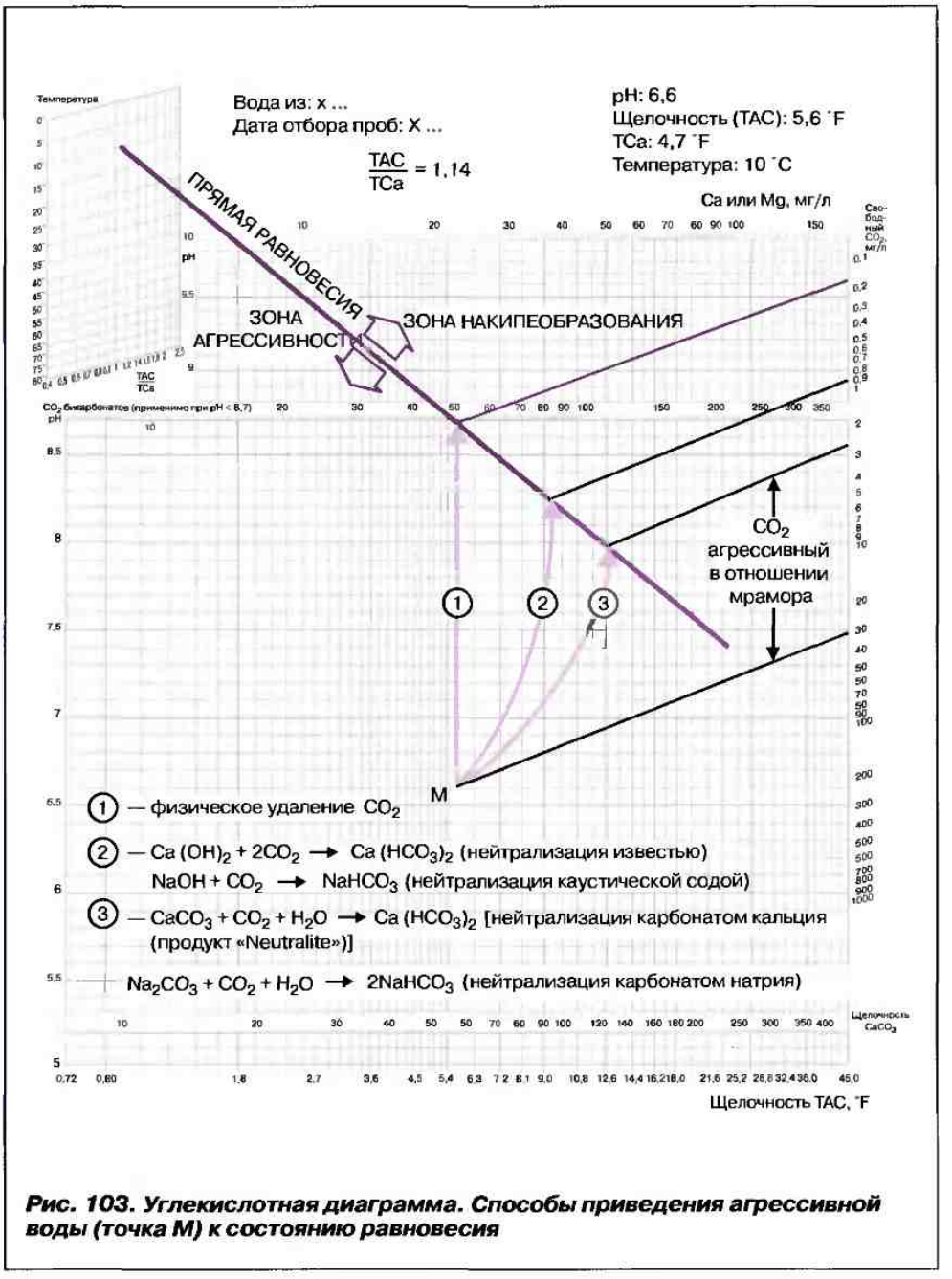


Рис. 103. Углекислотная диаграмма. Способы приведения агрессивной воды (точка M) к состоянию равновесия

этой прямой — вода агрессивна, выше этой прямой — вода склонна к накипеобразованию.

Диаграмма дает также значения pH_S, отвечающие осаждению $Mg(OH)_2$ при 25 °C:

$$pH_SMg = 2,3 + 0,5lgK_{SMg} - lgK_2 - 0,5[MgO].$$

Зная значение pH и щелочность воды, можно также определить содержание свободного и равновесного CO_2 (на правой шкале) с помощью прямых, параллельных семейству наклонных прямых. С помощью диаграммы можно получить кривые растворения и удаления CO_2, а также кривые нейтрализации известью (или каустической содой) или карбонатом кальция (или Na_2CO_3), причем кривые нейтрализации получают, проводя через репрезентативную точку воды кривую, параллельную эталонной кривой, отвечающей тому или иному основанию, что можно выполнить путем перемещения эталонной кривой параллельно оси абсцисс.

На рис. 103 рассматривается пример воды, репрезентативная точка M которой, определяемая в координатах TAC и pH, лежит в агрессивной зоне: эту воду можно привести в состояние равновесия тремя различными способами:

— способ 1: отдувка CO_2 аэрацией; титр TAC и содержание кальция остаются без изменений, pH равновесия соответствует при этом значению pH_S исходной воды (на практике этот случай редко реализуется, за исключением воды, имеющей высокое значение титра TAC, когда содержание равновесного CO_2 достаточно высокое);

— способ 2: нейтрализация исходной воды основанием; при этом происходит повышение титра TAC, а также (в случае применения извести) возрастание содержания кальция в том же соотношении;

— способ 3: нейтрализация воды карбонатом ($CaCO_3$ или Na_2CO_3); возрастание титра TAC, а также кальция (в случае применения $CaCO_3$) примерно вдвое выше увеличения этих показателей в предыдущем случае.

Можно видеть, что pH равновесия во всех трех случаях имеет различное значение, причем оно тем меньше, чем более высоким оказывается конечный титр TAC.

В последних двух случаях разность между конечным и исходным титром TAC позволяет определить количество требуемого щелочного реагента после оценки смещения равновесной прямой, обусловленного изменением отношения щелочности к содержанию кальция в ходе нейтрализации.

Хотя этот метод оперирует понятиями общей (титр TH) и кальциевой (титр TCa) жесткости, он не учитывает общего солесодержания. Кроме того, он применим лишь в отношении слабо- или среднеминерализованной воды.

■ Метод Леграна и Пуарье

Легран и Пуарье рассматривали систему в координатах $[Ca^{2+}]$ (ось абсцисс) — общий CO_2 (ось ординат) (рис. 104). Свой выбор они обосновывают предоставляемыми этим методом преимуществами: используются арифметические шкалы (главным образом, в миллимолях на литр), что позволяет избежать смещения начала координат в бесконечность; концентрации всех основных элементов фигурируют в явном виде; смещение символической точки S воды практически всегда производится по равновесным прямым (или кривым); наконец, способ обработки воды отражается на этой диаграмме либо смещением символической точки, либо изменением равновесной кривой, либо присутствием обоих этих эффектов одновременно.

Если через N и P обозначить соответственно суммы положительных и отрицательных вторичных ионов (см. п. 13.3), то, принимая $\frac{N-P}{2} = \lambda$, условие электронейтральности (2) можно переписать в виде

$$[HCO_3^-] = 2([Ca^{2+}]-\lambda) - 2[CO_3^{2-}] - [OH] + [H^+].$$

Прибавляя к обеим частям этого выражения сумму $[CO_3^{2-}] + [H_2CO_3]$, получаем

$$CO_2 = 2([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}] - [OH] + [H^+]. \qquad (21)$$

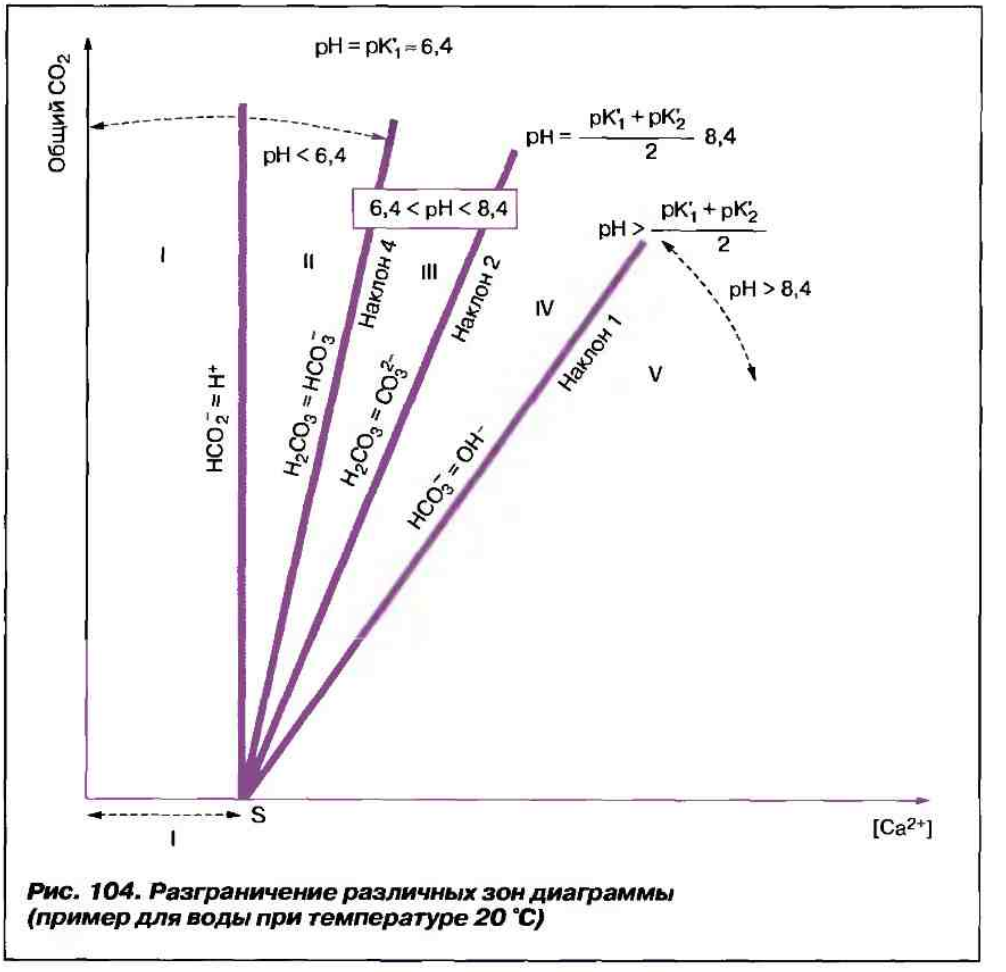


Рис. 104. Разграничение различных зон диаграммы (пример для воды при температуре 20 °С)

Используя указанные координаты, можно построить диаграмму, плоскость которой разделена на зоны, ограничиваемые наиболее важными частными случаями (соответствующими семейству кривых pH = const и отображаемыми семейством прямых, исходящих из точки S с абсциссой λ); на рис. 104 показаны эти зоны: можно видеть, что на практике практически любая природная вода (до или после ее обработки) располагается в зоне *III*, т. е. между прямой с наклоном 4 (отвечающим $pH = pK'_1 \approx 6,4$ при 20 °С) и прямой с наклоном 2, соответствующим

$$pH = \frac{pK'_1 + pK'_2}{2} \approx 8,4 \text{ при } 20\ ^\circ\text{C}.$$

Кривая, отвечающая любой воде, находящейся в состоянии кальций-углеродного равновесия при данных значениях температуры и параметра λ, имеет вид, показанный кривой на рис. 105; кроме того, на этом рисунке дан пример репрезентативной точки М для некоторой конкретной воды, которая, исходя из положения этой точки по отношению к кривой равновесия, является агрессивной, а также указаны сведения о некоторых характеристиках воды (в первую очередь доля агрессивного CO_2 в общем содержании свободного CO_2), которые можно получить из положения этой точки.

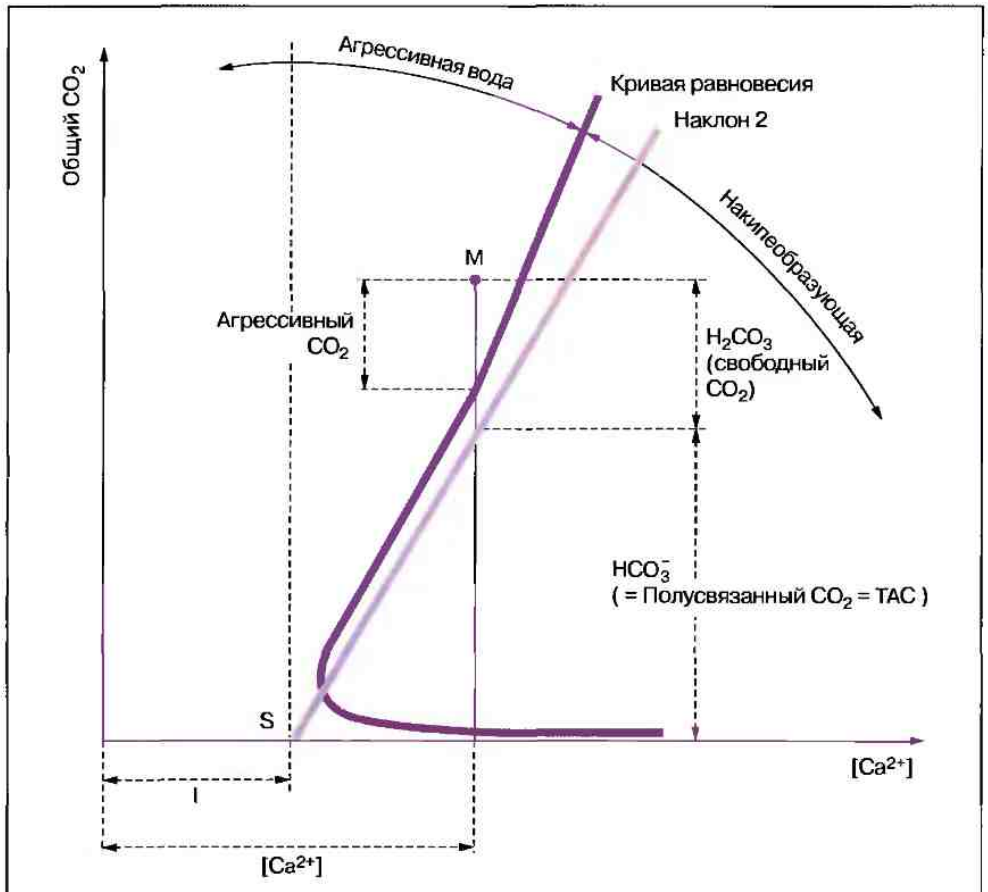


Рис. 105. Репрезентативная точка M и кривая равновесия

Применение диаграммы позволяет прогнозировать ход изменения системы (как с изменением кривой равновесия, так и без него) во всех возможных случаях (с указанием при необходимости доз реагентов).

Метод Леграна и Пуарье позволяет получать точные данные, хотя его практическое использование сопряжено с длительными расчетами. Тем не менее применение этого метода было значительно упрощено и обобщено с помощью программного обеспечения, которое на сегодняший день имеется на коммерческом рынке.

■ Метод компании «Дегремон»: Calcograph

Метод **Calcograph** основан на принципе, предложенном Галлопо и Дюбеном, согласно которому диаграмма воды строится в координатах pH и TAC, однако в данном случае применяется линейная шкала.

Напомним, что титр TAC = $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$.

Если:

— содержание HCO_3^-, CO_3^{2-} и OH^- выразить во французских градусах (°F);

— концентрацию CO_2 — в миллиграммах на литр,

то можно записать:

— TAC (°F) = 5000([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]);
— CO_2 (мг/л) = [H_2CO_3] 44 000.

Комбинируя вышеприведенные уравнения, получаем

$$[HCO_3^-] = \left(\frac{TAC}{5\,000} - 10^{(pH-pK_e)}\right)\frac{1}{1+2\cdot 10^{(pH-pK_2)}}; \quad (22)$$

$[CO_3^{2-}] = 10^{(pH-pK_2)}[HCO_3^-]$[получено из уравнения (8), п. 13.3.2];

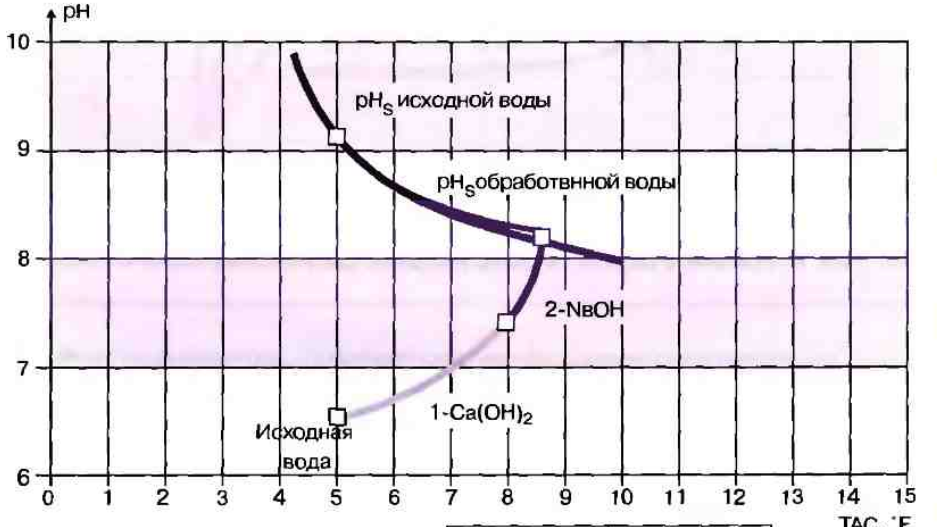
$$[OH^-] = 10^{(pH-pK_e)}; \quad (23)$$

$$[CO_2] = 10^{(pK_1-pH)}\cdot[HCO_3^-]\cdot 44\cdot 10^3; \quad (24)$$

$$Ca^{2+} = 10^{-4}\,TCa; \quad (25)$$

$$pH_S = (pK_2 - pK_S) + \lg[1 + 2\cdot 10^{(pH_S - pK_2)}] -$$

$$- \lg\left(\frac{TAC}{5\,000} - 10^{(pH_S-pK_e)}\right) + 4 - \lg TCa. \quad (26)$$



	Исходная вода	$Ca(OH)_2$	NaOH
Реагент, мг/л	0	22,0	4,6
TAC (°F)	5,0	8,0	8,5
Свободный CO_2, мг/л	32,3	6,15	1,09
pH	6,5	7,41	8,19
pH_S	9,1	8,26	8,24

Рис. 106. Calcograph: пример последовательной нейтрализации воды известью и каустической содой

Таким образом, вычислительная программа производит расчеты следующих величин:

— CO_2, исходя из значения pH и титра ТАС, или величины pH, исходя из CO_2 и титра ТАС [уравнения (22) и (24)];

— pH_S, исходя из титров ТАС или ТСа [уравнение (26)].

Программа учитывает изменения различных констант pK в зависимости от температуры и концентрации ионов в воде [см. табл. 45 и уравнения (11)–(14)].

Таким образом, создается возможность выявить местоположение репрезентативной точки воды (определяемой ее pH и титром ТАС) и построить кривую для воды, величина pH которой равняется pH_S при переменных значениях титра ТАС: это кривая кальций-углеродного равновесия (или pH_S исходной воды).

При каждом добавлении реагента программа заново определяет параметры и выводит на экран положение новой репрезентативной точки и путь ее перемещения, а также вычисляет новое значение pH_S, называемое pH_S обработанной воды, откуда и следует наименование **Calcograph**, данное этой программе (рис. 106).

13.3.5. Возможные способы нейтрализации агрессивности воды

Выше (см. п. 13.3.3) мы уже дали определение различных форм CO_2: свободный, избыточный, агрессивный, равновесный. На рис. 107 и в табл. 47 приведены конечные значения pH_S и соответствующие им показатели равновесного CO_2 (рассчитанные с помощью компьютера), получаемые тремя способами перевода агрессивной воды в равновесное состояние (см. п. 13.3.4 и рис. 103).

По данным, приведенным в табл. 47, можно определить различные значения избыточного CO_2:

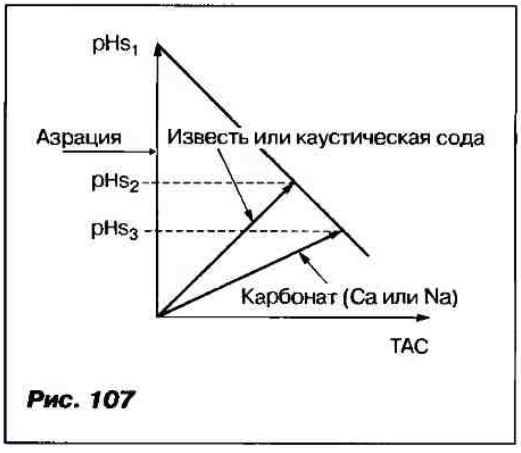


Рис. 107

Таблица 47
Корректировка агрессивной воды (температура 15 °C)

	Исходная вода	*Аэрация*	*Введение извести*	*Введение $CaCo_3$*
		pH_{S_1}	pH_{S_2}	pH_{S_3}
pH	6,5	9,1	8,15	7,87
Титр ТАС, °F	5	5	8,72	12,0
Титр ТСа, °F	5	5	8,72	12,0
Равновесное содержание CO_2, мг/л	34,1	0,26	1,30	3,36

— аэрация при постоянном значении титра ТАС: 34,1 – 0,26 = 33,84 мг/л CO_2, подлежащего отдувке;
— нейтрализация известью: 34,1 – 1,3 = 32,80 мг/л CO_2, подлежащего нейтрализации;
— нейтрализация $CaCO_3$: 34,1 – 3,36 = 30,74 мг/л CO_2, агрессивного в отношении $CaCO_3$; по определению «испытание мрамором» служит средством экспериментального выявления **CO_2, агрессивного** в отношении карбоната кальция: во Франции этот показатель выражают в миллиграммах CO_2 на литр воды, а в англосаксонских странах его представляют в миллиграммах солюбилизируемого (растворяемого) $CaCO_3$ на литр воды:

$$CaCO_3 \text{ растворяемый} = CO_2, \text{ агрессивный в отношении } CaCO_3 \frac{100}{44}.$$

■ Индексы

Предпринималось немало попыток характеризовать воду по отношению к ее кальций-углеродному равновесию (особый интерес это представляет для агрессивной воды), а также ее поведение по отношению к черным металлам с помощью различных индексов. Наиболее употребительными из них являются:
— **индекс Ланжелье**, *или* **индекс насыщения** (см. п. 13.3.4): $I_L = I_S = pH - pH_S$; напомним, что:
- если $I_S < 0$ ($pH < pH_S$), то вода агрессивна;
- если $I_S > 0$ ($pH > pH_S$), то вода имеет накипеобразующий характер;
- если $I_S = 0$ ($pH = pH_S$), то вода находится в состоянии равновесия;

— **индекс Ларсона (Larson)** — отношение концентраций солей сильных кислот и иона гидрокарбоната;
— **индекс Ризнера**, имеющий вид

$$I_R = 2pH_S - pH = pH_S - I_S.$$

Индекс Ризнера всегда имеет положительное значение. В соответствии с экспериментально определяемым (в диапазоне температур от 0 до 60 °С) значением этого индекса воду можно классифицировать следующим образом:

Индекс Ризнера	*Характер воздействия воды*
4–5	Значительное накипеобразование
5–6	Слабое накипеобразование
6–7	Равновесное состояние
7,0–7,5	Незначительное коррозионное действие
7,5–8,5	Заметное коррозионное действие
Свыше 8,5	Значительное коррозионное действие

Нейтрализация агрессивности воды в первую очередь направлена на приведение к нулю значения **индекса Ланжелье**, если исходно он был отрицательным. **Индекс Ларсона** характеризует коррозионную способность воды: чем выше этот показатель, тем больше коррозионная активность; он может служить сигналом к принятию специальных мер (корректировка до уровня $I_S > 0$, реминерализация и т. д.). Измерение **индекса Ризнера**, наиболее часто используемого для контроля промышленных водных систем (см. гл. 7 и 24), а также других параметров (например, содержания растворенного кислорода, минерализации, содержания Fe и Mn, присутствия бактерий, вызывающих биокоррозию, и т. п.), может дать сведения о необходимости дополнительной обработки воды.

13.4. Используемые реагенты и применяемые способы обработки

13.4.1. Нейтрализация или реминерализация мягкой воды

Обработку воды называют **нейтрализацией**, если используемый для образования бикарбонатов CO_2 уже присутствует в исходной воде.

Обработку воды называют **реминерализацией** в том случае, когда в воду вносится CO_2 (или иногда ионы HCO_3^-).

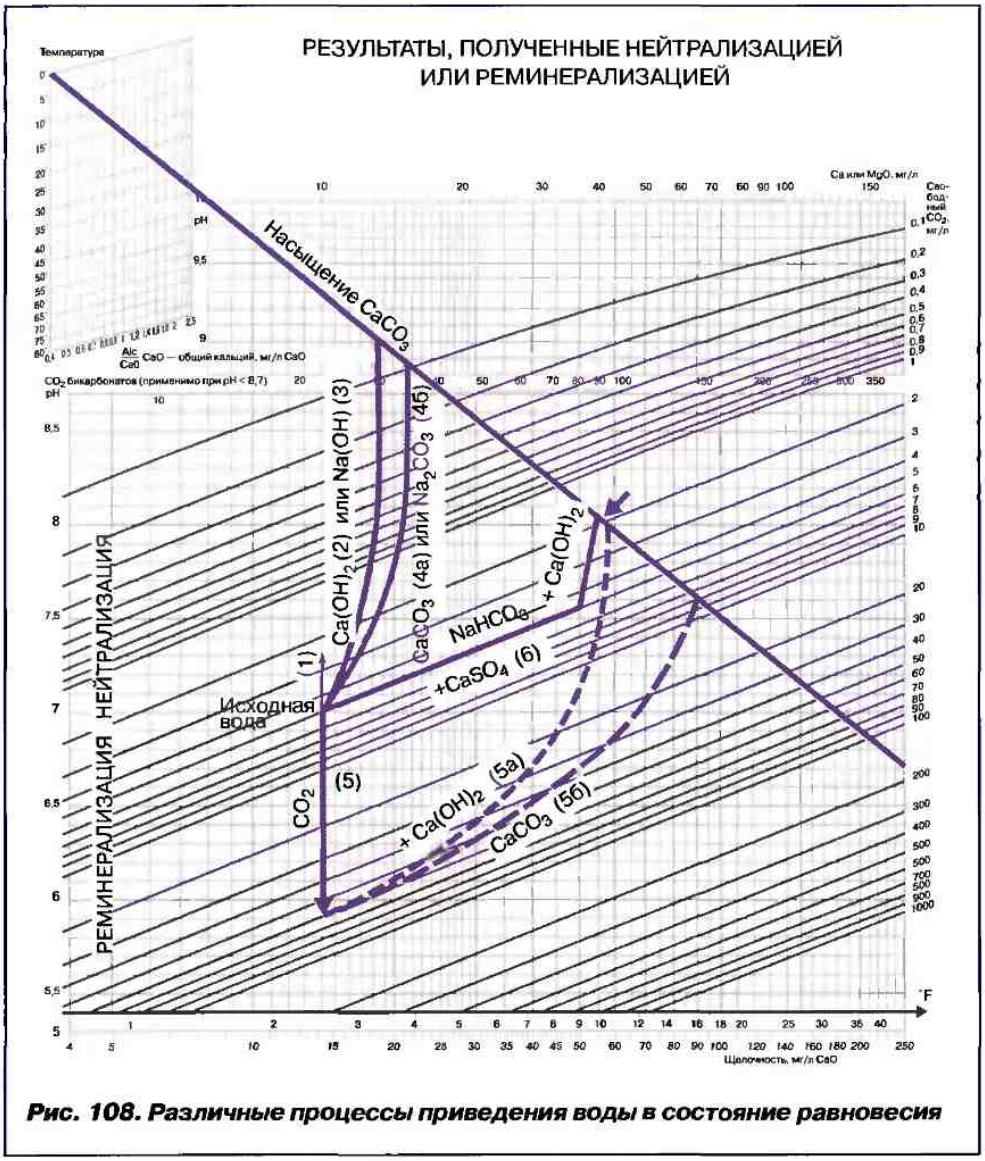


Рис. 108. Различные процессы приведения воды в состояние равновесия

Диаграмма, приведенная на рис. 108, иллюстрирует различные способы перевода воды в состояние равновесия, а именно:

1. Отдувка CO_2 (процесс, ограничиваемый обычно содержанием остаточного CO_2 на уровне 5–7 мг/л).

2. Нейтрализация известью: $Ca(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$.

3. Нейтрализация каустической содой: $NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$.

4. Нейтрализация карбонатами:

4а. Карбонатом кальция: $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$.

4б. Карбонатом натрия: $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3$.

5. Реминерализация введением CO_2 + известь (5а) или CO_2 + карбонат кальция (5б); описывается теми же уравнениями реакции, что и процессы (2) и (4а).

6. Реминерализация введением бикарбоната натрия и соли кальция (при достаточном значении титра ТСа вводится только бикарбонат).

Примечания:

1. Способы *3*, *4б* и *6*, применение которых подразумевает участие ионов натрия, **не следует** использовать на стадии основной обработки воды, поскольку эти ионы не могут участвовать в формировании защитного (от коррозии) слоя Тиллманса.

2. Способ *6* вносит значительный вклад в повышение концентрации нежелательных ионов (Cl^- или SO_4^{2-}), и его применение можно рассматривать лишь для случая очень малого увеличения щелочного титра ТАС ***при условии одновременного контроля над изменением индекса Ларсона***.

В конечном итоге для практического применения можно рекомендовать лишь способы 1, 2, 4а и 5, которые и используются в промышленном масштабе.

3. Способ *3* можно использовать в дополнение к способам *1*, *4а*, *5б* или *6* для обеспечения точной регулировки величины pH, но лишь при условии введения небольших доз реагентов (во Франции Верховный совет общественного здравоохранения рекомендует $\Delta Na \leq 5$ мг/л).

13.4.2. Нейтрализация и декарбонатация жесткой воды

■ Подкисление

Жесткая вода имеет тенденцию к осаждению избыточного бикарбоната, смещая равновесие (1) вправо; таким образом, ее репрезентативная точка находится вблизи равновесия, так что накипеобразующая вода очень редко нуждается в корректировке. Если же это необходимо, то для высвобождения требующегося количества CO_2 достаточно добавить кислоты.

Можно также предусматривать и прямое введение CO_2.

■ Декарбонатация

Замечено, что слишком жесткие воды имеют настолько низкое значение pH_S, что образование карбоната свинца становится невозможным. В результате этого для сетей водоснабжения, включающих трубопроводы или арматуру, изготовленные из свинца, нельзя гарантировать соблюдение порогового предела, установленного законодательством (содержание Pb < 10 мкг/л). Вместе с тем при нагревании такая вода приобретает значительную накипеобразующую способность (например, стиральные машины, водонагреватели и т. п.).

В подобных случаях рекомендуется проводить декарбонатацию воды, соответствующие реакции описаны в п. 2.1. В этих целях применяется известь и каустическая сода, и если вода имеет достаточную постоянную жесткость (обусловленную хлоридами или сульфатами), то также и карбонат натрия. В сравнении с известью каустическая сода удаляет больше кальция, чем бикарбоната, однако вода при этом обогащается натрием — происходит умягчение воды; если же рассмотреть про-

цесс с точки зрения изменения титра ТСа, то можно отметить образование вдвое меньшего количества осадка, хотя и при меньшем снижении титра ТАС.

Таким образом, прежде чем выбрать реагент для обработки, следует убедиться в том, что получаемая вода не станет коррозионно-активной.

В гл. 22, п. 3, рассматриваются процессы и аппараты компании «Дегремон», применяемые для обработки воды в целях нейтрализации и реминерализации.

14. Обмен газ–жидкость

Во многих процессах, используемых для обработки воды, происходит обмен веществом между жидкой и газовой фазами. Этот процесс массопереноса состоит в переходе компонентов из одной фазы в другую. Такие процессы можно разделить на две категории:

— **абсорбция**, или растворение, — перенос компонентов из газовой фазы в жидкую. В данном случае речь идет либо о **растворении газа** (воздуха, кислорода, озона, хлора, CO_2 и т. д.) в подлежащей обработке воде: при биологической очистке, удалении солей железа, окислении, обеззараживании, корректировке pH и т. п., либо о растворении загрязняющего газа (H_2S, меркаптаны, SO_2, NO_x, NH_3 и летучие ОВ, HCl и т. п.) в жидком растворе в целях очистки газовой фазы: ***при мокрой очистке газов*** (дезодорирование и т. п.).

Абсорбция часто связана с химической реакцией, в результате которой перенесенный компонент фиксируется путем осаждения, окисления и т. п.;

— **десорбция** — обратный процесс, заключающийся в переносе в газовую фазу летучих компонентов (CO_2, O_2, H_2S, NH_3, хлорсодержащих растворителей), растворенных в воде: эти процессы часто называют **отдувкой** или **дегазацией**. Десорбция происходит без химических реакций.



Фото 8. Станция «Isle Adam» (Валь-д'Уаз, Франция): декарбонатация на установке Densadeg

В любом случае система жидкость–газ подчиняется закономерностям массопереноса из одной фазы в другую, стремясь достигнуть равновесного состояния.

В гл. 16 описываются области применения таких процессов и используемые для этого технологии.

14.1. Теоретические основы процесса обмена газ–жидкость

Основными законами, описывающими межфазный обмен газ–жидкость, являются:

— в жидкой фазе в состоянии равновесия — закон Генри (Henry), связывающий (при данной температуре) парциальное давление газа p с его молярной долей x в

жидкой фазе: $p = Hx$, где H — постоянная Генри. В гл. 8, п. 3.3, приводятся значения постоянной Генри для наиболее важных газов;

— в газовой фазе — закон Дальтона (Dalton) и закон идеальных газов.

Так, для газовой смеси, занимающей объем V при температуре T и давлении P и состоящей из компонентов, имеющих массовые доли $m_1, m_2, \ldots, m_n$, молярные массы $M_1, M_2, \ldots, M_n$ и парциальные давления $p_1, p_2, \ldots, p_n$, можно записать

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_n$$

и

$$\frac{p_1 M_1}{m_1} = \frac{p_2 M_2}{m_2} = \ldots = \frac{p_n M_n}{m_n}.$$

Массоперенос описывается теорией **Уитмена (Whitman) и Льюиса (Lewis)**, позволяющей количественно оценить суммарный поток N, переносимый через поверхность обмена S при отсутствии накопления на межфазной границе (рис. 109):

$$N = k_L \cdot S (C_{iL} - C_L) = k_g \cdot S (C_g - C_{ig}),$$

где:

C_L и C_g — концентрации газа в жидкой и газовой фазах; лишь эти показатели могут быть измерены на практике;

C_{iL} и C_{ig} — концентрации на межфазной границе;

k_L и k_g — коэффициенты переноса в жидкую и газовую фазы, зависящие от межфазной границы и уровня турбулентности.

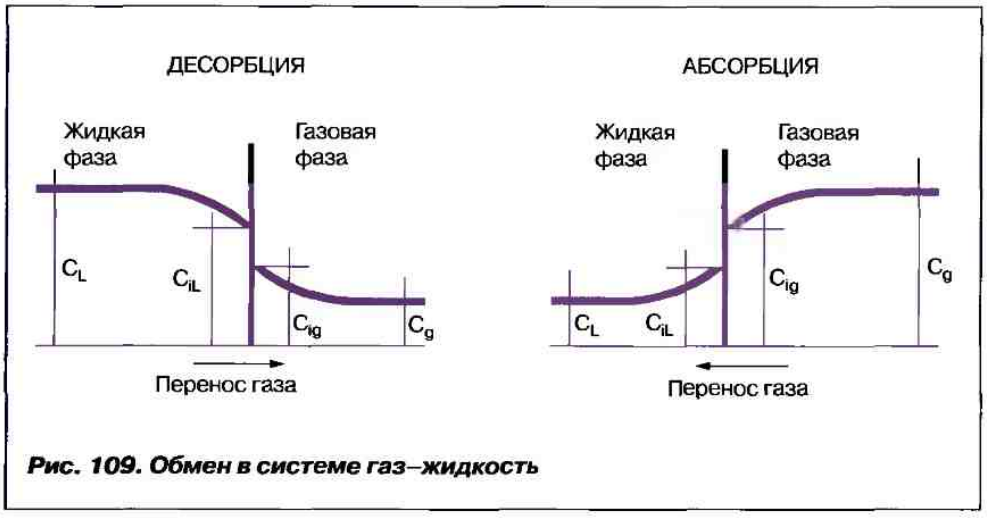


Рис. 109. Обмен в системе газ–жидкость

Эти законы позволяют выделить наиболее существенные условия эффективного переноса:

— поддержание высокого градиента концентрации между жидкой и газовой фазами; в данном случае концентрационный градиент играет роль движущей силы;

— создание максимально большой границы раздела жидкой и газовой фаз;

— создание значительной турбулентности в каждой из двух фаз.

14.2. Растворение газов (поглощение)

Растворение газов применяется для обработки воды (удаление солей железа, окисление, обеззараживание, биологическая очистка) или для очистки загрязнен-

ного газа. Растворяемый газ обычно обладает низкой растворимостью, и сопротивление переносу возникает в пленке жидкости. Можно записать

$$N = \frac{dm}{dt} = k_L \cdot S(C_S - C_L),$$

где:

m — масса переносимого газа;

C_S — концентрация, отвечающая насыщению жидкости газом;

C_L — концентрация газа в жидкой фазе.

Если V — объем жидкости, а S — поверхность переноса, то

$$\frac{dm}{dt} = V\frac{dC_L}{dt},$$

откуда

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L \frac{S}{V}(C_S - C_L).$$

Если через $a = \frac{S}{V}$ обозначить удельную поверхность обмена, то это выражение принимает вид

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a(C_S - C_L).$$

Произведение $K_L a$ называют **коэффициентом массопереноса**, где a выражено в метрах в минус первой степени ($м^{-1}$) и K_L выражено в метрах в секунду (м/с). Таким образом, произведение $K_L a$ измеряется в секундах в минус первой степени ($с^{-1}$).

При обработке воды процесс абсорбции, как правило, сопровождается химической реакцией, которая часто является реакцией окисления, протекающей с достаточно высокой скоростью (например, окисление ионов Fe^{2+}, преобразование CO_2 в HCO_3^-, обеззараживание, окисление органических продуктов и т. п.). В тех случаях, когда газ энергично взаимодействует с некоторыми компонентами воды, коэффициент его массопереноса имеет более высокое значение, чем для чистой воды. Процесс переноса определяется не только растворимостью газа и его диффузионной способностью, но также и химической кинетикой процессов окисления, которая ограничивает концентрацию таких поглощенных газов, как O_2, O_3, CO_2.

Различают два основных типа растворения:

— в объеме жидкости: для получения значительной поверхности контакта газ вводится в жидкость в виде мелких **пузырьков**, формируемых в специальном устройстве — диффузоре (пористые тела, мембраны и т. п.) — с помощью турбины (поверхностной или погружной) или системы типа системы **Вентури** (см. гл. 11, п. 1.2);

— на поверхности жидкости: поверхность контакта увеличивают, направляя поток жидкости на **насадки** (упорядоченные или неупорядоченные), например на скруббер, удалитель CO_2, аппарат для растворения CO_2 и т. п.

Известны также смешанные решения, в которых используются оба режима растворения, например колонны деферризации, реакторы **Nitrazur N**, **Biofor**.

14.3. Отгонка (десорбция)

Речь идет об извлечении газов, растворенных в воде, и их переводе в газовую фазу в целях получения воды, имеющей низкую концентрацию растворенных газов. Извлекаемые газы выносятся сильным противотоком так называемого рабочего газа. Из законов массопереноса следует, что для получения очень низкого содержания растворенных газов необходимо:

— снизить молярную долю данного газа в газовой фазе: отдувка CO_2 воздухом, кислорода природным газом и т. п.;

— понизить суммарное давление газовой фазы: отгонка под вакуумом кислорода, CO_2, CH_4 и т. д.;

— увеличить значение постоянной Генри: термическая дегазация при повышенной температуре (O_2, CO_2).

Большинство из перечисленных газов весьма слаборастворимы в воде, так что процесс десорбции определяется переносом в жидкую фазу. Для газов, имеющих высокую растворимость (например, NH_3), десорбция управляется газовой фазой.

Наиболее часто применяемыми промышленными аппаратами являются насадочные колонны, расчет которых по своей схеме близок к расчетам дистилляционных колонн.

Высота H насадки, необходимой для отгонки газа, определяется:

— либо произведением H = HUT · NUT (для **очень малорастворимых газов**), где:

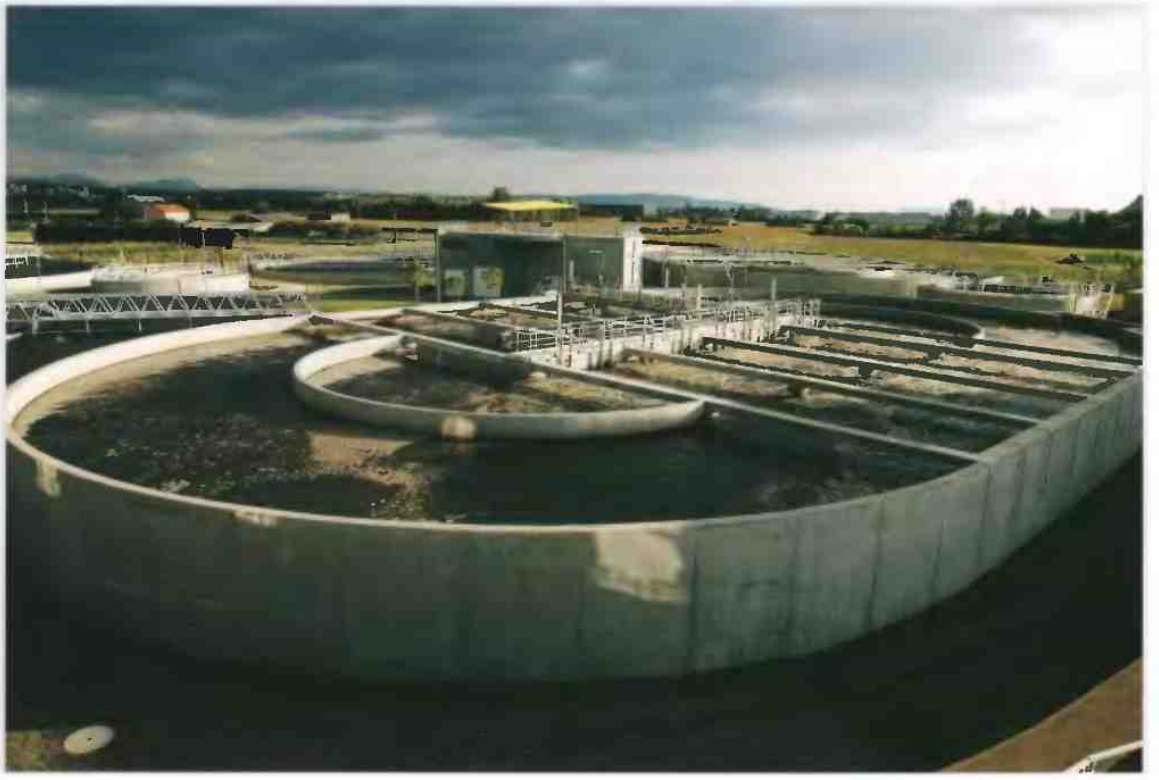
- HUT — высота камеры переноса газа, которая в первую очередь зависит от характеристик насадки;
- NUT — число камер переноса, которое зависит от исходной и конечной концентраций, а также от концентрации на границе раздела различных ступеней;

— либо произведением H = HEPT · NET (для **высокорастворимых газов**), где:

- HEPT — эквивалентная высота теоретической тарелки, зависящая от насадки;
- NET — теоретическое число ступеней обработки, рассчитанное аналитическим или графическим методом.

При удалении кислорода из насыщенной воды при 15 °C до конечной концентрации 50–10 мкг/л число блоков переноса (или ступеней) составляет от 8 до 12.

Десорбция CO_2 обычно менее форсирована. Установка деминерализации, предназначаемая для снижения содержания CO_2 от 70 до 10 мг/л, требует теоретически менее двух ступеней обработки.



Глава 4

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ 393
2. АЭРОБНЫЕ БАКТЕРИАЛЬНЫЕ КУЛЬТУРЫ .. 406
3. АНАЭРОБНЫЕ БАКТЕРИАЛЬНЫЕ КУЛЬТУРЫ 449
4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАН ОСВЕТЛЕНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СТОЧНЫХ ВОД 454
5. ЭКСТЕНСИВНЫЕ РЕШЕНИЯ 458
6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ 466

Глава 4

Основные процессы биотехнологии в обработке воды

1. Общие положения

При биологической очистке воды используется огромное количество микроорганизмов, в основном бактерий (см. гл. 6, п. 3), которые преобразуют содержащиеся в сточных водах органические вещества в простые продукты, в частности в углекислый газ, а также в дополнительную биомассу. Технологические процессы подразделяют на аэробные, анаэробные и аноксидные (см. гл. 1, п. 3).

Эти процессы являются главной составляющей функционирования сооружений по обработке городских сточных вод (ГСВ) и промышленных сточных вод (ПСВ) (с преобладанием биогенных органических загрязнений), а также образующегося ила (см. гл. 18, п. 4, аэробная стабилизация, анаэробная обработка осадков, или гл. 19, п. 1, компостирование осадков). Они создают также базу для многих способов обработки питьевой воды (см. п. 6 данной главы).

Соответствующие технологии рассматриваются в гл. 11, а технологические линии и примеры применения — в гл. 22 (обработка питьевой воды), 23 (обработка ГСВ) и 25 (обработка ПСВ).

1.1. Развитие бактериальной культуры

После посева бактериальная культура при благоприятных условиях развивается до тех пор, пока не истощится питательная среда. На рис. 1 приведены построенные при постоянных условиях (температура, величина pH среды и т. д.) графики, позволяющие судить об изменениях **концентрации бактериальной культуры** (X), а также субстрата (S), на котором она посеяна, в зависимости от времени пребывания в реакторе периодического действия. Процесс состоит из нескольких последовательных фаз.

■ Скрытая фаза (фаза 1)

Во время данной фазы адаптации клетка синтезирует в основном ферменты, необходимые для метаболизации субстрата. Эта фаза важна в тех случаях, когда вода не была предварительно засеяна адаптированными культурами. На данном этапе отсутствует клеточная репродукция.

■ Фаза экспоненциального роста (фаза 2)

На этой стадии скорость роста dX/dt возрастает пропорционально X:

$$\frac{dX}{dt}\frac{1}{X} = \mu_m.$$

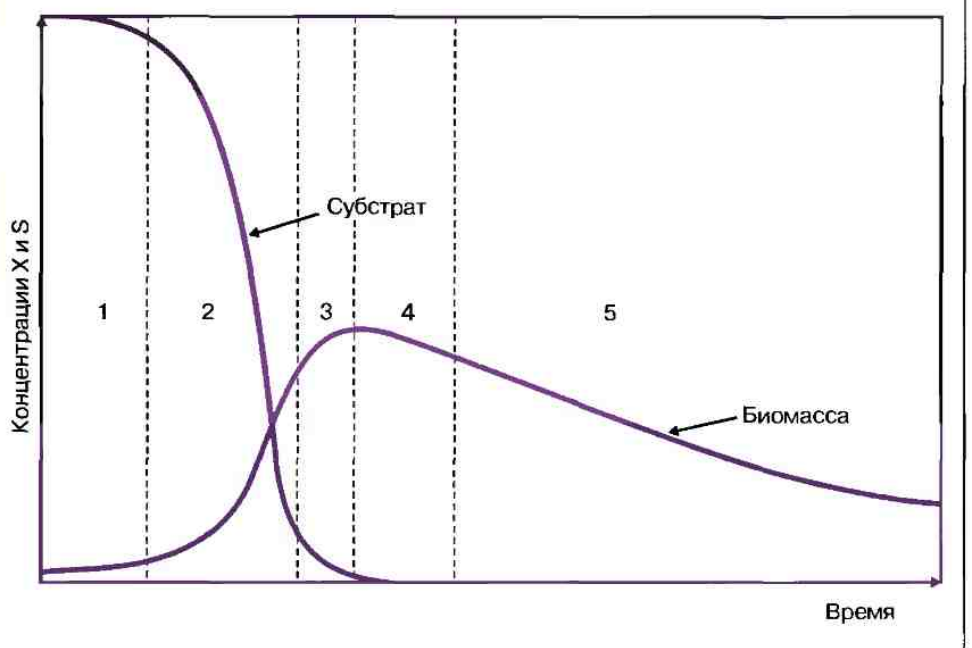


Рис. 1. Развитие культуры бактерий (изменения концентрации биомассы и концентрации субстрата)

При этом скорость роста μ_m максимальна (характерна для конкретного вида культуры и субстрата) и поддерживается до тех пор, пока остается достаточное количество субстрата.

■ Фаза замедления роста (фаза 3)

Свидетельствует об истощении среды при исчезновении одного или нескольких элементов, требующихся для бактериального роста. Величина X продолжает увеличиваться, но dX/dt уменьшается. В некоторых случаях фаза замедления роста может быть обусловлена накоплением ингибиторов, образующихся в ходе собственно метаболизма бактерий.

■ Фаза стабилизации (фаза 4)

Значение X достигает максимальной величины X_{max}. Общий рост клеток прекращается, даже если они сохраняют свою метаболическую активность. По мере исчерпания внутриклеточных резервов отмирание и синтез бактерий уравновешиваются.

■ Фаза деградации, или эндогенная фаза (фаза 5)

Концентрация живых клеток уменьшается за счет увеличения их отмирания. Такое изменение уровня отмирания происходит в результате ферментативного автолизирования клеток.

Данные фазы и соответствующие им уравнения присущи как аэробной, так и анаэробной среде. Значения различных коэффициентов зависят, разумеется, от природы микроорганизмов, субстрата и параметров среды (температуры, величины pH, наличия или отсутствия растворенного O_2).

1.2. Модели роста бактериальной культуры

Для описания кривой роста было предложено множество математических моделей.

Модель Монод (Monod) — самая старая, самая известная и наиболее часто используемая. Эта эмпирическая модель, которая адекватно описывает фазы 2 и 3, очень близка к закону Михаэлиса–Ментеновой (Michaelis–Menten) о ферментативных реакциях. Она имеет следующий вид:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X,$$

где $\mu = \mu_m \left(\frac{S}{K_S + S} \right)$, K_S — пороговая концентрация, ниже которой скорость роста начинает сильно зависеть от концентрации субстрата. Эта константа соответствует значению S, при котором величина $\mu = \frac{\mu_{max}}{2}$ K_S оказывается малой, но нередко выше значений, необходимых для соблюдения норм сброса.

Важно подчеркнуть, что при использовании бактериальных культур, имеющих различное происхождение, μ измеряемое есть μ обобщенное. В каждый момент времени часть бактерий может находиться в иной фазе роста.

Чтобы описать фазы 4 и 5, нужно добавить уравнения, характеризующие кинетику лизирования (гибели) бактерий (см. также п. 2.1.5).

1.3. Активность биомассы

Активность биомассы можно измерить различными путями:

— исследуя кривую роста; но на практике лишь фазы роста 2 и 3 можно реально оценить исходя из данных измерения мутности жидкости и только в чистой культуре;

— измеряя активность различных «универсальных» ферментов; однако все предложенные ранее методы на сегодняшний день недостаточно точны.

Фактически исследование биологического процесса будет более информативным, если:

— измерить количество потребляемого газа (O_2) или выделяемого продукта (CO_2, CH_4), т. е. провести **респирометрические измерения**, которые являются наиболее достоверными (в гл. 5, п. 5.2, описан один из таких методов);

— измерить **скорость исчезновения субстрата** и связать ее с количеством используемой биомассы.

Например: г ХПК/(г ЛВ · ч), г $N\text{-}NH_4$/(г ЛВ · ч).

1.4. Аэробные и анаэробные бактериальные культуры

Биологические способы обработки воды — не более чем воспроизводство природных явлений. Для гетеротрофных бактерий возможны два пути метаболизма, обеспечивающие очистку сточных вод:

— **аэробный**, спонтанно устанавливающийся в аэрируемой воде. Органический углерод субстрата находится в форме CO_2, а органический азот — в форме NH_4 (аммония), или нитрата, при соблюдении необходимых условий (см. п. 2.1.3);

— **анаэробный**, если реакция происходит в условиях недостатка воздуха в восстановительной среде. Органический углерод после разложения переходит в форму CO_2 и CH_4, а также в биомассу. Из-за низкого окислительно-восстановительного потенциала N трансформируется в NH_4^+, сера — в H_2S или в различные формы органических серных соединений, например в меркаптаны.

Нижеследующие уравнения показывают, как трансформируется глюкоза в зависимости от пути метаболизма:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \xrightarrow[\text{аэробиоз}]{} 6CO_2 + 6H_2O + 2{,}72\ \text{кДж/моль (650 кал/моль)};$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{анаэробиоз}]{} 3CO_2 + 3CH_4 + 0{,}144\ \text{кДж/моль (34,4 кал/моль)}.$$

При аэробном процессе свободной энергии выделяется приблизительно в 20 раз больше, а синтез 1 г биомассы требует столько же энергетических затрат, сколько и при анаэробном процессе, поэтому степень воспроизводства при наличии кислорода более высока и разложение углеродной материи осуществляется быстрее. Количество образующегося ила, напротив, будет меньшим при анаэробиозе.

Термин **аноксия** в основном применяется для среды, в которой отсутствует растворенный кислород, но где есть нитраты. В данном случае гетеротрофные бактерии заимствуют у нитратов кислород, который им необходим, и восстанавливают его до N_2 (реакция денитрификации).

Таблица 1
Классификация бактериальных культур

Тип бактерии	*Функциональное название*	*Источник углерода*	*Донор электронов*	*Акцептор электронов*	*Субпродукты*
Аэробный гетеротроф	Аэробный окислитель	ОВ[2]	ОВ биоразлагаемые	O_2	CO_2, H_2O, NH_3
Аэробный автотроф	Нитрификатор	CO_2 CO_3H^-	NH_3, NO_2^-	O_2	NO_2^-, NO_3^-
Аэробный автотроф	Окислитель серы	CO_2 CO_3H^-	H_2S, S^* $S_2O_3^{2-}$	O_2	SO_4^{2-}
Факультативный гетеротроф	Денитрификатор	ОВ	ОВ биоразлагаемые	NO_2^- NO_3^-	N_2, CO_2, H_2O
Анаэробный гетеротроф	Ацидофикатор[1]	ОВ	ОВ биоразлагаемые	ОВ	ЛЖК[3]
Анаэробный гетеротроф	Сульфаторедуктор[1]	ОВ	ОВ	SO_4^{2-}	H_2S, CO_2, H_2O
Анаэробный гетеротроф	Метаногенн[1]	ОВ	H_2 и ЛЖК[3]	CO_2	Метан

[1] См. п. 3.1.
[2] ОВ — органические вещества.
[3] ЛЖК — летучие жирные кислоты.

В общем виде все вышеизложенное представлено в табл. 1, в которой бактериальные культуры классифицированы в зависимости от их донора и акцептора электронов, свободного субстрата и наблюдаемых субпродуктов.

1.5. Токсичность, ингибирование

Успешное протекание анаэробной или аэробной ферментации требует поддержания определенных параметров среды, среди которых особенно важны температура и величина pH. Но необходимо также, чтобы среда не содержала ингибирующих или токсичных продуктов, способных необратимо замедлять или почти блокировать активность бактерий.

При развитии бактериальной флоры многие тяжелые металлы, в частности медь, хром, никель, цинк, ртуть и свинец, могут стать ядовитыми, как и некоторые анионы, а также ОВ (см. гл. 1, п. 3, и гл. 2, п. 4.3.3).

Более того, не все бактерии одинаково чувствительны к различным токсинам; в п. 2.1.3.3, табл. 5, перечислены некоторые специфические ингибиторы для нитрифицирующих автотрофов. Напротив, отдельные культуры способны разлагать такие токсины, как цианиды и фенолы, если концентрация последних достаточно мала.

На практике также установлена возможность адаптации бактериальной культуры, благодаря которой сдвигается порог чувствительности к присутствующим в среде токсинам и ингибиторам.

1.6. Биореакторы

1.6.1. Свободные и прикрепленные бактериальные культуры

Для очистки сточных вод могут использоваться различные формы бактериальных культур. Традиционно различают способы со свободной и прикрепленной (фиксированной) биомассой.

Использование **свободной биомассы** предусматривает развитие бактериальных культур в виде хлопьев, рассредоточенных в жидкости. Чтобы сохранить культуру во взвешенном виде, воду необходимо перемешивать.

Использование методов с **фиксированными культурами** основано на способности многих микроорганизмов продуцировать экзополимеры, позволяющие фиксировать бактерии в виде **биопленок** на различных носителях. Для ясного понимания представленных ниже таблиц введем понятие промежуточного класса — **смешанные культуры**. В противоположность **жестко зафиксированным культурам**, где **носитель неподвижен** и жидкость движется вдоль него, смешанные культуры фиксируются на достаточно тонком и/или достаточно легком носителе, чтобы существовать в биологических реакторах в виде бактериальных хлопьев.

Фиксированные, смешанные и свободные культуры могут использоваться для аэробной, анаэробной или аноксидной обработки (см. табл. 2).

1.6.2. Гидравлические характеристики биологических реакторов

1.6.2.1. Характеристики потока

Важным параметром, особенно при использовании способов со свободными культурами, является характеристика потока в реакторе. Последний называется биореактором **полного перемешивания**, если во всех его точках концентрации (биомассы, субстрата, кислорода) и температуры идентичны. В реакторе с идеальным **поршневым потоком** все элементы жидкости, в том числе взвешенные частицы, перемещаются по объему реактора, не перемешиваясь с боковыми элементами потока. Он создается в сооружении, где отношение длина/ширина велико, и в этом случае появляются аксиальные градиенты концентрации.

Время пребывания в реакторе для всех частиц теоретически одинаково, однако в реакторе полного перемешивания оно подчиняется распределению Гаусса.

Эти гидравлические характеристики важны, так как они влияют на концентрацию субстрата в различных зонах реактора и, следовательно, на кинетику реакций и могут вызвать преимущественное развитие некоторых видов бактерий по отношению к другим.

1.6.2.2. Кинетика реакций

Теоретические расчеты показывают, что при скорости реакции, отличной от нуля, реактор конкретного объема с поршневым потоком позволяет получать более быстрое течение процесса, чем реактор полного перемешивания того же объема, либо получать ту же скорость реакции при меньшем объеме реактора.

На промышленном уровне не существует совершенных реакторов, работающих по типу полного перемешивания или поршневого потока. Чаще наиболее близки к идеалу реакторы полного перемешивания (с быстрым перемешиванием) и реже — реакторы поршневого потока. Для количественной оценки этой тенденции

Таблица 2
Классификация бактериальных культур

Тип	*Общее название*	*Изалечение или трансформация*
Аэробные способы		
Свободная культура	Активный ил	БПК, нитрификация
	Аэрируемый водоем[1]	БПК, нитрификация
	Третичный водоем[1]	БПК, нитрификация
	Аэробный преобразователь	Стабилизация ила, нитрификация
Фиксированная культура	Бактериальные фильтры	С-БПК, нитрификация
	Биофильтры	С-БПК, нитрификация
	Биологические диски	С-БПК, нитрификация
Гибрид	Смешанная культура	С-БПК, нитрификация
Аноксидные способы		
Свободная культура	Активные илы – денитрификация	NO_2, NO_3
Фиксированная культура	Биофильтр – денитрификация	NO_2, NO_3
Анаэробные способы		
Свободная культура	Метанизация[2] сточных вод	С-БПК
	Анаэробное сбраживание осадков	Стабилизация и редукция массы
Фиксированная культура	Метанизация[2] с фиксированными культурами	С-БПК
Гибрид	Метанизация в фиксированной культуре, в том числе взвешенная загрузка	С-БПК

С-БПК = БПК углеродных веществ.
[1] См. п. 5.
[2] См. п. 3 и гл. 12.

обычно используют коэффициент продольной диффузии. Значение ноль соответствует идеальному поршневому потоку, тогда как бесконечное значение — идеальному полному перемешиванию.

1.6.2.3. Распределение по времени пребывания в реакторе

Обозначим теоретическое время пребывания вещества в реакторе как

$$t_{sh} = \frac{V}{Q},$$

где:

V — объем реактора;

Q — его пропускная способность.

Определив реальное время пребывания вещества в реакторе по кривой отклика на введение вещества-метки, устанавливают среднестатистическое время (t_r), прошедшее между поступлением и выходом. При этом:

— если $t_r = t_{sh}$ и концентрация изменяется ступенчато, то режим в реакторе более близок к поршневому;

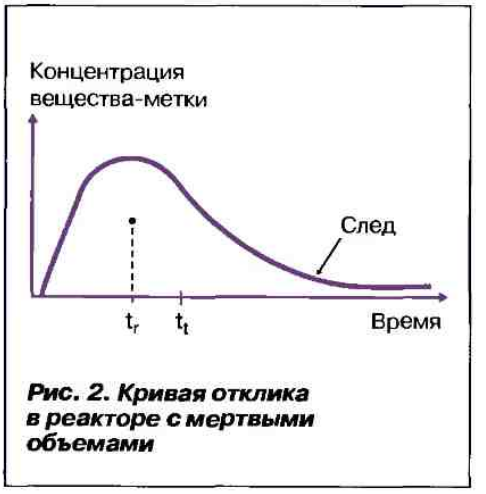


Рис. 2. Кривая отклика в реакторе с мертвыми объемами

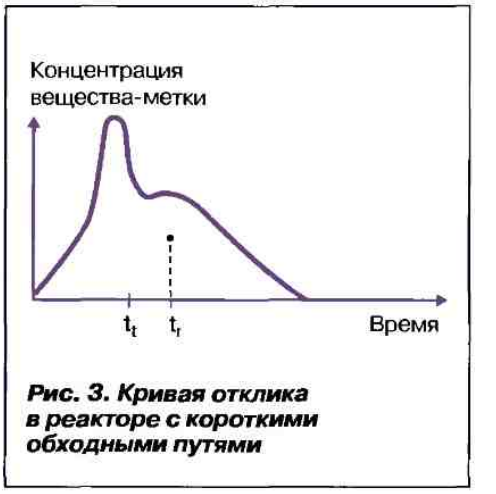


Рис. 3. Кривая отклика в реакторе с короткими обходными путями

— если $t_r = t_{sh}$, но концентрация изменяется по классическому распределению Гаусса, то режим в реакторе близок к полному перемешиванию;

— $t_r < t_{sh}$ свидетельствует о значительном мертвом объеме (зоне плохого перемешивания), и кривая отклика сопровождается выносом (рис. 2);

— если $t_r < t_{sh}$, но на кривой имеется очевидный пик (рис. 3), это говорит о наличии коротких обходных путей, по которым субстрат выводится быстрее, чем было предусмотрено.

Существуют программы, позволяющие анализировать этот тип кривых и определять (за исключением очень плохой гидравлики) количество интегрированных реакторов, с помощью последовательности которых можно лучше смоделировать тестируемый реактор.

1.7. Характеристики субстрата

Субстратом называется совокупность веществ, которые содержатся в воде и могут быть использованы бактериями для своего роста. Эти элементы можно классифицировать следующим образом:

— основные элементы C, H, O и N;

— второстепенные элементы P, K, S и Mg;

— витамины и гормоны;

— следовые элементы и микроэлементы (Co, Fe, Ni и др.).

В такой сложной среде, как сточные воды, следовые элементы, витамины и гормоны в основном представлены в достаточной концентрации для обеспечения хорошей очистки воды. То же самое можно сказать и о K, S и Mg. Но бывает и так, что обрабатываемая вода не содержит необходимое количество фосфора, ни даже азота, что типично для многих ПСВ (даже в смеси с ГСВ), и тогда их нужно добавлять.

Для предупреждения эвтрофикации может, наоборот, потребоваться удаление этих элементов (пп. 2.1.3.3 и 2.1.3.4).

1.7.1. Углеродное загрязнение

Органический углерод — главное загрязнение, от которого необходимо избавиться, он является основным компонентом биомассы (очень упрощенная форму-

ла — $C_5H_7O_2N$, т. е. 53 % углерода). Учитывая разнообразие форм углеродного загрязнения, для их характеристики обычно пользуются общими показателями (см. гл. 1, п. 4):

— биохимическая потребность в кислороде (БПК);
— химическая потребность в кислороде (ХПК);
— общий органический углерод (ООУ).

На рис. 4 показано изменение БПК, измеренной по количеству кислорода, потребленного бактериальной культурой. Для полноты картины добавим, что если это измерение производится в течение трех недель при температуре 20 °С, то в итоге получают предельное значение БПК или $БПК_{21}$.

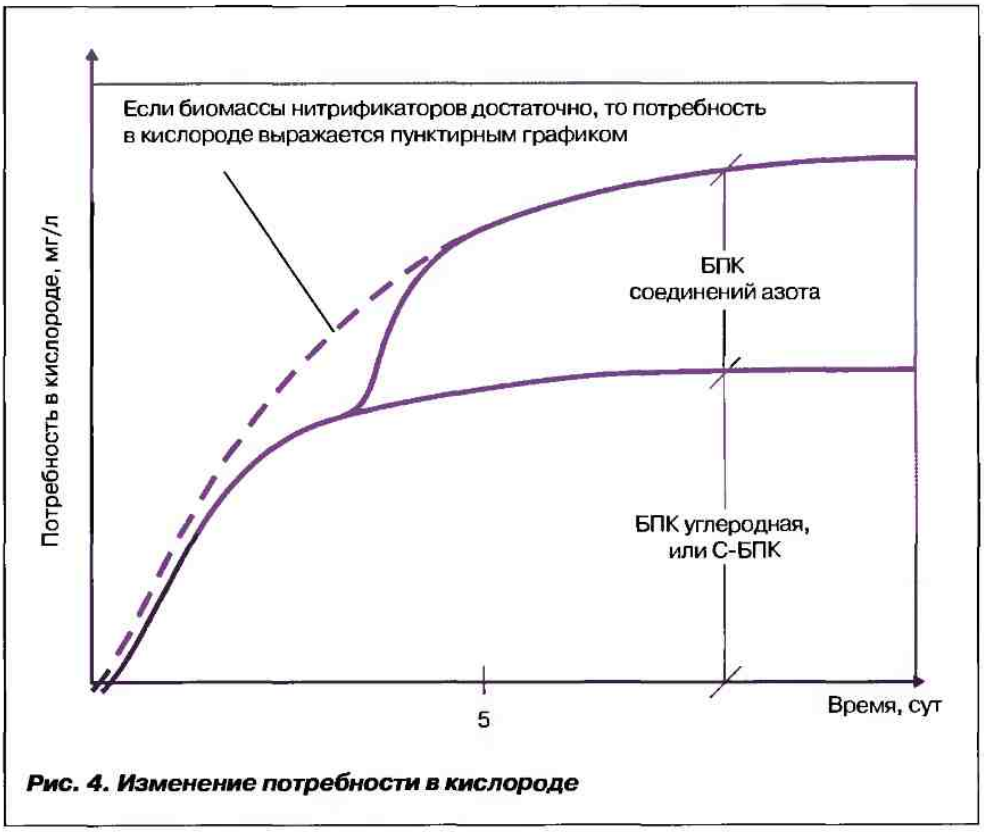


Рис. 4. Изменение потребности в кислороде

Если бы в воде все ОВ было биоразлагаемым, получилось бы следующее:

$$ХПК = БПК_{21}.$$

Например, для глюкозы $\frac{БПК_{21}}{БПК_5} = \frac{ХПК}{БПК_5}$ (см. также пример в гл. 8, п. 3.2.7).

Если имеются биологически неразлагаемые ОВ (хозяйственные и промышленные сбросы):

$$ХПК > БПК_{21}.$$

Органическими биологически неразлагаемыми веществами такого типа являются целлюлоза, лигнин, танины и т. д.

Отношение $\frac{\text{ХПК}}{\text{БПК}_5}$ в сточных водах по мере их биологической обработки заметно увеличивается, и чем глубже очистка, тем оно больше.

На рис. 4 просматривается ошибка, которую совершают, когда путают количество кислорода, действительно потребленного для извлечения углеродного загрязнения, с количеством кислорода, потраченного на нитрификацию аммонийного или органического азота в сточной воде.

1.7.2. Азотное загрязнение

В «свежей» сточной воде азот содержится преимущественно в протеинах и мочевине, но по мере пребывания в канализационных сетях большая часть органического азота гидролизуется в гидроксид аммония. На входе на очистные сооружения азот обычно представлен в виде гидроксида аммония (60–75 %) и органического азота (25–40 %) в виде растворенных и взвешенных веществ. Соединения органического или минерального азота, включая практически все источники, могут использоваться различными микроорганизмами (см. гл. 2, п. 1.5). Азот метаболизируется, войдя в основном в состав протеинов, нуклеиновых кислот и полимеров клеточных стенок бактерий. Считается, что азот составляет приблизительно 12,4 % **чистой** биомассы. В результате обработки сточных вод эта величина обычно снижается до 10 %, но чаще, от 5 до 8 %.

1.7.3. Фосфорное загрязнение

Фосфор представлен в сточных водах в форме ортофосфатов, полифосфатов или в виде органического фосфора. Он входит в состав нуклеиновых кислот, фосфолипидов и полимеров бактериальных стенок. В некоторых особых случаях он накапливается в клетке и в других формах (биологическая дефосфатация, см. п. 2.1.3.4).

Кроме случаев биологической дефосфатации фосфор представляет 1,5–2,0 % сухого веса биомассы. Однако нужно отметить, что этот процент возрастает по мере увеличения скорости роста бактерий и находится в обратной зависимости от температуры.

1.8. Типология сточных вод

Для успешной обработки сточных вод (выбор технологических линий обработки, проведение расчетов, моделирование, определение условий эксплуатации) требуется точное знание объекта обработки.

Характеристики исходной воды (концентрация, отношение ВВ к БПК, процент летучих веществ (ЛВ) и т. д.) очень изменчивы и зависят от происхождения воды (тип сети канализации, климат, особенности продуктов питания и т. д.). Так, отношение ВВ/БПК изменяется от нижнего значения 1 в Латинской Америке до 2 в Индии, а во Франции в среднем составляет 1,2.

Кроме того, невозможно ограничиться лишь общими параметрами (БПК, ХПК, ВВ и т. д.), чтобы более полно описать загрязнения, необходимо иметь точную информацию о физическом состоянии веществ и способности к биоразложению каждого из больших классов загрязнителей. Например, каковы минеральная и органическая

фракции ВВ и каков в этой последней процент легко разлагаемых и медленно разлагаемых (т. е. инертных) веществ.

Все это можно определить, выполнив измерения в сочетании с тестами, позволяющими лучше охарактеризовать каждый из основных параметров исходной сточной воды, либо, если это невозможно, прибегнув к аналогам из условных типологий.

1.8.1. Принципы описания состава воды

Загрязнители подразделяют на классы:

— по их **физическому состоянию**; различают осаждаемые фракции (крупные частицы ВВ), коагулируемые (коллоиды) и растворенные загрязнения;

— по их **способности к биоразложению**; различают фракции легко (быстро) разлагаемую, трудно (медленно) разлагаемую и инертную.

Так, известно, что эффективность первичного отстаивания напрямую зависит от содержания фракций осаждаемых ВВ, физико-химической обработки — от содержания осаждаемых и коллоидных фракций, а денитрификации и биологической дефосфатации, как узнаем в дальнейшем (см. п. 2.1), — от легко ассимилирующихся фракций (рис. 5 для ХПК, рис. 6 для азота по Кьельдалю, рис. 7 для фосфора).

1.8.2. Тесты и стандартные типологии

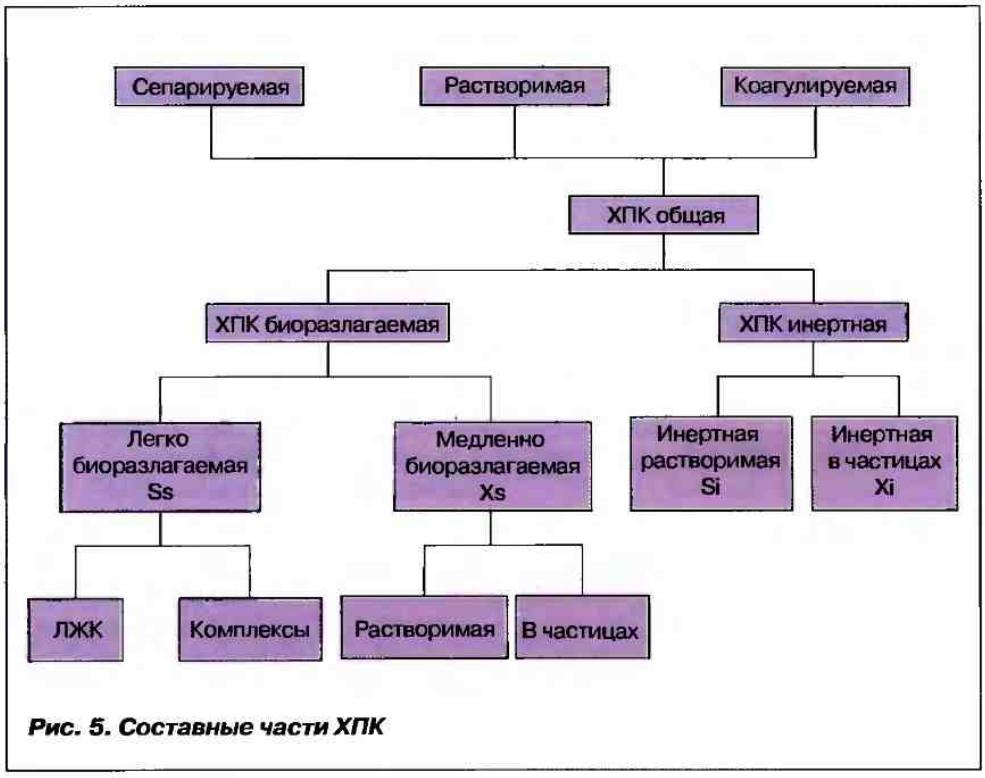


Рис. 5. Составные части ХПК

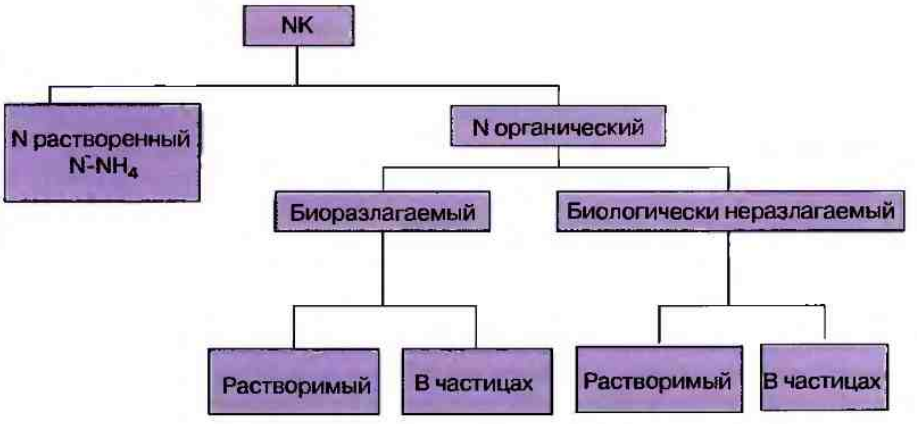


Рис. 6. Составные части общего азота по Кьельдалю (NK)

Предложено много тестов, позволяющих измерить каждую из фракций, но они довольно сложны, и часто их невозможно реализовать, особенно в полевых условиях.

Международный исследовательский центр CIRSEE и компания «Дегремон» разработали простые, выполнимые вне лаборатории тесты, позволяющие фракционировать состав сточных вод (табл. 3).

Примечание. Реальное количество растворенных веществ близко к величине, полученной на фильтре 0,1 мкм, но оно может значительно отличаться от количества, определенного на фильтре 0,45 мкм.

Множество измерений, выполненных на различных сточных водах, позволяет составить:

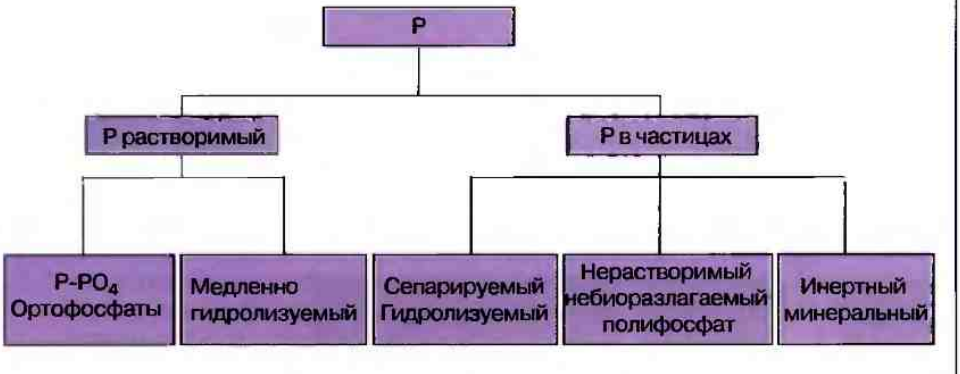


Рис. 7. Составные части общего фосфора (P)

Таблица 3
Тесты для фракционирования сточных вод

Тест	*Метод*	*Тип фракции*
Физико-химический	Отстаивание	Осаждаемая
	Коагуляция/отстаивание	Коагулируемая
Фильтрация	Фильтр 0,1 мкм	Растворимая
Биологический	Респирометрия	Легко биоразлагаемая Медленно биоразлагаемая

— соотношения между фракциями;
— условную типологию ГСВ для тех случаев, когда полевые измерения оказываются невозможными. Такое косвенное фракционирование требует постоянной проверки соответствия между оценкой и имеющимися данными. Эта стадия работы тем более важна, так как выбранная типология существенно влияет на расчет сооружения, размеры резервуаров, производство и качество осадка.

1.9. Загрязнение и среда-приемник, значение моделирования

Последствия сброса загрязнителя в водную среду-приемник можно определить прямыми измерениями на площадке, но эти измерения, как правило, проводятся только для очень ограниченного числа гидравлических режимов.

С другой стороны, чтобы предвидеть влияние будущих сбросов, обычных или случайных, или установить программируемое сокращение загрязняющих сбросов, необходимо построение математических моделей, имеющее целью определение изменения содержания растворенного кислорода, а также БПК (или ООУ), $N\text{-}NH_4^+$ и т. д. ниже по течению от точки сброса.

Эти изменения базируются в основном на балансе растворенного кислорода (наиболее важный параметр для жизни рыб) и учитывают:

— реоксигенацию водной среды-приемника из атмосферы и за счет фотосинтеза водных растений и водорослей;
— потребление кислорода в результате деятельности бактерий (окисление ОВ, а также восстановленных форм азота).

Построение данных моделей не так просто осуществить, поскольку:

— константы реоксигенации в реке зависят, в частности, от скорости и глубины потока воды, а значит, и от гидравлического режима;
— затруднительно прогнозировать поведение азота (окисление либо восстановление) вследствие неопределенности состава загрязняющих потоков (в частности, сельскохозяйственного происхождения);
— способы миграции примесей в донные отложения и обратно в воду зависят от гидравлического режима водоема, и их трудно учесть в полной мере.

Не смотря на это многие предложенные модели, достаточно адекватно описывающие гидравлический режим реки или озера, позволяют правильно охарактеризовать состояние этих водоемов и роль мер по их защите.

1.10. Перспективы биотехнологии

Достижения в области медицины, генной инженерии и ферментативных процессов позволяют надеяться на революционные изменения и в биотехнологии. Однако большая сложность определения состава веществ и слабое финансирование работ делают маловероятным внедрение этих технологий на очистных сооружениях.

Тем не менее развитие возможно в следующих направлениях:

— применение мембран, иммобилизирующих различные ферменты для того, чтобы усилить специфичность имеющихся в нашем распоряжении средств и позволить более точный контроль процессов биологической очистки;

— производство специфического фермента *in situ* для упрощения тех или иных реакций; способ **Biolysis E** — один из первых примеров, нашедших применение в этом направлении (см. гл. 11, п. 6).

2. Аэробные бактериальные культуры

Технология с использованием аэробных бактериальных культур представляет собой комплекс способов, в которых используются *в основном аэробные реакции* в сочетании (по необходимости) с аноксидными (см. денитрификация) или анаэробно-аноксидными (см. о биологической дефосфатации п. 2.1.4) процессами.

Расчет сооружений для очистки аэробным способом долгое время осуществлялся эмпирически, с применением так называемых золотых чисел: 150–200 л объема азротенка или 100 л загрузки биофильтра на одного эквивалентного жителя (ЭЖ) и др.

Рациональный подход в проектировании и расчете таких сооружений стал возможным благодаря многочисленным исследованиям по кинетике разложения загрязнений в зависимости от параметров функционирования (см. п. 1), что на сегодняшний день позволяет:

— рассчитать равновесие, достигаемое любой культурой в установленном режиме (продолжительность процесса, концентрации субстратов, биомассы);

— моделировать во времени изменение параметров на выходе при определенном времени пребывания в реакторе и колебаниях концентрации примесей во времени (моделирование или динамическая симуляция).

Многие математические модели предлагают такие возможности, однако они исходят из предположения, что реально:

— точно охарактеризовать гидравлический режим работы биологического реактора (набор взаимно согласованных элементов, см. п. 1.6.2) и его отстойника (функция отстаивания и сгущения осадка);

— правильно определить тип сточных вод (см. п. 1.8) и вариации концентрации потока загрязнений во времени, зная, что чем лучше будет описание процессов, тем точнее окажется прогноз.

Аналогичные биологические механизмы реализуются и в процессе аэробной стабилизации осадков (см. гл. 18, п. 4).

2.1. Свободные культуры (активный ил)

2.1.1. Историческая справка и общее представление

Датой рождения способа можно считать пятницу 3 апреля 1914 г., когда два английских исследователя, Эдвард Арден (Edvard Ardern) и Вильям Локкетт (William Lokett), представили Лондонскому обществу промышленной химии доклад, составленный на основе их работ, под названием «Эксперименты по окислению сточных вод без использования фильтров».

Система сооружений с активным илом (рис. 8) обычно включает:

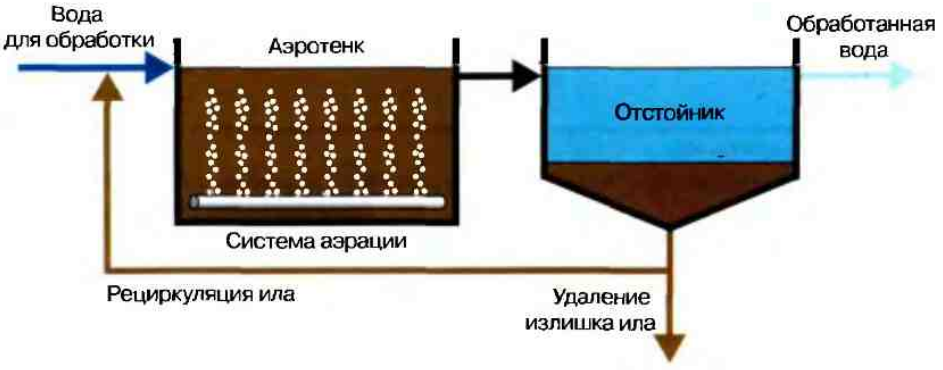


Рис. 8. Упрощенная схема системы сооружений с активным илом

— резервуар, называемый аэротенком, в котором очищаемая вода входит в контакт с бактериальной очищающей массой;

— отстойник, в котором осуществляется отделение очищенной воды и концентрирование бактериальной культуры;

— устройство для рециркуляции, обеспечивающее возвращение в аэротенк активного ила после его осаждения в отстойнике;

— устройство для отделения и эвакуации избыточного осадка, т. е. излишка бактериальной массы, синтезированной из субстрата;

— устройство для подачи кислорода;

— устройство для перемешивания иловой смеси в целях обеспечения наилучшего контакта между бактериальными клетками и их пищей, диффузии кислорода повсюду, где он необходим, и предотвращения отложений. Очень часто одно и то же устройство применяется для аэрации и перемешивания.

В системах, называемых биологическими реакторами последовательного действия, режимы аэрации и отстаивания осуществляются поочередно в одном устройстве, которое сначала аэрируется, а затем работает без аэрации, т. е. в режиме отстаивания. Эта технология детально описана в гл. 11, п. 1.5.

Очистные сооружения с использованием активного ила характеризуются прежде всего массовой нагрузкой, выражаемой в кг $БПК_5$ на 1 кг ЛВ в сутки. По этому параметру классифицируются различные способы обработки (см. п. 2.1.2.2, табл. 4).

До окончания Второй мировой войны к расчетам очистных сооружений относились очень осторожно. И лишь в дальнейшем стали проектировать системы с большой нагрузкой, комбинированные сооружения (например, **Aéroaccelator**, **Oxyrapid**), способы биосорбции или контактной стабилизации и др., которые значительно сокращают капитальные вложения, но уступают в простоте эксплуатации и качестве очищенных сточных вод.

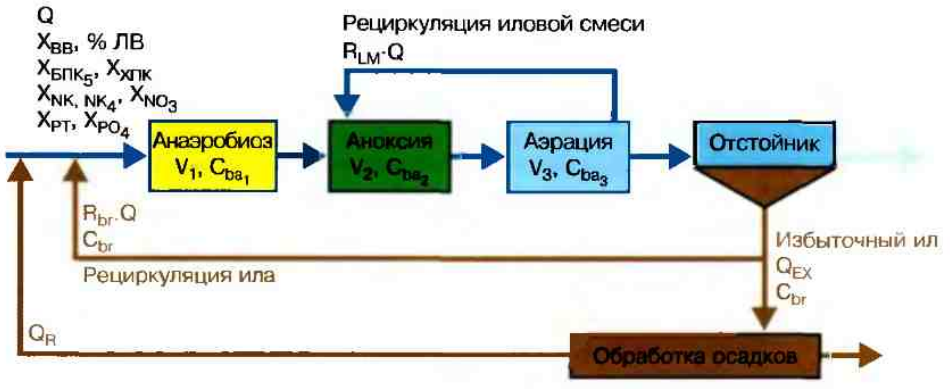


Рис. 9. Схема очистных сооружений с полной технологической линией

Сегодня в связи с поиском способов повышения эффективности очистки и необходимости удаления азота и фосфора возрождается интерес к способам обработки с малой нагрузкой. Но прежде чем перейти к их описанию, рассмотрим приведенную на рис. 9 схему комплексных сооружений очистки активным илом, удаляющим углерод, азот и фосфор. На этой схеме определяются и вводятся обозначения основных параметров, влияющих на расчет и эксплуатацию сооружений, а также проясняется связь между ними. Далее мы будем использовать обозначения, данные на этой схеме.

■ Вход/выход

Q — расход сточных вод или других сбросов (часто называемый транзитным расходом), $м^3$/сут.

Концентрации загрязнений (X — вход, Z — выход):

$X_{ВВ}$ — концентрация ВВ в сточных водах (небольшая часть ВВ инертна или абсорбируется без разложения в бактериальных хлопьях);

$X_{БПК_5}$, $X_{ХПК}$, мг/л по кислороду;

X_{NK}, X_{NH_4}, X_{NO_3}, мг/л по азоту (N);

X_{PT}, X_{PO_4}, мг/л по фосфору (P);

%ЛВ — содержание ЛВ, входящих в состав ВВ на входе.

■ Биологический реактор

V_1, V_2, V_3 — объемы различных резервуаров b_{a_1}, b_{a_2}, b_{a_3}, **$м^3$**.

На рис. 9 изображена схема устройств, предназначенных для удаления углерода, азота и фосфора: анаэробиоз + аноксия + азрация.

При удалении только углерода и азота конфигурация зон аноксии и аэрации изменяется. Возможные конфигурации приведены в п. 11, они позволяют представить возможные процессы нитрификации/денитрификации (N/DN).

В случае извлечения только углерода требуется лишь аэротенк.

$C_{ba_1}, C_{ba_2}, C_{ba_3}$ — концентрации биомассы сухих веществ (СВ) в иловой смеси в соответствующих резервуарах, г/л. В данном случае $C_{ba_1} = C_{ba_2} = C_{ba_3} = C_{ba}$.

При ступенчатой обработке сточных вод или при использовании мембранного биореактора концентрации биомассы в каждом бассейне будут различны.

C_{bav} — концентрация биомассы ЛВ в соответствующих бассейнах, г/л.

Массовая нагрузка C_m, в основном выражаемая в **кг БПК$_5$/(кг ВВ · сут)** или в **кг БПК$_5$/(кг ЛВ · сут)**, описывается выражением

$$C_m = \frac{X_{БПК_5} \cdot Q}{C_{ba}(V_2 + V_3)}$$ при исключении анаэробного блока V_1,

или же только по аэрируемому объему V_3:

$$C_m = \frac{X_{БПК_5} \cdot Q}{C_{ba} \cdot V_3}.$$

Объемная загрузка, выраженная в **кг БПК$_5$/м^3**, при исключении анаэробного объема

$$C_V = \frac{X_{БПК_5} \cdot Q}{V_2 + V_3}.$$

Время гидравлического пребывания сточных вод t_{sh} в резервуарах, **ч**:

$$t_{sh} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{Q/24}.$$

A — возраст аэрирумого ила, т. е. среднее время пребывания ила в аэрируемой среде, **сут**:

$$A = \frac{C_{ba} \cdot V_3}{ProdBt} = \frac{C_{ba} \cdot V_3}{C_{br} \cdot Q_{EX}},$$

где:

ProdBt — общее количество произведенного ила;

C_{br} — концентрация ила на выходе из осветлителя;

Q_{EX} — расход избыточного ила.

Для гарантированной нитрификации возраст ила A должен быть выше его минимально допустимого значения, которое зависит от температуры.

Среднее время пребывания ила t_{sb} или общий возраст ила A_t, **сут**:

$$t_{sb} = A_t = \frac{C_{ba}(V_1 + V_2 + V_3)}{ProdBt} = \frac{C_{ba}(V_1 + V_2 + V_3)}{C_{br} \cdot Q_{EX}},$$

R_{LM}, % — степень рециркуляции иловой смеси в аноксидную зону в схемах с денитрификацией.

ρ_{DN} — эффективность денитрификации.

В аноксидно-аэробной схеме концентрация нитратов в обработанной воде Z_{NO_3} идентична концентрации в рециркулируемой иловой смеси. Считая, что разме-

ры аноксидной зоны позволяют полностью денитрифицировать рециркулируемые нитраты, получают максимальный уровень денитрификации:

$$r_{DN} = \frac{N_{удаленный}}{N_{произведенный}} = \frac{R_{LM} \cdot Q \cdot Z_{NO_3} + R_{bl} \cdot Q \cdot Z_{NO_3}}{R_{LM} \cdot Q \cdot Z_{NO_3} + R_{br} \cdot Q \cdot Z_{NO_3} + Q \cdot Z_{NO_3}} = \frac{R_{LM} + R_{br}}{R_{LM} + R_{br} + 100}.$$

Если R_{LM} = 200 % и R_{br} = 100 %, то максимально возможная ρ_{DN} = 75 %.

■ **Отстойник**

R_{br} — степень рециркуляции ила, %, т. е. $Q \cdot R_{br}$ — расход рециркулируемого ила, $м^3$/сут.

C_{br} — концентрация удаляемого из отстойника ила:

$$C_{br} = \frac{R_{br} + 100}{R_{br}}.$$

Если принимают возврат ила 100 %, тогда $C_{br} = 2C_{ba}$.

Q_{EX} — расход избыточного ила, $м^3$/сут.

Отметим: Q_{EX} мал относительно $Q \cdot R_{br}$.

■ **Обработанная вода**

Q — расход осветленных сточных вод (если пренебречь величиной Q_{EX}).

$Z_{ВВ}$, мг/л, обычно между 10 и 30 мг/л.

$Z_{БПК_5}$, $Z_{ХПК}$, мг/л по кислороду.

Z_{NK}, Z_{NH_4}, Z_{NO_3}, мг/л по азоту.

Z_{PT}, Z_{PO_4}, мг/л по фосфору.

■ **Обработка осадка**

Q_R — расход возвратной воды от цеха обработки осадков, $м^3$/сут, содержащий загрязнения в виде ВВ, $БПК_5$, ХПК, NH_4, NO_3, P, которые должны быть приняты в расчет как дополнительное загрязнение на входе в первичные отстойники или биореакторы.

2.1.2. Базовые соотношения для извлечения углеродного загрязнения

Характеризуются специальными коэффициентами, которые зависят от природы субстрата и физиологического состояния биомассы, определяемой в основном возрастом ила, общего или только азрируемого.

2.1.2.1. Потребность в кислороде, образование избыточного ила

При поглощении биоразлагаемого ОВ массой микроорганизмов в аэробной среде происходит:

— потребление кислорода микроорганизмами для восполнения энергетических затрат, размножения клеточным делением (синтеза живой материи) и эндогенного дыхания (автоокисления клеточной массы);

— производство избытка живой и инертной материи, называемой **избытком ила**.

Трудно экспериментально установить активную концентрацию C_{baa} активного ила; но зато можно измерить концентрацию ЛВ C_{bav} и общие концентрации СВ (минеральных и органических) C_{ba}. Иллюстрацией этих различных явлений может стать распад абсолютно биоразлагаемой молекулы такого вещества, как

глюкоза. Глюкоза на первой стадии благодаря дополнительному поступлению ассимилируемого с клеточным белком азота превращается в протеин с общей формулой $C_5H_7O_2N$. На второй стадии этот протеин расщепляется в самой клетке, где вырабатывается энергия для синтеза. Эти две реакции можно представить следующим образом:

— **синтез**:

$$6C_6H_{12}O_6 + 4NH_3 + 16O_2 \rightarrow 4C_5H_7O_2N + 16CO_2 + 28H_2O;$$

— автоокисление, или **эндогенное дыхание**:

$$4C_5H_7O_2N + 20O_2 \rightarrow 20CO_2 + 4NH_3 + 8H_2O.$$

Как видно из этого примера, на полное окисление 6 молекул глюкозы потребуется 36 молекул кислорода. Эти 36 молекул соответствуют ХПК 6 молекул глюкозы или их конечной БПК. Из 36 молекул кислорода 16 были использованы на синтез и 20 — на эндогенное дыхание.

Часть БПК, используемую на синтез, обозначают a'_u:

$$a'_u = \frac{16O_2}{36O_2} = 0{,}45.$$

Другую часть БПК, используемую на полное окисление живой материи, называют a_u:

$$a_u = \frac{20O_2}{36O_2} = 0{,}55.$$

Параметр a_{mu} — часть полной извлеченной БПК, перешедшая в массу клеток. В рассмотренном случае

$$a_{mu} = \frac{4C_5H_7O_2N}{36O_2} = 0{,}39.$$

Таким образом, при разложении 1 г полной БПК синтезируется 0,39 г живой материи.

■ Определение потребности в кислороде

Потребность в кислороде необходима:

— для синтеза бактерий. Она выражается формулой

$$a'_u \times БПК_{\text{полная извлеченная}};$$

— для эндогенного дыхания.

Установлено, что на очистных сооружениях общая синтезированная бактериальная масса не окисляется до CO_2 и H_2O. Только часть b_u, синтезированных $4C_5H_7O_2N$ будет трансформирована в CO_2 и H_2O. Иначе говоря, необходимо ввести только часть b'_u из $20O_2$, необходимых для полного окисления живой материи:

$$b'_u = \frac{b_u}{4C_5H_7O_2N} 20O_2.$$

Потребность в кислороде для эндогенного дыхания может выражаться произведением

$$b'_u \times \text{Масса живой материи}.$$

Общая потребность в кислороде равна, следовательно, сумме произведений $a'_u \times БПК_{\text{полная извлеченная}}$ и $b'_u \times$ Масса живой материи. В расчетах она выражается в кг/сут или кг/ч.

Значения, обычно используемые для удобства:
— a' относительно $БПК_5$ и безотносительно полной БПК;
— b' относительно массы ЛВ (иногда относительно массы всего вещества) и безотносительно к массе живой материи.

■ Определение количества избыточного ила

Как уже было сказано, воспроизводство ила подвержено влиянию двух факторов:
— росту биомассы в ходе синтеза;
— потреблению части этой биомассы в ходе реакций эндогенного дыхания.
Биомасса, произведенная в ходе синтеза, равна произведению $a_m \times БПК_{и\,извлеченная}$.
Собственно эндогенное дыхание потребляет b × Масса ЛВ.
Общий итог:

$$a_m \times БПК_{и\ извлеченная} - b \times \text{Масса ЛВ}.$$

Это производство ила выражается в кг ВВ/сут. К нему нужно добавить количество взвешенных биологически неразлагаемых минеральных ($S_м$) и летучих ($S_л$) веществ, содержащихся в неочищенных сточных водах и задержанных биологическими хлопьями. Оно может представлять значительную часть общего производства избыточного ила, в частности при повышенном соотношении $ВВ/БПК_5$ в исходной сточной воде.

Общее производство избыточного ила (PBE) определяется, следовательно, по формуле

$$PBE = S_м + S_л + a_m \times БПК_и - b \times \text{Масса ЛВ}.$$

В общее количество следует добавить автотрофный ил в случае осуществления нитрификации и осадок от физико-химической обработки при одновременной химической дефосфатации.

Для удобства коэффициент a_m выражается по отношению к $БПК_5$ (но не к полной БПК), а коэффициент b — по отношению к ЛВ (но не относительно всей массы живой материи).

При биологической очистке ГСВ кривые на рис. 10 дают в зависимости от массовой нагрузки и соотношения ВВ/БПК первую приблизительную оценку прироста ила при температуре около 15 °C.

2.1.2.2. Параметры функционирования биологического реактора

Из параметров функционирования очистных сооружений (см. рис. 9) четыре имеют фундаментальное значение: массовая нагрузка, возраст ила, индекс отстаиваемости осадков (иловый индекс) и аэрация.

■ Массовая нагрузка

Массовая нагрузка — это отношение питательной массы, ежедневно поступающей в реактор, к массе ила, находящегося в этом реакторе. Она обычно выражается в **кг $БПК_5$/(кг ЛВ · сут)**.

Массовая нагрузка на ил определяет:
— эффективность очистки: при низкой массовой нагрузке эффект очистки возрастает, при высокой — понижается;
— производство избыточного ила: при низкой нагрузке эндогенное дыхание (из-за ограниченности количества субстрата) более значительно, нежели при высокой, и в результате уменьшается производство биомассы;

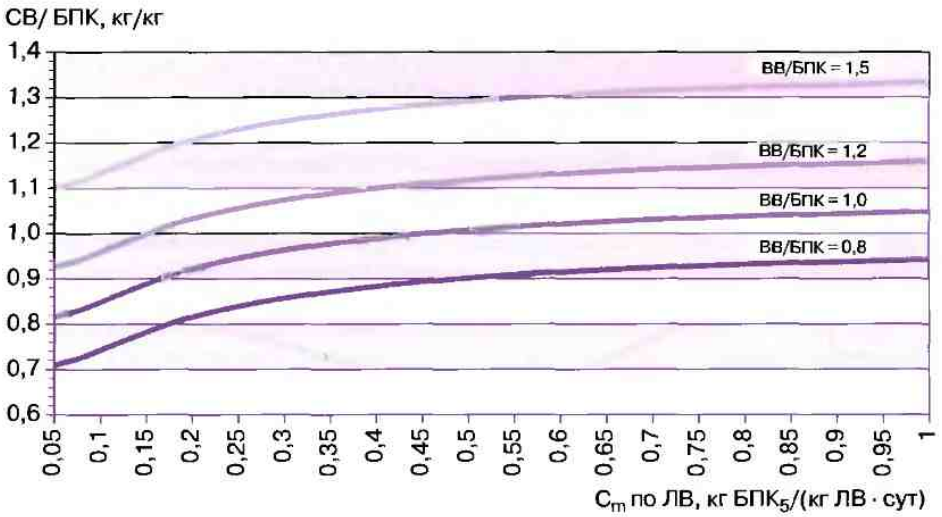


Рис. 10. Прирост ила в зависимости от массовой нагрузки и отношения ВВ к БПК обрабатываемой сточной воды

— степень стабилизации произведенного избыточного ила: усиленное эндогенное дыхание приводит к образованию «минерализированной» биомассы, и в способах с низкой нагрузкой наблюдается меньшая склонность ила к загниванию;

— потребность в кислороде по отношению к извлеченным загрязнениям: преобладание процесса эндогенного дыхания при низкой нагрузке приводит к росту соотношения между потреблением кислорода и извлеченной БПК в сравнении со способами при высокой нагрузке.

Часто используют другое понятие нагрузки — объемная нагрузка C_v, под которой понимают массу загрязнений, поступающую ежедневно в реактор в расчете на единицу объема реактора.

Различные способы обработки активным илом часто классифицируют в зависимости от величины массовой или объемной нагрузки (табл. 4).

Таблица 4
Классификация способов обработки активным илом

Вид нагрузки	*Массоая нагрузка, кг $БПК_5$/(кг ЛВ · сут)*	*Объемная нагрузка, кг $БПК_5$/($м^3$ · сут)*	*Среднее аремя пребывания, ч*
Очень высокая	> 1,5	> 3	1,0
Высокая	0,50–1,5	1,5–3	2,4
Средняя	0,25–0,50	0,7–1,50	4
Низкая	0,1–0,25	0,3–0,7	8
Очень низкая	< 0,1	< 0,3	20

■ Возраст ила

Общий возраст ила A_t — это отношение массы ила, находящегося в реакторе, к массе ила, ежедневно выводимого из него в виде избыточного.

О суточном производстве избыточного ила рассказывается в п. 2.1.2.1.

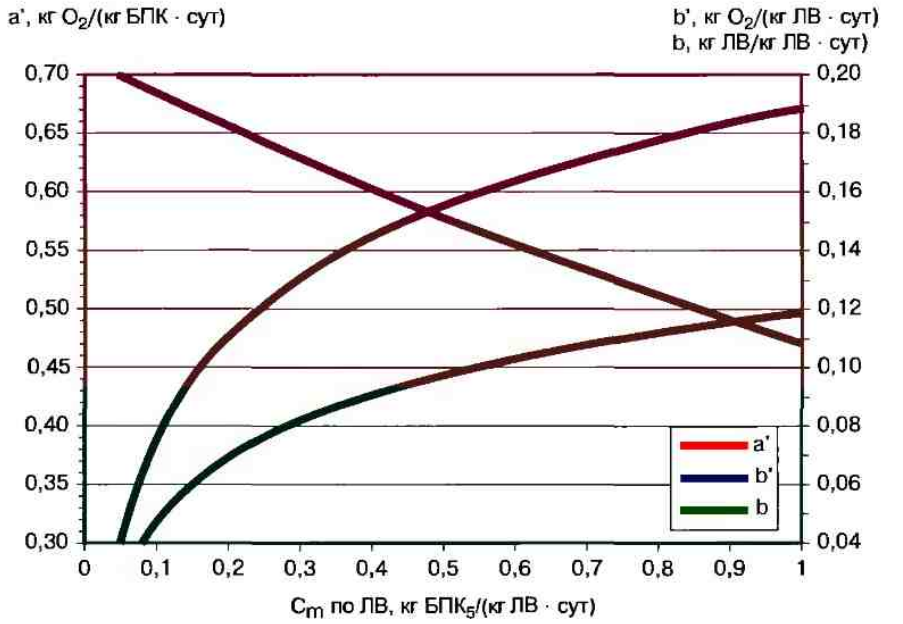


Рис. 11. Изменение коэффициентов a, b, b' в зависимости от массовой нагрузки

Таким образом, возраст ила обратно пропорционален массовой нагрузке. Понятие **возраст ила** особенно важно, так как оно отражает физиологическое состояние микроорганизмов: дыхательные коэффициенты a' и b', как было сказано выше, взаимосвязаны (рис. 11). Кроме того, возраст ила обусловливает наличие или отсутствие в нем нитрифицирующих культур микроорганизмов (см. п. 2.1.3).

■ Отстаиваемость ила (осадков)

Успех работы сооружений очистки активным илом зависит не только от правильного функционирования аэротенка, но также от **отстойника**. Для эффективного отделения от обрабатываемой воды в отстойнике находящаяся в нем биомасса должна быть правильно сфлокулирована.

Микроорганизмы при определенных условиях обладают свойством образовывать хлопья. В этом случае говорят о **биокоагуляции**.

В фазе экспоненциального роста бактерии рассеяны в среде культуры. При переходе в фазу замедления роста они соединяются в рыхлые хлопья коричневатого цвета, которые нередко достигают в размере нескольких миллиметров.

Под микроскопом хлопья, как правило, имеют разветвленный вид «пальцев перчатки». Бактерии находятся в оболочке из желеобразного вещества. Хлопья образу-

ются в фазе эндогенного метаболизма, но если проследить за изменением доли свободных, не ассоциированных в хлопья организмов, а также за ее зависимостью от возраста ила, то можно установить, что ее минимум находится между четырьмя и девятью днями. По истечении девяти дней, когда отстаиваемость в общем остается хорошей, начинается процесс диссоциации хлопьев, который выражается в уменьшении их размеров и увеличении количества отделившихся от них мелких частиц (частицы ила в форме булавочной головки).

В период до четырех дней, напротив, достаточно гидрофильные хлопья плохо отстаиваются и количество свободных микроорганизмов быстро увеличивается.

Биокоагуляция — явление сложное. На сегодняшний день точно установлено, что:

— она определяется физиологическим состоянием клеток;

— она не является привилегией одного вида, но соответствует поведению, достаточно распространенному в обычной микрофлоре;

— основной эффект связан с выделением полимеров, среди которых особенную роль играют полисахариды.

Простой и практический метод определения способности ила к отстаиванию — вычисление **илового индекса ИИ** или I_B (от фр. *indice de boue*) (см. гл. 5, п. 5.1.12).

■ Аэрация

Перенос кислорода происходит при контакте пузырьков воздуха, диспергированных в жидкости, с водой. При взаимодействии двух потоков пограничный слой по мере его образования насыщается кислородом, что способствует диффузии газа в более удаленные слои воды.

Количество диффундирующего в единицу времени кислорода

$$\frac{dm}{dt} = K_L a \frac{dC}{dt},$$

где $K_L a$ — **коэффициент переноса** (см. гл. 3, п. 14.1).

Исходя из этого уравнения и определяется **способность к насыщению кислородом** системы аэрации, которая выражается как отношение количества кислорода, г/м^3, растворяющегося в чистой воде в течение 1 ч, к постоянному и нулевому содержанию кислорода при температуре 20 °С и атмосферном давлении 1 бар.

Параметры, от которых зависит коэффициент переноса:

— величина промежуточной зоны между воздухом и водой и ее обновления, а также размер пузырьков и уровень их турбулентности;

— градиент концентрации кислорода между воздухом и водой (D_c);

— время, предназначенное для диффузии кислорода.

Оптимальные значения этих параметров всегда зависят от физико-химических факторов.

Кроме того, на коэффициент переноса кислорода $K_L a$, при прочих равных условиях, влияют:

— происхождение воды (чистая вода или сточная, содержащая вещества во взвешенном или растворенном состоянии, в том числе поверхностно-активные);

— используемая система аэрации;

— геометрия реактора.

Размер пузырьков зависит от выбранной системы аэрации (см. гл. 11). Он имеет нижнюю границу, так как у пузырька воздуха, выделяющегося из отверстия под водой, диаметр больше той поры или прорези, из которой он поступает. Пузырьки, сформировавшиеся на пористых телах или аэрационных мембранах системы аэра-

ции, имеют диаметр порядка миллиметра. Более мелкие пузырьки могут быть получены только в результате разрежения воды, предварительно насыщенной воздухом под давлением (способ аэрации активного ила, используемый во флотации, более дорогостоящий). Механические устройства производят в основном более крупные пузырьки, чем пористые или мембранные системы.

Обычно системы аэрации сравнивают по их **способности к насыщению кислородом** (1 кг O_2, перенесенного в 1 $м^3$ чистой воды за 1 ч); можно также выразить энергетическую эффективность системы аэрации количеством поступившего кислорода в расчете на 1 кВт · ч израсходованной электроэнергии.

В гл. 11 приведены необходимые расчеты для определения способности аэраторов к насыщению кислородом в зависимости от места их установки и условий экспериментов (температура, абсолютная высота), применяемого оборудования (тип аэратора, глубина аэротенков) и выбранных способов.

2.1.3. Удаление азота

В городских сточных водах, как и во многих промышленных сточных водах, азот в основном представлен в органических и аммонийных формах. На сооружении, предназначенном для удаления азота, реализуются четыре процесса (рис. 12):

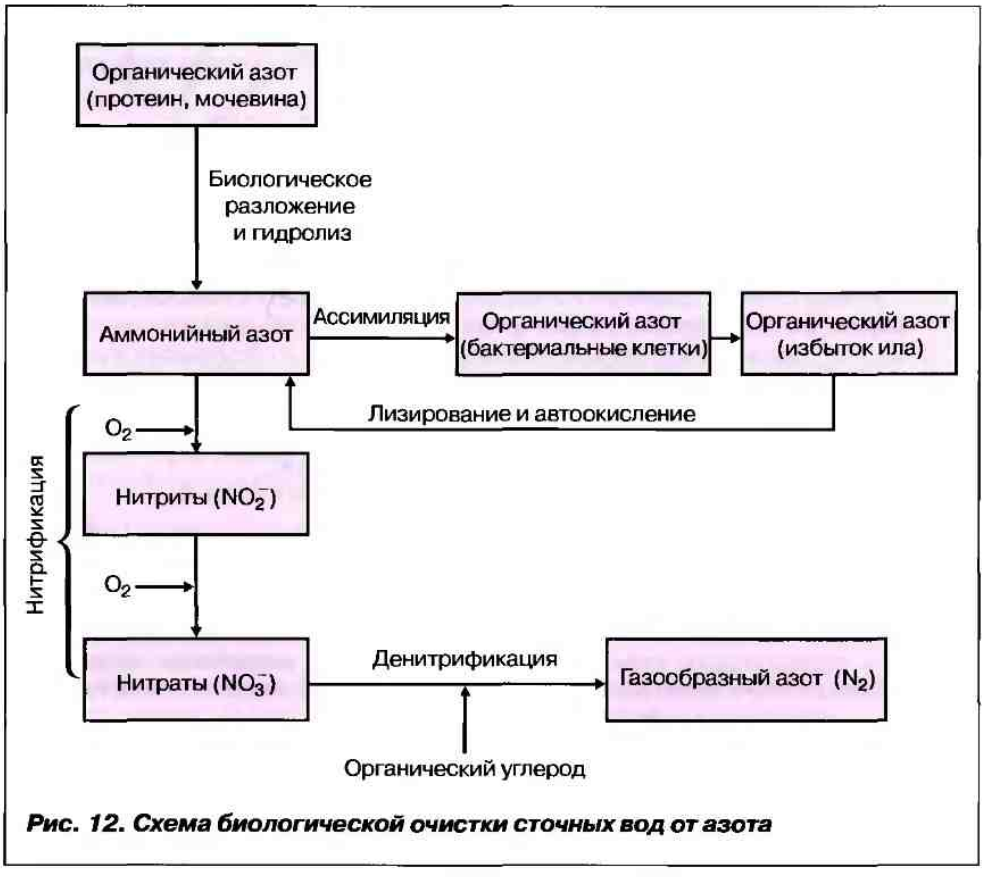


Рис. 12. Схема биологической очистки сточных вод от азота

— аммонификация: трансформация органического азота в аммонийный;
— ассимиляция: использование аммония для синтеза живой материи, которая будет удалена вместе с избыточным илом;
— нитрификация: окисление аммонийного азота до нитритов, а затем до нитратов;
— денитрификация: восстановление нитратов до газообразного азота, выбрасываемого в атмосферу.

2.1.3.1. Аммонификация

Аммонификация — это трансформация органического азота в аммонийный. Скорость аммонификации идентична скорости разложения углеродного загрязнения.

В большинстве случаев, с учетом природы органического азота и параметров функционирования сооружений, особенно время пребывания воды в них, наибольшая часть органического азота аммонифицируется без проблем.

2.1.3.2. Ассимиляция

Ассимиляция — это использование части аммонийного азота для бактериального синтеза. Ассимиляция может играть преобладающую роль в удалении азота из ПСВ, когда отношение $\frac{БПК_5}{NH_4 + N_{органический}}$ повышено.

В первом приближении можно считать, что в составе избыточного ила удаляется от 5 до 8 % азота.

2.1.3.3. Нитрификация

Нитрификация — это биологический процесс, осуществляемый специализированными автотрофными микроорганизмами в два этапа:
— окисление NH_4^+ до нитритов NO_2^- по реакции (это основная роль бактерий рода *Nitrosomonas*):

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O;$$

— окисление NO_2^- до нитратов NO_3^-; бактерии, отвечающие за эту реакцию, принадлежат в основном к роду *Nitrobacter*:

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-.$$

Отсюда общая реакция окисления —

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O.$$

Исходя из этих реакций, **потребность в кислороде** для полного окисления аммонийного азота составляет 4,57 г O_2 на 1 г окисленного N-NH_4, за исключением азота, использованного для синтеза клеток бактерий.

Количество **необходимой щелочности** для реакции определяется по уравнению

$$NH_4^+ + 2HCO_3^- + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2CO_2 + 3H_2O$$

и составляет 7,14 г щелочности (выраженной в $CaCO_3$), или 0,714 °F на 1 г окисленного N-NH_4. В то же время с использованием 1 г N-NH_4 производится около 0,17 г новых клеток.

■ Скорость роста клеток и возраст ила

Скорость роста бактерий *Nitrosomonas* и *Nitrobacter* невелика по сравнению с таковой у гетеротрофных организмов. Этот параметр важен для расчета нитрифика-

ционного реактора. Точнее говоря, ограничивающим этапом является окисление аммония в нитриты, связанное преимущественно с активностью *Nitrosomonas* (кроме переходных ситуаций, в частности ввода установки в действие). Из-за такой низкой скорости роста бактерий объем биологического реактора установки, в котором происходит удаление азота, очень часто определяется возрастом аэрированного активного ила. В действительности количество появляющихся в системе нитрифицирующих бактерий должно быть больше либо равно тому количеству, которое либо выводится с избыточным илом, либо «вымывается».

Возраст аэрируемого ила сильно **зависит от температуры**. При значениях pH между 7,2 и 8,0 **минимальный возраст аэрируемого ила**, необходимый для поддержания стабильной нитрификации, связан с температурой так, как это показано на рис. 13.

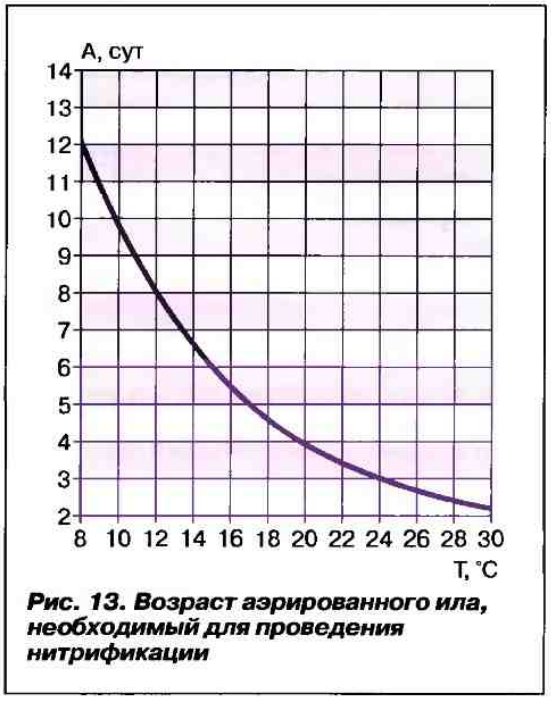


Рис. 13. Возраст аэрированного ила, необходимый для проведения нитрификации

Согласно рисунку при температуре 12 °C, часто применяемой в расчете реактора, для нитрификации необходимо использовать ил более чем 8-дневного возраста, а это ведет к изменению работы в условиях низкой нагрузки. Запуск процесса нитрификации при температуре менее 8 °C рискован. Наоборот, если нитрифицирующая культура предварительно сформирована при нормальной температуре, то процесс нитрификации может быть сохранен и при более низких температурах, но при этом с уменьшенной эффективностью окисления $N\text{-}NH_4$ и без прогрессирующего вымывания нитрификаторов. Таким же образом нитрификация может быть осуществлена при возрасте ила ниже минимального, при условии, что такой способ функционирования будет иметь ограниченную продолжительность (например, на время дождливого периода).

В некоторых случаях (при очистке вод с небольшим соотношением C/N) целесообразно убедиться, что в расчете аэрируемого реактора, объем которого определен по возрасту ила, учитывается максимальная скорость нитрификации (при конкретной температуре воды).

■ Факторы, влияющие на нитрификацию

Нитрификация зависит от многих внешних факторов, среди которых можно выделить уровень pH, концентрацию растворенного кислорода, присутствие токсичных или ингибирующих примесей.

— **Величина pH и щелочность**. Нитрификация чувствительна к уровню pH. Она оптимальна при значениях pH в диапазоне от 7,2 до 8,0 и существенно уменьшается при pH ниже 6,8. Нитрификация снижает щелочность воды, и потому в ре-

гионах с мягкими водами в сточную воду следует вводить щелочь для поддержания величины pH на приемлемом уровне (особенно когда нитрификация сочетается с одновременным осаждением фосфора). Для этой цели могут использоваться известь, сода, бикарбонат натрия.

— **Растворенный кислород**. Кинетика нитрификации зависит от концентрации кислорода, растворенного в иловой смеси. Она возрастает при значениях концентрации от 3 до 4 мг/л и сильно ингибируется при концентрациях ниже 0,5 мг/л. Рекомендованные для эксплуатации значения растворенного кислорода — от 1,5 до 2 мг/л. Однако и для предписанных значений кинетика нитрификации может быть неодинакова на той или иной площадке, так как степень действия растворенного кислорода зависит от размеров хлопьев ила и от общей потребности иловой смеси в кислороде. Фактически кислород из жидкой фазы диффундирует внутрь хлопьев, и концентрация бактерий в среде тем ниже, чем сильнее они удалены от периферии.

— **Ингибирующие и токсичные элементы**. Нитрифицирующие микроорганизмы чувствительны ко многим органическим и минеральным компонентам в концентрациях, гораздо меньших, чем у аэробных гетеротрофов. В табл. 5 приведены органические ингибиторы нитрификации.

Необходимо также отметить, что присутствие биоразлагаемого ОВ замедляет окисление аммония вследствие конкуренции за растворенный кислород с гетерот-

Таблица 5
Органические токсины, ингибирующие нитрификацию

Соединения	*Концентрация[1], мг/л*
Ацетон	2000
Аллиловый спирт	19,5
Аллиловый изотиоцианат	1,9
Дисульфид углерода	35
Хлороформ	18
Крезол	12,8
2,4-динитрофенол	460
Этанол	2400
Гидразин	58
Меркаптобензотиазол	3,0
Метилизотиоцианат	0,8
Фенол	5,6
Тиоцианат калия	300
Скатол	7
Диметилдитиокарбамат натрия	13,6
Метилдитиокарбамат натрия	0,9
Тиоацетамид	0,53
Тиомочевина	0,076[2]
Триметиламин	118

[1] Концентрация для 75 % ингибирования.
[2] Концентрация, используемая для блокирования нитрификации в ходе измерения $БПК_5$.

рофными организмами, даже при поддержании повышенного содержания кислорода (3–4 мг/л). Вот почему многие авторы утверждают, что нитрификация предполагает предварительное удаление углеродного загрязнения. В действительности некоторое перекрывание процессов возможно, но следует исключить иловые системы с высокой нагрузкой.

2.1.3.4. Денитрификация

Денитрификация — это процесс, в ходе которого часть бактерий ила восстанавливает нитраты до газообразного азота. Биологическая денитрификация — это составная часть биологического удаления азота, связанная с этапом нитрификации и имеющая целью соблюдение норм содержания общего азота. В биологических системах могут осуществляться два способа восстановления нитратов: посредством ассимиляции или диссимиляции; последняя может быть реализована как автотрофными бактериями, так и гетеротрофными.

Наиболее часто прибегают к диссимиляции с **использованием бактерий-гетеротрофов**. Восстановление нитратов происходит по различным реакциям, которые можно схематично представить следующим образом:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2.$$

Этот **способ аноксии** (реализующийся в отсутствие кислорода, но в присутствии оксидов азота) требует наличия донора электрона. Преимущественным донором электрона является биоразлагаемая часть ХПК исходной воды. В ее отсутствие биоразлагаемая часть ХПК производится в ходе эндогенного разложения или используются внешние источники углерода, такие как метанол и ацетат.

В отличие от нитрификации при гетеротрофной денитрификации образуется щелочность в количестве 3,75 г (по $CaCO_3$) на 1 г восстановленного $N\text{-}NO_3$.

■ Интенсивность роста

При биологической денитрификации кинетические уравнения, используемые для описания роста бактериальной культуры и потребления субстрата, подобны таковым для аэробных гетеротрофов. Принципиальная разница заключается в том, что акцептором электронов является нитрат, а не кислород.

Температура влияет на скорость денитрификации так же, как и в случае разложения БПК в аэробной среде (рис. 14).

Существуют, однако, и специфические для денитрификации параметры: уровень растворенного кислорода, источник органического углерода и в меньшей мере — величина pH.

■ Факторы, влияющие на денитрификацию

— **Величина pH и щелочность**. Поскольку в ходе реакции денитрификации образуется щелочь, уровень pH остается достаточно высоким. Оптимальный уровень pH составляет от 7 до 8,2.

— **Растворенный кислород**. Наличие растворенного кислорода **ингибирует денитрификацию**. Действительно, денитрифицирующие бактерии получают свою энергию из энергии, высвобожденной в ходе переноса электронов из ОВ к O_2, NO_2^- или NO_3^-. Если имеются все эти три акцептора электрона, то выбор конечного акцептора будет, естественно, в пользу того, который поставит больше всего энергии на единицу окисленного ОВ. В данном случае таковым является кислород, и в результате электроны преимущественно переносятся на кислород (в большей степени, чем идут на процесс денитрификации). На практике трудно установить предельную концентрацию О2, выше которой денитрификация оказывается инги-

бированной, так как ее значения зависят от размера хлопьев, природы и концентрации органического углерода (см. п. 2.1.3.3). Тем не менее концентрации растворенного O_2 более 0,3 мг/л чаще всего уже являются ингибирующими. Другой метод оценки заключается в измерении не концентрации растворенного кислорода, а окислительно-восстановительного потенциала. Хотя представленные в литературе цифры разнятся, можно предполагать, что денитрификация протекает в приемлемых условиях только при величине окислительно-восстановительного потенциала ниже 150 мВ.

— **Источник углеродного субстрата**. Углеродный субстрат способен сильно влиять на кинетику денитрификации, степень влияния зависит от его природы и его концентрации.

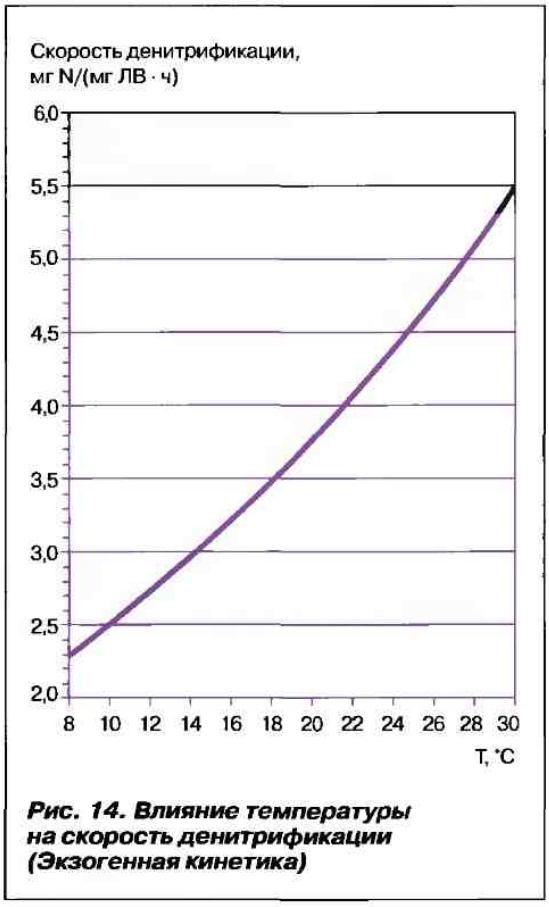


Рис. 14. Влияние температуры на скорость денитрификации (Экзогенная кинетика)

Существуют различные **базовые схемы для денитрификации с различной кинетикой**.

Первая схема состоит из аноксидного резервуара, за ним следует аэротенк, где происходит нитрификация (рис. 15, *а*; схема известна под названием **предшествующая аноксия**). Нитраты, образующиеся в аэротенке, возвращают в аноксидный резервуар. Органический субстрат исходной воды поставляет доноры электронов для окислительно-восстановительных реакций, использующих нитраты. Реакция денитрификации, так называемая преданоксидная денитрификация, протекает быстро, но ее скорость ограничена количеством возвращенного системой рециркуляции NO_3^-.

Во второй схеме (рис. 15, *б*) денитрификация осуществляется вслед за нитрификацией, и источник донора электронов воспроизводится только в ходе эндогенного дыхания. Процесс называется эндогенной денитрификацией, скорость которой значительно ниже, чем скорость предыдущей, так как БПК исходной сточной воды исчерпана в качестве источника энергии.

Третья схема (рис. 15, *в*) заключается в чередовании аэрируемых зон для нитрификации и аноксидных зон для денитрификации в одном и том же реакторе, т. е. применяется **последовательная аэрация** и непрерывное механическое перемешивание. Процесс называется смешанной денитрификацией, и ее кинетика занимает промежуточное место между двумя указанными выше вариантами.

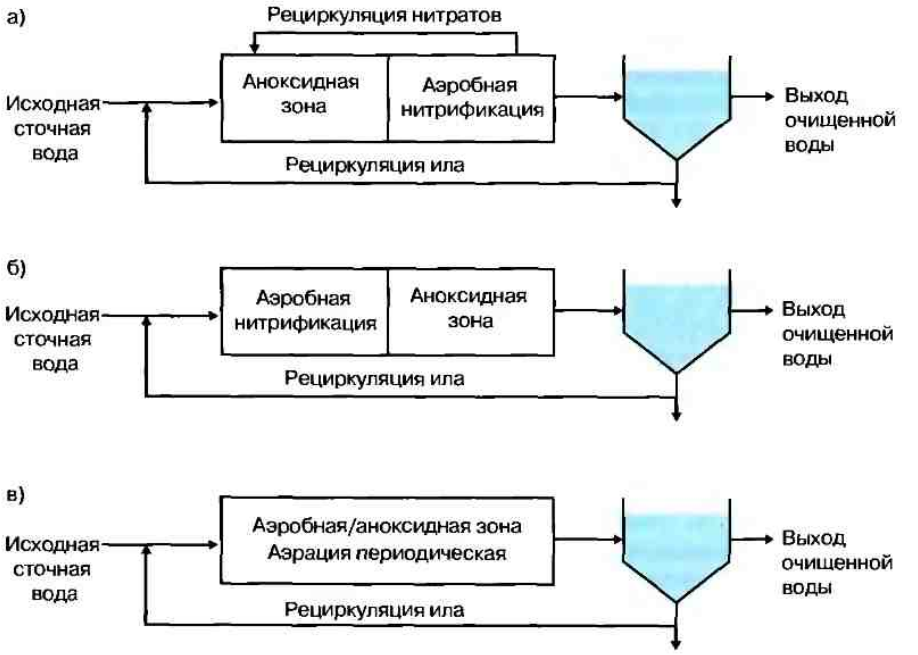


Рис. 15. Схемы нитрификации/денитрификации

Источник экзогенного углерода, например метанол или ацетат, может быть добавлен на стадиях пред- и постаноксии для того, чтобы внести БПК, необходимую для восстановления нитратов и значительного усиления кинетики денитрификации.

Отметим также, что при увеличении массовой нагрузки на ил в реакторе скорость денитрификации возрастает. Однако этот эффект обычно мало используется, поскольку функционирование устройств для нитрификации-денитрификации, как было сказано, ограничено режимом малой нагрузки, требующейся для процесса нитрификации. В любом случае в некоторых способах или схемах (например, при использовании смешанных и «сетчатых» культур) можно извлечь выгоду из этого преимущества.

2.1.4. Биологическая дефосфатация

Осуществление дефосфатации биологическим путем, т. е. без внесения химических реагентов и практически без образования дополнительного осадка, было объектом многочисленных исследований, начиная с середины 1960-х гг. В течение последних двадцати лет развивались и внедрялись в производство различные схемы с активным илом, использующие все анаэробные стадии с последующим аэрированием.

Одна из таких схем (способ «Phoredox», или A/O) состоит в удалении фосфора биологическим путем без удаления азота. Сейчас мы остановимся только на **способах, в которых сочетается удаление фосфора и азота** в процессах нитрификации и денитрификации.

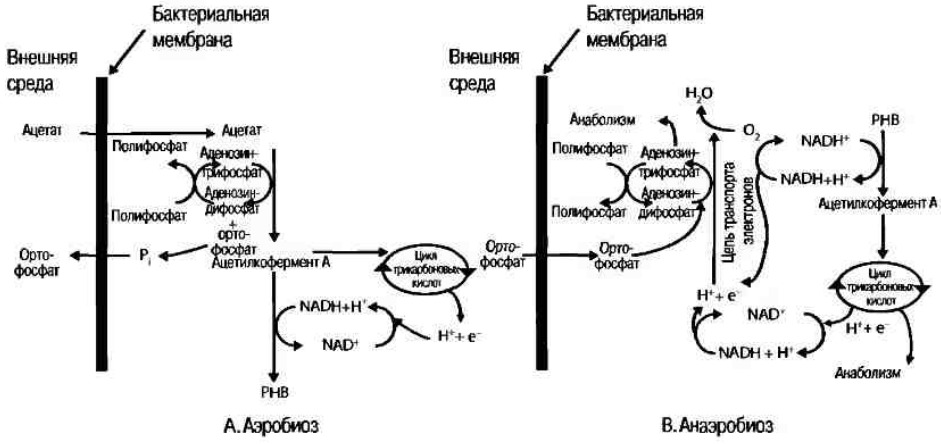
2.1.4.1. Описание способа

При биологической дефосфатации фосфор исходной воды поглощается клеточной биомассой, а затем с избыточным илом выводится из системы.

Некоторые бактерии, известные как организмы, аккумулирующие фосфат (в англоязычной литературе PAOS — *phosphate accumulating organisms*), обладают свойством концентрировать фосфор в форме гранул полифосфатов, если их подвергать поочередному воздействию анаэробных и аэробных условий.

В результате содержание фосфора в PAOS может достигать 20–30 %, тогда как в гетеротрофных бактериях оно обычно составляет 1,5–2,0 % от содержания СВ.

Сложные биологические реакции, происходящие в каждой зоне, схематично показаны на рис. 16.



Примечание. NADP, NAD, NADPH — никотинамид и его соединения с водородом и фосфором.

Рис. 16. Схема, предложенная Комо (Comeau) и Вентцелем (Wentzel) для объяснения механизмов биологической дефосфатации

■ В анаэробной зоне

— В результате ферментации быстро разлагаемой части ХПК (растворимое ОВ, которое может быть легко ассимилировано биомассой) образуется ацетат. В зависимости от времени пребывания в анаэробной стадии коллоидная и взвешенная в растворе часть ХПК может быть также гидролизована и превращена в ацетат;

— используя энергию, обеспеченную полифосфатами (предварительно запасенными: см. рис. 16, аэробная фаза), PAOS ассимилируют ацетат или гликоген, содержащийся в их клетках, и синтезируют продукты внутриклеточного запасного вещества — полигидроксиалканаты (PHA), из которых наиболее важным является полигидроксибутират (PHB). Одновременно с абсорбцией ацетата происходит вытеснение ортофосфата (орто-P), а также катионов магния, калия и кальция;

— вследствие этого содержание полигидроксибутирата в PAOS возрастает, тогда как количество полифосфатов уменьшается.

■ **В аэробной/аноксидной зоне**

— Запасенный полигидроксибутират метаболизируется и поставляет таким образом энергию и необходимый углерод для роста новых клеток (одновременно в ходе метаболизма полигидроксибутирата синтезируется и гликоген);
— энергия, поступающая в результате окисления полигидроксибутирата, используется для формирования полифосфатных связей, так что растворенный ортофосфат реабсорбируется и включается в полифосфаты внутри бактериальной клетки. Этот рост новой биомассы с большим запасом полифосфатов является причиной удаления фосфора;
— внутриклеточный фосфор удаляется из реактора с избыточным илом.

На рис. 17 обобщены основные фазы обработки, а на рис. 18 показаны сопутствующие изменения БПК и ортофосфата при анаэробиозе, а затем при аноксии и аэробиозе.



Рис. 17. Принципы биологической дефосфатации

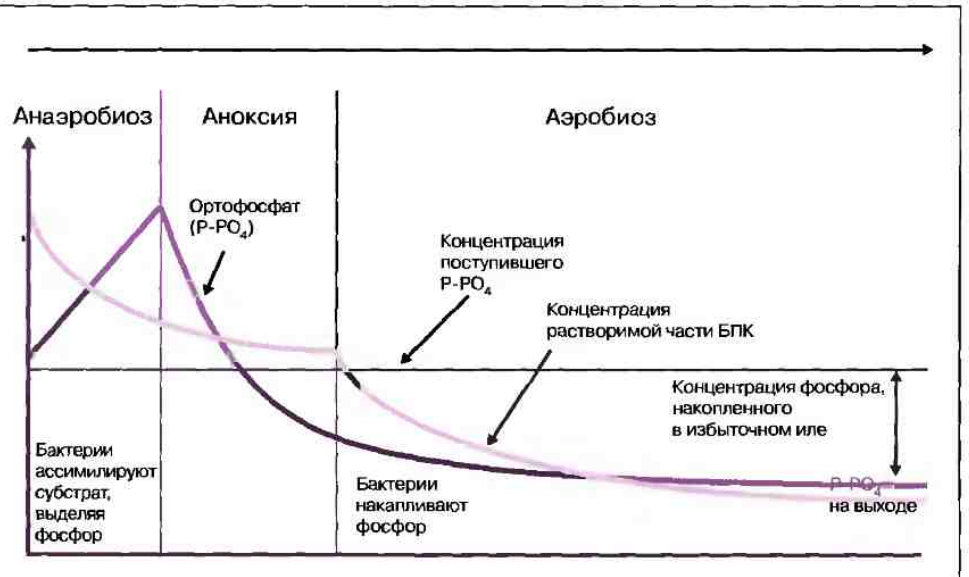


Рис. 18. Явление вытеснения и саерхпотребления фосфора и сопутствующее изменение БПК

2.1.4.2. Параметры расчета и эксплуатации

В приведенном ниже описании механизмов биологической дефосфатации ивыделены элементы, которые способны оказывать преимущественное действие на эффективность процесса очистки.

■ Ассимилируемый углерод исходной воды

Ассимилируемый углерод — это ключевой элемент процесса дефосфатации, так как он запускает все механизмы синтеза органических полимеров. Концентрация быстро ассимилируемого углерода исходной воды (ацетата, пропионата и других ЛЖК), таким образом, непосредственно определяет максимальное количество фосфора, потенциально удаляемого биологическим путем. Кроме того, преобразование биологически быстроразлагаемой части ХПК в ЛЖК в процессе анаэробной ферментации осуществляется довольно быстро. Удаление 1 мг фосфора требует от 7 до 10 мг ацетата или биологически быстроразлагаемой ХПК.

Важно отметить, что в расчетах биологической дефосфатации и денитрификации нет большой взаимосвязи. Реакции, которые имеют место в анаэробной среде, не ликвидируют быстро ассимилирующиеся органические загрязнения (кроме небольшой части, выходящей в форме CO_2), но преобразуют их во внутриклеточные полимеры, вступающие в последующие реакции денитрификации.

■ Растворенный кислород и нитраты

Для реакций образования ацетата и создания запаса полигидроксибутирата **является обязательным** поддержание строгих анаэробных условий.

Таким образом, необходимо:

— избегать присутствия кислорода, растворенного в исходном потоке сточной воды; например, не допускать очень сильной аэрации исходной воды перед ее поступлением в анаэробную зону. Если требуется, входная зона поршневого типа (вытеснитель) реактора позволяет быстро снизить содержание этого кислорода, но в ущерб некоторому количеству быстроразлагаемой части ХПК;

— избегать присутствия нитратов в рециркулируемой части активного ила. Для этого надо либо поддерживать в обработанной воде минимальный уровень нитратов, либо предусматривать дополнительную денитрификацию возвратного ила, эндогенную или экзогенную (см. различные схемы в п. 2.1.4.3).

■ Объем анаэробной зоны

Объем анаэробной зоны определяется различными способами, например: по соотношению массы анаэробного ила и общей массы ила в системе, по времени пребывания в анаэробной зоне, рассчитанному либо в зависимости от среднего расхода исходной сточной воды, либо по общему транзитному расходу в анаэробную зону.

Как показывают опыты немецких ученых [в частности, Г. Шера (H. Scheer)], наиболее универсальный способ — определение времени минимального контакта в анаэробной зоне, рассчитанного на сумму пикового расхода в сухой период и расхода возвратного ила. Это время контакта зависит от содержания быстроразлагаемой части ХПК в исходной сточной воде, от концентрации ила и концентрации нитратов на входе в анаэробную зону.

В самых благоприятных условиях время контакта может быть менее 1 ч, но, как правило, рекомендуемое время контакта составляет от 1 до 2 ч. Соответствующая часть массы анаэробного ила варьируется от 10 до 20 % от общей массы ила биологического реактора.

Следует отметить, что слишком большое время контакта в анаэробной зоне может иметь негативное воздействие на ожидаемую эффективность (так называемое вторичное выделение в раствор).

■ Управление извлекаемыми осадками

С учетом обратимости процесса выделения фосфора в раствор и его абсорбции, способы обработки осадков выбирают так, чтобы избежать выделения в раствор, а затем возврата значительного количества растворимого фосфора в голову сооружения.

Это относится прежде всего к способам сгущения (уплотнения): гравитационное сгущение следует исключить в пользу динамических способов, таких как флотация, сцеживание на сите, центрифугирование, поскольку в них нет длительного пребывания осадка в анаэробных условиях.

Но вопреки опасениям количество выделенного в раствор фосфора во время анаэробного сбраживания осадков значительно ниже предполагаемого. Фосфор выделяется, но он преимущественно осаждается ионами магния, аммония, железа и т. д., образуя такие соединения, как струвит (Mg, PO_4, NH_4, $6H_2O$), брушит ($CaHPO_4$, $2H_2O$) или вивианит ($Fe_3(PO_4)_3$, $8H_2O$), которые блокируются в составе сброженного осадка.

■ Эффективность способа

Эффективность удаления фосфора биологической дефосфатацией варьируется в зависимости от величины быстро разлагающейся части ХПК и соотношения БПК/Р

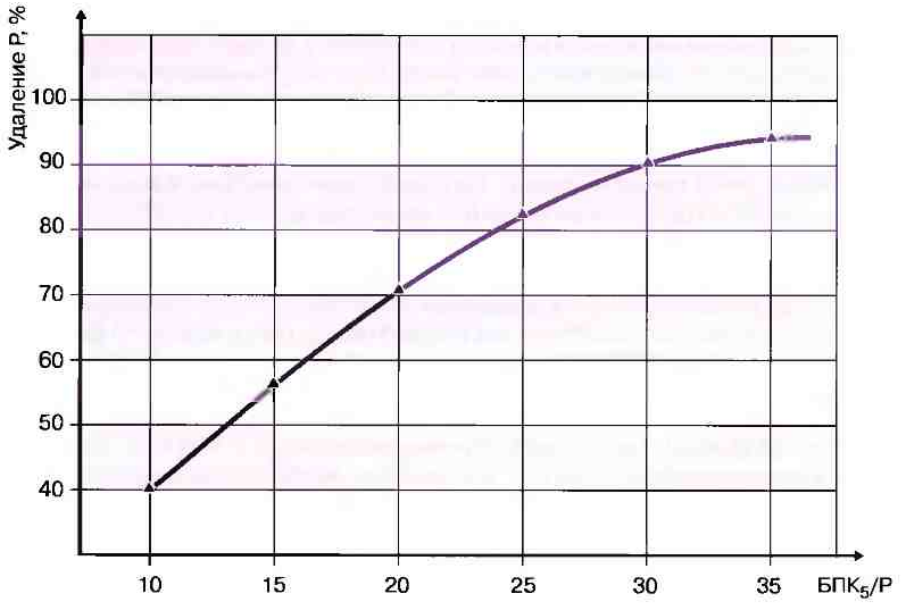


Рис. 19. Эффективность биологической дефосфатации в зависимости от отношения $БПК_5/Р$ в сточной воде

в исходной сточной воде. На рис. 19 показано влияние отношения $БПК_5/P$ на эффективность дефосфатации на примере типичной по соотношению БПК рециркулируемого осадка к общему ХПК (включая инертный фосфор) ГСВ.

При поступлении сточной воды с низкой концентрацией фосфора и благоприятным отношением БПК/Р (выше 30) можно получить сброс общего фосфора не более 1 мг/л. Но для типичной хозбытовой сточной воды такое значение не может быть гарантировано без дополнительного химического осаждения фосфора.

Кроме того, суточные колебания концентрации загрязнений в исходной сточной воде отражаются на эффективности дефосфатации. Дефосфатация может быть затруднена и во время дождя, особенно в холодный период года, из-за малой концентрации биологически быстроразлагаемой ХПК.

По этим различным причинам весь процесс биологической дефосфатации следовало бы объединить с дополнительным химическим осаждением, одновременным или, в некоторых случаях, на стадии третичной обработки.

2.1.4.3. Основные способы очистки

Эволюция в понимании механизмов биологической дефосфатации способствовала внедрению в последние годы установок самых разных конфигураций с двойным предназначением: минимизация поступления нитратов в анаэробную зону и/или повышение образования ЛЖК в анаэробной зоне.

■ Модифицированный способ «Phoredox»

В модифицированном способе «Phoredox» (рис. 20) в дополнение к классической схеме нитрификации–денитрификации с предшествующей аноксидной зоной добавляется анаэробная зона в голове сооружения. Простота такой схемы и ее связь с существующими способами сделали ее наиболее часто применяемой, особенно во Франции, где она была выбрана для первых очистных сооружений. Главный ее недостаток связан с самой концепцией расположения аноксидной зоны в голове сооружения, что не всегда позволяет поддержать достаточно низкую остаточную концентрацию нитратов.

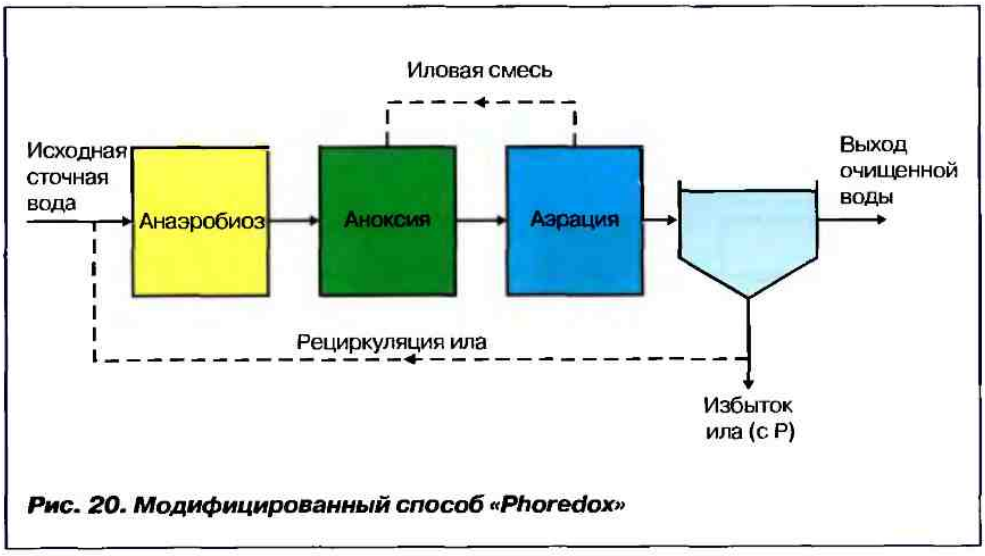


Рис. 20. Модифицированный способ «Phoredox»

■ Модифицированный способ «UCT» (University of Cape Town — Университет Кейптауна)

В модифицированном способе «UCT» (рис. 21) для аноксидной зоны циркулирующего активного ила отведена отдельная камера, а обработка сточных вод осуществляется в другой камере. Расчет аноксидной зоны для воды и рециркуляция иловой смеси могут быть проведены только по остаточной концентрации нитратов. С другой стороны, принцип этой схемы порождает дисбаланс между концентрациями ила в различных резервуарах: в анаэробной зоне его концентрация меньше, чем в зоне аэрации, что заставляет для сохранения массы анаэробного ила, эквивалентной той, что была в предыдущей схеме, увеличить объем анаэробной зоны.

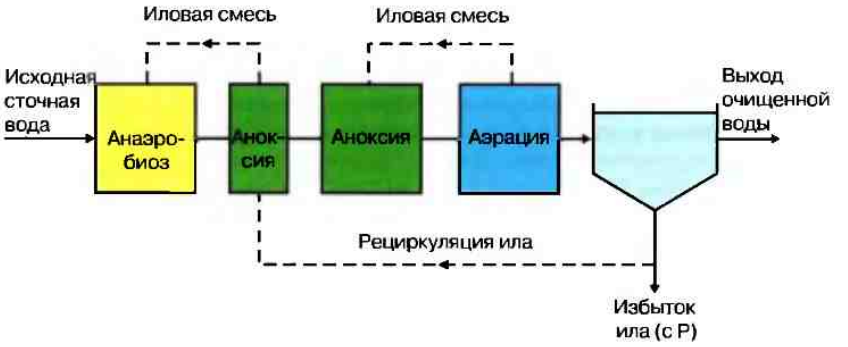


Рис. 21. Модифицированный способ «UCT»

■ Способ «JHB» (Johannesburg — Йоханнесбург)

Для ликвидации негативного воздействия нитратов на станции в Йоханнесбурге была использована схема «JHB» (рис. 22). Денитрификация ила осуществляется эндогенным путем перед входом в анаэробную зону в резервуаре, расположенном

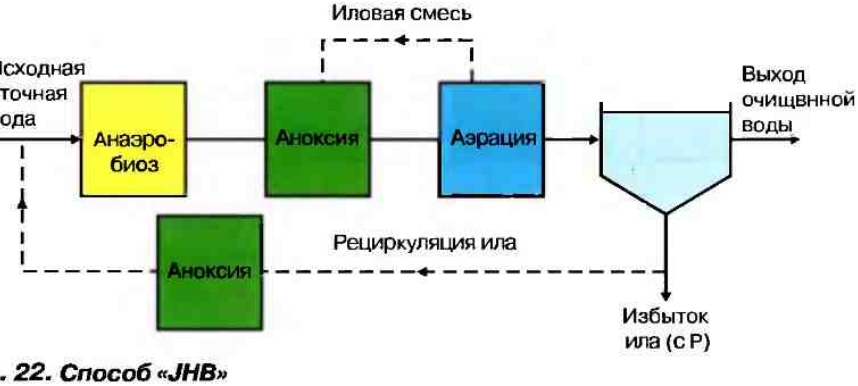


Рис. 22. Способ «JHB»

на линии рециркуляции ила. Основной проблемой остается контроль за обеспечением полной нитрификации (изменяющееся время пребывания, возможный дефицит ассимилируемого азота).

■ **Способ «ISAH» (Institut Für Siedlungwasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover — Институт водного хозяйства и очистных устройств Университета Ганновера)**

Похожий на предыдущий, способ «ISAH» отличается наличием внутренней циркуляции ила между анаэробной и аноксидной зонами (рис. 23). Циркуляция позволяет, с одной стороны, поставлять субстрат для оптимизации процесса восстановления нитратов при недостатке углерода, с другой стороны, при отсутствии нитратов увеличить общий объем в зоне анаэробиоза. Это, по нашему мнению, наиболее гибкий способ и потому чаще всего используемый (см. гл. 23, п. 3, сооружения в Льеже и Брно).

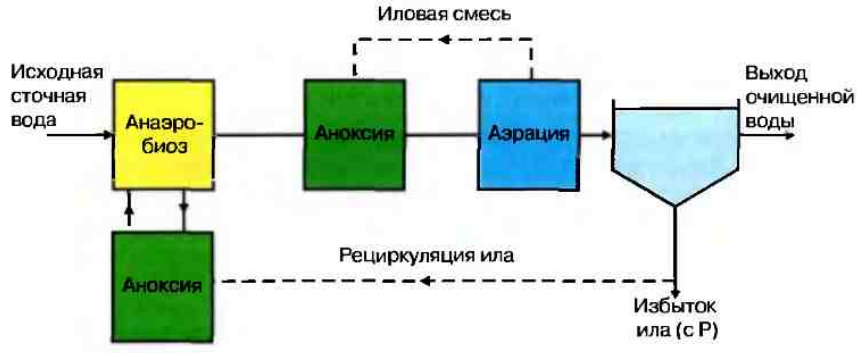


Рис. 23. Способ «ISAH»

■ **Реактор последовательного действия с биологической дефосфатацией**

В этом реакторе (рис. 24) (см. гл. 11, п. 1.5) удаление образовавшихся нитратов осуществляется с помощью последовательной обработки и дополнено фазами

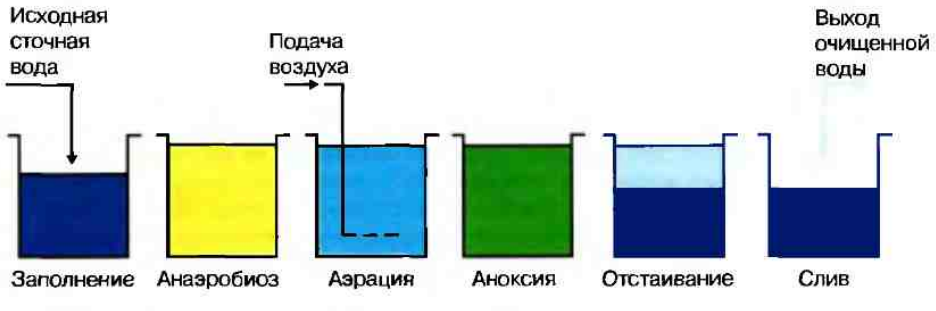


Рис. 24. Реактор последовательного действия с биологической дефосфатацией

осветления и выпуска воды. Концентрация нитратов в конце цикла может быть минимизирована. Это позволяет обеспечить анаэробные условия во время подачи воды и начала реакции и благоприятствует абсорбции и созданию запаса быстроразлагаемой части ХПК вместо потребления этой части ХПК денитрифицирующими бактериями.

■ **Другие существующие схемы**

В некоторых других схемах дефицит ассимилируемого азота в анаэробной зоне компенсируется:

— прямым внесением углерода из внешнего источника (уксусной кислоты или метанола);

— контролируемым сбраживанием осадка первичных отстойников и направлением осветленной воды в анаэробную зону (следует обращать внимание на запахи и сложность процесса обезвоживания осадка).

2.1.5. Построение моделей и их применение для очистки ГСВ

2.1.5.1. Расчет сооружений с активным илом

Все чаще из-за сложности схем и небольших значений величин, контролируемых на выходе, для улучшения расчетов сооружения за основу берут результаты, полученные на математических моделях, которые описывают состояние **равновесного функционирования** различных процессов, реализуемых на сооружении. Построение этих моделей базируется:

— на взаимозависимости основных параметров работы сооружения и соблюдении предписанных норм;

— на рассмотрении разработчиком различных сценариев в целях выбора наилучшего из них.

В гл. 11 приведены методы расчетов, используемые сегодня в компании «Дегремон».

2.1.5.2. Динамическое моделирование

При освещении вопроса о **поведении конкретного сооружения в различных условиях** функционирования необходимо обратиться к динамическому моделированию, т. е. к интегрированию изменений во времени качества исходной воды и параметров функционирования, иначе говоря, построить модель.

Основное назначение моделирования заключается в **тестировании различных сценариев**, взятых из предварительных расчетов сооружения, и в оценке их влияния на качество обработанной воды. Эти сценарии различны: колебания характеристик исходной воды (расход, качество), скачки нагрузки, дождливая погода, колебания температуры, колебание концентрации ила в резервуарах и т. д.

Моделирование служит также средством **оптимизации расчета**. Оно действительно позволяет установить оптимальные величины (например, распределение объемов, распределение потребности в кислороде, степень рециркуляции, уровень нагрузки) в случаях сложных конфигураций реакторов (режим вытеснения, ступенчатая подача, многоступенчатая схема).

Наконец, моделирование помогает оптимизировать параметры эксплуатации (расход энергии, стоимость реагентов, количество осадков для обработки и т. д.) в зависимости от времени года или, например, при увеличении количества загрязнения в течение ряда лет.

Программное обеспечение для построения моделей разрабатывают целый ряд признанных в мире частных компаний. Наиболее известные программы: GPS-X (компания «Hydromantis»), Biowin (компания «EnviroSim»), Stoat, West и др. Компания «Дегремон» использует их, особенно часто GPS-X и Biowin. Они основаны на представлении в виде уравнений различных явлений: биологических (рост и отмирание популяций микробов), физических (аэрация, гидравлика, отстаивание) и химических (осаждение, окислительно-восстановительные реакции), которые реализуются на очистном сооружении.

Основные уравнения вытекают из модели, разработанной IAWPRC (*International Association on Water Pollution Research and Control*, сейчас IWA), организацией, которая создала в 1983 г. рабочую группу с целью решить вопрос о международной модели, исходя из многих уже существующих.

В результате были предложены модели ASM (от англ. *Activated Sludge Model* — модель с активным илом), которые описывают процессы обработки углерода, азота и фосфора в технологии с активным илом.

Эти уравнения включают кинетические и стехиометрические параметры, непосредственно связанные с потребностями различных популяций микробов и с разложением ХПК исходной сточной воды (см. п. 1.8).

Операция настройки данных параметров для проектируемого сооружения — **первостепенный этап**. Он должен наиболее точно отразить функционирование сооружения. Для этого необходимо опираться на измерения, проводимые на площадке (например, кинетика денитрификации, эндогенное дыхание и т. д.) и адаптировать их к конфигурации сооружения и типу исходной воды.

На рис. 25 и 28 приведены два примера построения модели с отображением на графиках полученных результатов (рис. 26, 27 и 29).

■ Сооружение нитрификации/денитрификации с аноксидной зоной в голове сооружения

Сооружение, схематичное изображение которого дано на рис. 25, включает в себя:

— аноксидный резервуар полного перемешивания (A1);

— аэротенк-вытеснитель, воспроизводимый тремя последовательными зонами полного перемешивания (01, 02, 03).

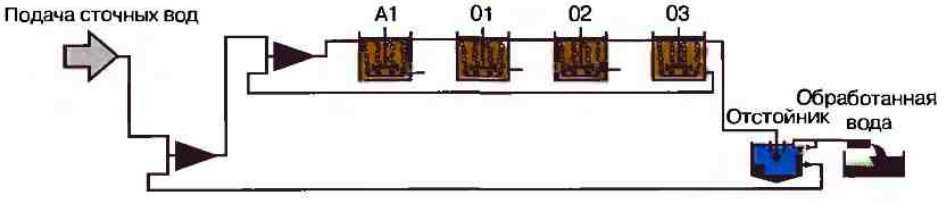


Рис. 25. Схематичное изображение сооружения

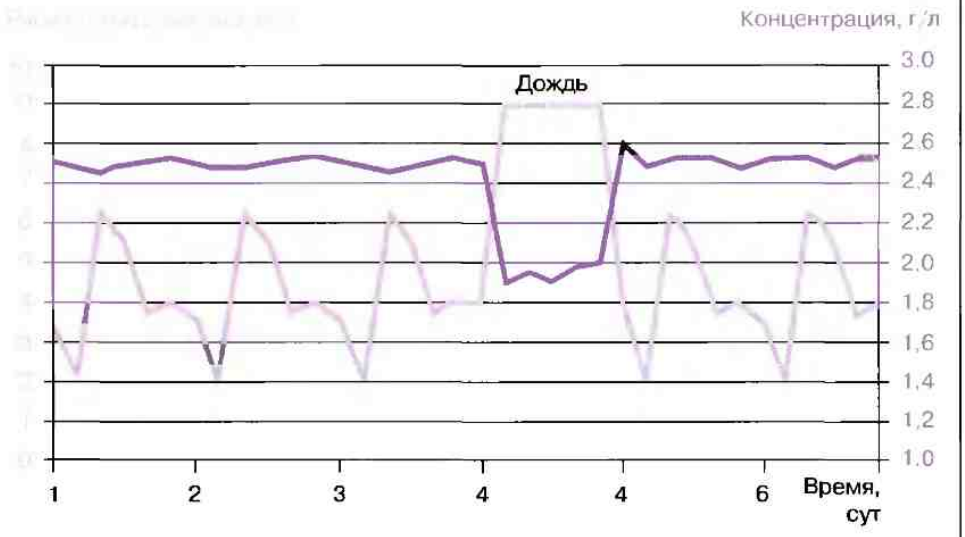


Рис. 26. Изменение концентрации ила в резервуарах

На рис. 26 показано **влияние дождливой погоды** (4-й день) на концентрацию ила в резервуарах, на рис. 27 — распределение потребности в кислороде в каждой емкости и применяемый пиковый коэффициент.

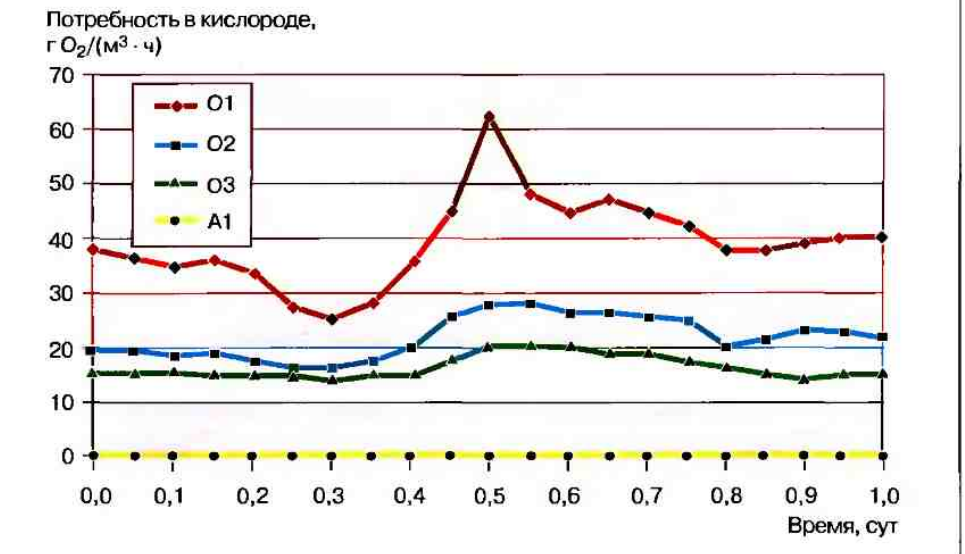


Рис. 27. Изменение потребности в кислороде в каждом резервуаре в течение одного дня сухой погоды (1-й или 2-й день)

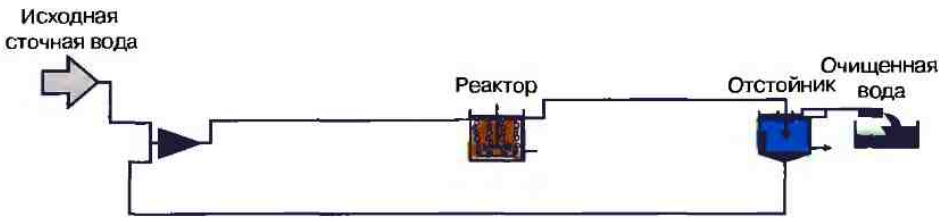


Рис. 28. Схематичное изображение сооружения

■ Сооружение нитрификации-денитрификации, схема с каналом периодической азрации

На рис. 28 представлена модель **периодической азрации в канале**, а на рис. 29 показано изменение концентрации растворенного в резервуаре кислорода и его воздействие на моментальные значения $N\text{-}NO_3$ и $N\text{-}NH_4$ в очищенной воде.

Примечание. Выше рассматривалось применение моделирования только для процесса с активным илом. Возможно также моделирование всей совокупности процессов и сооружений по обработке ГСВ: первичное осветление, биофильтрация, линия по обработке осадка (сгущение, сбраживание и т. д.).

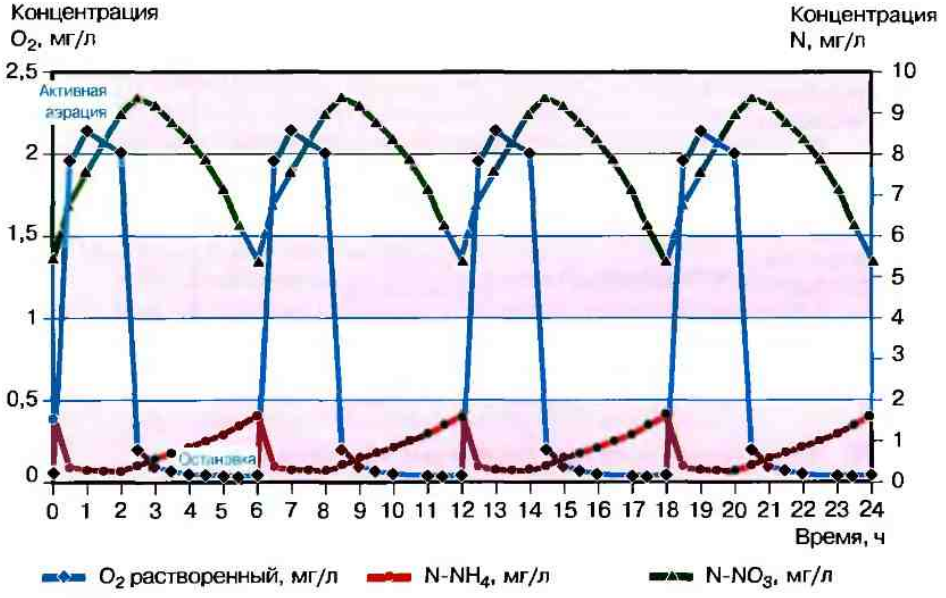


Рис. 29. Изменение концентрации азотных загрязнений в очищенной воде в зависимости от периодичности аэрации

2.2. Фиксированные (прикрепленные) культуры

2.2.1. Биологическая пленка

Большинство микроорганизмов, находящихся в фазе роста, способны заселить поверхность носителя (загрузки). Фиксирование (прикрепление) осуществляется с помощью экзополимеров, синтезируемых бактериями. Прикрепившись на наиболее удобных местах носителя, бактерии затем заселяют его до образования на нем слоя биопленки, полностью покрывающего всю его поверхность. Одновременно наращивание толщины биопленки идет за счет вновь появляющихся клеток.

Кислород и питательные вещества, приносимые потоком очищаемой воды, проникают через пленку до тех пор, пока она не достигнет такой толщины, что прекратится доступ кислорода к самым глубоким клеточным скоплениям. Таким образом, в **толстых пленках** образуется **слоистая структура** с чередованием аэробного слоя, в который поступает кислород, и анаэробного слоя, более глубокого, где кислорода нет. Толщина этих двух слоев изменяется в зависимости от типа реактора и носителя (рис. 30).

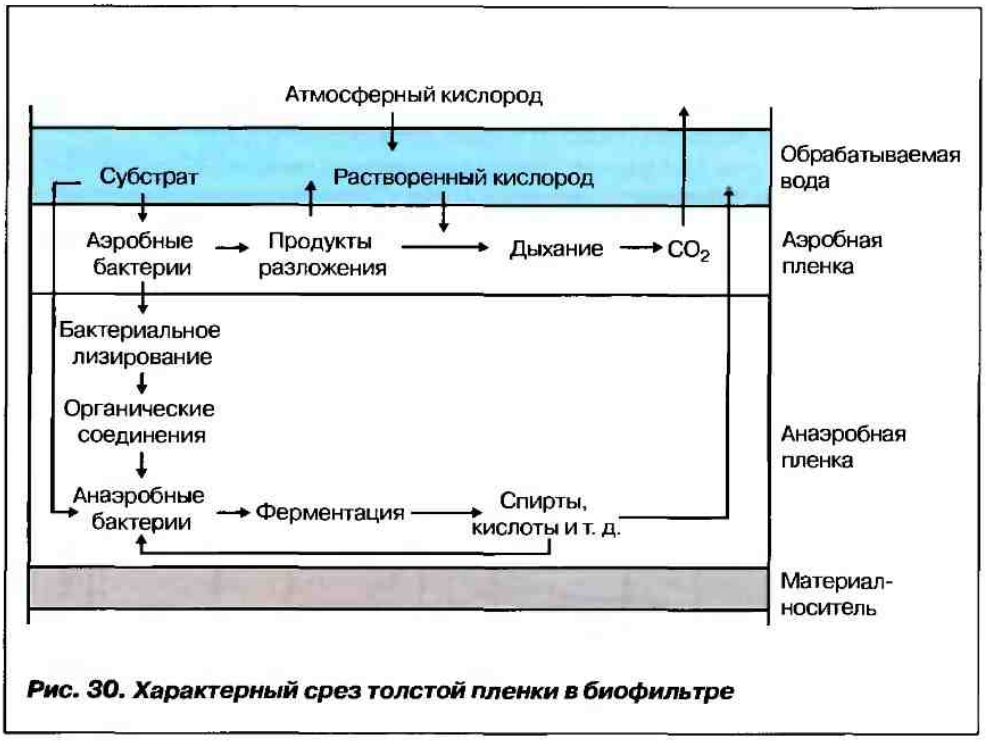


Рис. 30. Характерный срез толстой пленки в биофильтре

Реализация способов с биопленкой для обработки вод показывает, что:

— степень потребления субстрата стабилизируется, когда толщина биопленки ограничивает поступление кислорода в самые глубокие слои;

— в аэробных биопленках фиксированные бактерии демонстрируют в основном более высокую специфическую активность, чем в свободных культурах.

На основе приведенных выше положений разработаны и продолжают разрабатываться различные способы с использованием фиксированных культур. Они классифицируются по трем категориям: способы с орошаемыми водой слоями загрузки (орошаемые биофильтры), способы с погруженными в воду загрузками (биофильтры) и способы с комбинированием подвижных или неподвижных материалов-носителей.

2.2.2. *Орошаемые биофильтры*

2.2.2.1. Принцип работы

В орошаемых биофильтрах применяется поверхностное орошение предварительно осветленной (или, по крайней мере, процеженной) сточной водой загрузки из природных или пластмассовых материалов, на которой формируется **толстая биопленка** микроорганизмов.

Микроорганизмы прикрепленной биопленки удаляют (поглощают) растворенные и дисперсные ОВ. По мере роста микроорганизмов толщина пленки увеличивается с формированием двух слоев — аэробного и анаэробного. В анаэробном слое в результате эндогенных процессов и газовыделения происходит **локальное разрушение и отторжение** биопленки, освобождающее пространство для роста новых колоний микроорганизмов. Интенсивность разрушения и отторжения или **самоочистки** существенно зависит от нагрузки по ОВ и скорости движения воды относительно биопленки.

Кислород, необходимый для аэробного метаболизма, поступает **естественным путем или в результате принудительной вентиляции**.

Очищенная вода после выхода из загрузки попадает во вторичный отстойник, в котором из нее отделяется сформировавшийся ил. Часть очищенной воды или отстоянного потока часто возвращают в слой загрузки, чтобы разбавить поступающую сточную воду и обеспечить достаточное орошение биопленки. Орошаемые биофильтры — основной метод биологической очистки, применяемый в 1950-е гг., имеет некоторые преимущества по сравнению с технологией очистки активным илом:

— меньшее количество контролируемых показателей и параметров;
— значительная экономия энергии (отсутствие нагнетания воздуха);
— достаточно быстрое восстановление активности микроорганизмов после токсического шока.

Но его недостатки многочисленны:

— очень низкая эффективность очистки при одинаковой объемной нагрузке;
— риск заиливания, особенно для загрузки с традиционным наполнителем (пуццолан с гранулами 3 см);
— повышенная стоимость строительства;
— образование преимущественно нестабилизированного осадка;
— риск появления дополнительных неудобств (запах, мухи).

2.2.2.2. Классификация

Орошаемые биофильтры классифицируют в зависимости от гидравлической нагрузки и нагрузки по органическим загрязнениям. Гидравлическая нагрузка с учетом расхода рециркуляции воды выражается в куб. метрах в час на кв. метр площади поперечного сечения фильтра [$м^3/(м^2 \cdot ч)$].

Органическая нагрузка обычно выражается в килограммах БПК в сутки на объем фильтрующего материала [кг БПК/($м^3 \cdot$ сут), где $м^3$], но также иногда для процессов ни-

Таблица 6
Классификация орошаемых биофильтров

Характеристика	*Низкая нагрузка*	*Средняя нагрузка*	*Средняя и высокая нагрузка*	*Очень высокая нагрузка*
Тип загрузки	Традиционный	Традиционный	Пластик	Пластик
Гидравлическая нагрузка, $м^3/(м^2 \cdot ч)$	0,05–0,20	0,20–0,40	0,4–3,0	1,6–8,0
Объемная нагрузка, кг БПК/$(м^3 \cdot сут)$	0,07–0,22	0,24–0,48	0,6–3,2	> 3,2
Степень рециркуляции	0	0–1	1–2	0–2
Высота, м	1,8–2,4	1,8–2,4	3–12	1–6
Эффективность очистки БПК, %	80–90	50–80	60–90	40–70
Нитрификация	Повышенная	Слабая	Нет	Нет

трификации применяется единица измерения кг БПК/$(м^2 \cdot сут)$ или кг $N\text{-}NH_4/(м^2 \cdot сут)$, где $м^2$ обозначает площадь развитой поверхности материала загрузки.

В зависимости от **гидравлической** или **органической нагрузки** можно классифицировать параметры работы орошаемых биофильтров (табл. 6).

Из данных табл. 6 следует:

— **орошаемые биофильтры с низкой нагрузкой** применяются при небольшой высоте загрузки (от 1 до 2 м) и обычно с традиционным наполнителем. В благоприятных условиях (климат, параметры потока сточной воды) их применение позволяет получить хорошо нитрифицированную очищенную воду с низкой БПК. Такая объемная нагрузка может также применяться в третичной нитрификации с пластиковым наполнителем;



Фото 1. Верхняя часть загрузки и система орошения биофильтра

— **орошаемые биофильтры со средней нагрузкой и с рециркуляцией воды** могут быть одно- или двухступенчатыми в зависимости от требуемой эффективности, с рециркуляцией воды. Чтобы избежать заиливания загрузки, происходящего от чрезмерного роста пленки, необходимо работать с минимально вариабельными гидравлическими нагрузками в соответствии с составом сточной воды и характеристиками выбранного материала загрузки. Моментальная, непрерывная или периодическая гидравлическая нагрузка должна составлять от 1,8 до 3 $м^3/(м^2 \cdot ч)$. Обычно требуется осуществить возврат воды сразу же после ее выхода из биофильтра или после отстаивания;

— **орошаемые биофильтры с высокой нагрузкой** используются главным образом для предварительной обработки концентри-

рованных вод (в частности, промышленных сбросов) перед вторичной обработкой. Их основное достоинство — небольшое потребление энергии на 1 кг удаленного БПК.

Возможные схемы применения орошаемых биофильтров показаны на рис. 31. Могут рассматриваться и другие схемы, в которых комбинируются прикрепленные и свободноплавающие культуры микроорганизмов.

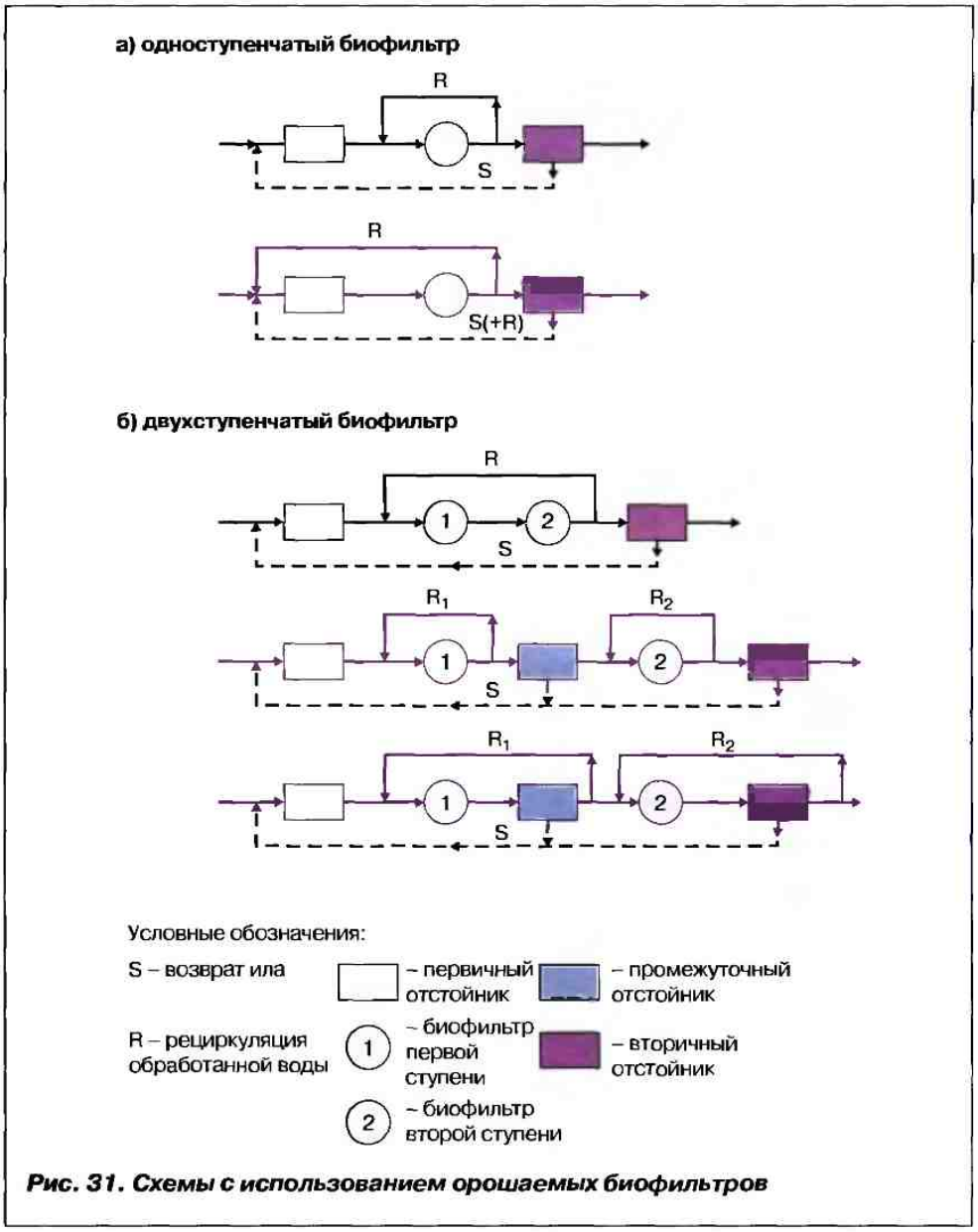


Рис. 31. Схемы с использованием орошаемых биофильтров

2.2.2.3. Общее устройство

Концепция устройства сооружений с орошаемыми биофильтрами учитывает многие элементы: материал загрузки, устройство для гидравлического распределения, систему аэрации, укрытие и конечное отстаивание.

■ Материал загрузок

Идеальный материал должен иметь большую поверхность для контакта, высокий индекс пористости и достаточную механическую прочность. Используемые материалы и их характеристики сведены в табл. 7.

Таблица 7
Характеристики материалов загрузок орошаемых биофильтров

Материал загрузки	*Нормальный размер, см*	*Приблизительный удельный вес, кг/м³*	*Удельная поверхность, м²/м³*	*Процент пустот, %*	*Процесс*[1]
Щебень (малого размера)	2,7–7,5	1250–1450	60	50	N
Щебень (большого размера)	10–13	800–1000	45	60	C, CN, N
Пластик (обычный)	61 × 61 × 122	30–80	90	> 95	C, CN, N
Пластик (большая удельная поверхность)	61 × 61 × 122	65–95	140	> 90	N
Пластик насыпью (обычный)	Разный	30–60	98	80	C, CN, N
Пластик насыпью (большая удельная поверхность)	Разный	50–80	150	70	N

[1] N — процессы нитрификации, C — процессы окисления углерода.



Фото 2. Блок пластиковой сотовой загрузки (модуль), готовый к установке в биофильтр

Различают:

— **традиционные загрузки**: пуццолан, доменный кокс или гранитный щебень. Их слабый индекс пустот (~ 50 %) повышает риск быстрого заиливания и ограничивает применяемую органическую нагрузку. Сегодня они используются очень редко;

— **пластиковые загрузки** (фото 2): материалы, предлагаемые на рынке, отвечают следующим требованиям: значительная удельная поверхность (от 80 до 220 м²/м³), повышенный индекс пустот (часто больше 90 %), малый вес и достаточная механическая прочность, обеспечивающая использование их в высоких сооружениях (от 4 до 10 м). Отметим, что при нормальной работе вес материала, загруженного илом и массой протекающей воды, может составлять от 300 до 350 кг/м³. Нагрузочные модули различны

по форме, пористости и составляющему их материалу (ПВХ или полипропилен). Так, они могут как иметь форму параллелепипеда (модуля), так и быть в виде мелких элементов, загружаемых насыпью. Загрузки насыпью наиболее чувствительны к заиливанию и используются только для разбавленных вод, содержащих небольшое количество ВВ.

Модули обычно устанавливают в штабели определенной высоты в круглых или прямоугольных башнях из легких внешних конструкций. Пластиковая загрузка является самоподдерживающей. Она размещается либо на решетчатом настиле, либо на системе балок. Конструкция поддерживающей системы должна быть тщательно проработана, поскольку заиливание часто начинается на этом уровне.

■ Гидравлическое распределение

Обрабатываемая вода вместе с рециркулируемой жидкостью распределяется сверху на цилиндрические фильтры с помощью ротационного распределителя, который имеет от 2 до 6 размещенных на оси трубок с отверстиями, вращающихся в горизонтальной плоскости, через которые вода орошает фильтр. Распределитель движется либо за счет реактивной тяги струй воды, выходящей из отверстий, либо под действием мотора-редуктора с возможностью изменения скорости вращения.

В прямоугольных фильтрах орошение может быть обеспечено неподвижным распределителем или комбинацией неподвижного и ротационного распределителей.

Важным параметром для хорошего функционирования фильтра является **плотность орошения** (в Германии — **фактор SK**), т. е. высота слоя воды, выливаемой на загрузку при каждом проходе распределителя (в миллиметрах на один проход). Опыт показывает, что плотность орошения сильно влияет на самоочистку загрузки, а значит, на толщину биопленки и эффективность работы фильтра. Конструкция распределителя должна обеспечивать контроль скорости вращения и плотности орошения в зависимости от нагрузки по $БПК_5$, а также периодические орошения с максимальной интенсивностью (эффект промывки) для фильтров со средней и высокой нагрузкой.

■ Системы аэрации

Расход подаваемого воздуха наиболее важен для поддержания аэробных условий в бактериальном слое и, значит, для получения хороших параметров и недопущения запаха.

Исторически сложилось так, что поступление воздуха осуществляется за счет **естественной аэрации** благодаря отверстиям, устроенным в основании фильтра: при условии, что свободного прохода достаточно, перепад температур между наружным воздухом и воздухом внутри загрузки вызывает циркуляцию, которая зачастую обеспечивает достаточную аэрацию. В некоторых странах, особенно летом, в определенное время суток небольшая разница температур ведет к недостаточной аэрации. В таких случаях для обеспечения нужного количества кислорода и во избежание появления запаха рекомендуется принудительное вентилирование.

■ Укрытие

Специфические меры укрытия сооружений должны включать:

— **защиту от холода**. Пластиковые орошаемые биофильтры ведут себя как градирни. В холодных странах рекомендовано ограничивать потери тепла, используя двойную обшивку и крышу, и контролировать работу вентиляции;

— **защиту от коррозии**. Основное внимание необходимо обращать на защиту металлических частей, особенно в зоне распределения воды и поддерживающего настила;

— **защиту от запахов**. При обработке некоторых промышленных сточных вод (например, пивоваренных, перегонных заводов) биопленка может стать источником достаточно сильного неприятного запаха. Поэтому фильтры нужно укрывать и, если требуется, дезодорировать выпускаемый воздух;

— **защиту от быстрого размножения насекомых** (мух, комаров). Для этого применяют покрытие (как минимум, тонкую сеть с мелкими отверстиями), но прежде всего используют интенсивное орошение.

■ **Отстаивание**

Взвешенные частицы биопленки, которые отделяются от материала-носителя (избыток пленки), задерживаются во вторичном отстойнике с отводом осветленной воды. В отличие от отстойников для систем с активным илом во вторичных отстойниках орошаемых биофильтров концентрация ВВ на входе намного ниже и в них не применяется рециркуляция осадков (кроме особого случая, в котором она все же остается малой). Максимальная скорость движения воды порядка 1,5–2,5 м/ч позволяет получить остаточное содержание ВВ менее 30 мг/л.

В гл. 11 приведены основные качественные показатели орошаемых биофильтров и способы их применения.

2.2.3. Биологические фильтры (или биофильтры)

2.2.3.1. Общее представление

Активность бактериальной культуры существенно зависит от контактной площади возможного обмена (субстрат и кислород). В активном иле эта площадь ограничена способностью микроорганизмов образовывать флокулы. В предыдущих сооружениях развитая площадь поверхности материала-носителя, приведенная к 1 м^3 реактора, остается незначительной, и качество распределения обрабатываемой воды по всей биопленке оставляет желать лучшего при их использовании на промышленном уровне. Кроме того, толщина биопленки сильно ограничивает диффузию.

Отсюда появилась идея фиксации микроорганизмов на гранулированном носителе с эффективным размером менее 4–5 мм, что обеспечивает развитую удельную поверхность и, как следствие, **площадь обмена, существенно превышающую** ту, что образуется в других случаях. Например, материал **Biolite** с эффективным размером 2,7 мм (см. гл. 3, п. 5.4.1.1) образует поверхность обмена, равную 700 м^2 на 1 м^3, тогда как пластиковый наполнитель в орошаемом биофильтре — 100–200 м^2 на 1 м^3.

Эти соображения привели к тому, что в течение последних 20 лет были разработаны разнообразные сооружения с фиксированными культурами, названные **биофильтрами**, принцип работы которых иллюстрируется на рис. 32.

Процессы очистки происходят на границе трех фаз: загрузки с биопленкой, жидкости и воздуха. БПК и/или N-NH_4 жидкой фазы окисляются, вступая в контакт с биопленкой. Кислород доставляется аэрацией загрузки или предварительно растворяется в поступающей воде.

В зависимости от направления тока воды фильтры с неподвижной загрузкой подразделяют на фильтры **восходящим и нисходящим потоком**. Разумеется, тип и гранулометрия материала загрузки являются главными факторами, определяющими свойства и характеристики работы этих реакторов.

Сооружения **не нуждаются в отстойнике**. Избыток ила, образующийся при задержании взвешенных частиц из поступающей воды и при росте биомассы, улавливается в системе и должен периодически удаляться промывкой загрузки в самом реакторе.

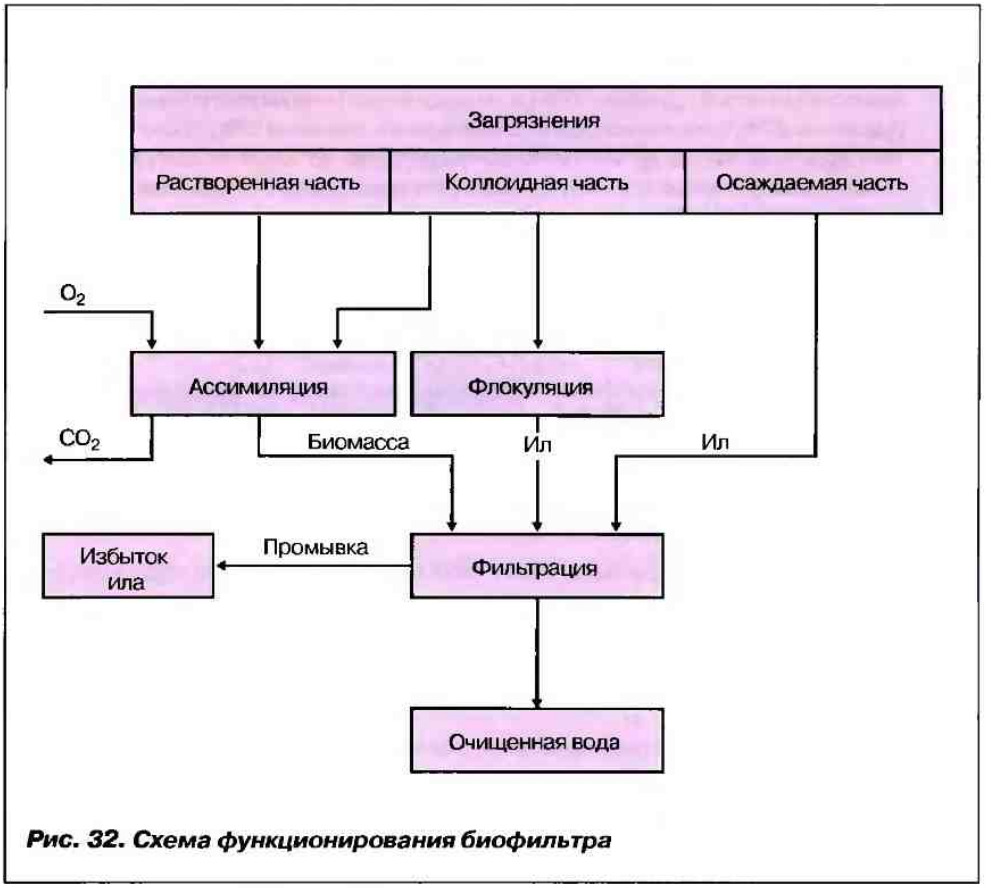


Рис. 32. Схема функционирования биофильтра

Эти сооружения используются чаще всего как аэробные фильтры, но могут также применяться в качестве аноксидных фильтров при денитрификации.

Существуют различные типы таких биофильтров, и далее рассматриваются наиболее часто встречающиеся из них.

2.2.3.2. Аэробные биофильтры

Аэробные биофильтры применяются для **удаления углерода, удаления углерода в комбинации с нитрификацией, для третичной нитрификации и доочистки**. Их расчет основывается одновременно на величине объемной нагрузки, выраженной в кг БПК/($м^3$ загрузки · сут) или в кг $N\text{-}NH_4$/($м^3$ загрузки · сут), и на скорости фильтрации, выраженной в $м^3/(м^2 \cdot ч)$ или м/ч. Последняя величина сильно варьируется в зависимости от материала и направления потока обраба-

тываемой воды. Это касается и эффективности окисления, которая выражается в процентах массы кислорода, реально поступающего в систему (т. е. характеризует эффективность условий использования), от всей массы внесенного кислорода.

По своему принципу биофильтр чувствителен к концентрации ВВ в поступающем потоке и потому должен применяться преимущественно после первичного отстаивания с физико-химической обработкой или без нее, а также для разбавленных вод.

Когда речь идет об **извлечении углерода** и **азота**, нужно сделать выбор между **одноступенчатой** (удаление $БПК_5$ и нитрификация) или **двухступенчатой** схемой (удаление $БПК_5$ с последующей нитрификацией). Значение $БПК_5$ поступающего потока прямо влияет на величину объемной нагрузки по извлеченному $N\text{-}NH_4$ из-за конкуренции за кислород между биомассой гетеротрофов и биомассой автотрофов (как это было уже показано для активного ила). Основные факторы, влияющие на технико-экономический выбор между двумя схемами:

— качество поступающей для обработки воды (отношение БПК–NK, значение БПК);

— требуемая эффективность нитрификации (частичная или глубокая);

— размер сооружения.

С биологической точки зрения двухступенчатые сооружения предпочтительнее, так как **разделение на две функции**, т. е. на две биомассы, позволяет оптимизировать допустимые нагрузки и параметры каждой ступени, а также оптимально адаптировать циклы промывки к режиму работы каждой из двух ступеней.

■ Фильтры с нисходящим потоком

Одним из первых на рынке в начале 1980-х гг. появился фильтр «Biocarbone». Он работает по принципу нисходящего потока, когда воздух поступает против тока обрабатываемой воды. Фильтрующий материал — вспененная глина в виде гранул размером 3–5 мм — располагается на настиле, оснащенном колпачками для пропускания обрабатываемой воды. Воздух и вода для промывки поступают в нижнюю часть фильтра (рис. 33, *а*).

Вследствие недостатков — быстрое заиливание поверхности, ограниченная скорость фильтрации из-за явления «газовой эмболии», а также ограниченная высота слоя загрузки — этот способ был почти забыт в конце 1990-х гг.

Принцип нисходящего потока, тем не менее, применяется до сих пор и интересен для доочистки обработанной воды в целях удаления, прежде всего, ВВ и небольшого снижения растворимой части БПК (ниже 10 мг/л). Простой предварительной аэрации обрабатываемой воды и возможной рециркуляции фильтрованной воды достаточно для обеспечения потребности в кислороде (см. гл. 11, фильтр **Flopac**).

■ Фильтры с восходящим потоком

Фильтр **Biofor**, появившийся в то же время, что и «Biocarbone», — это фильтр с восходящим потоком и аэрацией, однонаправленной с потоком воды, распределением воздуха через сеть пузырьковых диффузоров, называемых **Oxazur**. Фильтрующим материалом является **Biolite**, размер гранул и плотность (всегда выше 1,2 г/см^3) выбираются в зависимости от назначения фильтра (рис. 33, *б*).

В последние годы было разработано новое поколение фильтров **Biofor**, в которых значительно улучшены такие параметры, как объемная нагрузка и скорость фильтрации. Условия работы и применения последнего поколения фильтров **Biofor** рассматриваются в гл. 11.

Сравнительно недавно появился «Biostyr», фильтр с восходящим потоком и с фильтрующим материалом в виде шариков вспененного полистирена диаметром 3–5 мм (удельная поверхность около 600–1000 $м^2/м^3$) и плотностью намного ниже, чем плотность воды. Плавающий материал удерживается потолком с колпачками (рис. 33, *в*).

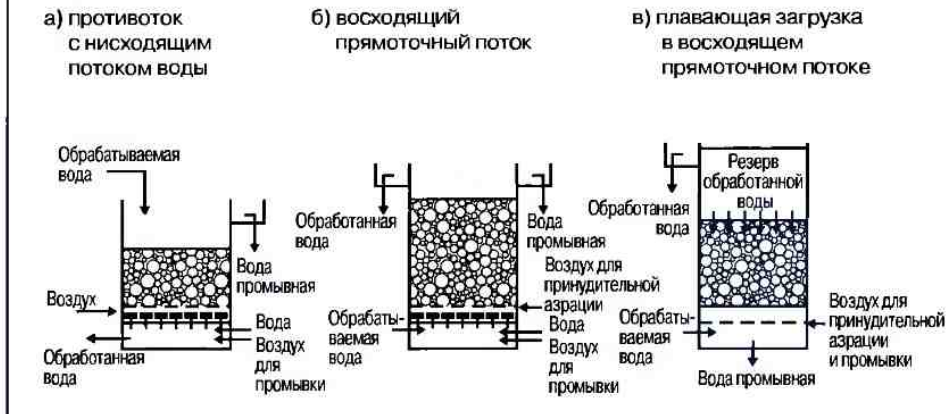


Рис. 33. Различные типы биофильтров

В принципе этот реактор может использоваться только для нитрификации или в комбинации нитрификация + денитрификация. Воздух подается либо на уровне основания загрузки (фильтр для нитрификации), либо внутрь материала (комбинированный фильтр для нитрификации–денитрификации).

Обрабатываемая вода накапливается над загрузкой, и часть ее используется для периодической противоточной промывки: во время этой фазы воздушные диффузоры остаются в работе, чтобы повысить энергию перемешивания.

Хорошо адаптированные для нитрификации воды с низкой концентрацией ВВ, фильтры «Biostyr» редко используются для извлечения углеродных загрязнений из-за риска заиливания материала.

Фильтр «Biobead» подобен фильтру «Biostyr», но имеет все же следующие отличия:

— в нем используется отработанный полиолефин плотностью 0,90–0,95 $т/м^3$;

— распределение воды происходит с помощью рассеивающих дефлекторов и диффузоров без отверстий;

— плавающий материал удерживается с помощью простой перфорированной металлической плиты.

В то же время при использовании фильтра «Biobead» эффективность нитрификации и восходящая скорость, в отличие от таковых при применении вышеописанных фильтров, ограничены.

2.2.3.3. Аноксидные биофильтры

Биологические фильтры могут также использоваться для денитрификации в сочетании со вторичной нитрификацией со свободными или фиксированными культурами. Аноксидные фильтры отличаются от аэробных отсутствием сети введения рабочего воздуха, размером гранул и возможным внесением углерода от внешнего источника.

По аналогии со схемами нитрификации + денитрификации активным илом (тот же принцип, те же ограничения) денитрифицирующий фильтр располагается либо до, либо после денитрификационной обработки:

— **предшествующая денитрификация** (или преданоксия): нитрифицирующий блок расположен ниже по линии обработки и имеется рециркуляция нитратов. Эффективность денитрификации зависит от степени рециркуляции быстробиоразлагаемой части ХПК, а значит, от соотношения ХПК/NK поступающей воды;

— **последующая денитрификация** (или постаноксия): при отсутствии органического углерода, потребляемого аэробной системой, расположенной выше по линии обработки, необходим внешний источник углерода, метанола или ацетата.

2.2.3.4. Технические характеристики биофильтров и области их применения

Ввиду модульности конструкции биофильтры можно использовать различным образом: в технологических линиях обработки типа «сплошной биофильтр» или в сочетании с реакторами со свободными культурами.

Примеры таких технологических линий, использующих первичное отстаивание (DP), в сочетании с физико-химическим осаждением (DP-PC), с применением свободных культур и/или биофильтров C (только извлечение углерода), C + N (извлечение углерода + нитрификация) и биофильтров-денитрификаторов DN в комбинации с дефосфатацией (P) или без нее приведены на рис. 34.

Таблица 8
Сравнение объемных нагрузок в технологических линиях с биофильтрами и активным илом

Применение	*Единица измерения*	*Объемная нагрузка*	
		Биофильтры	*Активный ил*
Удаление углерода	кг БПК/($м^3$ · сут)[1]	2,5–4,0	0,8–1,2
Удаление углерода Нитрификация	кг БПК/($м^3$ · сут)[1] кг $N\text{-}NH_4$/($м^3$ · сут)[1]	1,2 0,45	0,30–0,35 0,08
Удаление углерода Удаление общего азота	кг БПК/($м^3$ · сут)[1] кг $N\text{-}NH_4$/($м^3$ · сут)[1]	1 0,4	0,25–0,30 0,07
Третичная нитрификация	кг $N\text{-}NH_4$/($м^3$ · сут)[1]	0,8–1,0	0,15–0,25

[1] При использовании активного ила речь идет о средней объемной нагрузке на все резервуары, кроме отстойника.

Примечание. Для биофильтров учитывается объем материала (Biolite), используемого в системе.

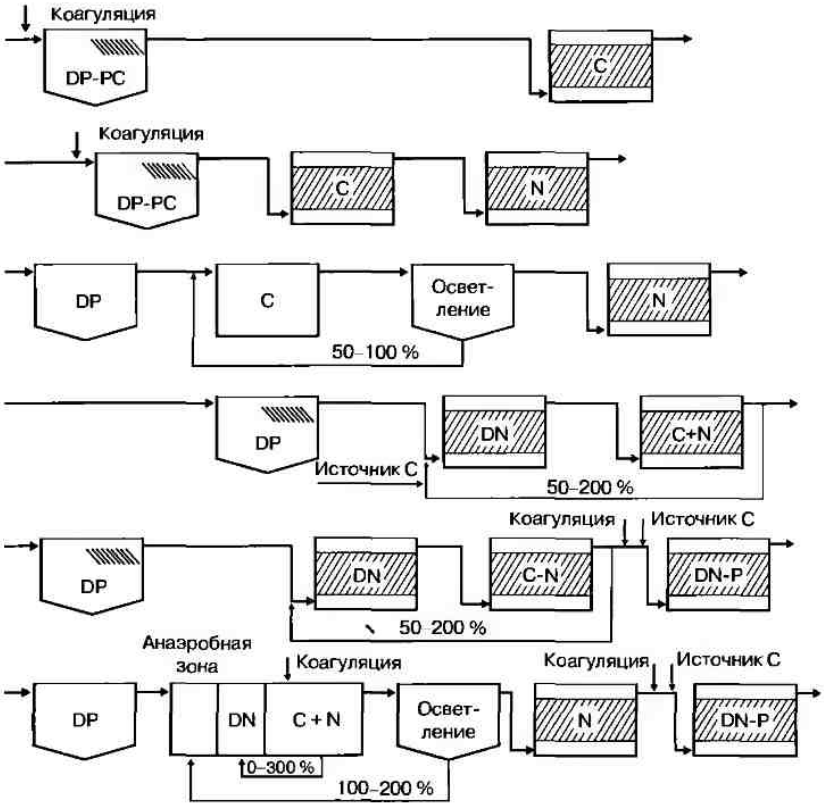


Рис. 34. Примеры технологических линий обработки воды с использованием биофильтров

Интересно сравнить на примере обычных ГСВ допустимые общие объемные нагрузки в зависимости от выбранной цели обработки на сооружениях «сплошной биофильтр» и сооружениях с активным илом.

Из табл. 8 видно преимущество использования фиксированных культур, если судить по объемной нагрузке, к которому добавляются также достоинства, происходящие из принципа функционирования биофильтра, а именно:

— небольшая занимаемая площадь (большая концентрация и большая объемная нагрузка);
— отсутствие отстойника, а значит, и проблемы отстаивания ила;
— большая стабильность при изменениях нагрузки;
— способность очищать разбавленную и холодную воду;
— легкость размещения на площадке (эстетическое преимущество).

Следует, однако, отметить относительную сложность применения автоматики и приборного оснащения, более высокие капитальные затраты по сравнению с таковыми при использовании активного ила (не считая особых природоохранных задач), необходимость в управлении большими сооружениями биофильтрации, таких же как для фильтрации поверхностных вод (батареи фильтров с песком и/или гранулированный активированный уголь (ГАУ).

2.2.4. Другие способы

Существует много технологий, в которых пытаются найти компромисс между использованием фиксированных культур и активного ила. Эти попытки направлены на увеличение количества биомассы в аэротенке, которая не переносится во вторичный отстойник, и одновременно на повышение минимального возраста ила для нитрификации, а также на сохранение высокой кинетики процессов. Среди них можно выделить технологию со **смешанными культурами**, **биологические диски** и **неподвижные погруженные контактные тела**.

2.2.4.1. Смешанные культуры

Существуют различные системы, в которых в аэротенке технологической линии с активным илом **материал-носитель находится во взвешенном состоянии**.

Эти материалы имеют плотность, почти равную плотности воды (0,95–1 г/см^3), и небольшие размеры (от 3 до 15 мм) и могут сохранять взвешенное состояние при условии достаточного перемешивания смеси. Благодаря своей большой удельной поверхности (от 200 до 500 м^2/м^3) они способны удержать значительную биомассу в виде тонкой пленки, за счет чего можно сократить объемы используемых сооружений.

Сохранение носителей в объеме аэротенка предполагает наличие на выходе из него **задерживающей решетки** с промежутками, соответствующими размеру материала загрузки. В качестве носителей могут использоваться:

— губки (способы «Captor», «Linpor») плотностью приблизительно 0,95 г/см^3, сосредоточенные в верхней части реактора и занимающие 20–30 % объема;

— полиэтиленовые кольца почти такой же плотности (0,96 г/см^3) и диаметром около 10 мм. Эта технология на английском языке называется *moving-bed biofilm reactor* (MBBR). Материал можно использовать различным образом:

- вносить в значительном количестве (от 40 до 60 % объема реактора) для снятия БПК при больших нагрузках (от 3 до 6 кг БПК/(м^3 · сут)). В этом случае коллоиды прошедшей предобработку поступающей воды и собранный с материала избыточный ил должны удаляться с помощью коагуляции-флокуляции и сепарации (в отстойнике или флотаторе). Впрочем, можно достигнуть лишь частичного снижения БПК. Этот метод эффективен при обработке достаточно загрязненных ПСВ (БПК 600 мг/л);
- погружать в активный ил, имеющий относительно малую концентрацию (от 1,5 до 2,5 г/л), что способствует простому осветлению. В этом случае ил обеспечивает изъятие присутствующих в среде коллоидов и гетеротрофных бактерий, снижающих содержание растворенной части БПК. Материал служит основой для прикрепления автотрофных организмов и обеспечивает нитрификацию. Принципиальное преимущество такого варианта, особенно для существующих сооружений, — это способность к нитрификации при постоянстве массы поступающих загрязнений на существующие отстойники, поскольку большая часть биомассы остается в аэротенке. Кроме того, скорость нитрификации гораздо выше при использовании активного ила при низкой нагрузке. Это принцип метода **Meteor N**, детально описанного в гл. 11.

Наконец, были сделаны попытки разработки активных материалов, на которых в довольно пористом и плотном геле **иммобилизируются специализированные бактерии**. Их использование позволяет быстро увеличить скорость разложения. К сожалению, стоимость этих синтетических материалов ограничивает сегодня их применение. Тем не менее культивирование специфических биоценозов может быть обоснованным для особых сточных вод.

2.2.4.2. Биологические диски

Установка, названная на английском языке *rotating biological contactors* (RBC), была впервые построена в 1960 г. в Западной Германии. Она состоит из серии круглых дисков, расположенных вблизи друг от друга, частично погруженных (обычно на 40 %) в обрабатываемую воду и вращающихся вокруг горизонтальной оси. При вращении дисков развивающаяся на них биомасса находится в контакте то с обрабатываемой водой, то с кислородом воздуха.

Движение дисков осуществляется с помощью мотора-редуктора. Применение некоторых таких установок предполагает в помощь вращению и окислению подачу воздуха под ковши, соединенные с отдельными дисками. Диски, выполненные из полистирена или ПВХ, поставляются стандартных размеров: до 3,5 м в диаметре, 7,5 м в длину и 9300 м^2 общей площади. Они располагаются с промежутками в 2–3 см, скорость их вращения составляет 1–2 об/мин (рис. 35).

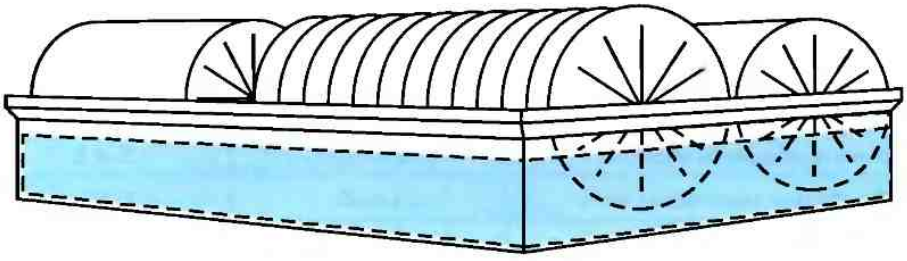


Рис. 35. Биологические диски

Применение биологических дисков, как и орошаемых биофильтров, требует **предварительной обработки** сточных вод — первичного отстаивания воды или тонкого ее процеживания, а также вторичного отстаивания (для задержания избыточного ила), рассчитанного по максимальной восходящей скорости потока в отстойнике порядка 2 м/ч при отсутствии возврата ила.

Есть и другие сходства биологических дисков и орошаемых биофильтров. Из-за сложности физических и гидродинамических характеристик их расчет должен основываться на критериях, полученных в ходе пилотных исследований и на промышленных установках. Используемая органическая нагрузка влияет на эффективность снижения БПК, при этом интенсивная нитрификация требует небольшой остаточной величины БПК.

Установки часто состоят из нескольких ступеней биологических дисков, первые ступени могут служить для удаления органического углерода, а последние — для нитрификации. Нагрузки выражаются в г $БПК_5$ или в г $N\text{-}NH_4$ на 1 м^2 площади диска в сутки.

Расчетные параметры для биологических дисков приведены в табл. 9.

Преимущество этих устройств — малое потребление электрической энергии (2–4 Вт на 1 $м^2$ диска), но их распространению препятствуют:

— необходимость стабилизации осадка первичного отстойника и избыточного ила;

— значительные капитальные вложения, когда требуется получить очищенную воду концентрацией менее 25 мг/л по БПК;

— некоторые механические проблемы в моторе-редукторе;

— необходимость укрытия дисков для защиты от непогоды.

Таблица 9
Типичные значения параметров для расчета биологических дисков

Параметр	*Удаление БПК*	*Удаление БПК и нитрификация*
Гидравлическая нагрузка, $м^3/(м^2 \cdot сут)$	0,08–0,16	0,03–0,08
Органическая нагрузка, г БПК/$(м^2 \cdot сут)$ г $БПК_s/(м^2 \cdot сут)$	 8–20 4–10	 5–16 2,5–8,0
Нагрузка в $N\text{-}NH_4$, г $N/(м^2 \cdot сут)$	–	0,75–1,50
Время пребывания воды, ч	0,7–1,5	1,5–4,0
БПК обработанной воды, мг/л	15–30	7–15
$N\text{-}NH_4$ обработанной воды, мг/л	–	< 2

Данные установки применяют в первую очередь на малых сооружениях с небольшими нагрузками, что позволяет ослабить вышеизложенные недостатки и обойтись набором оборудования с простым обслуживанием.

2.2.4.3. Неподвижные контактные тела

Технология состоит в погружении в резервуар с активным илом неподвижного материала, на котором развивается дополнительная биомасса, не предназначенная для прохождения через отстойник. Так можно увеличить эффективность сооружения по биологической очистке без увеличения размеров отстойника. Этот метод в основном предлагается для реконструкции или расширения сооружений.

Технические решения отличаются прежде всего используемыми материалами:

— **плоские материалы**. Применяются пластиковые материалы такого же типа, как и для орошаемых биофильтров. Объемные нагрузки остаются ниже 2 кг БПК/$(м^3 \cdot сут)$. Увеличение объема биомассы — в пределах 20–40 % по отношению к классическому способу с активным илом. Эти системы, однако, не могут обеспечить хорошей аэрации, которая позволила бы избежать отложений в глубине бассейна;

— **нитевидные материалы**. Могут быть представлены в различном виде: колечками, разветвленными прядями (так называемый способ «Ringlace»).

Главный недостаток этих технологий — высокий риск заиливания или залипания, особенно при наличии волокон, нитчатых структур или жиров. Таким образом, это скорее технология доочистки. Именно так она используется, например, в Японии на сооружениях доочистки, чтобы обеспечить гарантированный уровень БПК и $N\text{-}HN_4$ ниже соответственно 5 и 1 мг/л (так называемый способ контакт–аэрация).

3. Анаэробные бактериальные культуры

3.1. Биохимия и микробиология метаногенеза

Анаэробная ферментация осуществляется сложными популяциями бактерий, которые в строго определенных условиях среды (окислительно-восстановительный потенциал около минус 250 мВ, почти нейтральная среда) формируют стабильные ассоциации. Она обычно происходит в природе, когда ОВ повышенной концентра-

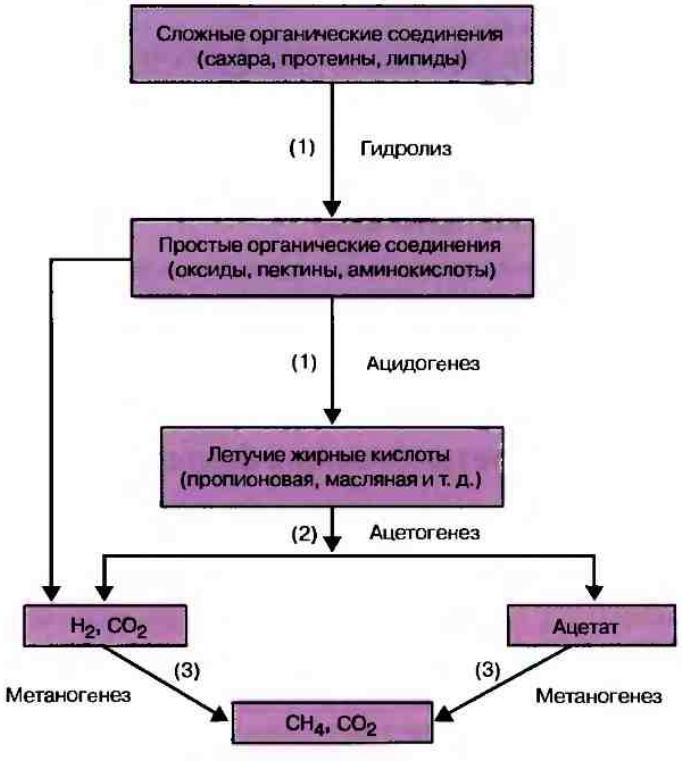


Рис. 36. Разложение органических веществ при анаэробиозе

ции находятся в условиях анаэробиоза: в болотах, озерных отложениях, пищеварительном тракте и т. д.

Метаногенез ОВ может иметь место в «холодных» (10–25 °С), мезофильных (30–40 °С) или термофильных (> 50 °С) условиях.

Пути расщепления растворимой или нерастворимой органической материи при анаэробиозе схематично приведены на рис. 36.

■ **Этапы гидролиза и ацидогенеза (первая фаза)**

Трансформация органических веществ осуществляется абсолютно разными видами гетеротрофов — облигатными и факультативными анаэробами.

Первая фаза заканчивается образованием смеси ЛЖК: уксусной, молочной, пропионовой, масляной и т. д., а также нейтральных соединений (этанол), газообразных продуктов (CO_2 и H_2) и аммония.

Эти микроорганизмы часто имеют более короткий клеточный цикл, чем бактерии, осуществляющие последующие этапы обработки, за счет своей активности могут вызвать понижение уровня pH и блокировать развитие популяций, необходимых на дальнейших этапах.

■ **Этап ацетогенеза (вторая фаза)**

Ацетат образуется из восстановленных в первой фазе метаболитов, а процесс осуществляется бактериями, восстанавливающими протоны и производящими водород и ацетат, например:

$$\text{лактат} + H_2O \leftrightarrows \text{ацетат} + 2H_2 + CO_2 + 4{,}18\ \text{кДж/моль};$$

$$\text{этанол} + H_2O \leftrightarrows \text{ацетат} + 2H_2 - 9{,}6\ \text{кДж/моль};$$

$$\text{масляная кислота} + 2H_2O \leftrightarrows \text{ацетат} + 2H_2 - 48{,}1\ \text{кДж/моль};$$

$$\text{пропионат} + 2H_2 \leftrightarrows \text{ацетат} + 3H_2 + CO_2 - 76\ \text{кДж/моль}.$$

■ **Этапы метаногенеза (третья фаза)**

Метаногенез может происходить двумя основными путями: первый — из пары H_2 и CO_2 образуется H_2O и CH_4; второй (называемый *ацетокластным*) — *ацетат* расщепляется до CO_2 и CH_4 (при этом образуется около 70 % метана).

Другие источники углерода, такие как метанол, формальдегид и метиламины, тоже могут использоваться образующими метан микроорганизмами.

3.2. Особенности метаногенных бактерий

Метаногенные бактерии, будучи облигатными анаэробами, блокируются сразу же, как только появляются следы растворенного кислорода. Они характеризуются использованием коэнзимов или очень специфических факторов, таких как **фактор F420**, флуоресцентные свойства которого позволяют увидеть его под микроскопом в ультрафиолетовых лучах. Фактор F430 включает никель, что делает его обязательным для роста данных популяций.

Основные виды метаногенных бактерий приведены в табл. 10.

Время удвоения веса бактерий зависит от используемого субстрата и может составлять от нескольких часов для гидрогенофильных бактерий до нескольких дней для бактерий ацетокластов.

Константы сродства по отношению к субстратам тоже очень разнообразны, низкое содержание ацетата благоприятствует тенденции распространения *Methanothrix* в анаэробных экосистемах.

Таблица 10
Виды метаногенных бактерий

Вид	*Субстрат*
Methanobacterium	H_2/CO_2
Methanobrevibacter	H_2/CO_2
Methanococcus	H_2/CO_2
Methanosarcina	H_2/CO_2/ацетат
Methanothrix	Ацетат

3.3. Основные параметры анаэробного сбраживания

В соответствии с изложенными выше механизмами наиболее важными параметрами анаэробной обработки являются:

— температура;
— величина pH;
— массовая нагрузка реактора, рассчитанная в килограммах ХПК на килограмм ЛВ в сутки [кг ХПК/(кг ЛВ · сут)];
— реальное время пребывания жидкости в реакторе;
— концентрация биомассы и способ контакта с субстратом — два основных параметра, которые отличают разные процессы (см. п. 3.4).

3.3.1. Биогаз

Количество и состав газа — два наиболее важных параметра для оценки хода метаногеноза.

Состав образующегося газа зависит от состава субстрата и условий работы ферментеров (нагрузка, время пребывания). В первом приближении могут быть приняты во внимание следующие величины:

— CH_4 — от 55 до 75 %;
— CO_2 — от 25 до 40 %;

Таблица 11
Количественная зависимость образования метана от природы субстрата

Субстраты	*Образование CH_4, $м^3$/кг субстрата*
Сахара	0,42–0,47
Протеины	0,45–0,55
Жиры	До 1,0

— H_2 — от 1 до 5 %;
— N_2 — от 2 до 7 %.

Среди других возможных продуктов, представленных в газе, — H_2S и тиолы, образовавшиеся из минеральной серы (в основном из SO_4^{2-}) или серы органической, присутствующей в неочищенных сточных водах, и NH_3, образующийся из протеинов биомассы. Эти компоненты придают газу характерный неприятный залах.

Количество образующегося CH_4 зависит также от природы субстрата (см. табл. 11).

При сбраживании осадков образуется от 0,6 до 0,65 м^3 метана на 1 кг удаленных ЛВ.

3.3.2. Образование осадков

При обработке ПСВ прирост избыточной биомассы составляет от 0,05 до 0,1 кг СВ на 1 кг удаленной растворимой части ХПК. Эта величина небольшая, если сравнить ее со значениями, полученными при аэробной обработке (0,2 и 0,4 кг СВ на 1 кг удаленной растворимой части ХПК). Однако благодаря образованию CH_4 у анаэробных процессов появляются существенные преимущества.

3.4. Способы реализации

Анаэробная обработка может быть реализована в различных вариантах.

Как и при аэробной ферментации, бактериальная культура может развиваться в виде свободной суспензии или фиксироваться на носителе.

3.4.1. Свободные «флокулирующиеся» культуры

Структура, содержащая метаногенный ил и производящая газы (CO_2, CH_4), часто трудно поддается отделению от воды по сравнению с аэробным активным илом. Поэтому приходится использовать экстенсивные отстойники с принудительной дегазацией (пропусканием через вакуумную камеру), что позволяет осуществлять циркуляцию ила и работать с реакторами, накапливающими от 10 до 15 г/л ила, и, таким образом, применять переменные нагрузки реактора от 2 до 12 кг ХПК/(м^3 · сут).

В обработке осадков с помощью мезофильного реактора можно достигнуть высокой нагрузки — до 2,5 кг ЛВ/(м^3 · сут).

■ Грануляция ила: специфика

Можно также использовать способность свободных культур к грануляции анаэробной биомассы. Гранулы — это компактные бактериальные агрегаты размером от 2 до 8 мм (фото 3).

Способ образования этих гранул до конца еще не изучен. Выяснена роль инертных микрочастиц, служащих инициатором грануляции. Часто подчеркивается значение высокой концентрации кальция (более 100 мг/л) в явлении консолидации гранул. К благоприятным факторам относится также присутствие крахмала.

За счет своей хорошей способности к осаждению (скорость 15–80 м/ч) гранулы образуют слой, через который снизу вверх пропускается поток жидкости без значительного выноса гранул.

Этот способ, называемый «UASB» (от англ. *upflow anaerobic sludge blanket*), типа **Anapulse** компании «Дегремон» (см. гл. 12, п. 22), сегодня наиболее распространен для метанизации сточных вод. Он позволяет достигнуть количества удаленных веществ от 8 до 15 кг ХПК/(м^3 · сут). В более поздних разработках используются такие же

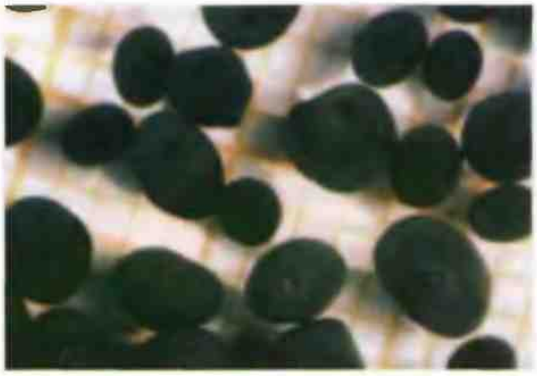


Фото 3. Гранулы аэробного ила в установке Anapulse

гранулы, но в турбулентных трехфазных средах, что обеспечивает более интенсивный обмен между субстратом и биомассой и обработку до 20–30 кг ХПК/($м^3$ · сут).

■ Двухфазная обработка и сульфатовосстановление

По другой технологии обработка, также используемая со свободными культурами, включает в целях оптимизации две фазы: гидролиз-ацидофикацию и ацетогенез-метаногенез. Это разделение может быть предусмотрено, в частности, для следующих случаев:

— если гидролиз ограничивает весь процесс и требует отдельной оптимизации (по величине pH и температуре), например, для сточных вод, содержащих целлюлозные отходы;

— если возникает риск, что первая фаза будет ингибировать вторую, например:

• при быстрой ацидофикации простого сахара, когда малейшее изменение в объемной нагрузке вызовет значительные колебания уровня pH;

• в случае риска сульфатовосстановления при концентрации серы более 200 мг/л (H_2S токсичен для этапа ацетогенеза-метаногенеза).

Применительно к обработке осадков этот способ дает возможность создания более компактной системы (см. гл. 18, п. 4).

3.4.2. Фиксированные культуры

В отличие от технологии свободных культур технология фиксированных культур неприменима для обработки осадков из практических соображений эксплуатации (заиливание носителя, большая вязкость среды).

■ Использование неподвижных материалов-носителей

Неподвижные носители подобны тем, что применяются в орошаемых биофильтрах, но они погружены в обрабатываемую среду. Повышенный процент пустот в данных материалах ограничивает, но не исключает риск заиливания. В частности, если в сточной воде слишком много ВВ (более 200–300 мг/л), особенно если она содержит волокна или продукты осаждения (например, $CaCO_3$, PO_4, Ca), данные способы неприменимы. Но эти технологии эффективны при больших объемных нагрузках, в основном от 10 до 15 кг ХПК/($м^3$ · сут).

■ **Использование мобильных материалов-носителей во «взвешенных» средах**

Размер гранул таких носителей составляет обычно несколько сотен микрометров. Они поддерживаются во взвешенном состоянии восходящим потоком воды и газа. Такие реакторы, как **Anaflux** компании «Дегремон» (см. гл. 12, п. 2.3), дают хорошие возможности для обмена субтрат–культура, а также для повышенных концентраций активной биомассы. Объемные нагрузки могут достигать 50 кг ХПК/($м^3$ · сут) и даже больше для некоторых сточных вод.

В данном случае необходимо совершенное управление гидравликой трехфазной системы, чтобы предотвратить образование непроточных зон.

Требуется также осуществлять контроль за увеличением бактериальной массы, избегая слишком сильного снижения веса материала-носителя за счет биомассы, которая слипается с ним при чрезмерном его расширении или в результате его зарастания, что вызывает в обоих случаях потери ила и материалов-носителей.

4. Использование мембран осветления в биологической обработке сточных вод

4.1. Преимущества использования мембранных биореакторов

Мембраны для микро- или ультрафильтрации (УФ) могут заменять установки осветления сточной воды после ее биологической обработки свободными, смешанными, аэробными или анаэробными культурами в целях удаления флокул и даже отдельных бактерий. Преимущества обработки на мембранах:

— достижение **идеальной очистки (осветления)** независимо от состояния осадка и его индекса, так как мембрана способна задерживать даже несфлокулированные бактерии, в результате чего получают воду без ВВ (мутность 1 NTU). Одновременно происходит полное **обеззараживание** (удаление патогенов, таких как яйца гельминтов, бактерий и даже вирусов при использовании ультрафильтрационных мембран);

— избавившись от отстойника, можно увеличить концентрацию биомассы до 6–12 г/л. В результате при эквивалентной массовой нагрузке появляется возможность уменьшить размер аэротенка в 2–4 раза по сравнению с аэротенком с использованием классического активного ила;

— отсутствие отстойника и наличие аэротенка меньшего размера значительно сокращают стоимость строительства и размер производственных площадей;

— возможность использовать свободную культуру с очень мелкими хлопьями, применяя, например, интенсивное перемешивание с помощью насосов. Оно способствует не только ликвидации проблем диффузии субстрата и кислорода внутрь хлопьев и более быстрой очистке, но и меньшему образованию осадка (особенно при обработке некоторых ПСВ);

— мембрана не пропускает некоторые макромолекулярные метаболиты, предотвращая тем самым их разрушение, благодаря чему конечная величина ХПК оказывается меньше, чем при использовании классического активного ила.

Совокупность этих преимуществ компенсирует чрезмерно большие капитальные и энергетические затраты, например, когда требования к очистке весьма жесткие

(очень чувствительная среда водоема-приемника) или когда стремятся повторно использовать очищенную воду.

4.2. Основные группы мембранных биореакторов

Мембранные биореакторы подразделяются на две большие группы:
— биореакторы с внешними мембранами (расположенными снаружи аэротенка — рис. 37);

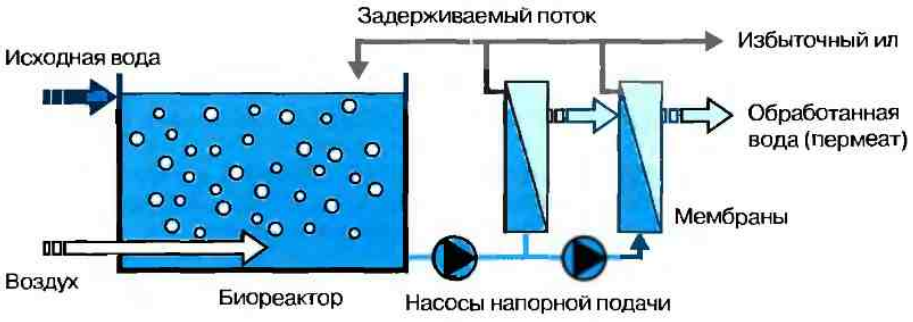


Рис. 37. Биореакторы с внешними мембранами

— биореакторы с погружными мембранами (расположенными в аэротенке — рис. 38).

4.2.1. Биореакторы с внешними мембранами

Мембраны расположены в камерах, которые могут монтироваться последовательно и/или параллельно. Мембраны могут быть трубчатыми или плоскими, органическими или минеральными с так называемым **внутренним чулком** (фильтрация осуществляется изнутри мембраны наружу). Большая концентрация ВВ, необходимая для биологической очистки, исключает так называемую фронтальную фильтрацию. В этом случае применяется **касательная фильтрация** (англ. *cross flow*) (см. гл. 3, п. 9). Фильтрация происходит за счет перепада давления внутри мембраны (со стороны задерживаемого потока) и снаружи (со стороны пермеата). Внутри мембраны достигается высокая скорость касательного смыва (1–4 м/с при давлении 2–5 бар), что позволяет контролировать накопление веществ на поверхности мембраны. Химическая чистка производится 2–4 раза в месяц.

Поток на фильтрацию может изменяться в пределах от 80 до 130 л/(ч · м^2). За счет высокой механической стойкости керамических мембран (к величине pH и температуре) разработанные компанией «Дегремон» реакторы **BRM** (от фр. *Bioréacteur á membrane* — мембранные биореакторы) хорошо адаптированы к обработке сложных

ПСВ. Однако из-за потребления энергии (4– 8 кВт · ч/м^3), обусловленного касательной фильтрацией, а также необходимости предварительной обработки при наличии волокнистых материалов эти реакторы малопригодны для обработки ГСВ.

4.2.2. Биореакторы с погружными мембранами

Органические трубчатые или плоские мембраны с так называемым **внешним чулком** (фильтрация осуществляется снаружи мембраны вовнутрь) размещаются непосредственно в резервуаре с активным илом. Фильтрация происходит за счет **гидростатического давления** (рис. 38, *б*) или за счет создания **вакуума** (см. рис. 38, *а*). Контроль за накоплением веществ на поверхности мембран обеспечивается специальной аэрацией, дополненной фазами автоматической очистки (обратная промывка, остановка фильтрации — см. гл. 15, п. 3.2.3). Часть расходуемого на такую аэрацию воздуха может снизить потребность биомассы в кислороде. При расположении мембран в специально предназначенном для них резервуаре необходимо наладить рециркуляцию из него в аэротенк. Если мембраны расположены в самом аэротенке, потребность в рециркуляции зависит от гидравлического режима (последовательная схема, схема полного перемешивания, поршневой режим).

Модульная концепция этого способа позволяет применять его при реконструкции очистных сооружений: погружение мембран в существующий аэротенк (увеличение производительности или повышение качества очистки).

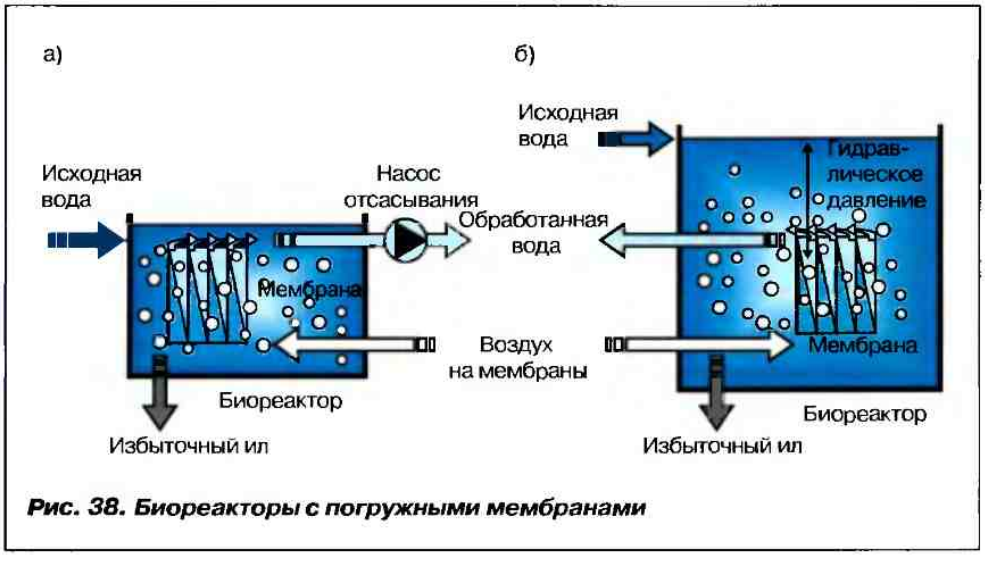


Рис. 38. Биореакторы с погружными мембранами

Поток воды на фильтрацию составляет 15–30 л/(ч · м^2). Рабочее давление низкое, порядка 2–5 м вод. ст. Химическая чистка, требующая остановки части ступеней фильтрации, происходит 2–3 раза в год.

Для обработки промышленных и городских сточных вод компания «Дегремон» разработала установку **Ultrafor**, в которой используются волоконные органические мембраны. Об этой установке, а также ее применении и параметрах речь пойдет в гл. 11, п. 1.6, и в гл. 15, п. 4.3.1.

В табл. 12 основные характеристики и параметры различных мембранных биореакторов сравниваются с параметрами классических сооружений с активным илом.

Таблица 12
Характеристики и параметры мембранных биореакторов

Характеристика	*Единица измерения*	*Биореакторы с внешней мембраной*		*Биореакторы с погружными мембранами*		*Традиционная система (без третичной очистки)*
Тип мембраны		Трубчатая	Плоская	Полые волокна	Плоская	
Природа мембраны		Минеральная или органическая	Минеральная или органическая	Органическая	Органическая	
Область применения		Обработка ПСВ особенно в странах с умеренным или теплым климатом, при повышенной концентрации ВВ, с незначительным пиковым режимом		Обработка ГСВ/ПСВ особенно в странах с умеренным климатом, при повышенной концентрации ВВ, с незначительным пиковым режимом		Обработка ГСВ/ПСВ
Тип сепарации		МФ/УФ (микрофильтрация/ультрафильтрация)	МФ/УФ	МФ/УФ	МФ	Отстаивание
Способ контроля за отложениями		Касательная фильтрация (4 м/с)		Специальная аэрация, постоянная или периодическая		
Чулок мембраны		Внутренний		Внешний		
Фильтрация		Изнутри/наружу		Снаружи/вовнутрь		
Рециркуляция		Обязательная 300–500 %		В зависимости от схемы 300–500 %		Обязательная 80–150 %
Движущая сила		Давление		Вакуум (отсасывание) или гидростатическое давление		Гравитационная
Рекомендуемая концентрация ВВ	г/л	8–15		6–12		3–5
Поток	л/(ч · м^2)	60–150		10–40		
Чувствительность к присутствию волокон		Повышенная		Средняя		Слабая
Используемое давление	м вод. ст.	20–50		2–5		
Чувствительность к абразивам (к песку)		Повышенная		Слабая		Слабая
Частота химической чистки		1–4 раза в месяц		2–4 раза в год		Отсутствует
Управление расходом		Обязательное				Меньшая чувствительность к расходу
Удаление патогенов		Снижение на 4–6 lg				Снижение на 1–2 lg
Необходимость в интенсивной биологической обработке		Обязательно (минимизация заиливания)				По желанию
Соблюдение нормы ВВ < 3 мг/л в обработанной воде		Да				Необходима третичная обработка

5. Экстенсивные решения

Экстенсивные решения охватывают способы очистки в сооружениях с низкой концентрацией биомассы. В этих системах отсутствует рециркуляция микроорганизмов, кроме случаев, когда используется рециркуляция бактериально-водорослевого комплекса. Различают технологии свободных культур (очистка в лагунах) и технологии с фиксированными культурами (почвенная очистка).

Экстенсивные решения основаны на сложных явлениях природной самоочистки, зависят от климатических условий и трудно поддаются регулированию.

Экстенсивные решения требуют значительных площадей и специфических характеристик производственной площадки, в число которых входит определенное количество критериев технической возможности.

Первостепенное значение имеют работы по созданию сооружений, а эффективность очистки частично зависит от качества их реализации. Такие сооружения обычно требуют минимум электромеханического оборудования, они, как правило, просты и могут быть адаптированы к изменениям органической и гидравлической нагрузки. Какие-либо вмешательства в процесс ограничены, кроме случаев аэрируемых лагун.

5.1. Типы лагун

Собственно лагунам обычно предшествует предварительная механическая либо полная биологическая обработка активным илом (в таком случае речь идет о третичной обработке) сточных вод. Технологическая линия обработки в лагунах состоит из последовательно расположенных бассейнов, в которых формируется специфический тип очищающей экосистемы.

Далее используется терминология, принятая в этой области на международном уровне.

5.1.1. Анаэробная лагуна (A)

В анаэробной лагуне осаждающиеся загрязнения образуют донный ил, который постепенно трансформируется в анаэробном режиме (минерализация ОВ с освобождением CO_2, CH_4 и H_2S). Этот способ используется для первичной обработки в целях удаления органической отстаивающейся части загрязнений сточных вод.

За счет использования процессов анаэробной ферментации такие лагуны могут применяться только для относительно концентрированных сточных вод (бытовых и промышленных), они эффективны только при температуре воды выше 15 °C, и их действие оптимально при температуре воды более 25 °C.

Неприятный запах возникает при концентрации сульфатов, превышающей несколько десятков миллиграммов на литр (концентрация 100 мг/л должна рассматриваться как высокая). Для устранения запаха разрабатываются решения по укрытию бассейнов с рекуперацией биогаза или без нее.

Обработка в анаэробных лагунах возможна в достаточно изолированных местах и в условиях благоприятного климата типа средиземноморского или тропического.

5.1.2. Факультативная лагуна (F)

Название исходит из того факта, что в этих лагунах, расположенных на первой или второй стадии обработки, задействованы аэробные очищающие процессы в объе-

ме жидкости и анаэробные процессы — в придонной области, куда осаждается ил. Эти две зоны сосуществуют с переменной относительной значимостью, которая зависит от притока загрязнения.

Применяемые органические нагрузки обеспечивают очистку сточных вод в основном **аэробными бактериями**. Поступление необходимого количества кислорода обеспечивается преимущественно за счет фотосинтеза водорослей, в том числе и микрофитов, а также за счет процессов обмена воздух–вода на поверхности, эффективность которого зависит от ветра. Здесь можно говорить и о **лагунах с микрофитами**, поскольку в них преобладает размножение микроводорослей.

Источником энергии для водорослей является солнечное излучение. Водоросли развиваются на основе продуктов бактериального разложения и элементов, непосредственно ассимилирующихся в сточных водах.

Фактически очистку обеспечивает вся экосистема, состоящая из бактерий, фитопланктона и зоопланктона.

Развитие макрофитов (ряски, камыша и др.) нецелесообразно, так как мешает хорошему освещению.

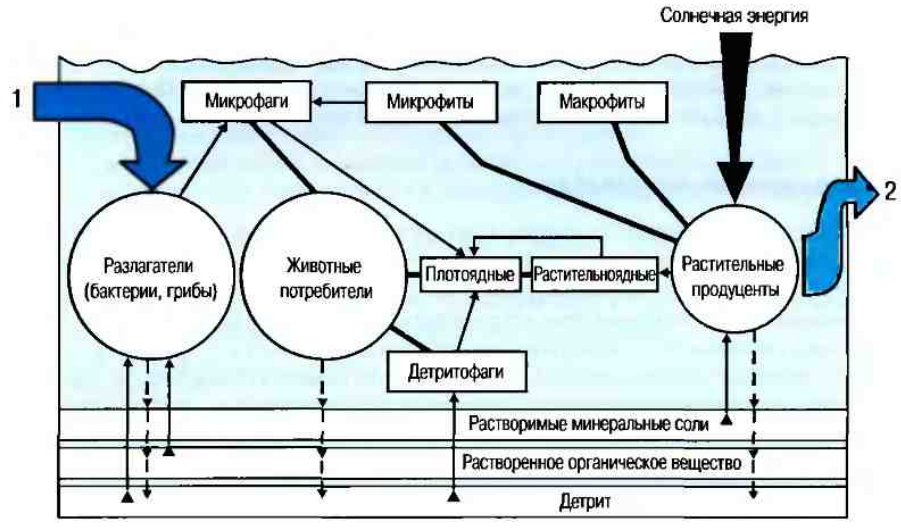


Рис. 39. Биологические циклы лагуны (по материалам Французского центра исследований в области сельскохозяйственных машин и механизации сельского, водного и лесного хозяйства — CEMAGREF)

Обработка в факультативных лагунах — это наиболее распространенный тип лагунирования, используемый для обработки малоконцентрированных сточных вод и в умеренно теплом и тропическом климате.

На рис. 39 схематично показаны основные биологические циклы в лагуне.

5.1.3. Лагуна созревания (М)

Лагуны созревания также являются лагунами с микрофитами и функционируют подобно факультативным лагунам, но условия в них в основном аэробные, рассчитанные на низкие органические нагрузки.

Лагуны созревания, применяемые на этапе вторичной и особенно третичной обработки, обеспечивают доочистку («шлифовку») сточных вод перед их сбросом и используются в первую очередь для уничтожения зародышей фекального происхождения (яиц, спор и т. п.) в системе лагун или после очистки в компактных сооружениях (третичная очистка).

Размножение водорослей, особенно в теплый период, отражается на качестве очищенной воды по ВВ, даже если установленные нормы нацелены на анализ отфильтрованных проб.

5.1.4. Лагуны с макрофитами (Ма)

Экосистема лагуны с макрофитами содержит макрофиты или макроскопические растения, которые находятся в свободных формах (ряска, водные гиацинты, водный латук и т. д.) или фиксированных (например, камыш).

Поскольку лагуны с макрофитами применяются для вторичной или третичной обработки малоконцентрированных сточных вод, то их эффективность на практике не доказана. Данная технология требует регулярного удаления образующейся биомассы, т. е. выполнения относительно тяжелой операции.

5.1.5. Аэрируемая лагуна (Ае)

Интенсивный вариант очистки в лагунах, более компактный, чем естественное отстаивание в аэрируемых лагунах, состоит в интенсификации аэробной активности с помощью перемешивания и искусственной аэрации механическими плавающими или неподвижными устройствами или за счет подачи воздуха. Биологические равновесия прироста и переработки биомассы такие же, как в классических способах с активным илом. Но в отсутствие рециркуляции биомассы в системе концентрация микроорганизмов остается незначительной, а осаждение — медленным.

Применяемая для полной или вторичной обработки после анаэробных лагун, эта технология хорошо адаптирована к концентрированным бытовым и промышленным сточным водам. Сегодня отдают предпочтение **факультативно-аэрируемым лагунам** с фазой аэрации, организованной в нескольких последовательных отсеках.

Мощность аэрационных устройств около 2–3 Вт/м^3, ил осаждается в аэрируемом бассейне и частично разлагается анаэробным путем.

За фазой аэрации следует лагуна доочистки (см. п. 5.1.3 — лагуна созревания) или еще несколько лагун, если требуется уничтожение зародышей паразитов и патогенных микроорганизмов.

5.1.6. Другие способы обработки в лагунах

При создании или реконструкции очистных сооружений разрабатываются технологии, имеющие целью сократить занимаемые площади: частичная аэрация и перемешивание, ступенчатая подача ила и сточных вод, рециркуляция очищенной воды, загрязненной водорослями воды, и т. д.

5.2. Системы лагун

В зависимости от характеристик сточных вод, требований к сбросу и особенностей производственной площадки системы обработки в лагунах могут включать несколько ступеней обработки и различные типы лагун.

Лагуны/обработка		*Первичная*	*Вторичная*	*Третичная*
Анаэробная	A	×		
Факультативная	F	×	×	
Созревания	M		×	×
Аэрируемая	Ae	×	×	
С макрофитами	Ma		×	×

Системы предусматривают следующую организацию:
— анаэробная лагуна разделена на несколько параллельных отсеков;
— если площадь превышает 5 га, можно создать дополнительную факультативную ступень;
— лагуны созревания сгруппированы в серии, чтобы обеспечить наилучшее уничтожение зародышей;
— аэрируемая лагуна состоит как минимум из двух последовательных отсеков.
Примеры комбинаций лагун для очистных сооружений:
1. A + F + M.
2. A + Ae + M.
3. F + M + M.
4. F + Ma.

Под естественной лагуной (очень распространенный термин во Франции) подразумевают систему, состоящую из многочисленных лагун, которые не требуют электромеханического оборудования (схемы 1, 3 и 4).

Применяются, естественно, комбинации и с другими способами:
— компактные установки + последовательные лагуны созревания в целях третичной обработки;
— анаэробные лагуны для первичной обработки + компактные сооружения биологической обработки в качестве второй ступени (случай довольно редкий, используется для обработки сточных вод скотобоен).

5.3. Характеристики и расчет лагун

Лагуны позволяют осуществлять обработку:
— органического загрязнения (БПК);
— бактериальных загрязнений (патогеннных);
— частично — азотных и фосфорных загрязнений.

Тип лагуны и сложившаяся в ней экосистема определяют соотношение между этими тремя функциями.

Характеристики лагун зависят от температуры, которая при расчетах является определяющим параметром. Расчеты выполняют на критический период, который может соответствовать либо самому холодному времени года, либо периоду наибольших нагрузок.

Кинетика очистки лагуны в зимний период неодинакова в умеренном или тропическом климате. В первом случае для факультативной лагуны требуется в 3 раза большая площадь.

Для жарких регионов это тем более справедливо в случае добавления еще одной анаэробной ступени. Во Франции для системы F + M + M площади часто достигают порядка 10–12 м^2 на ЭЖ, а в жарких регионах они составляют 2–3 м^2 на ЭЖ.

В литературе приводятся расчетные формулы, иногда очень простые, результат выражается в квадратных метрах площади лагуны на одного эквивалентного жителя. Однако в связи со сложностью биологических процессов и местных условий правила предупреждают, что формулы должны применяться с осторожностью.

Более реальный подход состоит в расчете с учетом следующих специфических критериев для каждого типа лагун:

— объемной нагрузки для аэрируемых и анаэробных лагун, г БПК/(м^3 · сут);

— поверхностной нагрузки для факультативных лагун и лагун созревания, кг БПК/(га · сут);

— времени пребывания стоков в каждой секции в сутках;

— оптимальной глубины, определенной биологическим процессом, — может меняться в зависимости от ограничений, имеющихся в каждом конкретном месте.

5.3.1. Анаэробные лагуны

Минимальная глубина лагуны, если позволяют геотехнические условия, должна составлять от 3 до 5 м, чтобы сохранялись оптимальные анаэробные условия.

Объемная нагрузка зависит от температуры и составляет 100–350 г БПК/(м^3 · сут), время пребывания относительно короткое, но не менее 1 сут. Расчет принимает во внимание образование слоя ила и полезный объем воды.

Эффективность очистки возрастает по мере увеличения температуры и колеблется от 50 до 70 % по БПК и ВВ.

5.3.2. Факультативные лагуны

Глубина факультативных лагун достигает 1,5 м.

Приемлемая поверхностная нагрузка, выражаемая в кг БПК/(га · сут), варьируется в зависимости от температуры, от 80 кг/(га · сут) в умеренной зоне (зимняя температура от 5 до 8 °С) до 350 кг/(га · сут) в тропической зоне.

Время пребывания составляет от 5 до 30 сут.

Эффективность по БПК составляет около 60 % для вторичной и 80 % для первичной обработки.

5.3.3. Лагуны созревания

Первая ступень созревания рассчитана на максимально приемлемую нагрузку, порядка 75 % от нагрузки в факультативной лагуне.

Время пребывания составляет минимум 3–5 сут в зависимости от климата (гарантированное развитие водорослей).

Глубина около 1 м (при глубине более 0,8 м предотвращается рост макрофитов).

Каждая лагуна созревания обеспечивает снижение БПК в среднем на 20 %.

Степень бактериального обеззараживания оценивается по законам кинетики реакций первого порядка в каждом бассейне (включая предыдущие ступени). Метод Марэ (Marais) подтвержден на практике:

$$N_e = \frac{N_i}{(1+Kt)},$$

где:

N_e — количество клеток на 100 мл на входе;

N_i — количество клеток на 100 мл на выходе;

K — константа отмирания, зависит от T, °C, $K = 2{,}6\ (1{,}19)^{(T-20)}$;

t — время пребывания в лагуне, сут.

На практике при температуре выше 15 °C снижение количества патогенов составляет 1 lg на лагуну.

5.3.4. Аэрируемые лагуны

Объемная загрузка принимается в пределах от 20 до 30 г БПК/($м^3$ · сут), а время пребывания должно быть более 5 сут.

Количество отсеков — минимум два в серии, с распределением объема отсеков 60/40. Глубина бассейна составляет от 2,5 до 3,5 м.

Установленные мощности варьируются от 2 до 3 Вт/$м^3$ для обработки ГСВ (аэрация и перемешивание), и на практике потребление электроэнергии составляет от 1 до 2 кВт на 1 кг удаленной БПК в зависимости от типа аэратора.

Снижение БПК составляет более 85 % в зависимости от температуры. Расчет снижения обычно осуществляется по уравнению Экенфельдера (Eckenfelder).

Ступень доочистки имеет глубину около 1 м, время пребывания в ней воды — 1–3 сут.

5.3.5. Эффективность системы лагун

В зависимости от размеров для комбинаций лагун 1, 2, 3 (см. п. 5.2) характерно следующее:

— снижение содержания **ОВ** легко достигает 90 %, такая эффективность очистки практически не нарушается и в периоды резких изменений органической и гидравлической нагрузок;

— содержание **ВВ** в сбросе остается повышенным из-за наличия биомассы водорослей. Европейские нормы учитывают эту особенность и рекомендуют выполнять измерения ХПК и БПК в отфильтрованных образцах;

— снижение содержания **питательных веществ** — среднее для полного технологического процесса, проходящего в естественных условиях, и составляет 50–70 % по азоту и фосфору с сильными сезонными колебаниями;

— уничтожение патогенных начал непосредственно связано с количеством ступеней и более значительно при солнечной и жаркой погоде.

5.4. Проектирование и обслуживание лагун

Кроме расчета и выбора комбинации лагун проектирование требует углубленного технического анализа в целях оптимизации их размещения и разработки конструк-

тивных элементов, гарантирующих надежность сооружений и герметичность бассейнов (основные качества систем лагун).

Все устройства, особенно гидравлические, должны быть учтены при проектировании для того, чтобы упростить операции по обслуживанию и чистке лагун.

Качество работ, особенно тех, которые обеспечивают герметичность, защиту насыпей, гидравлические устройства, имеет первостепенное значение для нормальной работы систем лагун. Гибкость эксплуатации лагун объясняется простотой технологий и их буферной способностью. Однако, как и любые сооружения, они также требуют контроля и **тщательного обслуживания** вопреки ложному представлению об их легкой эксплуатации. Средства воздействия, кроме случая аэрируемых лагун, ограничены, но управление временем пребывания, гидравлическими потоками, применением извести и биоактиваторов позволяет оптимизировать их функционирование.

Самая трудоемкая операция обслуживания состоит в **чистке лагун**, которая производится регулярно в зависимости от типа лагуны. Частота чистки составляет порядка 3 лет для анаэробных, 10 лет — для факультативных и 6 лет — для аэрируемых лагун. Сегодня есть методы и технологии, позволяющие выполнить адекватную чистку лагун, наполненных водой или частично осушенных. Извлекаемый жидкий ил сильно минерализован, что избавляет от проблем с образованием запахов. Его можно сразу же вносить в почву или сначала обезвоживать на подвижных установках или на картах для просушки.

5.5. Почвенная очистка

Первая технология почвенной очистки сточных вод населенных пунктов состояла в применении земледельческих полей. Использование почвы как системы очистки основано на ее свойствах:

— физических и физико-химических: фильтрация, адсорбция, ионный обмен;

— биологических: действие микрофлоры, растений.

Система процессов почвенной очистки включает сочетание физико-химических явлений и функционирование почвенного биоценоза. Некоторые загрязняющие элементы удаляются в атмосферу, например часть углерода, превращенного в углекислый газ бактериальным дыханием и дыханием растений в ночной период. Другая часть поглощается растениями: сначала C и N, затем P, K, Ca, Mg и, наконец, тяжелые металлы в низкой концентрации, которая тем не менее может стать опасной.

В почвенной обработке существует три основных подхода — ирригация, инфильтрация + перколяция и контролируемое орошение (рис. 40).

В табл. 13 даны характеристики и обычные параметры систем почвенной обработки.

Ирригация (орошение почв) используется наиболее часто, но все более серьезно ограничивается во многих странах по разрешенным для применения типам сточных вод (речь идет о санитарных рисках для сельскохозяйственных работников и потребителей). Сточная вода подводится каналом или оросительным устройством (*внимание:* риск рассеивания патогенов). Слой подземной воды должен находиться на глубине не менее 1 м, фактическая проницаемость почвы должна быть умеренной, часто рекомендуется устраивать дренаж. Количество используемой воды варьируется в зависимости от типа культуры, природы почв и климатических условий.

Инфильтрация + перколяция в последние годы применяется для сточных вод от небольших поселков или единичных хозяйств (поле инфильтрации располагается после краткой предварительной обработки, после первичного отстаивания и после

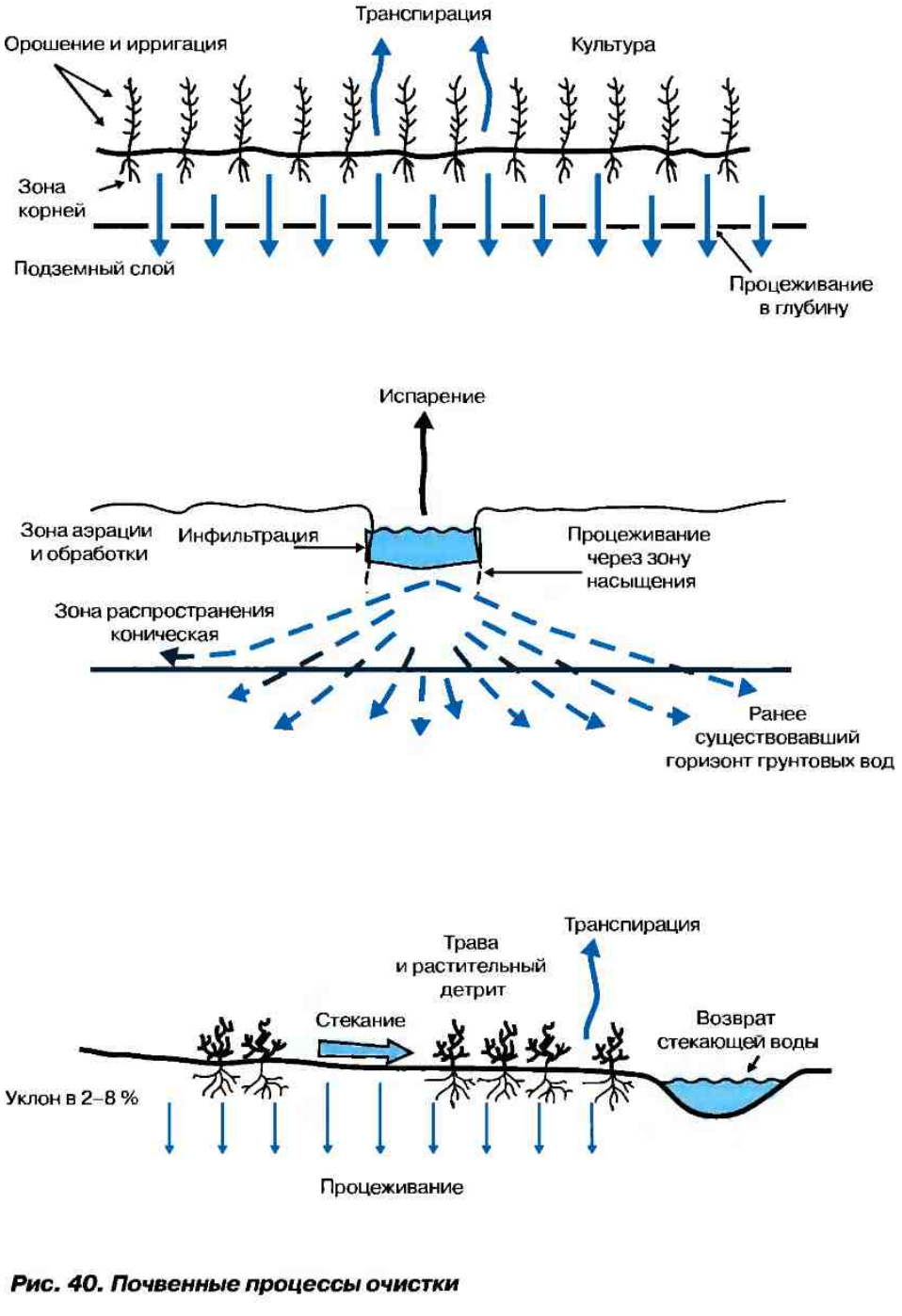


Рис. 40. Почвенные процессы очистки

Таблица 13
Характеристики и параметры систем почвенной обработки

Обработка	*Ежегодная гидравлическая нагрузка, м/год*	*Ежедневная гидравлическая нагрузка, мм/сут*	*Необходимая предварительная обработка*	*Обработанная вода, мг/л*		
				ВВ	*$БПК_5$*	*NK*
Ирригация	0,5–10,0	3–10	Первичное отстаивание	< 5	< 5	3–5
Инфильтрация + перколяция	4–50	20–200	Первичное отстаивание	< 5	< 5	10
Контролируемое орошение	1–10	10–30	Процеживание	< 20	< 15	5

орошаемых биофильтров). Системы различаются, в частности, по занимаемой площади, которая тем меньше, чем более эффективна предыдущая обработка. Время пребывания изменяется от 0,5 до 6,0 сут.

Основное преимущество — исключительная простота решения проблемы избытка ила. Например, при использовании способа **Rhizopur** (аэрируемый биофильтр + инфильтрация) удаление ила осуществляется только раз в 5–7 лет.

Растительные (камышовые, тростниковые) **фильтры** представляют собой один из вариантов этих систем. Биологически активные структуры состоят из фильтрующих камышовых материалов, которые играют основную роль в аэрации и предотвращении заиливания фильтрующей массы. Для небольших поселений в порядке первичной очистки (1,0–1,5 $м^2$ на ЭЖ) и вторичной (0,5–0,8 $м^2$ на ЭЖ) степень очистки гарантирует выполнение соответствующих норм.

Фильтры вертикального типа используются преимущественно для первичной, горизонтального типа — для вторичной обработки. Частота чистки — примерно через 10 лет с заменой верхнего слоя фильтрующего материала.

6. Использование биотехнологий для обработки питьевой воды

6.1. История развития и общие принципы

Хронологически в использовании биотехнологий для обработки питьевой воды можно выделить несколько периодов:

— конец XIX в. — первая половина XX в.: экстенсивная биологическая обработка поверхностных вод **медленной фильтрацией** (см. п. 6.2);

— середина XX в. (40–70-е гг.): последовательная замена медленной фильтрации способами, основанными на коагуляции-флокуляции и главным образом —

отстаивании и скоростной фильтрации. В это время почти систематически использовалось предварительное хлорирование с дозами хлора выше критической точки (см. гл. 3, п. 12.4.2.1) и контролем за содержанием остаточного свободного хлора в отстоянной и фильтрованной воде. В таких условиях на водопроводных станциях не могло быть и речи о биологических процессах. Параллельно продолжали функционировать отдельные станции с медленной фильтрацией, но со значительно ограниченными возможностями (из-за ухудшения качества исходных вод, ужесточения норм);

— начало 70-х гг.: возврат к биологическим процессам обработки питьевой воды происходил в трех направлениях:

- постепенный отказ от предварительного хлорирования на станциях обработки поверхностных вод с высоким содержанием ОВ из-за опасности образования в них тригалогенметанов и других субпродуктов окисления (см. гл. 2, п. 2.8.2). Эта мера благоприятствовала разработке методов использования бактерий на носителе, состоящем из массы осадков из отстойников с ускоренным разделением фаз (см. гл. 10, пп. 3.3, 3.4), и на гранулированных материалах (песок и другие фильтрующие материалы, и особенно ГАУ, которые начиная с этого времени все чаще применяют на второй ступени фильтрации), что обеспечивало удаление ОВ (минерализация) и аммонийного азота (нитрификация). На таких усовершенствованных водопроводных станциях уже реализованы режимы смешанного физико-химического и биологического функционирования, особенно если на них предусмотрена стадия доочистки **O_3 + ГАУ** (см. п. 6.3);
- реконструкция некоторых станций медленной фильтрации, например, введением предварительного осветления и доочистки озонированием с активированным углем (на станциях в Иври и Жуанвиле, выше Парижа);
- развитие специфических биологических способов: **удаление железа и марганца** (см. п. 6.4), **нитрификация** и **денитрификация** (см. п. 6.5), которые чаще всего применяются при обработке подземных вод.

В настоящее время все биологические методы обработки питьевой воды представлены технологией **фиксированных культур** на неперемешиваемых гранулированных загрузках с последующей обработкой, которая реализуется на **биофильтрах** (см. п. 2.2.3). Все способы, кроме денитрификации, аэробны и осуществляются благодаря кислороду, изначально растворенному в воде или поступающему с одновременно продуваемым воздухом. За исключением редко применяемых так называемых сухих фильтров (где вода распределяется орошением массы фильтрующей загрузки), все фильтры, гравитационные или под давлением, работают с полностью погружной фильтрующей средой.

6.2. Медленная фильтрация

Способ медленной фильтрации, иногда называемый старым английским термином *Slow sand filtration* (SSF — медленная песочная фильтрация), впервые стали применять в первой половине XIX в. (например, в Челси в 1829 г.). Тогда поверхностные воды были мало загрязнены, а нормы качества гораздо менее строги и медленная фильтрация играла роль «экологической» обработки, имитирующей природный водоисточник, когда вода просачивается через фильтрующую среду без добавления какого-либо химического реагента.

По первоначальной концепции этого способа исходная вода подвергалась лишь физической предварительной обработке — микропроцеживанию либо быстрой предварительной фильтрации через гравий и/или песок, которые обычно предва-

ряла «грубая обработка». Затем вода направлялась на фильтры «доочистки» со скоростью фильтрования **5 м/сут** (заметим, что современные скорые фильтры работают в 30–50 раз быстрее и даже более этого). В медленной фильтрации зачастую задействованы только бактерии (особенно в холодных странах, где, кроме прочего, сооружения укрыты), но чаще после некоторого периода созревания на песчаной поверхности образуется сложный биоценоз из водорослей, бактерий и зоопланктона (последний играет исключительно роль хищника и ограничивает развитие первых двух). В этой среде (называемой **биологической мембраной** или *schmutzdecke* в литературе на английском и немецком языках) устанавливается сложный симбиоз между водорослями и бактериями (напоминающий таковой в естественной лагуне — см. п. 5.1.1).

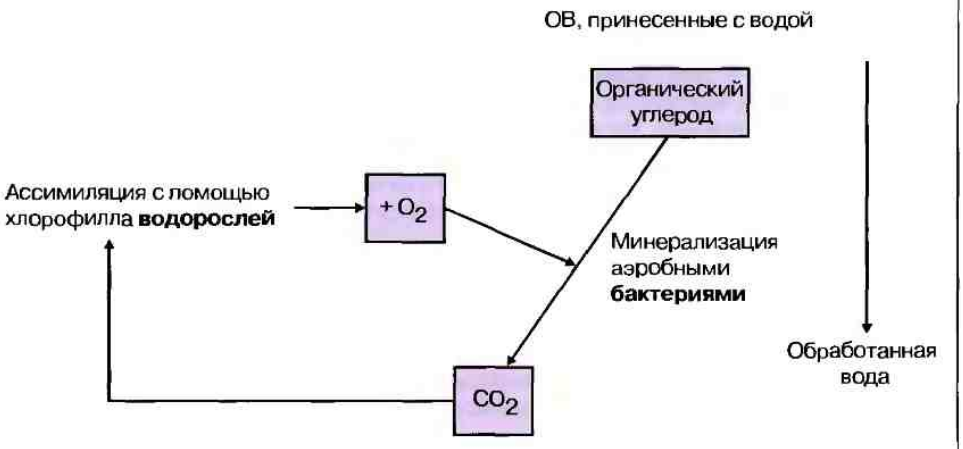


Рис. 41. Бактериально-водорослевый симбиоз в мембране медленного фильтра

Можно выделить следующие виды действия биомассы в медленных фильтрах:

— механическое задержание и эффект процеживания в двух последовательных средах — биологическая мембрана и собственно песок;

— биокоагуляция с помощью выделяемых водорослями и бактериями экзополимеров;

— бактериальное окисление за счет растворенного кислорода, присутствующего в исходной воде и выделенного водорослями: нитрификация аммонийного азота, минерализация биоразлагаемых ОВ;

— комплексообразование (тяжелые металлы), биоаккумуляция (детергенты, пестициды), метаболизация (фенолы, пестициды);

— устранение бактериальных патогенов в результате жизненной конкуренции, биокоагуляции, хищничества, антибиоза (некоторые зеленые водоросли, такие как *Chlorella* или *Scenedesmus*, способны выделять бактерицидные вещества).

Снижение потери напора происходит очень медленно из-за малой скорости фильтрации, а фильтры промываются в среднем один раз в месяц. Промывку чаще всего осуществляют вручную (с использованием струи воды под давлением), иногда процесс механизируют (механическая чистка). Если после промывки качество фильтрованной воды неудовлетворительное, нужно ждать несколько дней, пока не сформируется биологическая мембрана.

Медленная фильтрация дает хорошие результаты по осветлению, если исходная вода маломутная и выдержана малая скорость фильтрации, но как только вода сильно загрязняется и сооружения предварительной грубой очистки теряют эффективность, мутность обработанной воды может превзойти нормативные значения, если не уменьшить еще больше скорость фильтрации. Кроме того, медленные фильтры чувствительны к высоким концентрациям планктонных водорослей в исходной воде (блокада поверхности), причем некоторые их виды оказываются особенно заиливающими (например, диатомовые водоросли *Asterionella* — см. гл. 6, рис. 6, п. 15; зеленые водоросли *Pediastrum* — см. гл. 6, рис. 7, п. 7).

Более того, медленные фильтры, обрабатывающие загрязненные ОВ и химическими примесями поверхностные воды, могут производить воду с неприятным привкусом и недопустимой остаточной концентрацией микрозагрязнителей (фенолов, детергентов, пестицидов); в частности, эффективность устранения хлорорганических пестицидов не превышает примерно 50 %. Кроме того, они лишь частично задерживают тяжелые металлы.

Наконец, медленная фильтрация сейчас не находит широкого применения, так как она требует больших площадей и затрат рабочей силы. Но этот способ, тем не менее, годится для использования:

— на небольших изолированных водопроводных станциях в условиях теплого климата;

— в инфильтрационных бассейнах для подпитки подземного горизонта речной водой после предварительной обработки (например, станция компании «Lyonnaise des Eaux» в Круасси Лепек (Croissy-Le Pecq, Франция) — см. гл. 22, п. 1.9);

— в комбинации с современными способами обработки на старых реконструируемых станциях (см. п. 6.1), когда медленная фильтрация уже представляет собой лишь простую стадию конечного осветления и/или предварительной стадии доочистки, включенную в более сложную технологическую линию.

6.3. Концепция биологически активного угля

Гранулированный активированный уголь — это носитель, благоприятный для развития на нем некоторых распространенных в окружающей среде бактерий, например нитрифицирующих или гетеротрофных бактерий, метаболизирующих биоразлагаемые ОВ.

Факторы, способствующие прикреплению, развитию и метаболизму этих бактерий, многочисленны:

— выделение бактериями внеклеточных полимеров;

— шероховатая поверхность гранул, а также способность их поверхности к адсорбции физико-химической природы (как по отношению к органическим молекулам); благодаря этим свойствам бактерии остаются прикрепленными к ГАУ даже при воздействии силы сдвига, возникающей при промывке фильтра воздухом и водой;

— защита бактерий от хлора, присутствующего в обрабатываемой или промывной воде, и некоторых токсичных веществ, фиксирующихся иногда на ГАУ вместо того, чтобы оставаться в растворе;

— задержание в порах гранул ГАУ органических молекул, которые служат пищей для бактерий.

После быстрой начальной фиксации бактерий на ГАУ наступает этап равновесия между водой и бактериальной популяцией, поддержание которого требует довольно частых промывок (примерно один раз в неделю), необходимых также для того, чтобы популяции беспозвоночных, питающихся этими бактериями, не колонизировали ГАУ.

Количество фиксированной на ГАУ бактериальной массы намного превышает бактериальную массу на песчаных фильтрах, хотя и не достигает уровня биофильтров с материалом **Biolite**. Наличие этой массы объясняет тот факт, что биологическое действие дополняет процесс физико-химической адсорбции. Этот двойной эффект продемонстрирован на рис. 42, на котором показано изменение концентрации ООУ обработанной воды во времени. Из него видно:

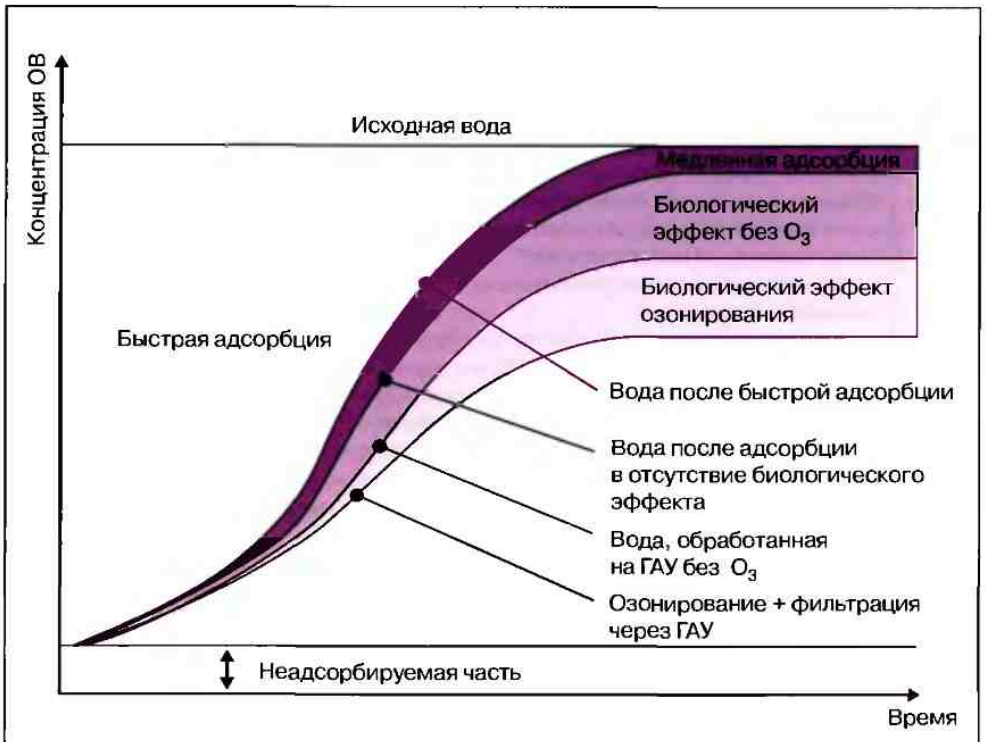


Рис. 42. Влияние озонирования на извлечение органических веществ гранулированным активированным углем

— небольшую величину остаточного ООУ, не адсорбирируемого на новом ГАУ;

— эффект быстрой адсорбции, который ведет к быстрому насыщению, после чего происходит медленная адсорбция (за счет миграции органических молекул в поры ГАУ), что позволяет достигнуть плато на кривой ООУ только за счет физико-химических процессов;

— дополнительный эффект извлечения ООУ биологическим путем, что позволяет достигнуть уровня плато на кривой ООУ, несомненно ниже предыдущего; этот эффект не зависит от типа ГАУ, даже если последний разработан специально в качестве субстрата для биологической активности; этот уровень соответствует удалению биологически разлагаемого органического углерода.

Кинетика биохимических реакций прямо зависит от температуры воды: например, для одинакового снижения ООУ необходимо приблизительно в два раза увеличить время контакта, если температура снижается с 20 до 8 °С, хотя фиксированная бактериальная биомасса остается в среднем почти одинаковой для той и другой температуры.

После достаточного времени акклиматизации более сложные соединения, в частности некоторые хлорорганические вещества, могут быть метаболизированы бактериями, фиксированными на ГАУ. Однако этот эффект остается ограниченным, если вода не подвергается специальной предварительной обработке. Биологическое действие ГАУ значительно усиливается в результате **предварительного озонирования**, поскольку:

— озон окисляет загрязнения с высокой кинетикой, благодаря чему они больше не адсорбируются на ГАУ, срок жизни которого (до термической регенерации или замены) тоже может значительно возрастать;

— озон, разрывая связи во множестве сложных молекул (см. гл. 3, п. 12.4.4), превращает трудноокисляемые вещества в биоразлагаемые; в результате эффективность процесса биологического извлечения ОВ возрастает в сравнении с вариантом без озонирования (см. рис. 42) и, благодаря такой концепции его использования, фильтр становится фильтром с **биологически активным углем**.

Сочетание [O_3 + ГАУ] способствует также наилучшему удалению:

— привкусов и запахов;

— органических молекул, которые играют роль «предшественников» образования тригалогенметанов после хлорирования и, в общем плане, субпродуктов окисления после действия различных дезинфицирующих реагентов;

— большинства минеральных (тяжелых металлов) и органических (пестицидов, фенолов, углеводородов, детергентов, токсинов водорослей и т. д.) микрозагрязнений.

Вот почему на многочисленных современных водопроводных станциях предусмотрена такая доочистка после осветления (см. гл. 22, п. 1.5.3).

6.4. Биологическое удаление железа и марганца

Обработка подземных вод, в которых нет кислорода, а железо и марганец находятся в растворенном виде (ионы Fe^{2+} и Mn^{2+}), когда-то основывалась на физико-химическом окислении железа кислородом воздуха, а марганца — сильными окислителями. Базовая технологическая линия включала интенсивную аэрацию воды и фильтрацию (со скоростью от 4 до 10 м/ч) через песок или двухслойную среду; нередко возникала необходимость в осуществлении дополнительных операций между процессами аэрации и фильтрации, а именно:

— дополнительного окисления (реагентами Cl_2, $KMnO_4$, O_3, ClO_2) соединений Fe^{2+} при низком уровне pH и для Mn^{2+} во всех случаях;

— введения других реагентов (веществ, корректирующих величину pH, флокулянтов и т. д.);

— осаждения или флотации при высоком содержании железа.

Позднее было обнаружено, что в условиях ограниченного окисления, в промежутке между областями существования восстановленных (растворенных) и окислен-

ных (осажденных) форм железа и марганца, развивались специфические бактерии, которые благодаря выделению энзимов или экстраклеточных полимеров катализировали реакцию окисления этих двух металлов гораздо быстрее, чем при использовании физико-химического метода (см. гл. 2, п. 1.8.2). При этом образующиеся осадки были более компактными и в то же время менее заиливающими.

Благодаря этим наблюдениям удалось разработать новое поколение станций по удалению железа и марганца за счет применения биологических процессов. Такие станции работают гораздо эффективнее, чем традиционные, и характеризуются, в частности, скоростью фильтрации от 15 до 50 м/ч в зависимости от начального содержания растворенных металлов. В различных случаях могут использоваться следующие базовые технологические линии:

— щадящая аэрация и фильтрация для биологического обезжелезивания;

— интенсивная аэрация и фильтрация для биологического удаления марганца;

— последовательное сочетание этих двух видов обработки в случае одновременного присутствия Fe^{2+} и Mn^{2+}, поскольку оптимальные окислительно-восстановительные условия (по величине окислительно-восстановительного потенциала) для окисления и осаждения этих двух элементов очень разнятся.

Перечисленные способы были разработаны компанией «Дегремон» в 1970-х гг. Они реализуются в открытых или напорных фильтрах, специально предназначенных для работы на больших скоростях фильтрования (способы **Ferazur** и **Mangazur**). Их детальное описание приведено в гл. 22, пп. 2.1.3 и 2.2.3.

6.5. Трансформация азота

В природных водах азот представлен в основном в аммонийной и/или азотнокислой форме. Поэтому фазы аммонификации и ассимиляции, упомянутые в п. 2.1.3 для обработки ГСВ и ПСВ, здесь не рассматриваются, и речь идет только об обработке питьевых вод в целях удаления ионов NH_4^+ и NO_3^-.

6.5.1. Нитрификация

6.5.1.1. Теоретические основы

Аммоний можно удалить:

— физико-химическим путем: **хлорированием в критической точке** (см. гл. 3, п. 12.4.2.1); это дорогостоящая обработка, которая приводит к образованию хлорорганических соединений (в частности, тригалогенметанов); поэтому такой вариант применяется все реже и реже, за исключением очень чистой воды с малым содержанием NH_4^+;

— биологическим путем: **нитрификацией**, которая состоит в превращении аммония с помощью ферментативного окисления в нитриты, а потом в нитраты под действием специфических бактерий.

Нитрифицирующие бактерии **автотрофны**, и в этом конкретном случае для образования клеточного вещества из минерального углерода воды (CO_2, HCO_3^-) они используют энергию процесса окисления восстановленных форм азота — превращение аммония в нитриты («нитритация») бактериями доминирующего вида *Nitrosomonas*:

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O \qquad (1)$$

и затем окисление нитритов в нитраты («нитратация») другими бактериями доминирующего вида *Nitrobacter*:

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_3^-. \quad (2)$$

Общая реакция нитрификации (см. также п. 2.1.3.3) в результате почленного сложения уравнений (1) и (2) выглядит так:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O. \quad (3)$$

В технологии обработки питьевых вод содержание аммония в основном выражается в ионах NH_4^+ в соответствии с нормами (тогда как в ГСВ и ПСВ — чаще в миллиграммах на литр аммонийного азота). Из реакции (3) можно заключить, что необходимо около 3,6 г кислорода на окисление 1 г иона NH_4^+ (или 4,6 г на 1 г $N\text{-}NH_4$) и что в данном процессе происходит подкисление (высвобождение ионов H^+).

Нитрифицирующие бактерии, являясь автотрофами и аэробами, нуждаются только в подаче кислорода (аэрации) и вдобавок в следовых количествах фосфора (0,1–0,2 г/м^3 в PO_4^{3-}) для синтеза их ДНК и АТФ. Для воды с высокой концентрацией NH_4^+ и слабой щелочностью может потребоваться введение щелочного вещества для того, чтобы поддержать значение pH на уровне выше 7,2.

6.5.1.2. Кинетика нитрификации

Как и для всех химических и биохимических реакций, для осуществления реакции нитрификации требуется какое-то время. В отличие от реакций биологического удаления железа и марганца скорость реакции нитрификации относительно мала и в большей степени зависит от величины pH и температуры.

Эмпирическая формула позволяет быстро рассчитать характеристики нитрифицирующего реактора в зоне оптимального значения pH (7,2–8,5), расчет основан на соотношении

$$\Delta NH_4 = K\frac{V}{Q}A^{t-10} = K\frac{h}{v}A^{t-10}, \quad (4)$$

где:

ΔNH_4 — количество удаляемого аммонийного азота, мг/л;

Q — расход воды, м^3/сут;

V — объем контактной массы, м^3;

h — высота контактной массы, м;

v — скорость протекания воды, м/ч или м^3/(ч · м^2);

t — температура, °C;

A, K — экспериментальные коэффициенты, зависящие от свойств биомассы, материала носителя — песок, материал **Biolite** (см. п. 2.2.3), ГАУ и т. д. — и условий применения (в частности, с аэрацией или без нее).

6.5.1.3. Реализация нитрификации

Как было рассмотрено выше, процесс нитрификации ограничивается двумя факторами:

— присутствием растворенного кислорода в количестве 3,6 мг/л для устранения 1 мг/л NH_4^+ с учетом необходимости сохранить «резерв» в 1,5–2 мг/л в обработанной воде. Можно отметить, что при аэрации воды, доставляющей 80 % необходимого для насыщения кислорода (случай довольно частый), в результате нитрификации никогда не исчезает более 1,5–2 мг/л NH_4^+, по крайней мере без дополнительного поступления кислорода; заметим также, что при использовании той же технологии предварительной азрации способность к нитрификации усиливается при уменьшении температуры (колебания степени растворимости кислорода в зависимости от температуры);

— кинетикой нитрификации, для которой, как ясно из соотношения (4), понижение температуры является неблагоприятным.

Кинетика нитрификации в фильтрующем слое при разных температурах, например 5 и 30 °С, может быть одна и та же, но по разным причинам:

— более медленная реакция в холодной воде;

— меньшее содержание растворенного кислорода в теплой воде.

На практике:

— небольшое содержание NH_4^+ (не более 1 мг/л), характерное для хорошо аэрируемой воды, может быть прямо устранено нитрификацией на песчаных фильтрах при полном отсутствии дезинфектантов (предварительное озонирование в любом случае благоприятствует бактериальному развитию). Если максимум содержания аммония наблюдается в холодный период или если концентрация NH_4^+ находится в диапазоне 1–2, для увеличения свободной биомассы можно заменить песок на материал **Biolite** с таким же размером гранул, образующий **фильтрующий нитрифицирующий слой** (см. гл. 22, п. 2.3.2.3); существует также вариант

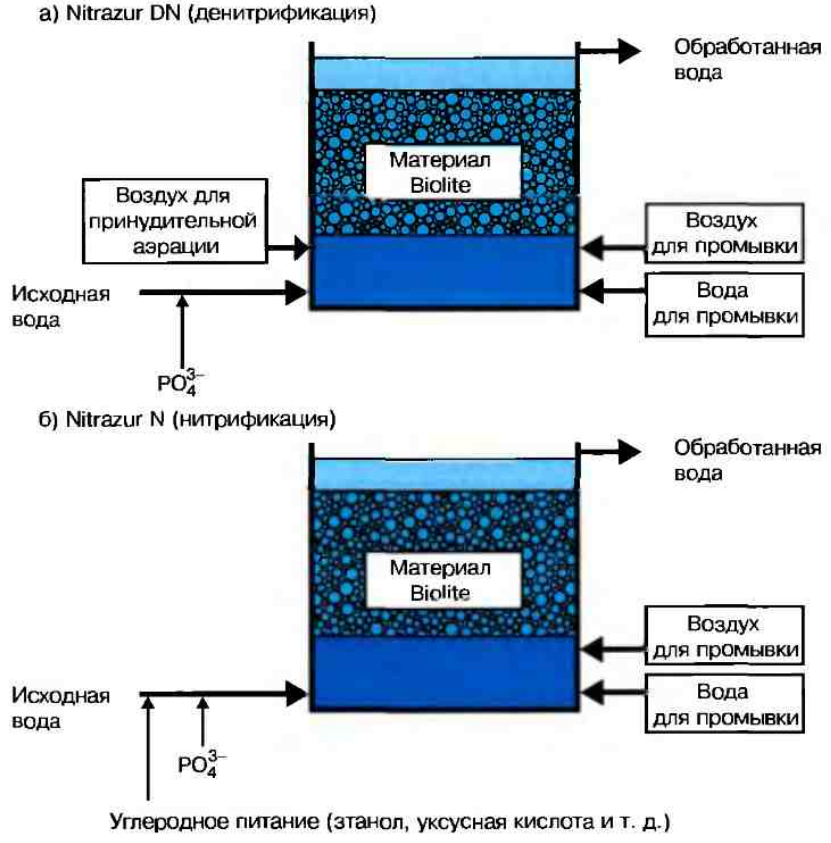


Рис. 43. Бактериальные реакторы для удаления азота из питьевой воды

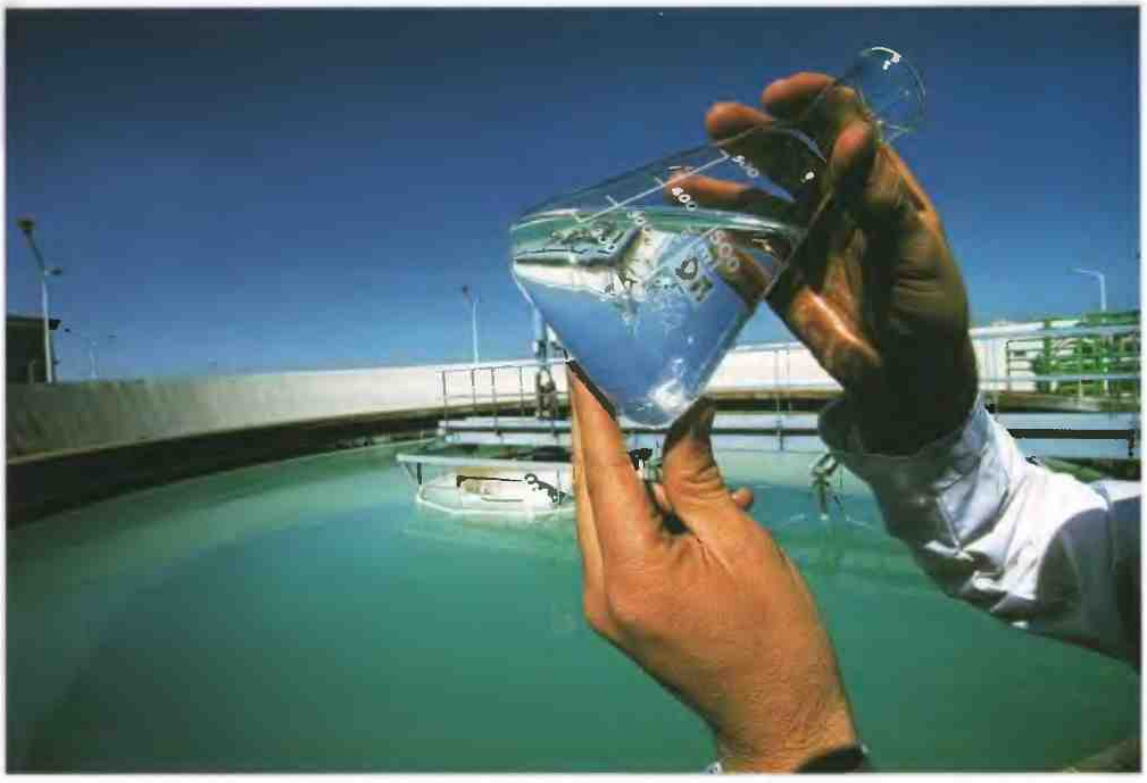
с **плавающим нитрифицирующим слоем** (см. фильтр **Filtrazur** в гл. 13, п. 4.1, и гл. 22, п. 2.3.2.4);

— нитрификация маломутных вод с высоким содержанием NH_4^+ осуществляется в **аэрируемых биофильтрах**, где вода и воздух циркулируют в однонаправленных или противоположно направленных потоках с отношением [воздух ($Нм^3$/ч)/вода ($м^3$/ч)] около 1. Теоретически загрузка биофильтра может состоять из мелкогранулированных песка или пуццолана (см. также гл. 22, п. 2.3.2.2), но наибольшую эффективность имеют установки с загрузкой из материала **Biolite**, такие как нитрификатор **Nitrazur N** компании «Дегремон» (рис. 43); эта установка аналогична аппарату **Biofor N**, используемому для обработки сточных вод, в котором вода и воздух циркулируют в одном направлении. За этими реакторами должны следовать песчаные фильтры.

6.5.2. Денитрификация

В наиболее часто применяющихся биологических методах удаления нитратов используются гетеротрофные бактерии, которым необходимо поставлять углеродное питание (чаще всего этанол). Кислород нитратов передается углероду, а азот нитратов превращается в молекулярный азот. Поскольку эти бактерии являются факультативными аэробами, нужно создать среду, лишенную растворенного кислорода для того, чтобы использовать кислород нитратов (см. также п. 2.1.3.4). С другой стороны, для денитрификации, как и для нитрификации, необходим источник фосфора.

Для обработки используются биофильтры со специальной гранулированной загрузкой, например, типа материала **Biolite**. Соответствующий способ **Nitrazur DN** (близкий к **Biofor DN**), разработанный компанией «Дегремон», подробно описан в гл. 22, п. 2.4.2.2. На рис. 43 показаны основные отличия реактора **Nitrazur N** (см. также п. 6.5.1.3) от реактора **Nitrazur DN**.



Глава 5

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ 477
2. ОТБОР ПРОБ 478
3. АНАЛИЗЫ 484
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ ПИТЬЕВОГО И ПРОИЗВОДСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ... 504
5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД 517
6. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКОВ 526
7. ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ И ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ 539
8. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ 551

Глава 5

Анализ вод и их способность к обработке

1. Общие положения

Анализ является необходимой процедурой на всех этапах создания промышленного сооружения, от его проектирования до практической реализации и эксплуатации. Обычно выполняется:

— анализ проб исходных вод или сточных вод, подлежащих обработке;

— анализ проб, отбираемых при приемке сооружения, позволяющий проверить его технические характеристики;

— анализ проб, отбираемых в процессе эксплуатации сооружения, удостоверяющий соблюдение норм в любой момент времени.

Сфера применения анализа быстро расширяется в результате:

— появления методов и методик, обеспечивающих большую скорость действия и более высокую эффективность;

— исследований, показавших целесообразность и возможность определения очень малых количеств различных компонентов:

• пределы измерений в этом смысле иллюстрируются в табл. 26, приведенной в гл. 2, из которой следует, что электронной промышленности требуется вода с минимальным содержанием металлов, концентрация которых в настоящее время должна поддерживаться на уровне 1 ppt (одна часть на триллион), т. е. 1 мг на 1000 $м^3$. Уже сегодня существуют средства, позволяющие контролировать подобный уровень содержания примесей;

• стандарты ЕЭС на питьевую воду требуют удаления пестицидов до уровня 0,1 мкг/л.

Напомним несколько основных понятий, позволяющих определить эффективность той или иной аналитической методики:

— **точность** — отклонение среднего значения полученных результатов от истинного значения; она зависит от систематических ошибок (помехи, пробоотбор, эталонирование и т. п.);

— **надежность**, оцениваемая двумя показателями: **повторяемость** (одни и те же условия, один оператор) и **воспроизводимость** (одни и те же условия, различные операторы). Статистическое выражение этих отклонений дается стандартным отклонением. Повторяемость или воспроизводимость методики можно оценить в ходе межлабораторных анализов, когда аликвоты одной и той же пробы анализируются различными операторами и/или различными лабораториями;

— **чувствительность**, определяемая величиной получаемого отклонения по сравнению с измеряемой величиной;

— **предел определения** — минимальная концентрация, которую можно определить с вероятностью 95 %. Для всех спектрометрических измерений пределом измерения элемента является концентрация, отвечающая удвоенной интенсивности сигнала фонового шума измерительного прибора.

Более углубленные методы статистической обработки результатов позволяют бороться с систематическими ошибками, помогают выбрать метод анализа, разработать методику отбора проб (точки и частота пробоотбора) и т. п.

2. Отбор проб

Основная задача отбора проб заключается в получении репрезентативных образцов анализируемого материала (вода, осадок, жир, песок, реагент, конструкционный материал, газ и т. п.). Метод отбора проб изменяется в зависимости от физического состояния исследуемого материала (твердое, жидкое, газообразное).

При этом могут использоваться различные выборки:

— **точечные** или **мгновенные** (пробы отбираются случайно в течение рабочего дня);

— **смешанные** или **пропорциональные** (две или несколько проб, смешанных в известном заданном соотношении, позволяющие определить среднее значение анализируемой величины) в зависимости от таких параметров, как время, расход или др.;

Существуют различные стандарты на процедуру отбора проб при анализе различных материалов. Они определены международным стандартом ISO 5667.

2.1. Отбор проб воды

Отбор проб питьевой воды регламентируется международным стандартом ISO 5667 2-3-5. Для этого не требуется какая-либо специальная система пробоотбора, поскольку во всех случаях производится точечный отбор образцов.

В стандартах ISO 5667-2 и 5667-3 описываются различные методики отбора проб и типы сосудов, которые следует для этого использовать, а также режимы консервации образцов, отвечающие анализируемому параметру.

При отборе проб в природной среде следует соблюдать ряд предосторожностей:

— **речная вода**: нужно избегать застойных прибрежных зон; отбирать пробы на открытой воде, в зоне течения, используя для этого подходящие средства (высокие сапоги или лодка, чтобы удалиться от берега; мост и т. п.); по мере возможности отбирать пробы в различное время года в целях учета сезонных изменений (паводковые воды, пересыхание рек и т. п.);

— **озерная вода** (природные озера или искусственные водохранилища): необходимо использовать специальные утяжеленные сосуды для глубинного отбора проб; заметим, что эти сосуды могут применяться и для отбора проб на водопроводных станциях (например, для отбора образцов слоя осадка); по мере возможности отбирать пробы на уровне будущего водозабора; в случае применения разноуровневых водозаборных сооружений отбирать пробы на различных уровнях, с тем чтобы определить физико-химический и водорослевый профиль озера или водохранилища в целях выбора уровня водозабора; повторять такую процедуру отбора проб в различное время года для выявления периодов стратификации или начала циркуляции, определения склонности к естественной эвтрофикации и т. п.;

— **подземная вода** (колодцы или скважины): если сооружение еще не введено в эксплуатацию и даже не оснащено соответствующим оборудованием, следует установить систему пробной откачки и отбирать пробы лишь после того, как будет откачен объем воды, соответствующий такому ее количеству, которое будет отбираться не менее чем за 2 сут работы при проектной производительности; после этого ежедневно отбирать пробы до стабилизации результатов;

— **водопроводная вода** (скважина, водопроводная станция, водопроводная сеть): нужно открыть водопроводный кран и спускать воду до полной замены всего объема воды, содержащейся в месте отбора проб, и до стабилизации качества воды; по возможности постоянно держать открытым кран для отбора проб исходной или обрабатываемой воды.

В большинстве случаев для отбора проб допускается использование пластиковых емкостей. Однако для анализа некоторых показателей рекомендуется применять стеклянную тару. Сосуды должны быть чистыми, причем предпочтение отдается одноразовой посуде; однако наиболее простым решением будет заказ надлежащим образом подготовленной тары (с уже внесенными необходимыми консервантами) в лаборатории, проводящей соответствующие анализы.

Пробы, предназначенные для бактериологического анализа питьевой воды, отбирают в стерильную тару, содержащую тиосульфат натрия, который нейтрализует хлор; эти сосуды следует открывать только в момент отбора проб.

Существует несколько способов заполнения сосудов пробами для анализа:

— при отборе проб питьевой воды, предназначаемых для бактериологического анализа, нужно стерилизовать огнем точку пробоотбора (кран, отвод) и перед отбором пробы спускать воду с постоянным расходом в течение 2 мин под защитой пламени. В сосуде **должен** присутствовать воздух, и по этой причине его не следует заполнять полностью;

— при использовании тары, содержащей различные добавки (кислота и т. п.), необходимо следить за тем, чтобы при ее заполнении не произошло перелива; полного заполнения сосуда не требуется.

При **отборе проб сточной воды** следует руководствоваться международным стандартом ISO 5667-10.

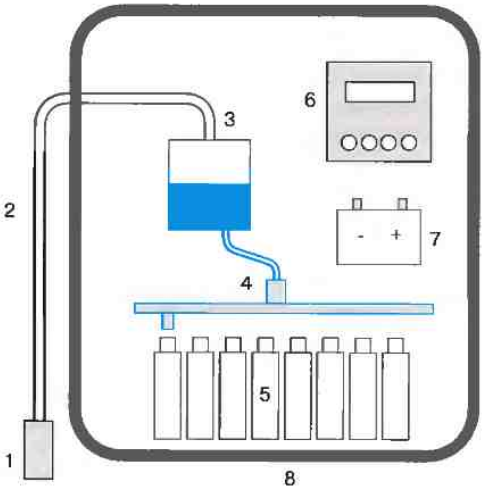
Учитывая переменный состав вод, в большинстве случаев следует отбирать смешанные или пропорциональные пробы.

При очистке сточных вод объем пробы должен быть всегда пропорционален расходу. В большинстве случаев для реализации этого условия требуется применение специального оборудования: передвижных или стационарных пробоотборников.

Все **автоматические пробоотборники**, используемые для отбора проб сточных или производственных вод, состоят из следующих основных компонентов:

— защитная сетка, предотвращающая забивание всасывающей трубы;

— всасывающая труба, имеющая диаметр 10–15 мм и обладающая стойкостью на износ и на сжатие;



1. Защитная сетка
2. Всасывающая труба
3. Насос
4. Делитель проб
5. Сосуды для отбора проб
6. Программирующее устройство
7. Блок электропитания
8. Корпус

Рис. 1. Основные узлы автоматического пробоотборника

— насос вакуумного или перистальтического типа;
— делитель проб с опорожнением под действием силы тяжести;
— сосуды для отбора проб в количестве от 1 до 24 (по необходимости);
— программирующее устройство, содержащее одну или несколько рабочих программ с функцией задержки запуска и функцией промывки всасывающей трубы перед отбором каждой пробы и после него;
— блок электропитания с легко перезаряжаемым герметичным внутренним аккумулятором;
— водонепроницаемый корпус для переносных приборов. Корпус стационарных приборов должен охлаждаться до 4 °С.

Два примера автоматических пробоотборников:



Фото 1. Стационарный пост



Фото 2. Переносный аппарат

Если установка оснащена несколькими расходомерами, каждый пробоотборник должен быть связан с соответствующим расходомером.

Если же расходомер отсутствует, отбирают пробы пропорционально времени (например, одну пробу через каждые 15 мин, отбирая по четыре пробы в каждый сосуд пробоотборника, содержащего 24 сосуда для взятия проб). После этого в отдельной емкости воспроизводят образец, пропорциональный расходу, используя регистрационную запись времени работы насоса пробоотборника (как минимум, необходимо иметь почасовые сведения о работе насоса).

Выбор точки пробоотбора является основополагающим для репрезентативности отбираемой пробы.

В случае стационарных установок при выборе точек пробоотбора рекомендуется прежде всего обращать внимание на чисто практические моменты их размещения (удобство доступа в процессе отбора пробы, близость линий электроснабжения и т. п.) и лишь после этого окончательно определять наиболее удобное и надежное место для ручного или автоматического отбора образцов.

На водоочистных станциях правильный выбор точки отбора проб **исходной воды** имеет первостепенное значение. Пробоотбор должен осуществляться в зоне значительной турбулентности (однородный поток), расположенной выше точки рециркуляции любого технологического потока в начало процесса.

2.2. Отбор образцов осадка

При отборе **проб осадка** любого происхождения следует руководствоваться предписаниями стандарта ISO 5667-13. Вследствие невысокой разжиженности осадков применение автоматического пробоотбора возможно лишь в редких случаях.

Чаще всего производится точечный пробоотбор, и репрезентативность образца является основополагающим условием: зона сильного перемешивания — для жидких осадков; для твердых и вязких осадков отбираются образцы больших объемов согласно рекомендациям стандарта ISO 5567-13.

Повторное применение допускается только для пластиковой тары, используемой для анализа взвешенных веществ (ВВ), при условии ее тщательной очистки.

Отметим, что при отборе образцов осадка сосуды для отбора проб следует заполнять полностью, если в них предварительно не были внесены добавки (кислота и т. п.) для стабилизации образца.

2.3. Маркировка, транспортировка и консервация образцов

Содержание данного раздела в равной степени относится к образцам любого типа: как к жидким, так и к твердым (см. рекомендации стандартов ISO 5667-2, п. 7, и ISO 5667-10, п. 7).

■ Маркировка

Любая отобранная проба должна быть четко идентифицирована. Каждый сосуд, содержащий пробу, должен иметь этикетку, на которой указывается:

— фамилия оператора, выполнившего отбор пробы;
— объект, на котором отбиралась проба;
— место взятия пробы и ее происхождение;

— режим пробоотбора (точечный или усредненный в течение 24 ч, пропорциональный расходу или времени);
— дата, время (начала пробоотбора) и длительность процедуры;
— информация о методе консервации образца (если она производилась).

Необходимо заполнить сопроводительный листок к собранным образцам, уточняя перечень анализов, которые следует выполнить в лаборатории, и внести в этот листок данные об объеме (расход, число контейнеров и т. п.), который прошел через сооружение в период отбора проб.

■ Транспортировка и консервация образцов, предназначенных для анализа

Как правило, образцы должны обязательно храниться на холоде (от +2 до +5 °С) при надлежащей защите от света, это же относится и к условиям их транспортировки к месту проведения анализа.

Дополнительные подробности можно найти в международном стандарте ISO 5667-3, в котором излагаются рекомендуемые условия консервации проб в соответствии с анализируемым параметром. Тем не менее в табл. 1 мы приводим рекомендации в отношении наиболее типичных анализов.

Таблица 1
Природные, питьевые и сточные воды. Консервация образцов

Параметр	*Тип тары для отбора проб. Объем*	*Рекомендуемые условия консервации*	*Максимальное время хранения*
pH	Пластик (P) или стекло (V) 250 мл	Анализ на месте отбора. Транспортировка при температуре ниже исходной	6 ч
Гидротиметрический титр TH (общая жесткость)	P или V 250 мл	–	24 ч
Титр TH	P или V 250 мл	pH < 2, но не для H_2SO_4	1 мес
Полный щелочной титр TAC (общая щелочность)	P или V 250 мл	Охлаждение до температуры 2–5 °C	24 ч
Cl^-	P или V 100 мл	–	1 мес
NO_2^-	P или V 100 мл	Охлаждение до температуры 2–5 °C	24 ч
NO_3^-	P или V 100 мл	pH < 2 и охлаждение до температуры 2–5 °C	24 ч (48 ч в случае фильтрования на месте через фильтр 0,45 мкм)
NH_4^+	P или V 100 мл	Охлаждение до температуры 2–5 °C	6 ч (24 ч в случае подкисления H_2SO_4 до pH < 2)

Таблица 1 (продолжение)

Параметр	*Тип тары для отбора проб. Объем*	*Рекомендуемые условия консервации*	*Максимальное время хранения*
SO_4^{2-}	P или V 100 мл	Охлаждение до температуры 2–5 °C (+ H_2O_2 в случае отработанной воды)	1 нед
Цветность	P или V 250 мл	Охлаждение до температуры 2–5 °C и хранение в затемненном месте	24 ч
ВВ	P или V 1 л	–	24 ч
Сухой остаток	P или V 1 л	Охлаждение до температуры 2–5 °C	24 ч
Запах, вкус	V 1 л	Охлаждение до температуры 2–5 °C	24 ч
Растворенный кислород	P или V	–	На месте отбора пробы
Растворенный кислород	Сосуд из темного стекла с притертой пробкой 100 мл	+ 1 мл $MnSO_4$ + 1 мл KI (согласно методу Винклера)	4 сут
Анионные моющие средства	V 1 л	pH < 2 (с H_2SO_4) + охлаждение до температуры 2–5 °C	48 ч
Катионные моющие средства	V 1 л	Охлаждение до температуры 2–5 °C	48 ч
PO_4^{3-}	P или V 100 мл	Охлаждение до температуры 2–5 °C	24 ч
CN^-	P 100 мл	2 мл NaOH при pH = 10	1 нед
Al	P 100 мл	pH < 2, предпочтительное подкисление HNO_3 (фильтрация на месте отбора пробы для анализа растворенного)	1 мес
B	P 100 мл	–	1 мес
Тяжелые металлы	P 1 л	pH < 2, предпочтительное подкисление HNO_3 (фильтрация на месте отбора пробы для анализа растворенных)	1 мес
Общий органический углерод (ООУ)	Предпочтительно темное стекло (VB) 100 мл	pH < 2 (с H_2SO_4) + охлаждение от 2 до 5 °C	1 нед
ООУ	P 100 мл	Замораживание до –20 °C	1 мес
Углеводороды	V, после промывки растворителем, используемым для экстракции 1 л	По возможности экстракция на месте отбора пробы + охлаждение до температуры 2–5 °C	24 ч

Таблица 1 (окончание)

Параметр	*Тип тары для отбора проб. Объем*	*Рекомендуемые условия консервации*	*Максимальное время хранения*
Фенолы	Темное стекло VB 125 мл	Охлаждение до температуры 2–5 °С	24 ч
Фенольный индекс	V 1 л	pH < 2 с подкислением H_3PO_4 + 10 мл 10%-го $CuSO_4$	24 ч
Азот по Кьельдалю (NK)	P или V 250 мл	pH < 2 (с H_2SO_4) + охлаждение до температуры 2–5 °С	24 ч
Полициклические ароматические углеводороды	V, после промывки растворителем, используемым для экстракции 1 л	По возможности экстракция на месте отбора пробы + охлаждение до температуры 2–5 °С	24 ч
Пестициды	V, после промывки растворителем, используемым для экстракции 1 л	По возможности экстракция на месте отбора пробы + охлаждение до температуры 2–5 °С	24 ч
Галогенометаны	Обсуждается с лабораторией, выполняющей анализ		
Стандартный бактериологический анализ	P, стерильный 500 мл	Тиосульфат натрия + охлаждение до температуры 2–5 °С	8 ч
Альгологический анализ	V 1 л	30 мл формалина, содержащего 40 % чистого формальдегида	1 мес
ХПК	P или V 100 мл	pH < 2 (с H_2SO_4) + охлаждение до температуры 2–5 °С + хранение в затемненном месте	5 сут
ХПК	P 100 мл	Замораживание до температуры – 20 °С	1 мес
БПК	P или V 500 мл	Охлаждение до температуры 2–5 °С и хранение в затемненном месте	24 ч

3. Анализы

3.1. Анализы на месте отбора проб

Некоторые параметры нетрудно измерять на месте отбора проб, кроме того, они могут изменяться во время транспортировки, поскольку пробы сложно законсервировать так, чтобы эти параметры не менялись, а для некоторых параметров таких методов просто не существует. К подобным параметрам относятся: величина pH,

температура, содержание растворенного газа, остаточный окислитель и, как правило, все неустойчивые элементы (Fe^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+ и т. д.). К наиболее надежным методам полевых измерений относятся:

— измерение мутности;

— потенциометрические методы: измерение значения pH, окислительно-восстановительного потенциала, содержания растворенного кислорода;

— колориметрические методы, в которых используются цветные реагенты и спектрометр (видимый или ультрафиолетовый свет);

— некоторые методы объемного анализа, для выполнения которого, однако, необходима специальная стеклянная посуда и эффективные средства для ее очистки.

3.2. Лабораторные методы и сводная таблица аналитических методов и стандартов их применения

В табл. 2 представлены основные аналитические методы, применяемые для анализа воды, а также соответствующие французские (AFNOR), европейские (EN), международные (ISO) и американские (ASTM) стандарты.

Существуют также аналогичные стандарты других стран (немецкие — DIN, российские — ГОСТ и др.).

3.2.1. Предварительное концентрирование

Методы экстракционного концентрирования главным образом применяются при анализе органических микропримесей. Можно указать четыре метода концентрирования:

— экстракция жидкость–жидкость и концентрирование растворителя. Чаще всего для последующего определения пестицидов и полициклических ароматических углеводородов выбирают дихлорметан;

— экстракция летучих соединений методом отгонки в замкнутом контуре;

— экстракция летучих и полулетучих соединений методом одновременной экстракции–дистилляции;

— криометрия.

3.2.2. Анализ вкуса

Для лучшей оценки вкуса питьевой воды все большее употребление находят различные дегустационные методы, используемые как в научных исследованиях, так и для контроля качества воды. В качестве примера можно привести два таких метода:

— определение **вкусового порога** (стандарт AFNOR NFT 90.035): вода разбавляется водой, не имеющей вкуса. Дегустацию начинают с самого большого разбавления и продолжают до появления вкуса. Порог, отвечающий этому уровню разбавления, должен быть ощутим большинством операторов (не менее трех человек в группе);

— определение **интенсивности вкуса**. Этот метод дает больше информации, чем предыдущий. Группа опытных квалифицированных дегустаторов (не менее четырех человек) строит профиль запаха, вкуса и других ощущений, оцениваемых каждым из дегустаторов по балльной шкале (от 0 до 12). Соответствующие оценки идентифицируются согласно стандартному описанию.

Таблица 2
Сводная таблица основных аналитических методов

Параметры	*Стандарты*				*Стандартные методы*		*Методы ASTM, серия D, номер*
	Номер серии	*Европейский (EN), международный (ISO)*	*Метод анализа*	*Предел определения*	*Номер*	*Принцип (чувствительность)*	
Органолептические параметры							
Цвет	90-034	NF EN, ISO 7887	Осмотр и измерение	5 мг/л Pt-Co	2120 B	Платиново-кобальтовый спектрометрический метод (1 ед.)	–
Мутность	90-033	NF EN, ISO 7027	Нефелометрия	0,1 NTU	2130 B	Нефелометрический метод (0,02 NTU)	1889-00 6855-03
Запах–вкус	90-035	NF EN 1622	Сенсорный анализ	Отсутствие запаха, отсутствие вкуса	2150 B 2160 B	Определение порога восприятия запаха (1 ед.) Определение порога восприятия вкуса (1 ед.)	1296-01
Физико-химические параметры							
Удельная электропроводность или удельное сопротивление	90-031	NF EN 27888, ISO 7888	Кондуктометрия	–	2510 B	Удельная электропроводность, лабораторный метод (0,1 мкСм/м)	1125-95 (1999)
Хлориды	90-014	NF, ISO 9297	Объемный анализ (осаждение NO_3 Ag)	5 мг/л	4500-Cl^- B	Аргентометрический метод (5 мг/л)	512-89 (1999)
Сульфаты	90-009 90-040		Весовой анализ (осаждение) Нефелометрия		4500-SO_4^{2-}E	Турбидиметрический метод (1 мг/л)	516-02
Диоксид кремния	90-007		Весовой анализ Колориметрия	50 мкг/л	4500- SiO_2C	Кремнемолибдат (1 мг/л)	859-00
Кремний	90-136	NF EN, ISO 11885	ICP (Inductively Coupled Plasma — метод индуцируемой плазмы)	–	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	511-03

Кальций	90-016 90-005 90-136	NF EN, ISO 7980 NF EN, ISO 11885	Комплексометрия с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТК) Атомная абсорбция (АА) ICP	2 мг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	511-03
Натрий	90-119		АА в пламени	10 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	4191-03
Калий	90-119		Эмиссионный анализ (ЭА) пламени	50 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	4192-03
Магний	90-005 *90-136*	NF EN, ISO 7980 *NF EN, ISO 11885*	АА *ICP*	–	3120 B	Метод ICP. Предел определения *зависит от прибора и от образца*	511-03
Алюминий	90-119 90-138 90-136	 NF EN, ISO 12020 NF EN, ISO 11885	АА в печи АА в пламени ICP	5 мкг/л 5 мг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	857-02
Титры ТАС и ТА	90-036	NF EN, ISO 9963-1	Комплексометрия с ЭДТК	0,04 ммоль/л	2320 B	ЭДТК — титриметрический метод	1067-02
Титр ТН	–	–	Комплексометрия с ЭДТК	–	2340 C	ЭДТК — титриметрический метод (2 мг/л)	1126-02
Растворенный кислород	90-106 90-141	NF EN 25814, ISO 5814 NF EN 25813, ISO 5813	Селективный электрод Йодометрия	0,2 мг/л	4500-O G	Мембранный электрод (0.05 мг/л)	888-03
Сухие вещества	X33-005	NF EN 12880	Весовой анализ	–	2540 C	Сушка при 180 °C (1 мг/л)	–
Параметры нежелательных примесей							
ВВ	90-105-1 90-105-2	NF EN 872	Фильтрование Центрифугирование	2 мг/л 0,5 мг/л	–	Твердые ВВ, высушенные при 103–105 °C, мг/л	WK2447 (проект)
Нитраты	90-012	NF EN, ISO 13395	Автоматизированная колориметрия	0,13 мг/л NO_3^-	4500-NO_3^-E	Метод восстановления кадмия (0,01 мг/л)	3867-99
Нитриты	90-012 90-013	NF EN, ISO 13395	Автоматизированная колориметрия Колориметрия	0,10 мг/л NO_2^- 1 мкг/л NO_2^-	4500-NO_2^-B	Колориметрический метод (0,05 мг/л)	3867-99

Таблица 2 (продолжение)

Параметры	Стандарты				Стандартные методы		Методы ASTM, серия D, номер
	Номер серии	Европейский (EN), международный (ISO)	Метод анализа	Предел определения	Номер	Принцип (чувствительность)	
Аммоний	90-015-1 90-015-2	–	Алкалиметрия Колориметрия	4 мг/л NH_4^+ 10 мкг/л NH_4^+	4500-NH_3D	Аммоний — метод селективного электрода (0,03 мг/л)	1426-03
NK	90-110	NF EN 25663, ISO 5663	Минерализация и алкалиметрия или колориметрия	2 мг/л 0,2 мг/л N	4500-N_{org}B	Метод «Общий азот по Кьельдалю» (0,5 мг/л)	3590-02
Окисляемость $KMnO_4$	(90-018) 90-050	NF EN, ISO 8467	Окисление–восстановление при нагревании (соль Мора) Окисление–восстановление при нагревании (оксалат)	0,4 мг/л O_2 0,5 мг/л O_2	–	–	–
Органический углерод общий/растворенный	90-102	NF EN 1484, ISO 8245	Окисление Инфракрасное поглощение Кондуктометрия Электрод	0,3 мг/л	5310 C	Метод окисления персульфатом и ультрафиолетовым облучением (0,5 мг/л)	2579-93e 1
Бор	90-041	–	Колориметрия	0,04 мг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	3082-03
Анионные моющие средства	90-039	NF EN 903	Экстракция и колориметрия	50 мкг/л	5540 C	Анионные моющие средства типа MBAS (0,01 мг/л)	1681-92 (1997)
Железо	90-017 90-112 90-136	NF EN, ISO 11885	Колориметрия AA в пламени ICP	10 мкг/л 100 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	1068-03
Фенол	–	–	–	–	5530 D	Прямой фотометрический метод (0,01 мг/л). 5-сантиметровая ячейка	1783-01

Марганец	90-112 90-136	NF EN, ISO 11885	AA в пламени ICP	50 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	858-02
Медь	90-112 90-136	NF EN, ISO 11885	AA в пламени ICP	50 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	1688-02
Цинк	90-112 90-136	NF EN, ISO 11885	AA в пламени ICP	50 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	1691-02
Фосфор	90-023 90-136	NF EN 1189 NF EN, ISO 11885	Колориметрия ортофосфатов и гидролизующихся фосфатов ICP	5 мкг/л	4500-P E	Метод аскорбиновой кислоты	515-88
Кобальт	90-112 90-136	NF EN, ISO 11885	AA в пламени ICP	100 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	3558-03
Остаточный хлор свободный/ общий	90-037	NF EN, ISO 7393	Титриметрия/ колориметрия Иодометрия	0,03 мг/л	4500-Cl G	DPD колориметрический метод	1253-03
Барий	90-118 90-119 90-136	NF EN, ISO 11885	AA пламя/печь AA в печи ICP	5 мкг/л 5 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	4382-02
Серебро	90-112	–	AA в пламени	50 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	3866-02
Параметры токсичных веществ							
Мышьяк	90-026	NF EN 26595	Колориметрия	1 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	2972-03
Кадмий	90-134	NF EN, ISO 5691	AA в пламени AA в печи	0,05 мг/л 0,3 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	3557-02

Таблица 2 (продолжение)

Параметры	*Стандарты*				*Стандартные методы*		*Методы ASTM, серия D*
	Номер серии	*Европейский (EN), международный (ISO)*	*Метод анализа*	*Предел определения*	*Номер*	*Принцип (чувствительность)*	*Номер*
Общие цианиды / свободные цианиды	90-107	–	Колориметрия Колориметрия	10 мкг/л 100 мкг/л	4500-CN^- B, C, E	Дистилляционно-колориметрический метод (0,01 мг/л)	2036-98
Хром	90-133 90-136	NF EN 1233 NF EN, ISO 11885	AA пламя/печь ICP	–	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	1687-02
Ртуть	90-113-1	NF EN 1483	AA в пламени	0,10 мкг/л	3112 B	Атомно-абсорбционная спектрометрия холодных паров. Предел определения зависит от прибора и от образца	3223-02
Селен	90-025 90-119 90-136	NF EN, ISO 11885	Колориметрия AA в печи ICP	5 мкг/л 2 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	3859-03
Ванадий	90-119 90-136	NF EN, ISO 11885	AA в печи ICP	5 мкг/л	3120 B	Метод ICP. Предел определения зависит от прибора и от образца	3373-03
Хлорорганические пестициды	90-120	NF EN, ISO 6468	Газовая хроматография	10 нг/л	6610 6630	Высокоэффективный метод жидкостной хроматографии с карбаматом (0,5–4,0 мкг/л) Метод газовой хроматографии хлорорганических соединений (0,010–0,025 мкг/л)	 5812-96 (2002) 5317-98 (2003)
Полихлорированный бифенил (ПХБ)	–	–	–	20 нг/л	6610 6630	Высокоэффективный метод жидкостной хроматографии с карбаматом (0,5–4,0 мкг/л) Метод газовой хроматографии хлорорганических соединений (0,010–0,025 мкг/л)	3534-85 (1995)e1

Полициклические ароматические углеводороды	90-115	–	Жидкостная хроматография высокого давления	От 10 до 50 нг/л	6640	Жидкостно-жидкостная экстракционная хроматография, метод определения многоядерных ароматических углеводородов (предел определения зависит от прибора и от образца)	4657-92 (1998)
Микробиологические параметры							
Общие колиформные бактерии	90-413 90-414	NF EN, ISO 9308-1	Посев на жидкой среде Фильтрация на мембране	–	9222 B	Стандартная процедура фильтрации общих колиформных бактерий через мембрану (< 1 ед. в 100 мл)	–
Терморезистентные колиформные бактерии	90-413 90-414	NF EN, ISO 9308-1	Посев на жидкой среде Фильтрация на мембране	–	9222 D	Метод фильтрации через мембрану	3508-78 (1982)
Сульфитвосстанавливающие клостридии	90-415 90-417	NF EN, ISO 26461-2 ISO 6461-2	Включение в агар-агар Фильтрация на мембране	–	–	Метод фильтрации через мембрану	5916-96 (2002)
Подсчет общего количества микроорганизмов	90-401	NF EN, ISO 6222	Включение в агар-агар, инкубация при 36 и 22 °C	–	9221 C	–	–
Хлорофилл a и b	90-116	–	Жидкостная хроматография высокого давления	0,1 мкг/л	–	–	–
Хлорофилл a и индекс феопигментов	90-117	–	Колориметрия	0,1 мкг/л	10200 H	Спектрометрический метод	3731-87 (1998)

Таблица 2 (окончание)

Параметры	*Стандарты*				*Стандартные методы*		*Методы ASTM, серия D, номер*
	Номер серии	*Европейский (EN), международный (ISO)*	*Метод анализа*	*Предел определения*	*Номер*	*Принцип (чувствительность)*	
Специфические параметры анализа городских и промышленных сточных вод							
БПК	90-103	EN 18991, ISO 5815	Селективный электрод	3 мг/л O_2	5210 B	Проба 5-суточной потребности в кислороде (2 мг/л)	2329-68
ХПК	90-101	–	Бихромат K / соль Мора	30 мг/л O_2	–	–	1252-00
Ингибирование размножения дафний	90-301	NF EN, ISO 6341	Тест на ингибирование подвижности	–	8711 A, B, C	Теста на токсичность на наличие/отсутствие размножения дафний	4229-84
Органические вещества (ОВ), взвешенные в воде и извлекаемые гексаном	90-202	–	Флокуляция–фильтрация / экстракция – весовой анализ	–	–	–	1891-69
Общие углеводороды	90-114	–	Экстракция + хроматография Инфракрасное поглощение	–	5520 C	Распределительная инфракрасная спектрометрия (0,2 мг/л)	3328-00 3921-95 (2003)e1
Фенолы, отгоняемые с паром	90-204	–	Дистилляция и колориметрия	–	5530 D	Прямой фотометрический метод (0,01 мг/л)	1783-01
H_2S	–	–	–	–	4500-H_2S	Расчет неионизированного H_2S	4658-03

3.2.3. Весовой анализ

Принцип весового анализа состоит в измерении массы, которая прямо пропорциональна концентрации анализируемого компонента. В качестве примера применения этого метода укажем измерение содержания ВВ после разделения жидкой и твердой фаз. Определение ионов SO_4^{2-} может быть выполнено путем осаждения $BaSO_4$.

Точность весового анализа ограничивается точностью аппаратуры взвешивания.

3.2.4. Объемный анализ

По определению в данном случае речь идет об измерении объема раствора, титрованного пропорционально концентрации анализируемого компонента. Используемые при этом реакции относятся к одному из следующих типов.

■ **Нейтрализация кислота–основание**

Например, при определении щелочного титра ТА и полного щелочного титра ТАС используется серная кислота. Цветные индикаторы выбирают в соответствии со значение pH, при котором изменяется окраска изучаемого раствора.

■ **Осаждение**

В качестве примера можно привести реакцию осаждения хлорида серебра титрованным раствором нитрата серебра. Окончание реакции устанавливают по появлению красно-коричневого окрашивания, свидетельствующего о выпадении осадка хромата серебра, более растворимого, чем хлорид серебра.

■ **Окисление–восстановление**

В случае определения окисляемости перманганатом и ХПК окислители (перманганат калия и бихромат калия) вводят в раствор в избытке по отношению к восстанавливаемым органическим веществам (ОВ), содержание которых следует определить. Титрованный восстановитель (например, соль Мора) позволяет дозировать оставшийся окислитель. Окончание реакции и в этом случае определяется по изменению окрашивания.

■ **Комплексометрия**

Гидротиметрический титр ТН определяют, связывая в комплекс ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} титрованным раствором комплексообразователя ЭДТК. Окончание реакции фиксируется по изменению окрашивания.

3.2.5. Нефелометрия

При измерении **мутности** (см. гл. 1, п. 4, и гл. 8, п. 1.3) используется следующий принцип (рис. 2). Частицы, содержащиеся в воде, в большей или меньшей степени рассеивают свет. Если наблюдатель находится под углом 90° по отношению к падающему лучу света, то воспринимаемое им количество света зависит от числа частиц, находящихся в воде. В некоторых приборах рассеиваемый свет сравнивается с пропущенным светом, что позволяет учитывать вещества, обладающие малым светорассеянием.

В странах Европейского союза, где принят стандарт ISO 7027, соответствующие измерения производятся в инфракрасном свете с длиной волны 860±60 нм, причем:

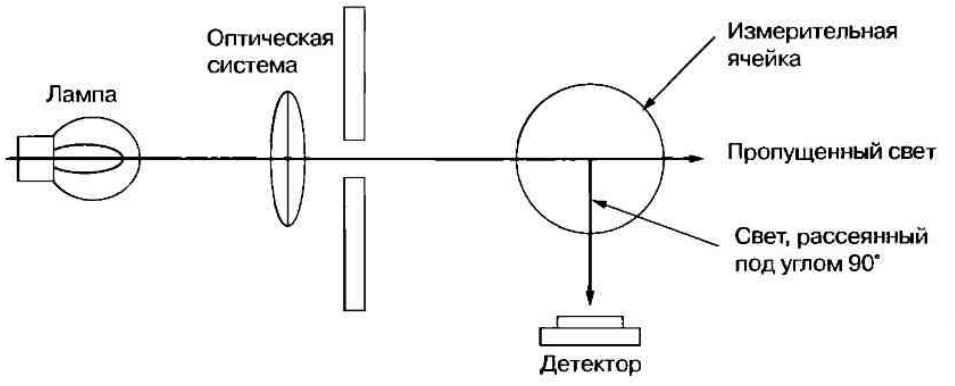


Рис. 2. Принципиальная схема нефелометрического мутномера

— если мутность меньше 40 единиц, то измеряется свет, рассеянный под углом 90° [результаты представляются в нефелометрических единицах по формазину (NFU)];

— если мутность превышает 40 единиц, то измеряется пропущенный свет [результаты представляются в единицах мутности в ЕЭС (FAU)].

Для видимой области действует стандарт ASTM, и получаемые результаты выражают в нефелометрических единицах NTU.

Примечание. Во всех случаях эталонирование производится с одними и теми же суспензиями формазина.

Это измерение требует следующих мер предосторожности: предотвращение образования пузырьков воздуха, разбавление растворов, имеющих значительную мутность. Сравнительные измерения мутности следует производить только на одном и том же приборе.

3.2.6. Амперометрия

Содержание таких окислителей, как хлор, диоксид хлора или озон, можно определять амперометрическим методом. Ток деполяризации, протекающий между двумя электродами, пропорционален концентрации окислителя. Этот метод позволяет осуществлять непрерывный контроль содержания окислителей в водопроводных системах. При лабораторных измерениях для повышения точности к воде добавляют восстановитель (оксид фениларсина), понижающий ток до ступеньки, характеризующей окончание реакции. Фактически этот метод скорее можно отнести к объемному анализу за тем исключением, что окончание реакции выявляется амперометрическим методом.

3.2.7. Потенциометрия

Измеряемая разность потенциалов между селективным электродом и электродом сравнения является логарифмической функцией (закон Нернста) анализируемого компонента. Наилучшей моделью селективных электродов остается стеклянный электрод для измерения значения pH. Потенциометрию применяют также для измерения окислительно-восстановительного потенциала.

Потенциометрические измерения позволяют с помощью ионометра (высокоэффективного pH-метра), оснащенного набором селективных электродов, проводить анализ около 15 ионов. Кроме того, подключение селективных электродов в качестве индикаторных в схемы потенциометрического титрования дает очень точные результаты.

Наиболее употребительными являются электроды для измерения свободных ионов F^-, CN^-, S^{2-}. Кроме того, селективные электроды чрезвычайно полезны для проведения полевого анализа элементов, однако их применение требует поддержания постоянства температуры анализируемого образца и наличия заданной ионной силы среды.

3.2.8. Спектрофотометрия

3.2.8.1. Абсорбционная молекулярная спектрофотометрия

Это наиболее используемый метод анализа воды. Его применение требует проведения предварительной цветной реакции анализируемого компонента. Принцип метода состоит в следующем: любой окрашенный раствор, пересекаемый лучом света, пропускает лишь его часть; количество поглощаемого света пропорционально концентрации окрашенного соединения анализируемого компонента (закон Ламберта–Бера). Этот метод позволил создать лабораторные аналитические линии, работающие в непрерывном режиме, и использовать в промышленном масштабе фотоколориметры, обеспечивающие непрерывное последовательное измерение многих параметров (диоксид кремния, аммоний и т. д.).

3.2.8.2. Ультрафиолетовая абсорбционная спектрофотометрия и инфракрасная спектрофотометрия

При исследованиях воды эти методы главным образом применяются для количественного определения различных семейств ОВ.

Поглощение ультрафиолетового излучения (УФИ) с длиной волны 254 нм является показателем, характеризующим соединения, обладающие одной или несколькими двойными связями.

Измерение поглощения УФИ с другими длинами волн дополняет аналитическое исследование (например, на присутствие гуминовых кислот).

Для измерения **ООУ** (стандарт NF EN 1484) требуется проведение минерализации органического углерода химическим окислением и УФИ-обработкой (рис. 3) или сжиганием с последующим определением образовавшегося CO_2 мето-

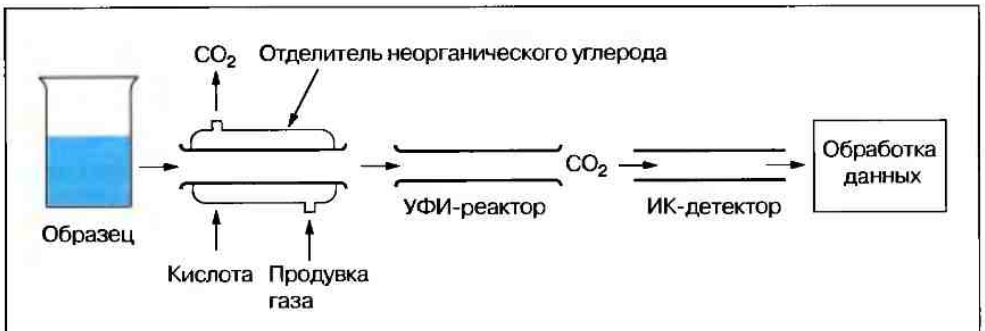


Рис. 3. Принципиальная схема определения общего органического углерода

дами инфракрасной (ИК) спектроскопии. Чувствительность метода составляет 0,2 мг/л, точность определения 10 %.

Индекс CH_2 позволяет оценивать загрязнение углеводородами; обычно для измерения используют методы, основанные на поглощении связями –CH, $-CH_2$, $-CH_3$ в инфракрасной области в диапазоне длин волн 2800–3000 нм. Существует целый ряд методик аналитического определения, однако они не имеют четко определенных областей применения, а интерпретация получаемых результатов весьма затруднительна.

3.2.8.3. Атомно-абсорбционная спектрометрия

Атомы плазмы, получаемой методами термического или электрического возбуждения, могут дискретно поглощать излучение на вполне определенных длинах волн.

В случае **атомной абсорбции (АА) в пламени** (воздух/ацетилен или протоксид азота / ацетилен), или иначе — атомно-адсорбционной пламенной спектроскопии, образец воды, содержащий анализируемые металлические элементы, распыляется в пламени в виде мельчайших капелек. При высокой температуре химические связи разрываются, и высвободившиеся атомы металлов образуют плазму. На зто атомное облако воздействуют светом, имеющим длину волны, характерную для анализируемого элемента. Интенсивность поглощенного света пропорциональна концентрации этого элемента.

В случае **атомизации без пламени**, реализуемой электрическим нагреванием, используют образцы меньшего объема. Устройство атомизации представляет собой графитовую трубку, нагреваемую до постоянной температуры в области 1500–2800 °С.

3.2.8.4. Эмиссионная спектрофотометрия в пламени

Распыление в пламени водного раствора, содержащего примеси металлов, приводит к разложению и диссоциации этих примесей в атомарном состоянии. Атомы металлов термически возбуждаются пламенем, и их обратный переход в основное состояние сопровождается испусканием излучения, длина волны которого специфична для данного элемента, а интенсивность пропорциональна его концентрации. Этот метод обычно используют для прямого определения щелочных элементов: Na, K, Li.

3.2.8.5. Спектрофотометрия индуцируемой плазмы

Спектрофотометрией индуцируемой плазмы (ICP) называют метод, основанный на явлениях атомного излучения, источником которого являются атомы, находящиеся в аргоновой плазме. При высоких температурах в аргоне образуется смесь атомов и заряженных частиц согласно уравнению равновесия

$$Ar \leftrightarrows Ar^{+} + e^{-}.$$

Плазма создается индукционным методом с помощью высокочастотного генератора. Ее температура составляет 6000–8000 °С. Анализируемые элементы вводят в плазму, где они превращаются в атомный (и иногда в ионный) пар в результате возбуждения при столкновениях с компонентами плазмы.

Эта методика имеет более широкую область применения по сравнению с атомной абсорбцией без пламени, однако она отличается очень низкой детектирующей способностью. Высокая температура плазмы позволяет ограничить мешающее действие матриц, и по этой причине метод ICP может широко использоваться для определения тяжелых металлов в осадках, образующихся на предприятиях очистки го-

родских сточных вод (ГСВ); матрицы таких осадков обогащены ОВ, что обусловливает необходимость этапа их минерализации в кислой среде.

Все спектрофотометры оснащаются системой дисперсии света, позволяющей выбрать нужную длину волны, а также фотоумножителем, предназначенным для измерения интенсивности воспринимаемого света.

На рис. 4 сравниваются скорость и чувствительность различных методов атомно-адсорбционного и эмиссионного анализа, используемых для определения металлов.



Рис. 4. Сравнение скорости определения и чувствительности атомных спектрометров

3.2.9. Флуоресценция

Флуоресценция основана на явлении люминисценции: под действием энергии падающего света молекулы вещества испускают излучение. Это свойство присуще молекулам циклических ароматических соединений.

Измерение излучения производится с помощью спектрофлуориметров, причем облучение образца осуществляется ультрафиолетовым светом, а показания снимают в видимой или ультрафиолетовой области под углом 90° к падающему свету.

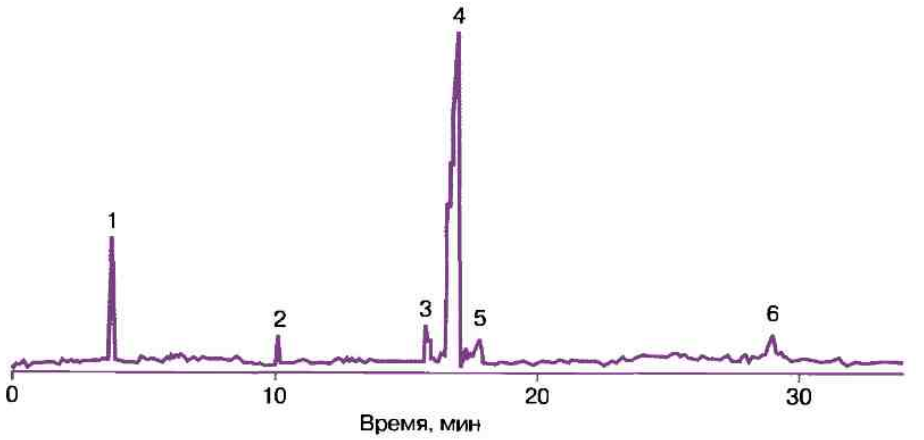
3.2.10. Хроматография

Для идентификации и определения органических соединений обычно используются хроматографические методы.

Газовая хроматография — метод, реализуемый в капиллярных колонках,— нашла широкое применение благодаря своей разрешающей способности, которая превышает возможности других аналитических процедур. Такое разрешение достигается за счет универсальных детекторов, а также вследствие простоты и удобства сочетания газовой хроматографии с масс-спектрометрическими методами.

Газовый (или жидкостной) хроматограф содержит три основных блока: инжектор, разделительная колонка и детектор. После введения образца через инжектор с помощью микрошприца на колонке происходит разделение молекул в результате их селективной адсорбции в соответствии с градиентом температуры или концентрации элюента.

На выходе из хроматографической колонки разделенные соединения последовательно попадают на детектор, функция которого заключается в выработке сигналов, соответствующих этим соединениям. Интенсивность каждого сигнала пропорциональна количеству соединения, введенного в хроматограф; таким образом, используя надлежащие эталоны, можно проводить количественный анализ образца (пример хроматограммы приведен на рис. 5). Универсальные детекторы обладают средней чувствительностью в отношении большинства органических соединений, тогда как селективные детекторы вырабатывают сигнал значительно более высокой интенсивности при регистрации определенных семейств химических соединений.



Образец: поверхностная вода
Колонка: «Hypersil ODS»
Подвижная фаза: вода/ацетонитрил
Расход: 0,21 мл/мин
Температура: 30 °С
Рабочая длина волны детектора: 214 нм

1. Метамитрон
2. Симазин
3. Атразин
4. Диурон
5. Изопротурон
6. Этофумезат

Рис. 5. Хроматограмма загрязненной поверхностной воды

Наилучшим универсальным детектором, бесспорно, является детектор с ионизацией пламени (англ. *fair ionisation detector* — FID). К селективным детекторам относятся: электронозахватный детектор (англ. *electric capture detector* — ECD), чувствительный к галогенсодержащим соединениям; термоионный детектор, предназначенный для азот- и фосфорсодержащих соединений, и фотоионизационный детектор — для ароматических соединений.

Метод хроматографии в жидкой фазе высокого давления (англ. *high pressure liquide chromatograph* — HPLC) в качестве подвижной фазы использует водные или органические растворители. Способы применения этого метода более разнообразны, чем в случае газовой хроматографии. При определении полициклических ароматических углеводородов методом хроматографии колонку, содержащую неполярную фазу, промывают жидкой полярной фазой.

Ионная хроматография позволяет разделять большое число катионов и анионов с помощью ионного обмена.

Метод **селективной хроматографии** используется для разделения на пористом геле молекул различных соединений в соответствии с их размерами и позволяет определить их кажущийся молекулярный вес; получаемые фракции различного молекулярного веса могут быть затем подвергнуты дополнительному анализированию.

3.2.11. Полярография

Полярографический метод основан на построении кривых зависимости ток–потенциал. При непрерывном изменении потенциала регистрируется интенсивность тока, протекающего между двумя электродами (один поляризуемый, как правило,

это ртутный капельный электрод, а второй — электрод сравнения). Разность интенсивностей тока, отвечающих двум ступенькам на полученной кривой, пропорциональна количеству окисленного или восстановленного элемента. Одной из основных сфер применения этого метода является анализ ионов металлов и их характеристик (степень окисления, комплексообразование). Существуют варианты этого метода, обеспечивающие повышение его чувствительности.

3.2.12. Масс-спектрометрия

Газовый хроматограф в комбинации с масс-спектрометром позволяет определять различные соединения, поддающиеся хроматографическому анализу в газовой фазе, используя для этого один экстракционный растворитель (например, дихлорметан) и одну операцию хроматографического разделения.

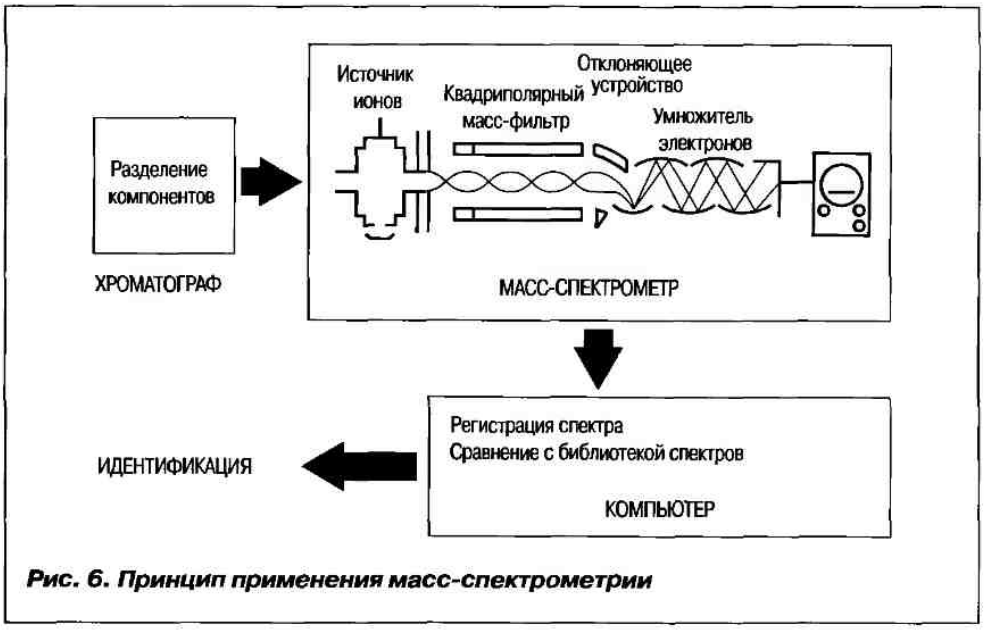


Рис. 6. Принцип применения масс-спектрометрии

Соединения, покидающие хроматограф, находятся во фрагментированном состоянии вследствие бомбардировки электронами. Набор детектируемых ионов (измеряются их относительные количества и атомные массы) образует характеристический спектр молекулы. Для обработки спектров и идентификации анализируемых молекул используются компьютеры, помогающие выполнить эти процедуры даже в случае плохого разделения на колонке, что дает преимущество масс-спектрометрам по сравнению с селективными детекторами (рис. 6).

3.2.13. Измерение радиоактивности

При контролировании воды в водопроводных сетях определение радиоактивности производится без предварительного химического отделения анализируемых продуктов. Производятся следующие измерения:

— суммарная альфа-активность;
— суммарная бета-активность;

— гамма-спектрометрические измерения.

В более сложных случаях после химического разделения проводят радиохимический анализ. При контроле воды изменение уровня радиоактивности обычно отслеживают по бета- и гамма-активности проб. Однако радиоактивность воды чрезвычайно низка, и лишь немногие приборы могут обеспечить достаточно точные измерения. Наиболее часто используются детекторы следующих типов:

— ионизационные газовые счетчики (счетчик Гейгера–Мюллера, пропорциональный счетчик);

— сцинциляционные или полупроводниковые детекторы, чувствительные к излучению.

3.2.14. Комбинации аналитических методов

Для большинства аналитических определений приходится использовать несколько методов анализа. Примером может служить комбинация газовой хроматографии и масс-спектрометрии: разделение с последующим определением.

Таблица 3

Показатель	*Реакция*	*Определение*
ХПК	Окисление при нагревании в кислой среде	Объемный анализ на основе окислительно-восстановительных реакций
ООУ	Сжигание Химическое и УФИ-окисление	Инфракрасное поглощение (для CO_2)
БПК	Биохимическое окисление	Объемный анализ O_2 или селективный электрод Манометрия

Практическая реализация любого метода определения органических соединений складывается из двух этапов: реакция и определение (табл. 3).

3.3. Микробиологический анализ

В гл. 6 представлено подробное описание видов бактерий и методов идентификации основных водных микроорганизмов. В данном разделе мы касаемся лишь **санитарного контроля воды**.

3.3.1. Принципы санитарного контроля

Вода, предназначаемая для потребления человеком, не должна наносить вреда здоровью потребителей — она не должна содержать каких-либо патогенных микроорганизмов.

Задача определения всех патогенных микроорганизмов (бактерий, вирусов, паразитов) сопряжена с чрезмерными расходами и попросту нецелесообразна: число разновидностей таких организмов слишком велико (*Salmonella*, *Shigella*, *Campylobacter*, *Vibrio cholerae*, *Leptospir*, *Giardia*, *Cryptosporidium*, *Rotavirus*, вирус полиомие-

лита, вирус гепатита А и т. д.); методики определения часто весьма сложны и трудоемки, причем некоторые из них могут быть выполнены лишь узкоспециализированными лабораториями; присутствие в воде этих микроорганизмов носит не постоянный, случайный характер.

Поскольку большая часть патогенных микроорганизмов, переносимых водой, имеет фекальную среду обитания, в качестве основного принципа бактериологического контроля предлагается «определение некоторых групп бактерий, **исполняющих роль контрольных индикаторов фекального инфицирования или загрязнения**». Такими индикаторами служат комменсальные бактерии, обитающие в кишечнике человека и теплокровных животных и регулярно выделяемые из него в больших количествах вместе с фекальными продуктами.

Нормы, определяющие пригодность воды для питья, разработаны исходя из гипотезы сопоставимости закономерностей, которым следует удаление патогенных микроорганизмов, с одной стороны, и индикаторных бактерий — с другой. Иначе говоря, значительное снижение числа индикаторных микроорганизмов соответствует высокому уровню удаления патогенных микроорганизмов. Таким образом, присутствие бактерий-индикаторов является сигналом тревоги и может предвещать наличие патогенных микроорганизмов. Отсутствие этих бактерий позволяет предполагать отсутствие патогенных организмов.

Нормативами в качестве индикаторов фекального загрязнения установлены энтерококки и колиформные терморезистентные бактерии, которые в настоящее время заменены бактериями рода *Escherichia coli*.

К методике использования бактерий-индикаторов добавляются:

— поиск индикаторов эффективности обработки: споры анаэробных сульфитовосстанавливающих бактерий (по французскому Декрету) или споры бактерий рода *Clostridium perfringens* (по Директиве ЕЭС);

— подсчет количества аэробных бактерий, способных к реактивации при 22 и 36 °С (так называемые обыкновенные микроорганизмы), что необходимо для контроля водопроводных сетей. Количественные результаты носят лишь второстепенный характер, но их изменения, и в частности резкое возрастание, могут служить сигналом об ухудшении качества воды в ходе ее распределения.

3.3.2. Бактериологический анализ

Лаборатории располагают стандартизованными методами, соответствующими требованиям санитарного контроля.

Подсчет общего количества микроорганизмов производится после введения небольшого объема образца в твердую питательную среду.

Что касается индикаторных микроорганизмов, то наиболее употребительными являются методы фильтации через мембрану с последующим переносом мембраны в культурную среду агар-агара, отвечающую определяемому роду бактерий. Питательную среду инкубируют, обеспечивая оптимальные условия роста (температура и время).

После инкубации каждая бактерия, присутствовавшая в образце, порождает колонию, видимую невооруженным глазом. Колонии, рассматриваемые как характерные для индикаторных бактерий, подвергают дополнительным подтверждающим анализам, которые часто основаны на биохимических особенностях.

Результаты получают через несколько дней. Обычно их выражают в единицах колониеобразования КОЕ (фр. UFC — *unité formant colonie*).

Условия отбора пробы (стерильность, транспортировка) имеют исключительно важное значение и определяют надежность результата (см. п. 2).

В целях более углубленного исследования в лаборатории может быть проведено также определение таких патогенных бактерий, как *Salmonella, Shigella, Legionella, Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa* и т. п.

3.3.3. Вирусологический анализ

Наиболее употребительная методика вирусологического анализа заключается в подсчете энтеровирусов. Для его осуществления необходима операция предварительного концентрирования. С этой целью чаще всего используют фильтрацию или ультрафильтрацию на мембранах, методы адсорбции–десорбции на различных подложках (нитрат целлюлозы, патроны со стеклянными микроволокнами, стеклянный порошок), методы органической флокуляции.

Большая часть вирусов, обычно определяемых в водных средах, может быть изолирована на различных клеточных системах. Наиболее часто для этого используют клетки непрерывной линии, взятые из почек обезьян (зеленые мартышки buffalo), или опухолевые человеческие клетки (клетки Hela). Вероятность изолирования вируса возрастает с увеличением количества используемых клеточных систем. Вследствие этого рекомендуется использовать не менее двух клеточных систем.

Концентрированные пробы, содержащие вирусы, прививают культурам клеточных систем *in vitro*; появление цитопатогенного эффекта, обнаруживаемого при микроскопических исследованиях, свидетельствует о размножении вирусов, т. е. об их присутствии в посевном материале. Количество инфекционных вирусов выражают либо в единицах НВЧ (наиболее вероятное число) — для методов, использующих культуру клеток в жидкой среде, либо в единицах колониеобразования КОЕ (фр. UFP — *unité formant plage*) — для методов, использующих культуры клеток на твердом субстрате. Коэффициент извлечения обычно невысок. Результаты исследования получают не ранее чем через 2–3 нед.

3.3.4. Паразитологический анализ

Сточные воды могут переносить множество разнообразных паразитических микроорганизмов.

Наибольший интерес для анализа представляют простейшие *Giardia lamblia* и *Cryptosporidium parvum*, явившиеся в последние десятилетия возбудителями эпидемий, имевших, несомненно, водные пути распространения. Вследствие этого их определение полезно, а иногда и необходимо, в особенности для подземных вод, находящихся под воздействием поверхностной воды.

Метод определения стандартизирован. Он является общим для определения цист *Giardia* и *Cryptosporidium* и включает несколько стадий:

— концентрирование из большого объема воды путем фильтрации на фильтрующем патроне из сульфированного полиэфира с последующим элюированием путем механического встряхивания в присутствии раствора моющего средства;

— повторное концентрирование методом центрифугирования и экстракция цист путем магнитной иммуносепарации;

— введение метки для иммунофлуоресценции (моноклональные антитела, помеченные флуорохромом, например изотиоцианат флуоресцеина, способные селективно фиксироваться на поверхностных антигенах цист) и окрашивание нуклеиновых кислот соединением DAPI (4,6-диамино-2-фенилиндол);

— микроскопические исследования на длине волны возбуждения 490 нм; они позволяют обнаружить цисты, имеющие яблочно-зеленое флуоресцентное окрашивание.

Результаты анализа могут быть получены в течение суток.

Этот метод предназначен для определения только инцистрированных форм паразитов и не распространяется на их инфекционные вегетативные формы. Существующие методы оценки жизнеспособности или инфективности цист (селективное окрашивание, методика эксцистирования, инфективность на мышах) не очень пригодны для анализа образцов, взятых из окружающей среды, поскольку часто они имеют слишком высокий порог чувствительности.

3.3.5. Методы молекулярной биологии

Применение методов молекулярной биологии для санитарного контроля питьевой воды произведет настоящую революцию в области анализа и позволит обеспечить более полный и более оперативный контроль микробиологического качества воды. В настоящее время известны лишь немногие случаи использования этих методов, однако уже сегодня в этом направлении ведутся работы в рамках многочисленных научно-исследовательских программ.

В противоположность традиционным методам идентификации, изучающим морфологический и физиологический характер микроорганизмов, молекулярная идентификация базируется на распознавании одной или нескольких последовательностей нуклеотидов, содержащихся в молекуле ДНК (или РНК) любого живого микроорганизма (бактерии, паразита, вируса). Основными преимуществами этих методов являются быстрота получения результатов, высокий уровень селективности и чувствительности, а также простота их автоматизации. Они универсальны и пригодны для анализа любых микроорганизмов, причем даже тех из них, которые недоступны для анализа традиционными методами.

Наиболее многообещающим из всех молекулярных методов представляется метод цепной реакции полимеразы (*Polymerase Chain Reaction* — PCR). Этот этап амплификации гена заключается в увеличении в миллион раз целевой ДНК анализируемого микроорганизма. В результате отпадает необходимость в разведении бактериальных культур в чашках Петри и в изолировании вирусов на клеточных культурах. Для контроля жизнеспособности и жизнедеятельности микроорганизмов применяют метод обратной цепной реакции транскриптаза–полимераза (англ. *Reverse Transcriptase-Polymerase Chain Reaction* — RT-PCR), воздействующий на молекулы РНК (матричная РНК, рибосомная РНК), присутствие которых свидетельствует о метаболической активности клеток.

Основная трудность заключается в том, что искомые патогенные микроорганизмы или бактериальные индикаторы фекального загрязнения присутствуют в воде в очень небольших количествах (если они там вообще имеются!) на фоне «автохтонной» флоры, содержание которой часто может быть значительным. Таким образом, следует оптимизировать режимы выполнения анализов с тем, чтобы преодолеть эффект присутствия всех возможных источников помех определения и устранить любую опасность появления ложноотрицательного результата.

3.3.6. Альгологический анализ

Подсчет водорослей можно производить с помощью оптического или электронного микроскопа. Виды водорослей различаются природой вырабатываемого ими пигмента, своей морфологией и способом размножения (см. гл. 6, п. 3.1).

Образцы обычно фиксируют добавлением формалина (3–5 мл 40%-го раствора формальдегида на 100 мл пробы). Если вода содержит небольшое количество водорослей, необходимо провести предварительное концентрирование путем центрифугирования (5000 об/мин), седиментацией (1 нед в стакане емкостью 1 л) или фильтрованием на тонком песке или на мембране. Затем производится

оптический подсчет водорослей. Результаты выражаются в количестве организмов или клеток, а иногда применяются стандартные планиметрические единицы спе (1 спе = 400 мкм^2) на миллилитр или литр воды.

Можно также оценивать общую водорослевую нагрузку воды путем определения хлорофилловых пигментов, в частности хлорофиллов a и b, после их концентрирования на мембране и экстракции ацетоном или метанолом.

4. Исследование воды питьевого и производственного назначения

Для того чтобы составить представление о работе водоочистной станции, необходимо располагать данными физико-химического анализа, однако даже результатов углубленного анализа может оказаться недостаточно. В зависимости от конечного назначения (питьевое или производственное) воды часто для выбора конкретного метода обработки и оценки его эффективности необходимо провести специальные технологические исследования. Их следует выполнять непосредственно на месте отбора проб или через очень короткое время после пробоотбора.

4.1. Исследования на способность воды к обработке

4.1.1. Изучение естественного или принудительного осаждения ВВ

Если вода содержит большие количества ВВ (более 2 г/л), часто необходим предварительный этап грубой очистки.

Отстаивание образца воды контролируют во времени (содержание ВВ в отстоявшейся воде и процентное содержание осадка), что позволяет определить скорость оседания частиц, объем образующегося осадка и его концентрацию. Если выявится необходимость добавления реагента, следует промоделировать его действие с помощью лабораторного флокулятора (см. п. 4.1.2).

4.1.2. Изучение коагуляции и флокуляции воды

Цель этого изучения состоит в том, чтобы установить происхождение и дозы реагентов, позволяющих обрабатывать воду в оптимальных условиях (см. гл. 3, п. 1):

— добавление коагулянтов и флокулянтов;

— корректировка pH;

— дозировка порошкообразного адсорбента [порошкового активированного угля (ПАУ)].

Часто полезной оказывается также добавка окислителей (хлор, озон, диоксид хлора). Необходимую дозу коагулянта можно определить методом электрофореза либо в результате тестов на флокуляцию, часто называемых жар-тестом (Jar-test).

4.1.2.1. Электрофорез

Метод электрофореза состоит в наблюдении за перемещением коллоидных частиц, находящихся в электрическом поле. Прибор, применяемый для этого определения (дзетаметр), содержит следующие узлы: блок управления, электрофоретическая ячейка, устройство освещения, бинокулярный микроскоп, позволяющий исследовать частицы, имеющие размер около 1 мкм. Измерение скорости перемеще-

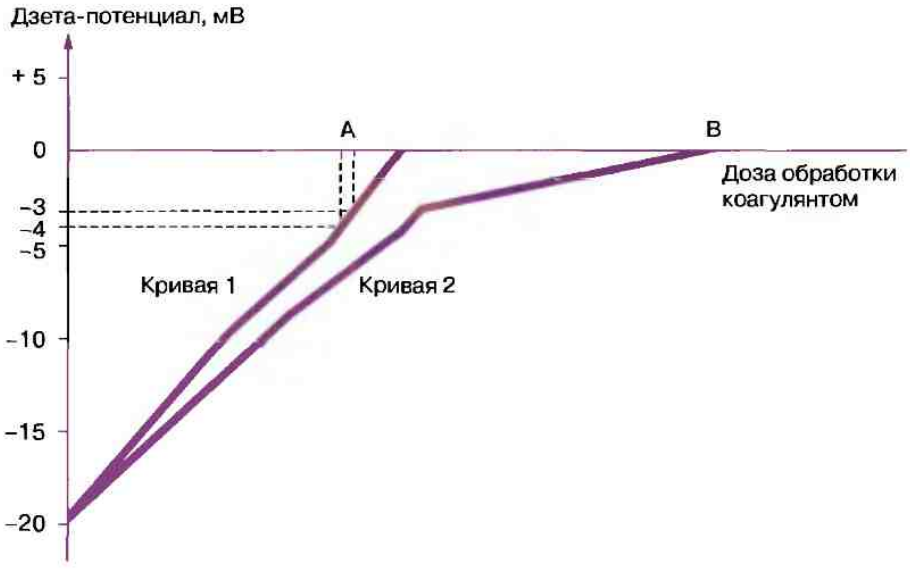


Рис. 7. Определение интенсивности обработки методом дзета-потенциала

ния коллоидных частиц производится в ручном или автоматическом режиме. Определение вначале производят на исходной воде, а затем повторяют его с добавлением возрастающей дозы коагулянта. Дзета-потенциал коллоидных частиц рассчитывают, исходя из скорости частиц и температуры (см. инструкцию по эксплуатации прибора).

Результаты измерений позволяют построить кривую, отображающую изменение потенциала (выражаемого в милливольтах) в зависимости от дозы электролита (рис. 7). Если вода отвечает кривой 1 (мутность обусловлена коллоидными частицами), достаточно внести дозу А реагента, позволяющего достичь потенциала в диапазоне от –3 до –4 мВ. Напротив, к воде, соответствующей кривой 2 (содержит значительные количества водорослей или ОВ), следует добавить дозу В, обращающую в нуль величину дзета-потенциала.

Транспортировка воды с места отбора пробы до лаборатории слабо влияет на результат электрофоретического исследования.

4.1.2.2. Тест на флокуляцию (жар-тест)

Помимо определения дозы коагулянта, жар-тест дает возможность наблюдать процесс флокуляции и выяснить ее влияние как на осветленную воду, так и на осадки. Тесты должны проводиться при температуре, близкой к той, которую будет иметь вода при ее реальной обработке.

Вначале тест проводят с одним реагентом в различной дозировке; если результат неудовлетворителен, тест продолжают, повторяя процедуру, давшую наилучший результат, причем параллельно проводится аналогичное тестирование другого ре-



Фото 3. Флокулятор с электрическим управлением, регулятором скорости и реле времени

агента. В случае применения нескольких реагентов следует также учитывать порядок их введения и время, истекшее между введением различных реагентов.

Для получения сравнимых результатов следует использовать флокулятор (фото 3), позволяющий одновременно перемешивать с заданной скоростью жидкость, находящуюся в нескольких стаканах. Необходимо, чтобы скорость вращения и, следовательно, градиент скорости во всех стаканах были одинаковыми; оптимальное значение составляет около 40 об/мин для мешалки с размерами лопасти 1 × 5 см, вращающейся в стакане емкостью 1 л. Тест производится в течение 20 мин и позволяет получить следующую информацию:

— **дозы реагентов и порядок их введения**;
— **состояние флокуляции, оцененное в баллах**:
  - 0: отсутствие хлопка́ (флокул);
  - 2: едва видимый хлопо́к (мелкие точки);
  - 4: небольшой хлопо́к;
  - 6: хлопо́к среднего размера;
  - 8: хороший хлопо́к;
  - 10: слишком вспухший хлопо́к (> 1 см);
— **pH после флокуляции**.

Лучшие из полученных результатов дополняют следующими данными:

— цвет и мутность отстоенной воды;
— процентное содержание осадка после отстаивания;
— скорость диффузной седиментации;
— козффициент когезии (слипаемости) осадка или скорость уплотнения осадка;
— перманганатная окисляемость отстоенной воды;
— специальные измерения, отвечающие исследуемому процессу обработки: содержание Fe, Mn, ООУ, микроводорослей, специфических загрязнений и т. п.

4.1.2.3. Изучение седиментации

Результатов электрофоретического исследования и тестов на флокуляцию недостаточно для того, чтобы напрямую использовать их в промышленном масштабе. Поскольку теперь на первый план выходит вопрос скорости, с которой может функционировать отстойник, совершенно необходимо изучение седиментации.

При этом следует рассматривать два возможных режима работы:

— **относительно слабая флокуляция**: если флокулированную воду оставить в спокойном состоянии, то каждая частица оседает, не испытывая влияния других частиц: одни из них оседают с быстро, а другие — более медленно. Жидкость постепенно осветляется, и на дне стакана формируется осадок; такой процесс носит название свободной или **диффузной седиментации**;

— **интенсивная флокуляция**: седиментация происходит по всей массе сфлокулированных частиц, так что в верхней части стакана над слоем осадка образуется слой прозрачной жидкости; этот процесс, называемый заторможенной или **массовой седиментацией**, имеет место лишь в жидкостях с большим содержанием веществ, способных флокулировать.

Измерения, которые производят в каждом из этих случаев, различаются между собой.

■ Измерение когезии (слипаемости) осадка

Если в случае диффузной седиментации к анализируемой пробе добавлять возрастающие количества ранее полученного осадка, скорость седиментации будет возрастать. Это происходит до тех пор, пока в жидкости не окажется такое количество осадка, которое будет достаточным для перехода в режим массовой седиментации. Данное явление лежит в основе промышленного применения так называемых контактных отстойников или осветлителей со взвешенным слоем осадка.

Установлено, что слой осадка, находящийся под воздействием восходящего потока воды, расширяется и занимает объем, который практически пропорционален скорости воды согласно соотношению, характеризующему **когезию осадка**. Для изучения используют мерный стакан емкостью 250 мл (аналогичный тому, что представлен на рис. 9), в который помещают осадок, отобранный из нескольких стаканов в ходе тестов на флокуляцию (в каждый из этих стаканов вносились одинаковые дозы реагента). Стакан оставляют в покое на 10 мин, после чего с помощью сифона удаляют избыток осадка, оставляя в стакане около 50 мл осадка.

Затем в стакан помещают небольшую воронку с трубкой, конец которой примерно на 10 мм не доходит до дна стакана. После этого через воронку, верхняя часть которой должна слегка заходить внутрь стакана, чтобы предотвратить захват пузырьков воздуха, заливают осветленную воду, полученную в ходе тестов на флокуляцию, **устраняя таким образом опасность изменения значения pH или температуры анализируемой пробы**. Воду следует заливать периодически, небольшими порциями; избыток жидкости выливается из стакана, перетекая через его верхнюю кромку.

В результате такой операции осадок переходит во взвешенное состояние, что позволяет определить восходящую скорость воды, соответствующую различным уровням взвешенного состояния осадка. Для этого измеряют время T, с, отвечающее внесению 100 мл воды в различные объемы осадка V, мл, равные, например, 100–125–150–175–200 мл.

Для расчета скорости используют формулу $v = 3{,}6\,A/T$, м/ч, где A — высота стакана, мм, соответствующая объему 100 мл (расстояние между метками 100 и 200 мл на стакане емкостью 250 мл).

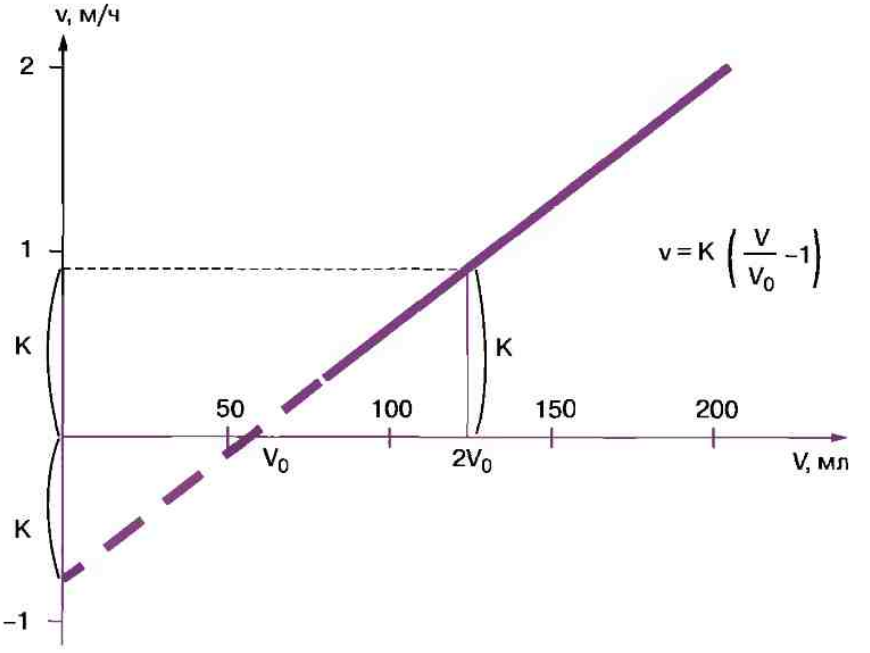


Рис. 8. Определение коэффициента когезии осадка (K)

Полученные результаты представляют графически, откладывая v на оси ординат и V — на оси абсцисс (рис. 8).

Можно видеть, что кривая, отображающая изменение скорости в зависимости от объема взвешенного осадка, является прямой линией:

$$v = K\left(\frac{V}{V_0} - 1\right),$$

где:

v — восходящая скорость воды в стакане, необходимая для получения объема V осадка;

V — кажущийся объем взвешенного осадка;

V_0 — объем уплотненного осадка, соответствующий нулевой скорости (измеряется по графику).

Параметр K характеризует степень когезии осадка, и его называют **коэффициентом когезии осадка**. Он зависит от температуры, которую следует тщательно измерять в процессе измерений.

Для хорошо сформированного осадка, полученного при быстром отстаивании, значение коэффициента K может составлять от 0,8 до 1,2.

Для осадков, образованных хрупкими, легкими, обогащенными водой флокулами, значение коэффициента K не превышает 0,3. Таким образом, знание величины этого коэффициента имеет особую ценность для прогнозирования поведения осадка в контактном отстойнике (осветлителе со взвешенным слоем осадка) и для оценки влияния добавки флокулянта.

Часто не обнаруживается никакой взаимосвязи между величиной хлопка и когезией осадка.

■ Определение скорости отстаивания в режиме массовой седиментации

В том случае, когда массовая седиментация происходит непосредственно в ходе теста на флокуляцию, обогащение жидкости осадком бесполезно, а иногда даже пагубно.

В таких случаях измеряют скорость уплотнения осадка в том его виде, какой он имеет после теста на флокуляцию и какой он принимает естественным образом в промышленном отстойнике.

Исследование проводят так же, как при измерении коэффициента K, однако концентрация в данном случае равняется концентрации осадка, получаемого при обработке коагулянтом 1 л исследуемой воды.

Обработанной коагулянтом жидкостью заполняют мерный стакан емкостью 250 мл. Пробу оставляют отстаиваться в течение 5–10 мин для формирования хлопка. Через воронку в стакан порциями вливают воду, постепенно доводя разбухающий осадок до объема 250 мл.

Измеренная скорость седиментации определяет скорость восходящего потока, теоретически допустимую в промышленном отстойнике. Она соответствует скорости на прямолинейном участке кривой Кинша (см. гл. 3, п. 3.1.3).

После описанной операции полезно провести естественное отстаивание осадка, фиксируя изменения во времени (от 0 до 2 ч) величины отношения уплотненного осадка к исходному его объему. Это позволяет оценить объемы осадка, подлежащие удалению, и, следовательно, правильно рассчитать некоторые узлы отстойника, например камеры для сбора осадка, лопасти скребков и т. п.

Рисунок 9 иллюстрирует ход рассмотренного исследования:

— высота стакана, соответствующая объему 100 мл (A, мм);

— объем воды, внесенный за 1 мин для удержания верхнего слоя осадка на уровне жидкости, помещенной в стакан (250 мл) (B, мл);

— теоретическая скорость седиментации v_s, м/ч.

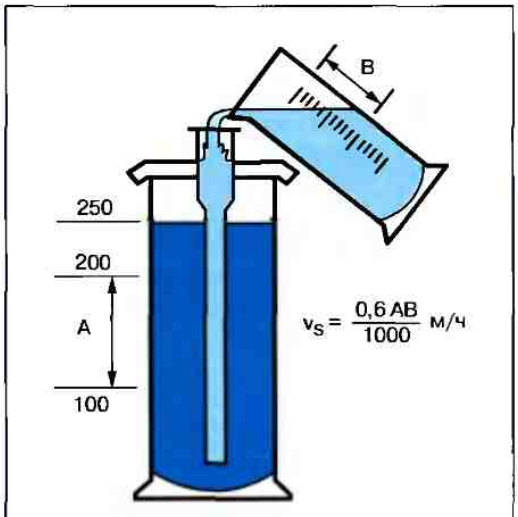


Рис. 9. Определение теоретической скорости седиментации v_s

4.1.2.4. Тест на флотируемость

(фото 4)

Из резервуара с водой, насыщенной воздухом под давлением, вводят возрастающие объемы воды в различные стаканы, в которых предварительно была осуществлена оптимальная флокуляция исследуемой воды. При этом фиксируются следующие характеристики:

— процент добавленной, насыщенной воздухом воды;

— скорость подъема пузырьков;

— скорость подъема флокул;



Фото 4. Лабораторные тесты на флотируемость

— внешний вид флокул;
— толщина слоя флотопродукта;
— мутность, цветность, содержание ОВ и т. д. воды после флотации;
— прочность флотопродукта и его способность к сдвиганию.

4.1.3. Тест на декарбонатацию известью

Как правило, коагулянтом служит хлорное железо, хотя можно также использовать сульфат алюминия с флокулянтом или без него. В таком случае сульфат алюминия дозируют после фильтрования его раствора через бумажный фильтр (алюминий хорошо растворим в щелочной среде).

Первый тест проводят без введения коагулянта в целях определения дозы извести, для чего в воду вносят порошковый $CaCO_3$ (крупность 50 мкм) в количестве 10 г на 1 л. После перемешивания в течение 5 мин пробу отстаивают и медленно фильтруют через бумажный фильтр. Затем отфильтрованную воду титруют и заносят данные в таблицу (табл. 4).

После этого к воде добавляют известь в количестве, обеспечивающем либо такой титр ТА, значение которого на 0,5 °F превышает половину титра ТАС, либо минимальное значение титра ТН, после чего проводят новый тест на флокуляцию, но с возрастающими дозами коагулянта.

Если необходимо извлечь кремний, можно применять другой реагент (магнезия, алюминат и т. д.), причем определение кремния производят в отфильтрованной воде. В случае умягчения воды следует использовать карбонат натрия.

Таблица 4

Параметр	*Доза извести, мг/л*				
	100	*125*	*...*	*350*	*375*
Титр ТА					
Титр ТАС					
Титр ТН					
Титр ТСа (кальциевый)					

4.1.4. Определение потребности в окислителях

4.1.4.1. Определение хлорпоглощаемости воды

Для определения хлорпоглощаемости воды (потребности в хлоре) следует использовать набор колб одинакового объема, изготовленных из стекла одного состава.

В каждую колбу наливают одинаковые объемы воды и вводят некоторое количество хлора, возрастающее от первой к последней колбе. После времени контакта, которое, как правило, соответствует времени пребывания воды в промышленной установке, при поддержании постоянной температуры и с защитой колбы от света, измеряют содержание хлора, остающегося в каждой пробе воды (в некоторых случаях подобное измерение полезно проводить периодически через определенное время контакта: 1, 2, 5, ..., 24 ч).

По полученным результатам строят кривую зависимости содержания остаточного хлора от количества введенного хлора (см. гл. 3, п. 12, рис. 93).

Рекомендуется всегда анализировать содержание общего и свободного хлора в целях определения потребности в хлоре в зависимости от остаточного содержания, выбранного для определенного времени контакта; особенно это касается случаев отсутствия точки перелома (критической точки) на кривой поглощения. Кроме того, могут также производиться специфические измерения следующих характеристик при последовательно возрастающих дозах хлора: образование галоформ, цветность, содержание ОВ, влияние на флокуляцию, порог дегустационного определения.

■ **Экспресс-метод определения точки перелома кривой кинетики поглощения хлора**

Экспресс-метод дает возможность найти критическую точку в результате единственного измерения после введения в исходную воду заведомо избыточного количества хлора (E на рис. 93 в гл. 3, п. 12); измерение остаточного хлора (e) после контакта позволяет приблизительно определить количество поглощенного хлора, соответствующее точке перелома (E – e).

■ **Тест на поведение хлора в трубопроводе — кривая кинетики поглощения хлора очищенной водой**

При выбранном содержании хлора измеряют изменение концентрации свободного и общего хлора в зависимости от времени. Наибольшее внимание следует уделить изучению участков кривой, отвечающих «быстрому потреблению» (менее одного часа) и потреблению после продолжительного контакта (длинные трубопроводы). Такое исследование может дать информацию для оценки целесообразности дополнительного хлорирования в различных точках трубопроводов сети распределения.

4.1.4.2. Тест на поглощение диоксида хлора

Для определения потребности воды в диоксиде хлора используют ту же методику, что и для хлора: строится кривая зависимости остаточного дезинфектанта от величины внесенной дозы. В присутствии аммиака критическая точка на кривой отсутствует (диоксид хлора не реагирует с ионом аммония).

Концентрированный раствор диоксида хлора готовят из хлорита натрия при избытке соляной кислоты, и концентрация ClO_2 в растворе при этом составит около 15 г/л (базовый раствор). Концентрация рабочего раствора, приготавливаемого из

базового, обычно составляет 0,5 г/л. Реальное значение этой концентрации, а также отсутствие (или наличие) хлора в растворе подлежат обязательной проверке.

4.1.4.3. Тест на поглощение озона

Как в лаборатории, так и на производственной площадке потребность воды в озоне определяют, используя специальный сосуд (рис. 10).

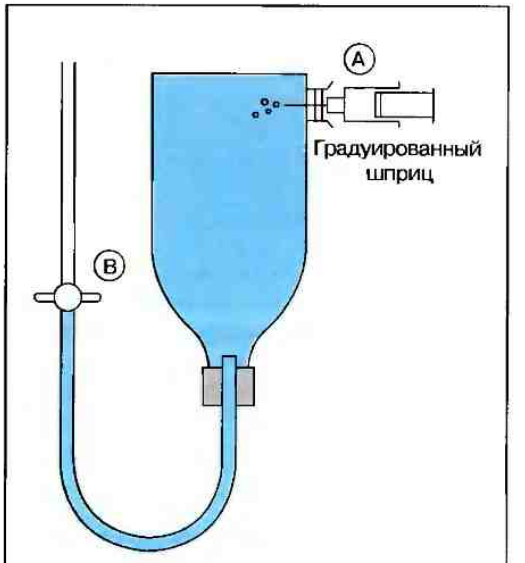


Рис. 10. Определение потребности в озоне: оборудование для тестов

В точке А в сосуд с помощью градуированного шприца вводится воздух, содержащий озон. При открытии крана В происходит вытеснение объема воды, равного объему введенного газа.

После закрытия крана воду в сосуде перемешивают вручную в течение времени, соответствующего времени пребывания воды в колонне озонирования. После добавления йодида калия остаточный озон определяют титрованием с диэтилфениламином.

Количество введенного озона определяют по формуле:

$$\text{Количество введенного озона, мг/л} = \frac{C_{O_3} \cdot V}{V - v},$$

где:

C_{O_3} — концентрация озона в газе-носителе, мг/л;

V — объем сосуда, л;

v — объем озонсодержащего газа, л.

Затем строится кривая зависимости концентрации остаточного озона от количества введенного озона. В обычном случае получают кривую (рис. 11), имеющую следующие важные точки, характеризующие исследуемую воду:

— **точка А** — пересечение проекции прямолинейного участка с осью абсцисс определяет количество озона, которое необходимо ввести в воду, чтобы удовлетворить химическую потребность в озоне с появлением остаточного озона;

— **точка В** прямолинейного участка соответствует количеству озона, которое необходимо ввести в воду, чтобы удовлетворить химическую потребность в озоне и получить через заданное время контакта желаемое содержание остаточного озона, например 0,4 мг/л.

4.1.5. Исследование на дегазацию–аэрацию

Иногда оказывается полезным удалять из воды свободный CO_2, обеспечивая прямой контакт воды с воздухом. Оценить эффективность такой операции можно с помощью следующего теста: взять два химических стакана емкостью 1 л каждый и переливать воду из одного стакана в другой, выливая ее с высоты 20 см с расходом около 1 л за 10 с. После каждого переливания определять содержание свободного CO_2 и фиксировать значения pH. Продолжать процедуру до тех пор, пока значение pH не станет практически постоянным.

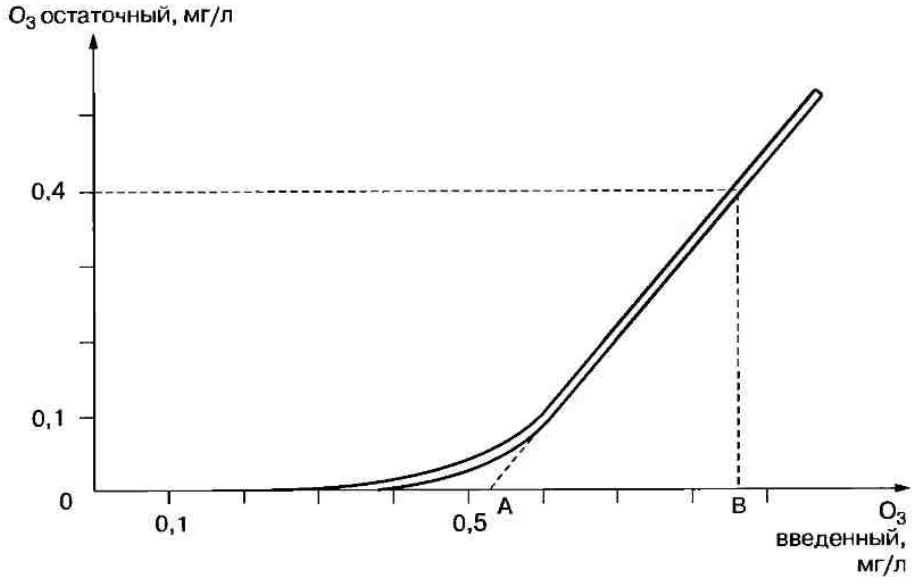


Рис. 11. Потребность в озоне (кривая поглощения)

4.1.6. Тест на физико-химическое удаление железа

Удаление железа путем окисления воздухом не всегда возможно, в особенности если вода обогащена ОВ. Чтобы проверить это, следует провести соответствующий тест (в российской литературе он известен под названием «способ упрощенной аэрации»), который необходимо выполнять на месте отбора пробы, сразу же после отбора образца:

— быстро аэрировать воду, переливая ее из стакана в стакан не менее 20 раз;

— отфильтровать пробу через бумажный фильтр марки «Durieux», синяя лента, или на мембране с размером пор 0,45 мкм;

— измерить содержание остаточного железа, проконтролировать изменение значения pH, содержания растворенного кислорода и углекислого газа.

Если содержание остаточного железа больше 0,1 мг/л, следует провести более полный цикл тестов, по возможности используя для этого опытно-промышленную установку и применяя другие окислители и/или другие коагулянты и флокулянты (например, альгинаты).

4.2. Измерение дополнительных параметров

В области обработки воды существует ряд общих параметров, характеризующих воду, к которым полезно обращаться при выборе технологического процесса. Три из этих параметров рассматриваются ниже.

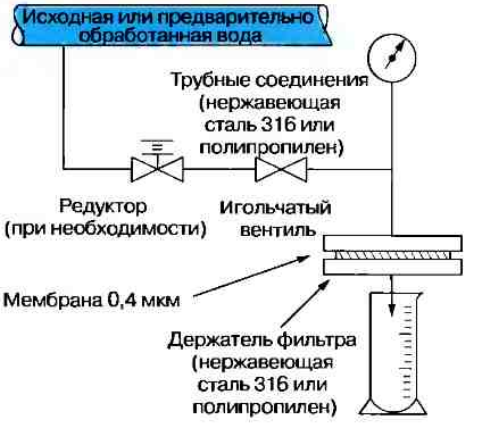


Рис. 12. Принципиальная схема устройства для измерения индекса забивания

4.2.1. Индекс забивания мембраны

Если критерий мутности оказывается недостаточно показательным, присутствие частиц можно оценить, исходя из индекса забивания фильтра (фр. IC — *ilndice de colmatage*, англ. SDI — *silt density index* или FI — *fouling index*) (рис. 12). Такие измерения проводятся для изучения процессов фильтрования через мембрану.

■ Принцип метода

После 15-минутного (если возможно) фильтрования анализируемой воды определяют загрязнение мембраны из ацетата целлюлозы, имеющей пористость 0,45 мкм.

■ Материалы и оборудование

— Держатель для фильтра диаметром 47 мм.
— Мембрана 0,45 мкм из ацетата целлюлозы, диаметр 47 мм.
— Манометр на 0,5 бар.
— Игольчатый вентиль для регулирования давления.

■ Порядок проведения

Поместить мембрану в держатель, увлажнить ее и установить кольцеобразную прокладку. Спустить воздух из системы и зафиксировать держатель таким образом, чтобы плоскость мембраны находилась в горизонтальном положении. Отрегулировать давление до величины 2,1 бар (0,21 МПа) и с помощью секундомера измерить время t_0, необходимое для фильтрования 500 мл воды (этот показатель должен превышать 10 с). Если во время измерения давление изменилось на ±5 %, повторить операцию. Продолжать фильтрование с той же мембраной, регулируя давление по мере надобности.

Через 15 мин, контролируя давление на уровне 2,1 бар, измерить секундомером время t, необходимое для фильтрования 500 мл воды.

Изолировать фильтр и снять мембрану, которую следует сохранить для возможных дополнительных анализов.

■ Расчет

Способность воды к забиванию мембраны P описывается выражением

$$P,\% = 100\left(1-\frac{t_0}{t}\right).$$

Если при 15-минутной фильтрации значение P превысит 15 %, измерение следует повторить, следуя рекомендациям, приведенным в табл. 5. Задача состоит в выборе времени, соответствующего забиванию около 70 % (в этом случае начальный и конечный объем пробы, пропускаемой через фильтр, снижают до 100 мл).

Индекс забивания IC рассчитывают, исходя из P, %, и времени T, мин, истекшего между двумя измерениями:

$$IC = FI = \frac{P}{T}.$$

Например, при 2,1 бар, t_0 = 28 с, t = 44 с (через 15 мин, т. е. T = 15)

$$P = 100\left(1 - \frac{28}{44}\right) = 36\%;$$

$$FI \text{ или } FI_{15} = \frac{36}{15} = 2{,}4.$$

Таблица 5
Рекомендации по определению индекса забивания

Индекс забивания	< 5,0	< 6,3	< 7,5	< 9,4	< 15,0	< 25,0	< 40,0
Время фильтрования T, мин	15	12	10	8	5	3	2
Объем пропускаемой пробы V, мл	500	100	100	100	100	100	100

Примечание 1. Этот метод рекомендуется компанией «Дегремон». Американским стандартом ASTM признается только показатель FI_{15} = SDI.

Примечание 2. Если время, проставляемое в нижнем индексе, не указано, то это означает, что T = = 15 мин. Если же время измерения отлично от этого значения, то его ***обязательно*** следует указывать в нижнем индексе (например, FI_3 или FI_{10}).

Примечание 3. Максимальное измеримое значение FI_{15} равно 5; этот показатель соответствует воде хорошего качества; максимальное значение FI_2 равно

$$\frac{75}{2} = 37{,}5,$$

что соответствует воде плохого качества; при более высоких значениях измерение FI не имеет смысла — в таких случаях достаточно указать, что $FI_2 > 40$.

4.2.2. Определение гранулометрического состава примесей

Все более часто употребляемым критерием в изучении вод является количество частиц примесей (сверхчистая вода, фильтрация через мембраны и патроны и т. п.).

В связи с этим совершенствуются технические характеристики соответствующей измерительной аппаратуры: минимальный размер определяемых частиц достигает 0,1 мкм, возрастает количество гранулометрических классов частиц, появляется необходимость графического представления результатов в виде гранулометрических кривых распределения по размерам и объему частиц. Однако процедура измерений по-прежнему достаточно сложна: транспортировка образцов, выбор измерительного диапазона, случайные разбавления.

4.2.3. Тест на агрессивность воды

Помимо расчета кальций-углеродного равновесия (см. гл. 3, п. 13) для оценки агрессивности или накипеобразующей способности воды можно также воспользоваться химическим тестом.

Налить в колбу 125 мл пробы воды, в которую добавлено 1–2 г мелко измельченного мрамора, предварительно несколько раз промытого в дистиллированной воде и один раз — в анализируемой воде. Колба должна быть заполнена полностью и не содержать пузырьков воздуха.

Жидкость в колбе медленно перемешивать в течение 24 ч и после фильтрования измерить значение pH и титры TAC и TH.

Сравнение полученных результатов со значениями pH, TAC и TH, которые вода имела до контакта с мрамором, позволяет определить характер (агрессивный или накипеобразующий) анализируемой воды.

4.3. Анализ слабоминерализованных вод

К конденсатам АЭС и в особенности к сверхчистой воде предъявляются требования гарантии качества по всем показателям: минеральный и органический состав, содержание ВВ, бактериологическая чистота и т. п., что приводит к необходимости постоянного совершенствования аналитической аппаратуры.

На практике лишь непрерывный анализ обеспечивает результаты, имеющие реальное значение, поскольку любая транспортировка проб оказывает на них пагубное влияние. При оценке качества сверхчистой воды и конденсатов АЭС необходимо учитывать основные параметры, которые перечислены ниже.

■ Удельное сопротивление (электропроводность)

Измерение удельного сопротивления следует проводить в проточных ячейках с пределом измерения не ниже 25 МОм · см.

■ Соли и металлы

Требуемая концентрация солей и металлов может быть меньше нескольких микрограммов на литр (мкг/л), в том числе для натрия и тяжелых металлов. Ее можно определить с помощью, например, некоторых селективных электродов или ионной хроматографии на колонке с предварительным концентрированием пробы.

■ Общий органический углерод

Наиболее подходящими для анализа воды на содержание ООУ являются приборы, измеряющие снижение удельного сопротивления после минерализации органических соединений (заявленный порог обнаружения 20 мкг/л).

■ Подсчет частиц

Если канал отбора проб имеет достаточно малую длину, то результаты измерений, выполняемых на месте отбора пробы без ее разбавления, корректны и воспроизводимы.

■ Индекс забивания мембраны

Величина этого показателя обычно невелика. Результаты приобретают реальное значение лишь в том случае, если измерения проводятся в автоматическом непрерывном режиме.

■ Бактериологический анализ

Репрезентативные результаты можно получить при точечном отборе проб. Наиболее подходящим является метод фильтрации на мембране, поскольку мембраны

позволяют фильтровать гораздо бóльшие объемы проб по сравнению с теми, которые требуются при исследовании пищевой пригодности воды.

5. Исследование сточных вод

5.1. Специфические анализы

5.1.1. Биохимическая потребность в кислороде

Биохимическую потребность в кислороде (БПК) обычно измеряют для периода времени, равного 5 сут. Эту величину обозначают $БПК_5$; она соответствует фазам ассимиляции и бактериального синтеза. Иногда также полезно знать величину конечной биохимической потребности в кислороде; обычно ее измеряют через 21 сут, включая фазу самоокисления (эндогенный метаболизм).

■ Метод разбавления (NF EN 1899-1)

Анализируемую воду разбавляют чистой, засеянной микроорганизмами водой (периодически следует контролировать, не поглощает ли вода, используемая для разбавления, значительных количеств кислорода). При анализе ГСВ введение культур микроорганизмов не требуется. Наилучшие результаты получают в тех случаях, когда потребление кислорода в ходе измерения составляет 35–60 % от исходного его содержания. Степень разбавления зависит от уровня загрязнения. Для определения степени разбавления можно воспользоваться результатами измерения ХПК, исходя из того что $БПК_5$ обычно меньше ХПК, причем величина отношения $ХПК/БПК_5$ для ГСВ находится в диапазоне 1,5–3,0. Учитывая, что насыщенная вода при 20 °С содержит около 8 мг/л кислорода, можно записать

$$\text{Коэффициент разбавления} = \frac{\text{Ожидаемая } БПК_5}{4}.$$

Приготавливают не менее трех различных разбавлений, с тем чтобы максимально приблизиться к ожидаемому значению БПК. Разбавленные пробы в течение 5 сут хранят в темноте при температуре 20 °С. Вода, используемая для разбавления, должна сохраняться при этой же температуре и находиться в равновесном состоянии с атмосферой; это легко выполнимо при хранении резерва чистой воды, предназначенной для анализов, в сушильном шкафу с регулируемой температурой или в термостатированной ванне, используемой для инкубирования разведенных проб.

Для того чтобы предотвратить возможную погрешность в случае нитрификации, в ходе анализа следует нейтрализовать нитрифицирующие микроорганизмы путем добавления к пробе аллилтиомочевины (хлористого аммония). Перед возвращением к прежнему режиму анализа следует ввести культуры микроорганизмов в воду, используемую для разбавления.

Совершенно очевидно, что, поскольку измерение $БПК_5$ носит чисто биологический характер, прежде всего следует обеспечить присутствие в воде микроорганизмов, способных разлагать загрязняющие примеси. Для внесения микроорганизмов можно использовать ГСВ с показателем ХПК ниже 300 мг O_2/л, либо осветленную воду сооружения очистки сточных вод, либо воду, отбираемую ниже места сброса анализируемой воды, либо воду, содержащую микроорганизмы, которые свойственны анализируемой воде [например, промышленные сточные воды (ПСВ), содержащие трудноразлагаемые вещества].

■ **Манометрические методы**

Приборы с манометрическим принципом функционирования позволяют отслеживать изменения во времени потребления кислорода водой в замкнутом сосуде. Применение манометрических методов требует предварительной нейтрализации нитрифицирующих микроорганизмов.

Для того чтобы выбрать технологии обработки сточной воды, часто полезно располагать следующими данными:

— общая $БПК_5$, измеренная на образце исходной воды;

— $БПК_5$ растворенных продуктов, измеренная на пробе воды, отфильтрованной через мембрану;

— $БПК_5$ после отстаивания, включающая БПК коллоидальных и растворенных форм; принятое во Франции время отстаивания составляет 2 ч.

Неопределенность при измерении $БПК_5$ может быть весьма значительной, в особенности это касается некоторых ПСВ, засеиваемых ненадлежащими микроорганизмами. При анализе необработанных ГСВ погрешность не превышает 10 %, а после их глубокой биологической очистки ($БПК_5 < 5$) она может возрастать до 50 %.

5.1.2. Химическая потребность в кислороде

Стандартизованный во Франции метод (NF T 90.101) измерения ХПК, применяемый к сточным водам, предписывает использовать бихромат калия в сернокислой среде и нагревать пробу; потребление этого сильного окислителя в ходе анализа позволяет определить ХПК. Точность метода при величине ХПК свыше 30 мг O_2/л составляет около 10 %. При более низких значениях ХПК применяют другие методы. Показатель ХПК относится к любым окисляемым веществам, в частности к некоторым окисляемым неорганическим солям (сульфиды, сульфиты и т. д.), а также к большинству органических соединений. Лишь некоторые азотсодержащие соединения и углеводороды оказываются устойчивыми к воздействию кислорода.

При содержании в пробе анализируемой воды хлорид-ионов (свыше 2 г/л), которые оказывают мешающее влияние на определение ХПК, следует применять катализатор для их осаждения. Для этого используется избыток сульфата двухвалентной ртути, играющего роль комплексообразующего соединения [образование растворимого и слабоокисляемого хлорида ртути (II)]. С точки зрения охраны окружающей среды наилучшим решением является разбавление пробы в целях снижения содержания хлоридов, однако при этом особое внимание следует уделить тому, чтобы результат не был ниже чувствительности метода в отношении ХПК.

Перманганатная окисляемость на холоде (в течение 4 ч) или при нагревании пробы (после 10-минутного кипячения) может служить основой хорошего полевого метода контроля качества воды (в особенности очищенной) на выходе из очистных сооружений и даже в источнике питьевого водоснабжения.

В процессе измерения ООУ (см. п. 3.2.8.2) окисление органических соединений обычно имеет более важное значение, чем при определении ХПК.

Часто полезным оказывается измерение всех трех показателей (ООУ, ХПК и $БПК_5$) и оценка величины отношений ХПК/ООУ и ХПК/$БПК_5$, которые могут послужить индикаторами загрязнения какими-либо конкретными примесями (ПСВ).

5.1.3. Взвешенные вещества

Метод фильтрования через мембрану представляется достаточно простым, однако для получения надежных результатов необходимо строго соблюдать все предпи-

сания протокола анализа, изложенного во французском стандарте NF EN 872. Источники погрешностей могут быть самыми разнообразными: тип мембраны, величина разрежения или ускорения (метод с использованием центрифуги, французский стандарт NF T 90.105-2), объем отбираемых проб, метод промывки после отделения и главным образом осаждение, имеющее место между отбором пробы и ее анализом (гидроксиды, карбонаты, фосфаты, гипс и т. п.).

5.1.4. Объем осаждаемых взвешенных веществ

Анализ проводят на пробах, пропущенных через сито с отверстиями размером 5 мм для удаления крупных взвешенных частиц. Осаждаемыми называют вещества, способные в течение определенного периода времени (принятое во Франции значение составляет 2 ч) выпадать в осадок из жидкости, находящейся в покое. Для таких анализов используют градуированные конические или цилиндроконические мерные сосуды, позволяющие более точно оценивать осевшие объемы.

5.1.5. Углеводороды

Аналитические методы определения общего содержания углеводородов весьма многочисленны, а полученные с их помощью результаты могут существенно различаться. Параметры, влияющие на результаты анализа, чрезвычайно разнообразны: природа растворителей, условия экстракции, весовой или ИК-абсорбционный анализ, методы расчета коэффициентов ИК-поглощения [режим эталонирования, используемые длины волн (рис. 13)]. Применяемые методы обязательно должны быть унифицированы, при проведении анализа необходимо строжайше следовать предписанной методике. Подтверждением этому служат значительные расхождения результатов анализов, выполненных в соответствии с различными стандартами (NF T 90.114 и 90.203).

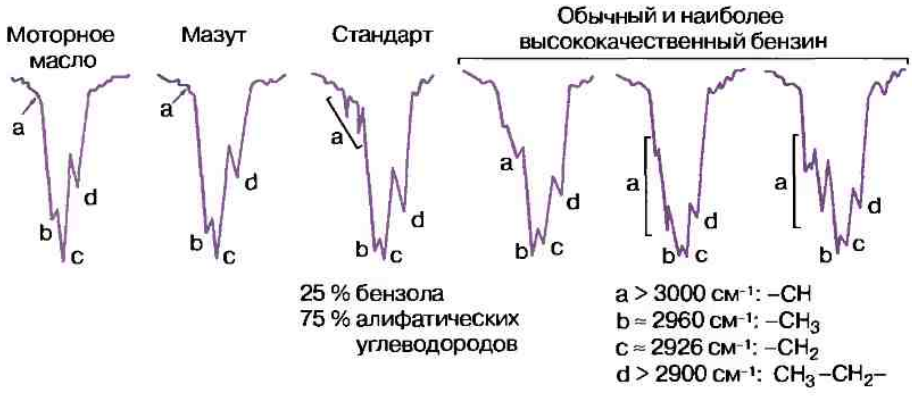


Рис. 13. Инфракрасные спектры различных нефтепродуктов (услоаия определения индекса CH_2)

Жиры и масла, содержащиеся в ГСВ или жидких отходах предприятий пищевой промышленности, обычно анализируют в соответствии со стандартом NF T 90.202 (метод определения взвешенных в воде ОВ, экстрагируемых гексаном).

5.1.6. Азот

Для того чтобы контролировать эволюцию азота в процессе обработки воды, необходимо определять азот в различных формах:

— аммонийный азот;

— азот нитритов, позволяющий выявлять возможное биологическое загрязнение;

— нитратный азот;

— азот по Кьельдалю (NK) — сумма аммонийного и органического азота. В эту величину не входят окисленные соединения азота: нитриты, нитраты и некоторые органические нитросоединения. Измерение невысоких значений азота NK — довольно сложная задача.

Отметим, что во Франции весь азот, содержащийся в объекте, в какой бы форме он ни находился, часто назывался глобальным азотом NGL (от лат. *N global*), а теперь носит название, принятое в других странах, — общий азот NT (от лат. *N total*).

Любой анализ следует выполнять после подавления биологических реакций в момент отбора пробы.

5.1.7. Фосфор

Анализ позволяет различать три формы растворенного фосфора:

— ортофосфаты;

— полифосфаты (после кислотного гидролиза);

— фосфорорганические соединения (после кислотного гидролиза с окислением).

Метод ICP позволяет напрямую определять содержание общего фосфора.

5.1.8. Сера

Сульфиды можно определять методом йодометрии после фиксирования сульфидов; методом аргентометрии с потенциометрическим контролем на индикаторном серебряном электроде; для определения малых количеств сульфидов можно применять колориметрические методы, а также – и это, бесспорно, самый точный метод — измерять ионную активность сульфидов с помощью селективного электрода и электрода сравнения. Определение других восстанавливающих форм в ПСВ представляет собой гораздо более сложную задачу (тиосульфаты, дитионаты, сульфиты, сульфоцианиды и т. д.). Селективных методов, базирующихся на осаждении или комплексообразовании, следует избегать. При определенных условиях можно применять ионную хроматографию.

Сульфаты следует также учитывать при контроле метанизации некоторых ПСВ.

5.1.9. Полный щелочной титр TAC

Титр TAC, также называемый общей щелочностью, следует контролировать в ходе процессов нитрификации (подкисление) или денитрификации (подщелачивание).

5.1.10. Тяжелые металлы

Для того чтобы определить общую концентрацию тяжелых металлов, их анализ следует проводить после минерализации пробы. Его осуществляют методами АА-спектро-

фотометрии. Наиболее часто требуется анализировать воду на содержание следующих тяжелых металлов: кадмий, ртуть, свинец, шестивалентный и общий хром, медь, никель. Эти металлы главным образом определяют в следующих отходах:

— жидкие сточные воды гальванических цехов до их сброса в приемные устройства или в канализацию;
— сточные воды до их биологической очистки;
— осадки (стандарты на применение в сельском хозяйстве).

В ряде случаев требуется также иметь сведения о содержании некоторых микроэлементов, благоприятствующих метанизации (например, никель–кобальт).

5.1.11. Токсичность

Понятие токсичности носит комплексный характер: оно касается действия множества элементов, которые могут присутствовать в самых разнообразных формах (связанные в комплексы, ионизированные, окисленные и т. п.). Токсичность может оцениваться только с помощью биологических тестов.

В качестве наиболее употребительного теста на токсичность укажем тест с использованием дафний (французский стандарт NF T 90.301). Принцип метода состоит в определении кратковременного подавления подвижности дафний рода *Daphnia magna* (*Crustaceae, Cladoceriae*), известных под общим названием дафний. Результаты оценки выражают в единицах токсичности **эквитокс**, определяемых следующим образом: сточная вода содержит 1 эквитокс на 1 $м^3$, если в условиях теста она в течение 24 ч вызывает иммобилизацию 50 % популяции дафний.

5.1.12. Индекс Мольмана

Индекс Мольмана рассматривается в гл.3, п. 3.1.3.3.

5.2. Тесты на способность к обработке

5.2.1. Определение потребления кислорода: респирометрия

Как уже было показано ранее (см. гл. 4), измерения, позволяющие контролировать потребление кислорода аэробной биомассой, представляют собой наилучший метод для определения как биоразлагаемости или токсичности соединений, содержащихся в сточных водах (БПК), так и состояния биомассы и ее потенциальных возможностей в отношении их обработки (кинетика удаления БПК или специфических компонентов загрязнений).

■ Манометрические измерения: респирометрия по Варбургу

Респирометр Варбурга является не столько контрольным прибором, сколько аппаратом для исследования респираторной активности активных илов манометрическим методом по изменению концентрации кислорода на пробах небольшого объема (несколько миллилитров).

Респирометр может применяться для определения респираторных коэффициентов активного ила a' и b' (см. гл. 4). Принцип графического определения иллюстрируется на рис. 14.

Респирометры Варбурга не нашли широкого практического применения вследствие их значительной сложности в эксплуатации. В настоящее время они заменяются системами, позволяющими проводить в постоянном режиме прямые изме-

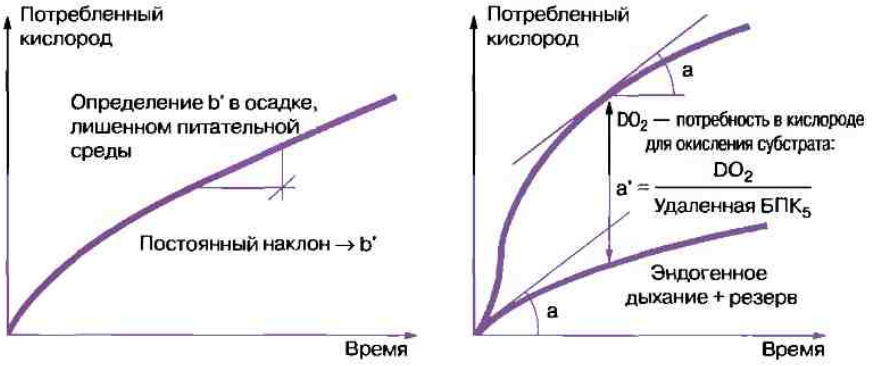
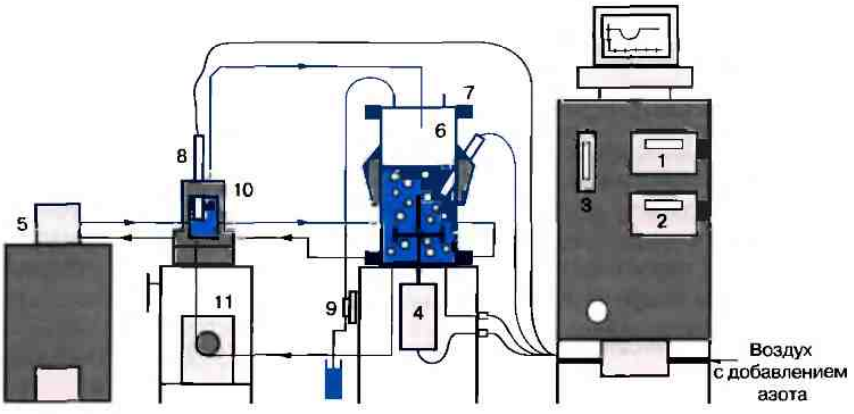


Рис. 14. Принципы определения респираторных коэффициентов респирометром Варбурга

рения скорости потребления кислорода в замкнутом реакторе (см., например, систему, представленную на рис. 15).

В измерительной ячейке (10), находящейся без доступа воздуха, концентрация растворенного кислорода уменьшается **по линейному закону** и прямо пропорциональна активности микроорганизмов (рис. 16).

Измерение концентрации биомассы, содержащейся в реакторе, позволяет определить количество кислорода, потребленного при температуре, заданной термостатом: граммов O_2 на 1 г летучих веществ (ЛВ) в час.



1. Оксиметр 1
2. pH-метр
3. Контур регулирования кислорода
4. Двигатель
5. Криотермостат
6. Регулирование температуры
7. Реактор из ПВХ с двойной оболочкой
8. Оксиметр 2
9. Насосы регулирования pH
10. Измерительная ячейка
11. Насос периодического питания измерительной ячейки

Рис. 15. Измерение RO_2 путем расчета скорости потребления O_2 в закрытой ячейке

Такой респирометр можно использовать для решения следующих задач:

— измерение токсичности жидких отходов [в периодическом режиме — для измерения порога токсичности или в непрерывном режиме — в качестве прибора тревоги при обнаружении аномально низких значений RO_2 (потребления кислорода)];

— определение степени биоразлагаемости жидких отходов (быстро разлагаемые, медленно разлагаемые, неразлагаемые);

— измерение респираторных коэффициентов.

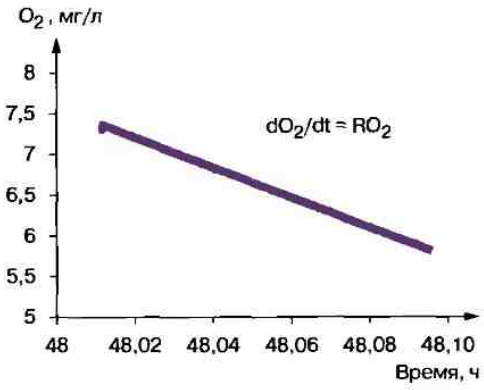


Рис. 16. Изменение концентрации O_2

5.2.2. Тест на нитрификацию

Жидкие отходы, засеянные нитрифицирующим осадком или соответствующими штаммами бактерий, помещают в аэрируемую склянку и перемешивают. Регулярно контролируют содержание форм азота (NO_3, NO_2 и NH_4). Кривые, показывающие изменения содержания различных форм азота, позволяют оценить обрабатываемость воды и кинетику процессов окисления. Тестам на нитрификацию подвергают главным образом ПСВ в случае вероятного присутствия ингибиторов.

5.2.3. Тест на денитрификацию

Эти тесты, проводимые с добавлением ассимилируемого углерода (например, метанола) или без него, позволяют оценить кинетику денитрификации как ПСВ, так и нитрифицированных ГСВ.

На рис. 17 представлена схема подобного теста. Горловины используемых сосудов после предварительной продувки азотом закрывают эластичной мембраной, позволяющей производить отбор проб с помощью шприца, не нарушая кислородной недостаточности среды.

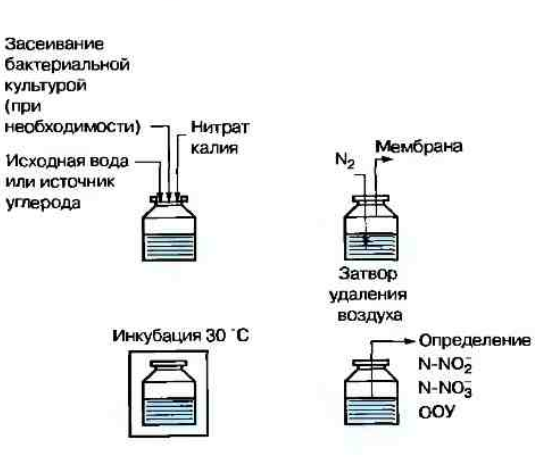


Рис. 17. Принципиальная схема теста на денитрификацию

5.2.4. Испытательный стенд

■ **Аэробная среда**

Для проведения тестов в аэробной среде применяются реакторы, работающие в непрерывном или периодическом (малый биореактор последовательного действия) режиме, как правило, при избытке воздуха. Основные показатели ХПК и БПК на входе и выходе реактора контролируются во времени. В реакторе может осуществляться непрерывный контроль таких параметров, как значение pH, окислительно-восстановительный потенциал, содержание кислорода, ООУ, ВВ и ЛВ и т. д.

На рис. 18 представлена схема лабораторного стенда, который фактически является моделью реальной станции очистки с зонами аэрации и осветления. После аэрации активный ил направляется в нижнюю часть отстойника и эрлифтом возвращается в зону аэрации после отделения обработанной воды. В данном случае мы имеем аппарат, работающий с единой смесью, что упрощает математические расчеты, которые можно производить, исходя из получаемых значений параметров.

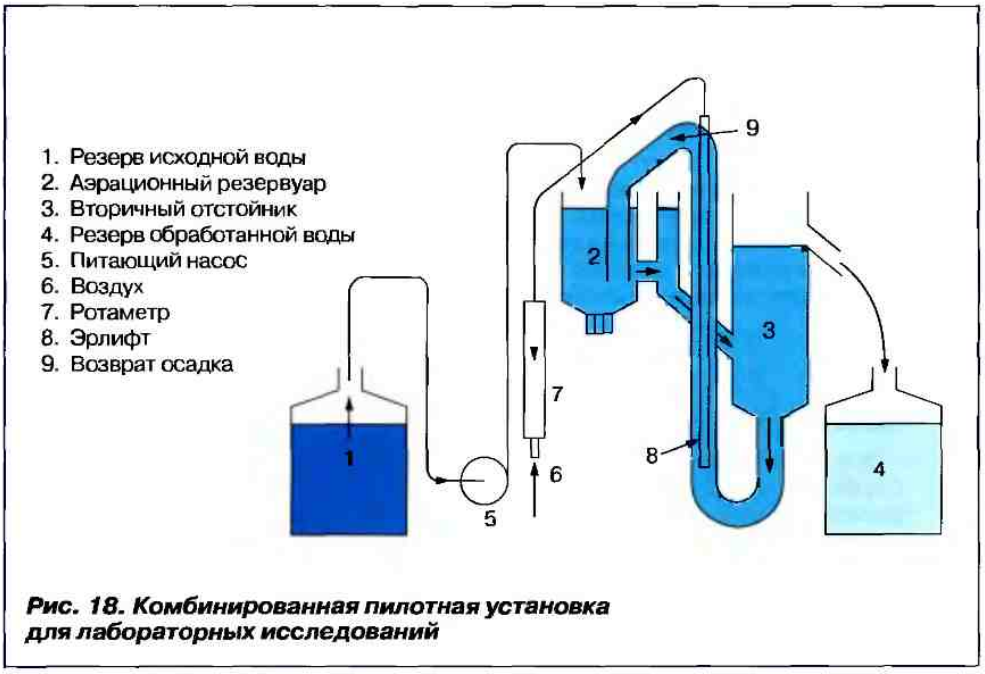


Рис. 18. Комбинированная пилотная установка для лабораторных исследований

Эрлифт может быть заменен перистальтическим насосом, что позволит с точностью контролировать расход циркулируемой иловой смеси и сделать аэрацию полностью независимой от перекачки возвращаемого осадка.

Для того чтобы адаптировать активный ил к особо сложным ПСВ, обычно начинают с осадка, отбираемого на городских очистных сооружениях, и в пилотную установку подают анализируемую воду в смеси с ГСВ. Затем в течение 10 дней с интервалом в 2 дня постепенно увеличивают долю ПСВ. Если удается достичь 100%-го содержания ПСВ, то это означает, что данные сточные воды могут обрабатываться без разбавления; в противном случае следует определить, в какой пропорции их следует разбавлять ГСВ, чтобы получающийся субстрат был приемлем для микро-

организмов. Разумеется, это исследование должно производиться со средой, находящейся в естественном или искусственном равновесии в отношении таких ассимилируемых элементов, как углерод, азот и фосфор.

■ Анаэробная среда

Периодическая ферментация проводится в небольших реакторах (фото 5), засеиваемых осадком из метантенков, предназначенных для осадков ГСВ, которые содержат широкий набор популяций микроорганизмов. Первичные операции производят при барботаже азота, после чего сосуды герметически закрывают и выдерживают в термостатированной ванне при температуре 37 °С и при постоянном встряхивании. Регулярно производят отбор проб газа и жидкой фазы в целях контроля образования метана и снижения ХПК.

Можно также использовать реакторы с фиксированной или смешанной культурой, а также реакторы со слоем гранулированного осадка (рис. 19) и непрерывной загрузкой.

В ходе исследований производят следующие измерения в исходной и обработанной воде: расход и состав газовой фазы, а также значение pH, температура, содержание летучих жирных кислот (ЛЖК), титр ТАС, ХПК и др.

В результате этих тестов можно определить биоразлагаемую долю жидких отходов, оценить кинетику их разложения и сделать определенный вывод о явлениях ингибирования или о токсичности этих отходов.

Примечание. Часто на подобное исследование следует отводить до 3–4 мес с учетом продолжительности фаз латентности и «акклиматизации» осадка.



Фото 5. Лабораторный ферментер

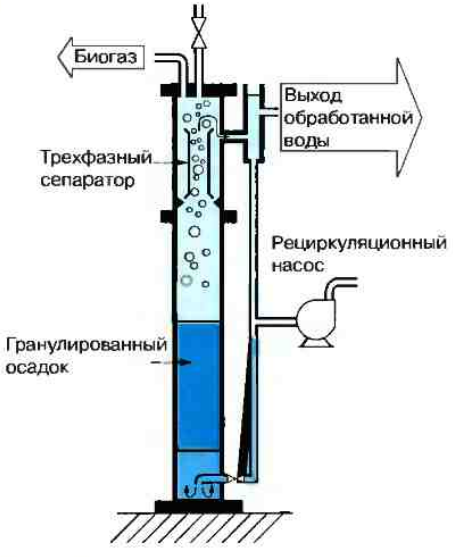


Рис. 19. Лабораторный ферментер (погружается в термостатированную ванну)

6. Исследование осадков

6.1. Взвешенные вещества в жидких осадках

В тех случаях, когда осадок слабоконцентрирован, в массе сухого остатка не должны учитываться растворенные вещества, содержащиеся в межмицеллярной воде осадка. Предлагается два метода измерения содержания ВВ.

6.1.1. Метод центрифугирования

Используется лабораторная центрифуга, оснащенная градуированными стаканчиками емкостью 100 мл. В каждый стаканчик помещают 80 мл осадка и центрифугируют со скоростью 4000–5000 об/мин в течение 10 мин. По завершении операции сливают надосадочную жидкость, тщательно собирают весь отцентрифугированный осадок и оставляют его сушиться до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105 °С (как правило, это требует не менее 12 ч).

Примечание. Предварительная флокуляция путем добавления полимера в количестве нескольких миллиграммов на литр (флокуляция *in situ*, непосредственно в стаканчике) позволяет получать легко и без потерь извлекаемый осушенный осадок. Пусть М, г, — масса полученного сухого осадка и V, мл, — объем центрифугируемого жидкого осадка (V = 160 или 320 мл), тогда

$$\text{Концентрация ВВ} = \frac{M \cdot 1000}{V}, \text{ г/л.}$$

6.1.2. Метод фильтрования

Метод фильтрования в основном рекомендуется для относительно слабоконцентрированных осадков (например, от 2 до 10 г/л).

Следует точно взвесить бумажный фильтр (сверхскорый беззольный фильтр диаметром 150 мм, например, марки «Durieux») и профильтровать от 25 до 100 мл осадка в зависимости от концентрации на стеклянной воронке. В случаях плохой фильтруемости осадка этот метод может потребовать довольно много времени. Затем высушить фильтр до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Получаем

$$\text{Концентрация ВВ} = \frac{M - F}{V} 1000, \text{ г/л,}$$

где:

M — сухая масса фильтра и кека, г;

F — масса чистого фильтра, г;

V — объем профильтрованного осадка, мл.

6.2. Сухой остаток, или сухие вещества

Под параметром «содержание сухого вещества (СВ)» понимают содержание как **ВВ, так и растворенных солей.** Сухой остаток (или содержание СВ) определяет так называемую сухость осадка, т. е. долю содержания СВ в осадке, измеряемую в процентах.

6.2.1. Сухой остаток при температуре 105 °С

Содержание СВ выражают в процентах от общего веса образца. Метод измерения состоит в нагревании пробы осадка (от 25 до 100 мл в зависимости от концентрации осадка) до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

Пусть M_1 — масса влажного образца, а M_2 — масса образца после сушки, тогда

$$\text{Сухость} = \frac{M_2 \cdot 100}{M_1}, \%.$$

6.2.2. Сухой остаток при температуре 175–185 °С

По сравнению с предшествующей процедурой (сушка при температуре 105 °С) сушка при температуре 175–185 °С позволяет определять содержание солей в кристаллизационной воде, содержание воды, связанной с гидроксидами, а также содержание некоторых высоколетучих соединений (масла и т. п.).

6.2.3. Сухой остаток при температуре 550 °С и летучие вещества

Образец осадка в течение 2 ч прокаливают в термостатируемой муфельной печи при температуре 550 °С. Печь должна быть предварительно нагрета до температуры обработки. Для тестов обычно берут 10–20 г тонко размолотого осадка, который помещают в кварцевую чашку.

Содержание ЛВ, переходящих при температуре 550 °С в газообразное состояние, не следует путать с **содержанием ОВ**; причины этого заключаются в следующем:

— некоторая часть неорганических веществ и солей может разлагаться в интервале температур 105 – 550 °С;

— другая часть ОВ (в частности, некоторые кальциевоорганические или металлоорганические комплексы) может превращаться в газ при температуре не 550, а при 650–700 °С;

— при анализе осадков после кондиционирования известью CO_2, образующийся при сгорании ОВ, взаимодействует с известью, образуя $CaCO_3$, разлагающийся только при температурах, превышающих 550 °С.

Тем не менее для большинства осадков количество ЛВ может служить грубой оценкой содержания ОВ. Содержание ЛВ обычно выражают в процентах по отношению к массе СВ или массе ВВ.

6.2.4. Сухой остаток при температуре 900 °С

В области температур 550–900 °С основным компонентом ЛВ является CO_2, который выделяется в результате разложения карбонатов, содержащихся в осадке.

6.3. Ускоренный метод определения титра ТАС и содержания летучих жирных кислот в жидких осадках

Определения титра ТАС и содержания ЛЖК важны для обеспечения нормальной эксплуатации анаэробных сбраживателей.

С максимально возможной точностью отмеряют 25 мл осадка, затем центрифугируют осадок при частоте вращения 5000 об/мин в течение 10 мин. Собирают надосадочную жидкость в химический стакан емкостью 400 мл и разводят образовав-

шийся осадок в 50 мл дистиллированной воды, стараясь избежать потерь твердой фазы.

Еще раз центрифугируют образец при частоте вращения 5000 об/мин в течение 10 мин. Вновь повторяют операцию промывки осадка.

Полученная жидкость содержит в основном бикарбонаты и растворимые ЛЖК.

6.3.1. Измерение титра TAC

Жидкость, собранную в химический стакан, перемешивают с помощью магнитной мешалки. Затем в нее погружают электроды pH-метра и записывают начальное значение pH.

Используя бюретку, калиброванную с точностью 0,1 мл, прибавляют H_2SO_4 концентрацией 0,1 N до pH = 4 или объем V кислоты, мл:

$$TAC = \frac{V \cdot 0{,}1 \cdot 1000}{25} = V \cdot 4, \text{ мг-экв/л},$$

или

$$TAC = V \cdot 4 \cdot 0{,}05, \text{ г/л } CaCO_3.$$

6.3.2. Измерение содержания ЛЖК

Вновь добавляют H_2SO_4 концентрацией 0,1 N до достижения pH = 3,5, затем кипятят жидкость ровно 3 мин. Дают жидкости остыть, переносят ее в измерительный стакан с электродами pH-метра и, перемешивая, приливают из бюретки, калиброванной с точностью 0,1 мл, раствор NaOH концентрацией 0,1 N до установления pH = 4. Объем добавленного раствора равен V_2.

Затем продолжают добавлять NaOH до достижения pH = 7 (объем добавленного раствора V_3). Получают

$$\text{Содержание ЛЖК} = \frac{(V_3 - V_2)\ 0{,}1 \cdot 1000}{25} = (V_3 - V_2)\ 4, \text{ мг-экв/л},$$

или

$$\text{Содержание ЛЖК} = (V_3 - V_2)\ 4 \cdot 0{,}06, \text{ г/л уксусной кислоты}.$$

6.4. Определение жиров и масел

Известно множество методов определения углеводородов, жиров и масел, часто присутствующих в воде в форме змульсий или омыленных соединений.

Жиры и масла отделяют методом фильтрования после подкисления и добавления раствора хлорида натрия. Отделенный осадок подвергают экстракции в аппарате Сокслета (Soxhlet) (возможен широкий выбор растворителей: фреон, гексан, трихлорэтилен, хлороформ и т. д.). После отгонки растворителя производят весовой анализ.

При определении можно руководствоваться предписаниями французского стандарта NF T 90.114, который, однако, в большей степени относится к анализу растворимых углеводородов, присутствующих в небольших количествах.

6.5. Тяжелые металлы

При возможной утилизации осадков внесением их на сельскохозяйственные угодья необходимо строго контролировать содержание в них тяжелых металлов (табл. 6).

Таблица 6
Допустимые пороговые значения содержания микроэлементов в осадках, предназначаемых для использования на сельскохозяйственных угодьях

Микроэлемент	*Предельные содержания в осадках, мг/кг СВ*	*Максимальная допустимая нагрузка, г/м²*	*Аналитические методы определения микроэлементов в осадках (стандарты)*
	Постановление от 8 января 1998 г.	*Постановление от 8 января 1998 г.*	
Cd	10 (с 1 января 2004 г.)	0,015 (с 1 января 2001 г.)	NF EN ISO 11-885 (ICP-АЭС[1])
Cr	1000	1,5	NF EN ISO 11-885 (ICP-АЭС[1])
Cu	1000	1,5	NF EN ISO 11-885 (ICP-АЭС[1])
Hg	10	0,015	На базе стандарта NF EN 12-338 (АА[2] после пиролиза)
Ni	200	0,3	NF EN ISO 11-885 (ICP-АЭС[1])
Pb	800	1,5	NF EN ISO 11-885 (ICP-АЭС[1])
Zn	3000	4,5	NF EN ISO 11-885 (ICP-АЭС[1])

Примечание. Подготовка для анализа:
— сухие вещества согласно стандарту NF EN 12879 (класс X33-004);
— измельчение;
— извлечение царской водкой согласно стандарту NF EN 13657 (класс X-436).

[1] Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) индуцируемой плазмы.
[2] АА-спектроскопия.

После интенсивной минерализации осадка в кислой среде можно проводить определение тяжелых металлов методом ICP.

6.6. Тест на фильтруемость

6.6.1. Тест на фильтруемость на воронке Бюхнера под вакуумом

■ Измерение удельного сопротивления осадка фильтрованию под вакуумом 0,5 бар

Это измерение проводят для того, чтобы получить ориентировочную оценку производительности промышленного вакуум-фильтра. Оно также позволяет рассчитать оптимальные дозы реагентов при обезвоживании осадка на фильтр-прессе, однако в этом случае следует учитывать коэффициент сжимаемости.



Фото 6. Лабораторная установка для теста осадка на фильтруемость под вакуумом 0,5 бар

На фото 6 представлено оборудование, необходимое для проведения такого теста (разборная воронка Бюхнера, фильтрующая среда — быстрый бумажный фильтр).

■ Порядок проведения теста

Заполнить воронку осадком, предназначенным для фильтрования (предварительно кондиционированным); от 100 до 150 мл жидкого осадка обычно достаточно для получения на фильтре кека толщиной 8–10 мм.

Подать вакуум, быстро установить требуемое разрежение (0,5 бар) и следить за тем, чтобы оно оставалось на этом уровне в течение всего теста.

Как только установится требуемое значение вакуума, включить секундомер и отметить объем уже собранного фильтрата V_0 (время $t = 0$), который нужно будет вычитать из объемов фильтрата, собранных позднее. Отметить объемы фильтрата, собираемые в различные моменты фильтрования: через каждые 10, 15, 20, 30 или 60 с в зависимости от скорости истечения фильтрата. Тест проводят до обезвоживания кека (потеря вакуума вследствие растрескивания кека).

■ Расчет удельного сопротивления фильтрованию

В ходе теста определяют объемы фильтрата V_0, V_1, V_2, V_3, ..., соответствующие моментам времени T_0, T_1, T_2, T_3, ... Наносят экспериментальные точки на график в координатах: абсцисса V_x и ордината:

$$\frac{T_x}{V_x - V_0}.$$

В основном эти точки ложатся на одну прямую (за исключением начала фильтрования и периода обезвоживания кека). Наклон линейного участка полученной экспериментальной кривой определяет величину коэффициента a (гл. 18, п. 7.1.3, рис. 32). **Удельное сопротивление** под давлением 0,5 бар ($49 \cdot 10^3$ Па) описывается выражением:

$$r_{0,5} = \frac{2 \cdot a \cdot PS^2}{\eta C}, \text{ м/кг},$$

где:

a — измеряется в $с/м^6$;

P — в паскалях ($49 \cdot 10^3$ Па);

S — в $м^2$;

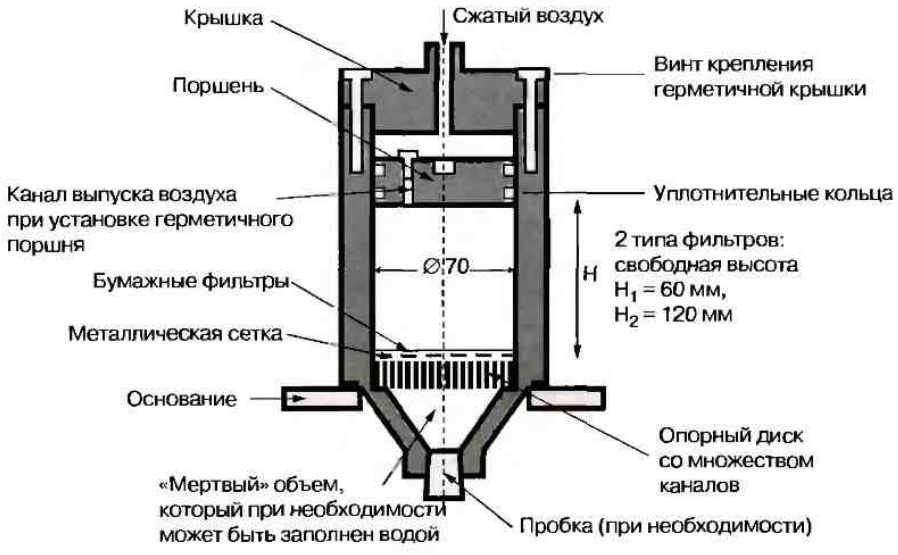
η — в Па · с, (при температуре 20 °C эта величина составляет около $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па · с);

C — в $кг/м^3$.

Примечание. Показатель С, равен содержанию СВ (сухого остатка при температуре 105 °С), деленному на объем осадка; С приближенно можно оценить показателем W (масса ВВ, оставшихся в единице объема фильтрата).

6.6.2. Тест на фильтруемость осадка под давлением

Ячейка под давлением (рис. 20) используется не только для измерения удельного сопротивления, но также и для определения коэффициента сжимаемости кека и предельного содержания СВ. Методика определения та же, что описана в п. 6.6.1.



Для определения:
- удельного сопротивления при различных давлениях;
- коэффициента сжимаемости;
- предельного содержания сухого вещества

Примечание. Поршень используют только при определении предельного содержания сухого вещества.

Рис. 20. Ячейка для измерения фильтруемости под давлением

■ Порядок проведения теста

— Увлажнить бумажный фильтр и подать небольшое избыточное давление для обеспечения герметичности дна ячейки и удаления избытка воды, удерживаемого фильтром.
— Под воронкой ячейки установить стакан для сбора фильтрата.
— Залить в ячейку пробу (100–150 мл жидкого осадка).
— Оставить на 15 с для формирования фильтрующего предслоя и после этого подать давление.

— Постепенно повышать давление до требуемой величины (от 0,5 до 15 бар); использовать поршень для давлений ниже 2 бар не рекомендуется.
— Оставить сливаться фильтрат и отметить его объем (примерно 10 % объема фильтруемой пробы жидкого осадка).
— Включить секундомер и отмечать объем фильтрата в различные моменты времени.
Построить кривую зависимости.
Частота экспериментальных точек зависит от скорости истечения фильтрата.
Расчет сопротивления изложен в п. 6.6.1.

6.6.3. Определение коэффициента сжимаемости

Измерить удельное сопротивление r фильтрации под различными давлениями P и построить кривую зависимости lgr = f (lgP) (рис. 21). Убедиться в линейности экспериментальной кривой и измерить ее наклон, который равен коэффициенту сжимаемости.

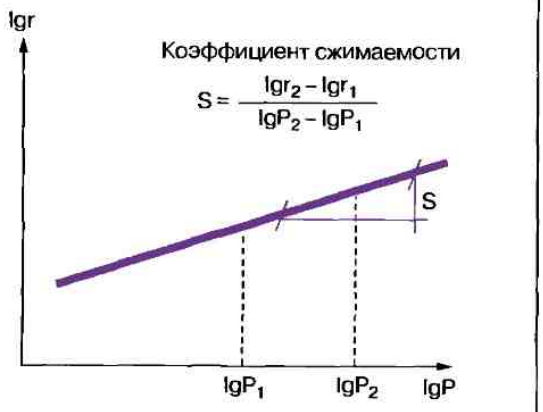


Рис. 21. Определение коэффициента сжимаемости

Для измерения применяется то же лабораторное оборудование, что и в предшествующем тестировании.

Для достижения максимальной точности предпочтительнее задавать не случайные, а заранее выбранные значения давления. Рекомендуется следующая последовательность задаваемых значений давления: 49, 147, 441 и 1323 кПа (или максимальное давление, разрешенное для используемого лабораторного оборудования).

Коэффициент сжимаемости выражают численно в безразмерных единицах.

6.7. Определение предельного содержания сухого вещества в кеке

Измерительное оборудование аналогично тому, что описано в п. 6.6.2.

В данном случае абсолютно необходимо использовать поршень. Задача поршня состоит в том, чтобы, предотвращая растрескивание кека, передать всему осадку давление, которое было создано в ячейке.

Порядок определения тот же, что был описан в п. 6.6.2, однако в данном случае после внесения в ячейку пробы жидкого осадка необходимо выполнить следующие операции:

— опустить поршень до соприкосновения с осадком, сняв предварительно винт, перекрывающий отверстие для выпуска воздуха;
— установить винт на место и затянуть его;

— далее анализ продолжают так же, как и при измерении удельного сопротивления до появления вертикальной асимптотической ветви кривой:

$$f(V) = \frac{t}{V}.$$

На практике фильтрование прекращают, когда наклон касательной в рассматриваемой точке в 5 раз превысит наклон начального прямолинейного участка. Затем следует определить содержание СВ в кеке при выбранном давлении (нагревание до постоянного веса при температуре 105±2 °С).

6.8. Тест на время капиллярного всасывания (CST)

■ Принцип метода

Пробу осадка (кондиционированного или некондиционированного) подвергают воздействию фильтрационных сил, возникающих в результате капиллярного действия поглощающего бумажного фильтра.

■ Измерительный прибор

Прибор (рис. 22) состоит из двух элементов: собственно блок фильтрования и автоматический счетчик времени.

Фильтрующей средой является толстая фильтровальная бумага (обычно марки «Whatman» № 17 или эквивалентная ей), зажатая между двумя прямоугольными блоками из прозрачного пластика. Полый цилиндр опирается на фильтровальную бумагу и служит резервуаром для пробы жидкого осадка. 1А и 1В — датчики, встроенные в первую окружность, концентричную цилиндру, содержащему пробу осадка. Датчик 2 расположен на второй концентрической окружности. Все три датчика имеют электрическое соединение с устройством включения-выключения счетчика времени.

■ Порядок проведения теста

1. Заполнить резервуар (диаметром 10 или 18 мм в зависимости от фильтруемости жидкого осадка) репрезентативной пробой исследуемого осадка.

Если проводится контрольный тест, повторить его не менее двух раз (малый объем исследуемой пробы).

Если же проводятся флокуляционные тесты, следовать предписаниям итеративных методик кондиционирования.

2. С момента заполнения цилиндра фильтрат, находящийся под действием капиллярного всасывания фильтровальной бумаги, начинает постепенно распространяться с большей или меньшей скоростью в зоне вне цилиндра. Скорость, с которой распространяется граница фильтрата, зависит от качества бумаги, но главным образом она определяется фильтруемостью осадка. Когда фронт фильтрата достигает точек 1А и 1В, повышение проводимости между двумя датчиками вызывает запуск счетчика времени. Когда фильтрат достигает датчика 2, аналогичное изменение проводимости между ним и датчиком 1А вызывает остановку счетчика времени.

Таким образом, прибор автоматически определяет время, требующееся границе фильтрата для перемещения от окружности диаметром 32 мм к окружности, имеющей диаметр 45 мм. Эталонное время составляет от 5 до 10 с в зависимости от прибора.

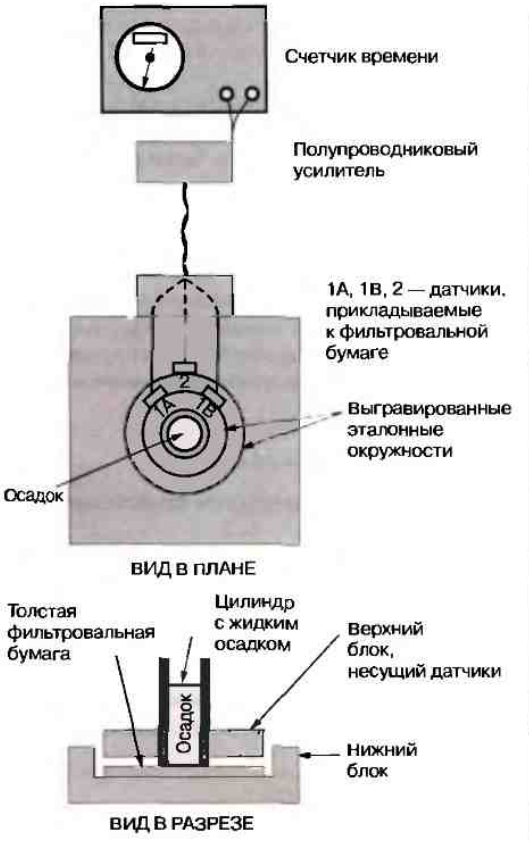


Рис. 22. Прибор для измерения времени капиллярного всасывания

■ Интерпретация результатов

Чем меньше время капиллярного всасывания, тем лучше фильтруемость жидкого осадка. Этот тест, выполняемый в очень короткое время, позволяет сравнивать эффективность минерального и термического кондиционирования (образование очень мелких флокул).

При стандартных условиях применения и для конкретного жидкого осадка (слабые изменения концентрации в источнике отобранной пробы) время капиллярного всасывания может коррелировать с удельным сопротивлением фильтрованию. Таким образом, оно может служить показателем, которого вполне достаточно для оценки фильтруемости жидких осадков, и в этом качестве его рекомендуется использовать для эксплуатационного контроля на сооружениях, оснащенных фильтр-прессами или вакуум-фильтрами.

Если показатель CST использовать для контроля флокуляции с применением полиэлектролитов, то полученные результаты будут иметь небольшое практическое значение в случае образования разнообразных флокул диаметром в несколько миллиметров. Именно это происходит при флокуляции, необходимой для использования ленточных пресс-фильтров; поэтому в данном случае предпочтительным является простой тест на дренируемость.

6.9. Тест на дренируемость

■ Выбор полимера для флокуляции жидкого осадка

Тесты на дренируемость позволяют выбирать полимер для следующих процессов:

— динамическое сгущение с помощью решеток **GDD**, **GDE6** или **GDE8** (см. гл. 18);

— обезвоживание с помощью ленточного пресс-фильтра, центрифуги или фильтр-пресса (см. гл. 18).

В обоих случаях выбор флокулянта исключительно важен, поскольку он обусловливает производительность фильтрования и содержание СВ в осадке.

С этой целью можно использовать три метода, и в каждом случае необходимо иметь следующие материалы:

— набор образцов флокулянтов с концентрацией 1 г/л (порошкообразные полиэлектролиты) или 2 мл/л (эмульсия полиэлектролитов);
— набор химических стаканов емкостью 1 л;
— секундомер.

6.9.1. Тест на дренируемость на воронке Бюхнера

Эта процедура является наилучшим тестом при выборе оптимального для фильтрования флокулянта (дренирование — ленточный пресс-фильтр — фильтр-пресс).

6.9.1.1. Используемое оборудование

— Одна воронка Бюхнера.
— Один стакан для тестов на фильтруемость емкостью 250 мл с боковым отводом.
— Фильтровальная бумага «быстрого» фильтрования.
— Один регулируемый вакуумный насос, позволяющий установить вакуум в 0,5 бар.

6.9.1.2. Ход определения

Тест на дренируемость проводится в следующей последовательности:
— в каждый пронумерованный стакан внести по 200 мл жидкого осадка;
— в каждый стакан при энергичном перемешивании широким шпателем добавлять свой флокулянт до формирования хлопка (диаметром > 3 мм), хорошо различимого в осветляемой воде;
— отметить количество введенного флокулянта и убедиться в том, что дальнейшее его увеличение не оказывает влияния на флокуляцию;
— отобрать для измерений на воронке Бюхнера стаканы, в которых флокуляция осадка потребовала минимального расхода флокулянта.

6.9.1.3. Измерение

Аппарат, используемый для измерений, подобен тому, что представлен на фото 6:
— установить давление 0,5 бар, закрывая воронку Бюхнера резиновой пробкой;
— в один прием вылить пробу сфлокулированного осадка на фильтровальную бумагу;
— включить секундомер после сбора 50 мл фильтрата;
— после сбора 150 мл фильтрата, т. е. через t секунд, выключить секундомер.

Для промышленных тестов отбирают такие полиэлектролиты, для которых время t будет наименьшим (наиболее быстрое дренирование) и, следовательно, межчастичная вода будет менее вязкой.

6.9.2. Тест на дренируемость на решетках GDD, GDE6 и GDE8

Для тестов на решетках **GDD**, **GDE6** и **GDE8** не требуется вакуумный насос — достаточно иметь комплект решеток для дренирования.

■ **Решетка GDD** (размер прозоров, возрастающий от 350 до 600 мкм) используется для обработки биологических жидкостей (от 2 до 8 г/л), а также для промышленных жидких осадков с концентрацией менее 10 г/л (в данном случае обязательным является применение полиэлектролита в форме эмульсии).

■ **Решетка GDE6** (размер прозора 600 мкм) используется для обработки осадков, концентрация которых составляет от 8 до 15 г/л.

■ **Решетка GDE8** (размер прозора 800 мкм) используется для обработки осадков, имеющих концентрацию свыше 15 г/л.

Для каждого теста отбирается проба жидкого осадка объемом 500 мл.

После проведения теста на дренируемость на воронке Бюхнера (п. 6.9.1):

— сфлокулировать жидкий осадок;

— немедленно слить весь сфлокулированный осадок в центр решетки;

— в течение 2 мин дать жидкости стечь с осадка, сворачивая его с помощью широкого шпателя;

— определить содержание СВ в дренированном осадке и собрать фильтрат в стакан;

— отобрать стаканы, содержащие наибольшее количество фильтрата (серия 1);

— среди образцов серии 1 произвести второй отбор в зависимости от количества СВ, осевших на дно стакана;

— отобрать стаканы, содержащие наименьшее количество СВ (серия 2).

Наиболее подходящими флокулянтами являются те, после введения которых пробы попадают в серию 2.

6.9.3. Тесты в промышленных условиях

6.9.3.1. Тесты на решетках GDD, GDE6 или GDE8

Непосредственно на производственной площадке можно проводить тестирование выбранных флокулянтов, контролируя в каждом случае следующие параметры:

— скорость дренирования;

— механическая прочность сфлокулированного и дренированного осадка при его перемещении скребками (способность к сгущению без разрушения флокул, т. е. высокая степень захвата);

— прилипание к решетке сфлокулированного и дренированного осадка (склонность к забиванию решетки).

Выбирать следует такой полимер, который наилучшим образом отвечает одновременно трем следующим требованиям:

— самое быстрое дренирование;

— наилучшая степень задерживания (наименьший вынос твердых веществ осадка);

— наименьшее забивание решетки с течением времени.

6.9.3.2. Тест на ленточном фильтре

Тесты на ленточном фильтре осуществляют после проведения теста на дренируемость, описанного в п. 6.9.1. При этом:

а) в процессе тестирования следует управлять подачей осадка на нижнюю ленту и контроливать следующее:

— фильтр **Superpress**: хорошее отделение флокул на наклонном выходе флокулятора; быстрое дренирование, т. е. после первых 50 см на поверхности остается немного воды;

— комбинация решетка **GDD** + фильтр **Superpress**: осадок, сфлокулированный на выходе решетки **GDD**, не должен быть слишком жидким;

б) проверять эффективность рыхления: при сжатии распределительным роликом из осадка вытесняется небольшое количество воды; формирование валика осадка перед распределительным роликом; зернистый вид флокул (избегать слишком крупных и слишком мелких флокул);

в) контролировать отсутствие боковой ползучести в зоне сжатия;

г) съем осадка должен осуществляться с хорошим отслаиванием: чешуйчатый внешний вид кека, малое прилипание к ткани.

6.10. Оценка содержания сухих веществ после обработки в промышленной центрифуге

Эта лабораторная методика позволяет прогнозировать степень обезвоживания, которой можно достичь в промышленной центрифуге; она применима к любым видам осадков.

6.10.1. Принцип метода

Осадок предварительно флокулируют подходящим полиэлектролитом, т. е. полимером, формирующим при минимальном дозировании крупные, весьма устойчивые флокулы с выделением максимального количества поровой воды. Для выбора флокулянта используют метод, описанным в п. 6.9.1, обращая особое внимание на устойчивость формирующихся флокул в отношении энергичного перемешивания. Сфлокулированный осадок дренируют на образцах решеток.

Дренированный осадок (и, следовательно, сгущенный) вносят в фильтрующий стаканчик лабораторной центрифуги и центрифугируют в течение 5, 10, 15 и 20 мин, создавая центробежную силу 2000 g.

6.10.2. Используемое оборудование

Для оценки содержания СВ после обработки в центрифуге необходимо следующее оборудование:

— решетка **GDD**, **GDE6** или **GDE8** (для дренирования);
— лабораторная центрифуга:
  • поле центробежных сил 2000 g;
  • вертушка (четырехлучевая звезда) для установки стаканчиков – сборников надосадочной жидкости и сетчатых фильтрующих стаканчиков;
— приемные стаканчики со сплошной стенкой: оптимальный объем 200–250 мл;
— фильтрующие стаканчики: оптимальный объем 100 мл (фото 7 и рис. 23):



Фото 7. Стаканчики-приемники и фильтрующие стаканчики

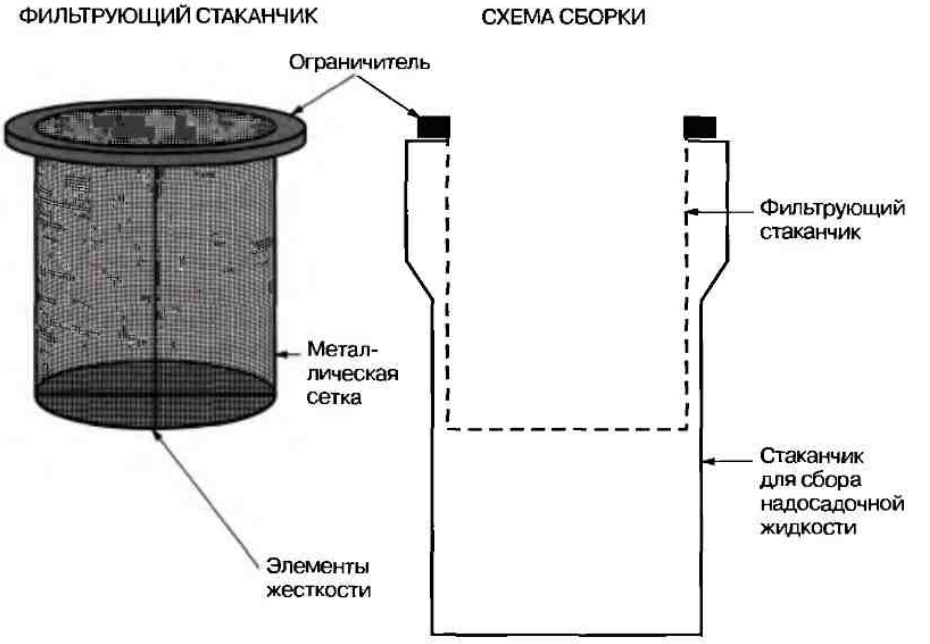


Рис. 23

- 4 стаканчика, изготовленных из сетки с ячейкой 100 мкм: для мелкодисперсных осадков с большим содержанием биологических осадков и гидроксидов;
- 4 стаканчика, изготовленных из сетки с ячейкой 200 мкм: для плотных или волокнистых, более гетерогенных осадков, например для осадков с высоким содержанием первичного осадка.

6.10.3. Ход определения

6.10.3.1. Исследуемая проба

Минимальный объем пробы должен составлять 10 л, при этом необходимо знать следующие характеристики жидкого осадка:

— содержание ВВ, мг/л;
— содержание СВ, %;
— величина pH;
— потери при прокаливании при температуре 105–550 °С (СВ – ЛВ).

При выборе полимера (на образце объемом не менее 500 мл) следует руководствоваться результатами тестов на дренируемость на воронке Бюхнера (см. п. 6.9.1);

Тест сфлокулированного жидкого осадка выполняется на центрифуге в обычном сплошном стаканчике (5 мин, 2000 g).

6.10.3.2. Тест в фильтрующих стаканчиках

После выбора типа сетки (размер ячеек 100 или 200 мкм) следует:

— продренировать 500 мл сфлокулированного жидкого осадка, используя методику тестирования на дренируемость на решетке (см. п. 6.9.2.);

— заполнить доверху все четыре фильтрующих стаканчика.

Примечание. Для проведения этого теста следует использовать дозы полимера, на 20 % превышающие нормальную дозу на стаканчик.

Центрифугировать в течение 5, 10, 15 и 20 мин.

Примечание. Прерывать тест через каждые 5 мин и во избежание формирования в осадке карманов, удерживающих воду, металлическим шпателем измельчать кек, образующийся в фильтрующем стаканчике.

6.10.4. Интерпретация результатов

Наш практический опыт показывает, что промышленная центрифуга, работающая с номинальной производительностью и при оптимальном дозировании реагентов, формирует кек, содержание СВ в котором близко к данным измерений, выполненных на осадке в фильтрующем стаканчике (для прогнозирования сухости кека, получаемого в промышленных условиях, тестирование проводят в течение 10 или 20 мин в зависимости от типа осадка).

7. Исследования гранулированных и порошковых материалов

7.1. Характеристики материалов

Гранулированные материалы, используемые в процессах обработки и очистки воды, имеют самую разнообразную природу (песок, антрацит, вспененная глина, активированный уголь, известняк, смолы и т. п.).

■ Подготовка образца

Изучая гранулированные материалы, следует помнить, что отбираемый образец должен являться представительной пробой поставленного продукта. Точно так же испытание, выполняемое специалистом-аналитиком, должно быть типовым для данного образца.

7.1.1. Гранулометрия фильтрующих материалов

Для проведения гранулометрических анализов в наилучших условиях следует руководствоваться предписаниями французского стандарта NF X 45.401.

Руководствуясь стандартом NF ISO 2591-1, отобрать образец в объеме, соответствующем используемым ситам. Последовательно просеять его на ситах, нормализованных стандартом NF ISO 565 (табл. 7), отмечая массу, задерживаемую на каждом сите.

Исходя из полученных результатов, рассчитать массу материала, прошедшего через каждое сито, — суммарная масса материала (как удержанного, так и не задержанного на этом сите), прошедшего через все сита меньших размеров, — и выразить ее в процентах относительно массы образца, использованного для анализа.

Построить кривую зависимости полученных значений (проценты) от диаметра отверстия каждого сита, откладываемого на оси абсцисс в логарифмических единицах (рис. 24) .

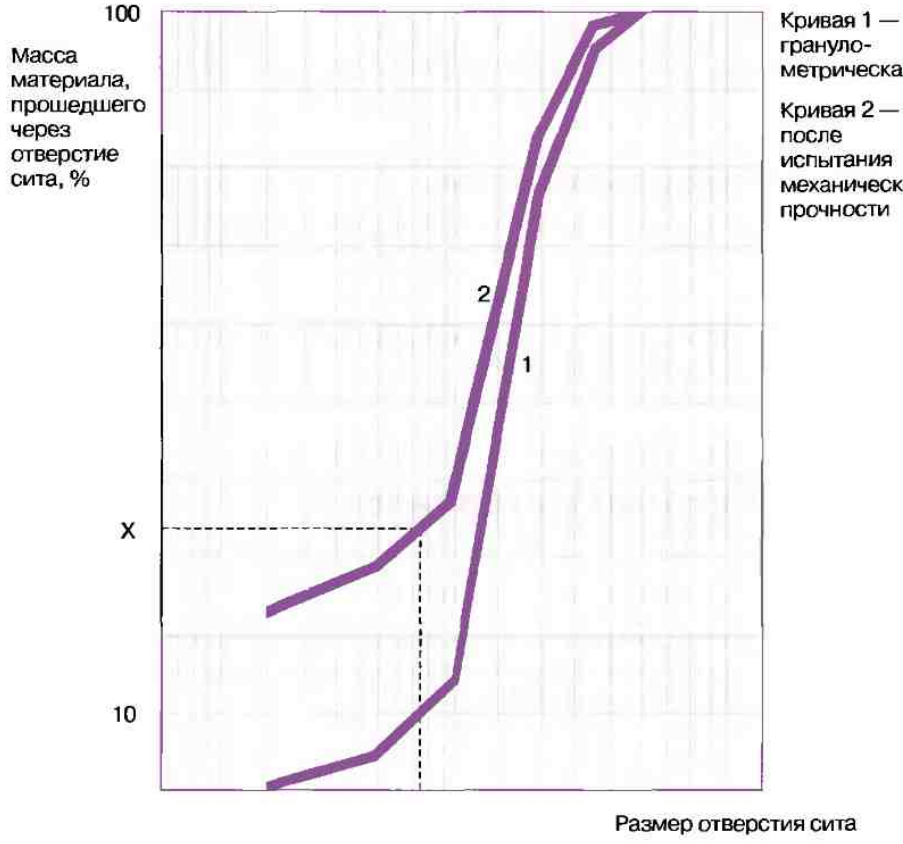


Рис. 24. Использование гранулометрических кривых (для оценки механической прочности фильтрующего материала)

■ Эффективный размер

Эффективный размер гранулированного материала (ТЕ) равен размеру отверстия сита, через которое прошло 10 % веса материала.

■ Коэффициент однородности (CU)

По графику определить размер отверстия сита, через которое прошло 60 % веса материала.

Коэффициент однородности (CU) равен отношению

$$CU = \frac{\text{Размер, соответствующий проходу 60 \% веса}}{\text{Размер, соответствующий проходу 10 \% веса}}.$$

Предпочтительно, чтобы величина этого коэффициента была ниже 1,5. Однако в зависимости от материала приемлемы также коэффициенты, имеющие значение вплоть до 1,8.

Таблица 7
Номинальные стандартизованные размеры отверстий сит

ISO/Великобритания			*Франция/Германия*			*США*		
ISO 565 1990/BSI410-1986			*ISO 565 1990/DIN4188-1977*			*ASTM E11-87-1987*		
Основной	*Дополнительные*		*Основной*	*Дополнительные*		*Обозначение*		
мм	*1° мм*	*2° мм*	*мм*	*1° мм*	*2° мм*	*мм*	*дюймы*	*меш*
125			125			125	5	5 дюймов
	112				112			
		106				106	4,24	4,24 дюйма
	100		100			100	4	4 дюйма
90				90		90	3,5	$3\,^{1}/_{2}$ дюйма
	80		80					
		75				75	3	3 дюйма
	71				71			
63			63			63	2,5	$2\,^{1}/_{2}$ дюйма
	56				56			
		53				53	2,12	2,12 дюйма
	50		50			50	2	2 дюйма
45				45		45	1,75	$1\,^{3}/_{4}$ дюйма
	40		40					
		37,5				37,5	1,5	$1\,^{1}/_{2}$ дюйма
	35,5				35,5			
31,5			31,5			31,5	1,25	$1\,^{1}/_{4}$ дюйма
	28				28			
		26,5				26,5	1,06	1,06 дюйма
	25		25			25	1	1 дюйм
22,4				22,4		22,4	0,875	$^{7}/_{8}$ дюйма
	20		20					
		19				19	0,750	$^{3}/_{4}$ дюйма
	18				18			

Таблица 7 (продолжение)

ISO/Великобритания			*Франция/Германия*			*США*		
ISO 565 1990/BSI410-1986			*ISO 565 1990/DIN4188-1977*			*ASTM E11-87-1987*		
Основной	*Дополнительные*		*Основной*	*Дополнительные*		*Обозначение*		
мм	*1° мм*	*2° мм*	*мм*	*1° мм*	*2° мм*	*мм*	*дюймы*	*меш*
16			16			16	0,625	$^{5}/_{8}$ дюйма
	14				14			
		13,2				13,2	0,53	0,53 дюйма
	12,5		12,5			12,5	0,500	$^{1}/_{2}$ дюйма
11,2				11,2		11,2	0,438	$^{7}/_{16}$ дюйма
	10		10					
		9,50				9,50	0,375	$^{3}/_{8}$ дюйма
	9				9			
8			8			8	0,312	$^{5}/_{16}$ дюйма
	7,10				7,10			
		6,70				6,70	0,265	0,265 дюйма
	6,30		6,30			6,30	0,250	$^{1}/_{4}$ дюйма
5,60				5,60		5,60	0,223	2
	5		5					
		4,75				4,75	0,187	4
	4,50				4,50			
4			4			4	0,157	5
	3,55				3,55			
		3,35				3,35	0,132	6
	3,15		3,15					
2,80				2,80		2,80	0,11	7
	2,5		2,50					
		2,35				2,36	0,0937	8
	2,24				2,24			
2			2			2	0,0787	10
	1,80				1,80			
		1,70				1,70	0,0661	12
	1,60		1,60					
1,40				1,40		1,40	0,0555	14
	1,25		1,25					
		1,18				1,18	0,0469	16
	1,12				1,12			
1			1			1	0,0394	18
	0,90				0,90			

Таблица 7 (продолжение)

ISO/Великобритания			*Франция/Германия*			*США*		
ISO 565 1990/BSI410-1986			*ISO 565 1990/DIN4188-1977*			*ASTM E11-87-1987*		
Основной	*Дополнительные*		*Основной*	*Дополнительные*		*Обозначение*		
мкм	*1° мкм*	*2° мкм*	*мкм*	*1° мкм*	*2° мкм*	*мкм*	*дюймы*	*меш*
		850				850	0,0331	20
	800		800					
710				710		710	0,0278	25
	630		630					
		600				600	0,0234	30
	560				560			
500			500			500	0,0197	35
	450				450			
		425				425	0,0165	40
	400		400					
355				355		355	0,0139	45
i0	315		315					
		300				300	0,0117	50
	280				280			
250			250			250	0,0098	60
	224				224			
		212				212	0,0083	70
	200		200					
180				180		180	0,0070	80
	160		160					
		150				150	0,0059	100
	140				140			
125			125			125	0,0049	120
	112				112			
		106				106	0,0041	140
	100		100					
90				90		90	0,0035	170
	80		80					
		75				75	0,0029	200
	71				71			
63			63			63	0,0025	230
	56				56			
		53				53	0,0021	270
	50		50					
45				45		45	0,0017	325

Таблица 7 (окончание)

ISO/Великобритания			*Франция/Германия*			*США*		
ISO 565 1990/BSI410-1986			*ISO 565 1990/DIN4188-1977*			*ASTM E11-87-1987*		
Основной	*Дополнительные*		*Основной*	*Дополнительные*		*Обозначение*		
мкм	*1° мкм*	*2° мкм*	*мкм*	*1° мкм*	*2° мкм*	*мкм*	*дюймы*	*меш*
	40		40					
		38				38	0,0015	400
	36				36			
32			32			32	0,0012	450
	28				28			
25			25			25	0,0010	500
	22				22			
20			20			20	0,0008	635
16								
12,5								
10								
8								
6,3								
5								

Примечание. В таблице представлены эквиваленты контрольных сит, используемых согласно английским, американским, немецким и другим стандартам.

Для характеристики материалов с зернами специфической конфигурации часто используют специальный показатель: коэффициент сплюснутости.

7.1.2. Коэффициент сплюснутости

Для определения коэффициента сплюснутости в наилучших условиях (выбор оборудования, подготовка образцов, проведение испытаний и т. п.) необходимо следовать рекомендациям стандарта NF P 18-561.

Этот коэффициент определяет долю уплощенных элементов в анализируемом образце; он равняется взвешенной сумме коэффициентов сплюснутости различных гранулометрических фракций материала. Таким образом, прежде всего следует определить гранулометрические фракции образца, иначе говоря, провести ситовый анализ (см. п. 7.1.1).

Каждую гранулометрическую фракцию затем вручную просеивают на решетках с параллельными прорезями, ширина которых определяется в зависимости от гранулометрической фракции (см. табл. 7).

Коэффициент сплюснутости каждой гранулометрической фракции соответствует выраженной в процентах доле образца, прошедшей при просеивании через решетку:

$$\frac{M_e}{M_g}100,$$

где:

M_g — масса каждой гранулометрической фракции, г;

M_e — масса элементов, г, каждой гранулометрической фракции, прошедшей через решетку, определяемую по табл. 7.

Таким образом, коэффициент сплюснутости А образца можно рассчитать по формуле

$$A = \frac{\sum M_e}{\sum M_g}100.$$

7.1.3. Хрупкость

Хрупкость (механическая прочность) материала определяется тем его количеством, которое остается годным к употреблению после дробления, т. е. сохраняет тот эффективный размер, какой имел исходный образец.

■ Порядок проведения испытаний

Испытания на хрупкость обязательно проводят на одном образце гранулированного материала объемом 50 мл путем трех последовательных измерений. Первое измерение состоит в определении гранулометрического состава анализируемого материала. Затем весь материал, задержанный каждым ситом, вносят в металлический цилиндр, имеющий внутренний диаметр 40 мм и высоту 100 мм. Цилиндр укрепляют на радиусе колеса диаметром 34 см. Внутрь цилиндра вносят 18 стальных шариков диаметром 12 мм. Колесо приводят во вращение вокруг центральной оси с частотой 25 об/мин. После 15-минутного вращения (375 оборотов) производят гранулометрический анализ. После анализа материал собирают и вновь вносят в цилиндр вместе с 18 стальными шариками. После повторного вращения в течение 15 мин (суммарно 750 оборотов) еще раз строят гранулометрическую кривую материала.

■ Расчет хрупкости

Обозначим через X процентное содержание материала, размер которого после дробления оказался меньше исходного эффективного размера, тогда доля материала с зерном размером больше эффективного составит (100 – X), %, — это количество соответствует 90 % материала, пригодного для использования после дробления. Таким образом, к использованию пригодно

$$\frac{100}{90}(100 - X),$$

потери, %, составляют

$$\frac{10}{9}(X - 10).$$

Эти потери характеризуют хрупкость материала. На рис. 24 значение X составило 33 %, отсюда хрупкость равняется: $\frac{230}{9} = 25{,}5$ %, т. е., исходя из принятых предельных значений, представленных в табл. 8, в рассматриваемом случае анализированный песок является непригодным для практического использования.

Таблица 8
Предельные значения хрупкости

Оценка хрупкости	*Песок, biolite, антрацит*		*Активированный уголь*	
	15 мин 375 оборотов	*30 мин 750 оборотов*	*15 мин 375 оборотов*	*30 мин 750 оборотов*
Очень хорошая	6–10 %	15–20 %	6–25 %	30–50 %
Хорошая	10–15 %	20–25 %	–	–
Низкая	15–20 %	25–35 %	–	–
Абсолютно непригодная	20 %	35 %	35 %	60 %

7.1.4. Кислотостойкость

Кислотостойкость оценивают по потере массы материала после 24-часового контакта с 20 % HCl (стандарт NF X 45.401). Для песка этот показатель должен составлять менее 2 %.

7.1.5. Плотность

Перед измерениями полезно проверить калибровку объемов, нанесенную на мерные сосуды.

■ Кажущаяся плотность на воздухе

Отвесить 100 г материала и всыпать его в градуированный стакан.

Пусть V, мл, — объем материала по шкале мерного сосуда. Кажущаяся плотность неуплотненного материала составит:

$$\rho_a = \frac{100}{V}, \text{ г/мл.}$$

Можно также измерить плотность материала после его встряхивания в мерном сосуде (кажущаяся плотность уплотненного материала).

■ Истинная плотность

– Непористые материалы

Отвесить 50 г материала и внести его в мерный сосуд емкостью 250 мл, содержащий 100 мл воды. Пусть V, мл, — объем материала по шкале мерного сосуда. Истинная плотность равна:

$$\rho = \frac{50}{V - 100}, \text{ г/мл.}$$

– Пористые материалы

Отвесить 50 г материала и внести его в мерный сосуд емкостью 250 мл со шлифом и отводом для вакуумирования, содержащий 100 мл воды. Подсоединить сосуд к системе вакуумирования и сохранять разрежение –800 мбар в течение 15 мин.

Пусть V, мл, — объем материала по шкале мерного сосуда после снятия вакуума. Истинная плотность равна:

$$\rho = \frac{50}{V - 100}, \text{ г/мл.}$$

7.1.6. Влажность

Этот показатель применяют для характеристик как гранулированных, так и порошкообразных материалов (например, ПАУ).

Точно отвесить 50 г гранулированного материала (или 5 г порошкообразного материала). Пусть масса этой навески равна P_1. Нагревать образец в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 4 ч. После охлаждения в эксикаторе вновь взвесить образец (масса после прокаливания P_2).

Процентное содержание влажности H вычисляют по формуле $H = \frac{P1 - P2}{P1} 100$ в процентах от исходной массы.

7.2. Исследование адсорбционной способности активированного угля

7.2.1. Гранулометрия порошкового активированного угля

Просушить ПАУ в течение 4 ч при температуре 120 °С. Точно отвесить 10 г ПАУ и ссыпать его на первое сито (125 мкм). Смочить уголь и подставить сито под умеренную струю воды, чтобы промыть ПАУ, оставшийся на сите. Промывку проводят над белым эмалированным лотком и продолжают ее до тех пор, пока уголь не прекратит проходить через фильтр. После этого поставить сито в сушильный шкаф и просушить материал в течение 4 ч при температуре 120 °С. Взвесить ПАУ, оставшийся на сите. По разности с исходной массой определить количество угля, прошедшего через сито. Полученный результат выражают в процентах.

Выполнить ту же процедуру с ситами меньшего калибра (90, 63, 45 мкм).

7.2.2. Изотерма адсорбции (изотерма Фрейндлиха)

С помощью изотермы адсорбции можно оценить адсорбционную способность активированного угля в отношении конкретных загрязняющих веществ.

Модель Фрейндлиха (см. гл. 3, п. 10) устанавливает взаимоотношение между массой загрязняющего вещества, удерживаемой единицей массы угля $\left(\frac{X}{M}\right)$, и концентрацией этого вещества в водной фазе (C_e), находящейся в равновесии с углем:

$$\frac{X}{M} = KC_e^{\frac{1}{n}},$$

где K и n — коэффициенты, определяемые экспериментально.

С помощью таких изотерм (см., например, рис. 25) можно определить следующие показатели:

— максимальная адсорбционная емкость угля, позволяющая оценить максимальную массу загрязнителя, удерживаемую в состоянии равновесия единицей массы угля при концентрации загрязняющего вещества в водной фазе, равной исходной концентрации внесенного загрязнителя;

— «индекс» адсорбции (Q_{10}) конкретного загрязнителя, определяемый как масса загрязнителя, удерживаемая единицей массы адсорбента при концентрации загрязнителя, равной одной десятой исходной концентрации внесенного загрязнителя. Этот показатель позволяет оценить адсорбционную способность угля для

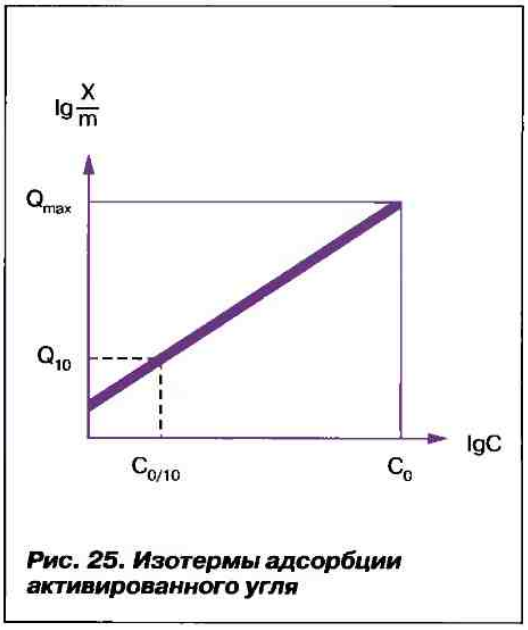


Рис. 25. Изотермы адсорбции активированного угля

средних условий, которые наиболее близки к условиям обычного функционирования угля в режиме фиксированного слоя.

Если эти показатели предполагается использовать для сравнения продукции различных поставщиков и/или методик приемки активированного угля, то предварительно следует очень четко согласовать с поставщиками методики их определения.

7.2.2.1. Построение изотермы

Для построения изотермы нужно выполнить следующее:

— взять шесть стеклянных бутылей емкостью 1,2 л каждая;

— влить по 1 литру воды, содержащей загрязнитель, удаление которого предполагается исследовать (если загрязнитель летуч, то бутыли следует заполнять полностью, чтобы избежать потери массы путем улетучивания):

• если анализируют воду, загрязненную естественным образом, то ее заливают в ее натуральном виде;

• если анализируют модель загрязненной воды, то в каждую бутыль обычно вносят по 1 мг исследуемого загрязнителя — случай исследования пригодности воды для питьевого назначения (при моделировании ПСВ в бутыли добавляют по 10, 100 или 1000 мг загрязнителя в зависимости от исследуемого случая);

— измельчить анализируемый уголь в ступке и сухой порошок просеять через сито 40 мкм; взять порошок, прошедший через сито;

— высушить собранный уголь в чашке при температуре 120 °С в течение 4 ч;

— в бутыли, содержащие исследуемую загрязненную воду, внести возрастающие точные навески угля (см. таблbwe ниже).

Номер бутыли	1	2	3	4	5	6
Доза, мг/л	0	10	20	30	40	50

После умеренного перемешивания (30–40 об/мин) при постоянной температуре в течение более 5 сут каждую пробу фильтруют через ацетат-целлюлозный мембранный фильтр с размерами пор 0,45 мкм. Сливают первые 100 мл и определяют содержание загрязнителя в оставшемся фильтрате. Таким образом для каждой дозы угля получают равновесную концентрацию загрязнителя в воде после контакта с углем.

Строят кривую изотермы в логарифмических координатах, откладывая на оси абсцисс равновесную концентрацию, выраженную в миллиграммах на литр, а на оси ординат — массу удерживаемого загрязнителя, выраженную в миллиграммах на грамм угля (рис. 26).

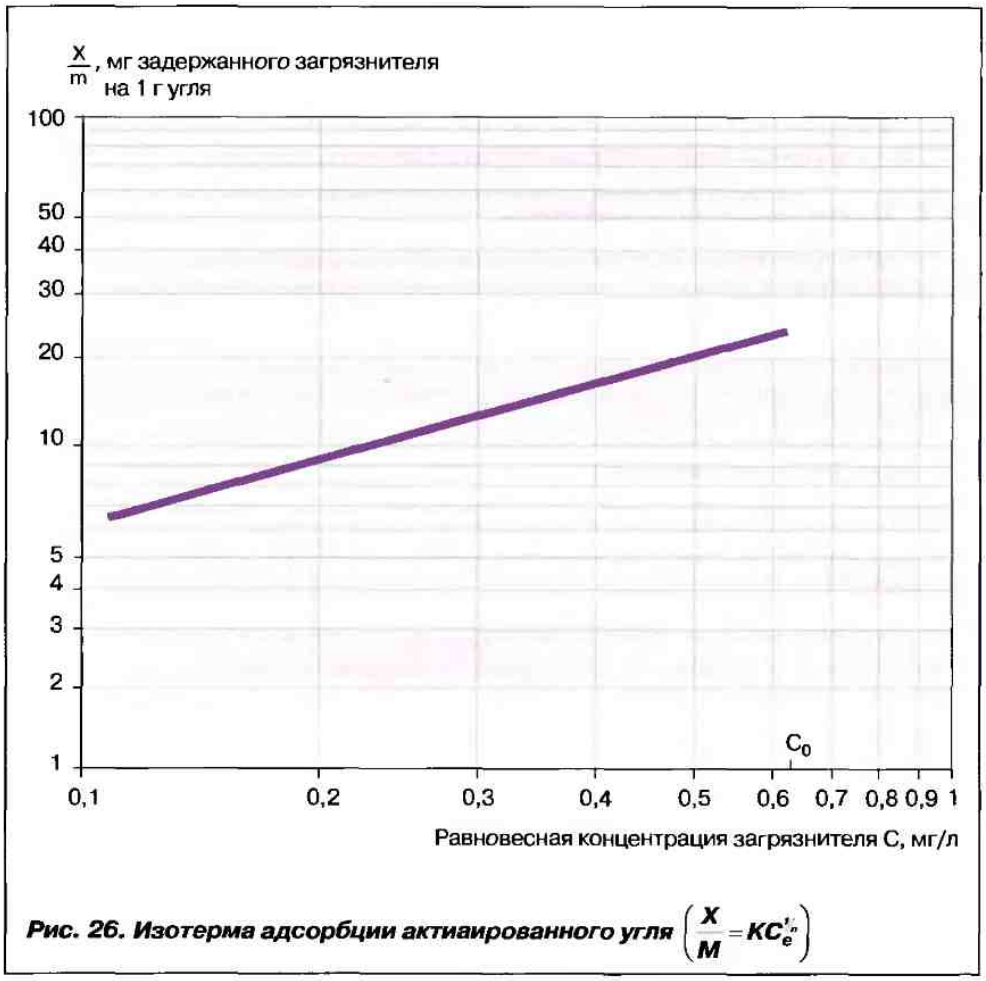


Рис. 26. Изотерма адсорбции актиаированного угля $\left(\frac{X}{M} = KC_e^{1/n}\right)$

7.2.2.2. Изучение кинетики адсорбции

При исследовании гранулированного активированного угля (ГАУ) можно также вводить его в контакт с водой без предварительного измельчения. Этот метод требует длительного перемешивания (несколько недель). Измерение равновесной концентрации в различные моменты контакта двух фаз позволяет описать модель адсорбции исследуемого загрязнителя.

7.2.3. Зольность угля

Взять точную навеску 1 г угля и внести ее в тигель для прокаливания (пусть масса навески равна P_1).

Прокалить уголь при температуре 625±25 °С. Убедиться в полноте прокаливания угля и после охлаждения взвесить образовавшуюся золу (пусть масса золы P_2).

Зольность С вычисляют по формуле

$$C = \frac{P_2}{P_1} 100, \ \%.$$

7.2.4. Йодный индекс

Исходя из изотермы адсорбции йода исследуемым углем, определяют йодный индекс, который выражается числом миллиграммов йода, адсорбированного 1 г угля при концентрации остаточного йода в фильтрате, составляющей 0,02 N.

7.2.5. Дехлорирующая способность

Дехлорирующая способность угля характеризуется высотой слоя, необходимого для снижения в два раза присутствующей дозы хлора при скорости просачивания, равной 20 м/ч.

Для ее определения прокипятить уголь в дистиллированной воде в целях удаления всего воздуха, содержащегося в угле. Засыпать влажный уголь в трубку (диаметром 22 мм) без доступа воздуха до формирования колонки высотой 10 см, обеспечив точное ее измерение.

Из раствора гипохлорита натрия приготовить хлорную воду с pH = 7,5, содержащую 10 мг/л активного хлора.

Пропустить хлорную воду через колонку с углем со скоростью 20 м/ч. После 30 мин фильтрования точно оттитровать пробы воды, взятые на входе (содержание активного хлора — a, мг/л) и выходе (содержание активного хлора — b, мг/л) колонки.

Рассчитать высоту слоя полудехлорирования G по формуле (h — высота колонки угля, см)

$$G = \frac{0{,}301 \cdot h}{\lg \frac{a}{b}}, \text{ см.}$$

Аналогичные измерения можно провести и в отношении других окислителей, например хлораминов, диоксида хлора и т. п.

7.3. Специфический анализ ионообменных смол

7.3.1. Гранулометрия

Гранулометрию смол определяют во влажном состоянии, используя погружной ситовый классификатор.

На верхнее сито помещают 50 или 100 мл смолы. Может использоваться методика, описанная в п. 7.1.1, но измерять следует не вес, а объем смолы на каждом сите (для расчета процентного содержания).

7.3.2. Емкость смолы

7.3.2.1. Катионы — измерение полной емкости

■ Для слабокислотных катионитов

Образец смолы, регенерированный до насыщения соляной кислотой и промытый водой, вводят в контакт с известным количеством гидроксида натрия. Затем оттитровывают избыток гидроксида натрия и измеряют точный объем смолы. Количество поглощенного гидроксида натрия, отнесенное к этому объему, дает полную емкость смолы.

■ Для сильнокислотных катионитов

Образец смолы регенерируют до насыщения соляной кислотой и промывают водой. Затем через смолу пропускают раствор NaCl до нейтральной реакции на бу-

мажном индикаторе. Титруют вытесненную кислотность в жидкости, прошедшей через смолу, и точно измеряют объем смолы. Вытесненная кислотность, отнесенная к этому объему, дает величину полной емкости, которую в этом случае иногда называют сильной емкостью.

7.3.2.2. Анионы — измерение сильной и полной емкости

Для слабо- и сильноосновных анионитов образец смолы регенерируют до насыщения гидроксидом натрия и промывают водой. Затем через смолу пропускают раствор NaCl до нейтральной реакции на бумажном индикаторе. Титруют вытесненную щелочность в жидкости; величина отношения этой щелочности к объему смолы дает «сильную» емкость. Эту же пробу смолы затем вводят в контакт с известным количеством HCl. После этого титруют избыток кислоты; поглощенная доля отображает «слабую» емкость смолы. Полную емкость получают, суммируя полученные при измерениях значения «сильной» и «слабой» емкости.

7.3.3. Загрязненность смол

■ **Органическими веществами**

Некоторый объем смолы вводят в контакт на 12 ч с известным объемом раствора NaCl (100 г/л) и NaOH (20 г/л). После этого определяют перманганатную окисляемость или ООУ в жидкости, прошедшей через смолу; полученные значения, отнесенные к объему смолы, дают количество ОВ, вымытых из смолы (выражается в массе кислорода или массе органического углерода на литр смолы).

■ **Железом**

Известный объем смолы вводят в контакт с известным объемом соляной кислоты, выдержанным в течение 30 мин при температуре 80–90 °С. Определение железа в этой жидкости позволяет рассчитать массу вымываемого железа на литр смолы.

■ **Диоксидом кремния**

Известный объем смолы вводят в контакт с известным объемом раствора едкого натра, выдержанным при температуре 80 °С. Определение диоксида кремния позволяет рассчитать массу вымываемого диоксида кремния на литр смолы.

8. Опытно-промышленные испытания

Иногда даже хорошо известные и проверенные на практике технологии полезно подвергать опытно-промышленным или так называемым пилотным испытаниям на установках, объединяющих в меньшем масштабе (иногда их производительность составляет несколько кубических метров в час) все компоненты реальной технологической линии. Это целесообразно в следующих случаях:

— при необходимости подтверждения технических показателей, обеспечиваемых той или иной технологией в отношении конкретного типа воды (локальные демонстрационные испытания);

— для выбора оптимальных условий функционирования путем варьирования эксплуатационных параметров (скорость, время пребывания, нагрузка и т. д.) в

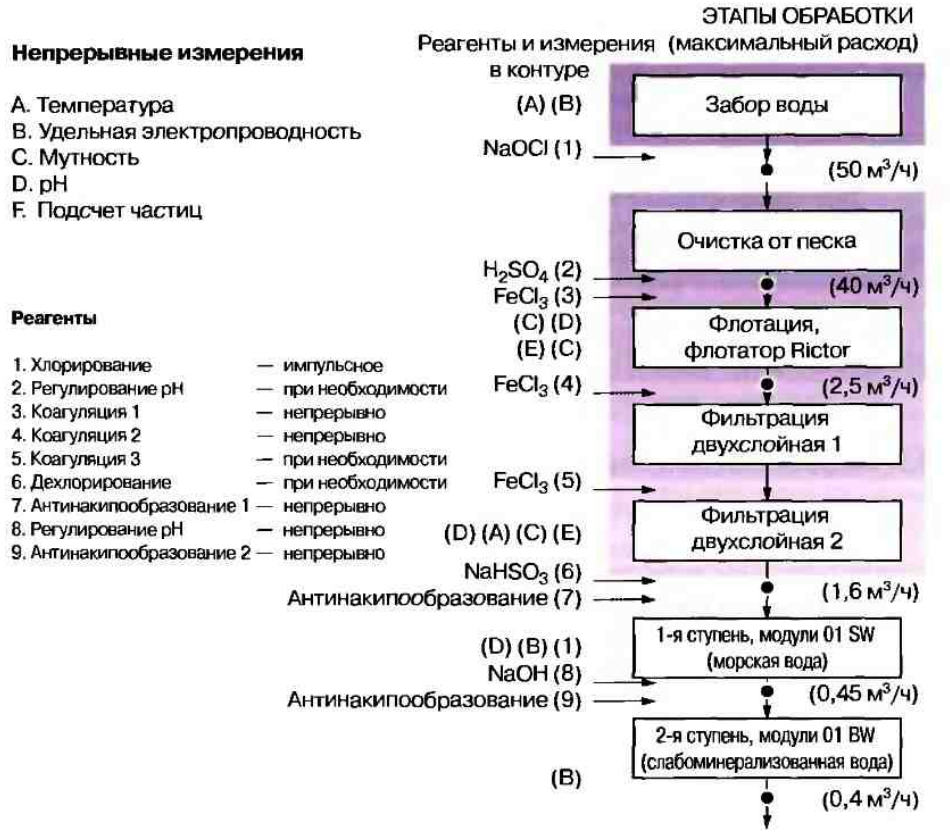


Рис. 27. Пилотная установка предварительной обработки и обратного осмоса проблемной морской воды

зависимости от дозирования реагентов и изменений качества обрабатываемой воды.

Очевидно, что если увеличить до максимальной скорость процесса на какой-то одной стадии, то качество обрабатываемой воды не будет наилучшим, и это должно компенсироваться на следующих стадиях. Искомый оптимум может носить только технико-экономический характер и требует точного баланса капитальных и эксплуатационных расходов с обязательным учетом запаса надежности, необходимого для сооружений и оборудования, которые будут эксплуатироваться в течение 10, 20 и даже 40 лет!

Основная цель пилотных испытаний состоит в следующем:

— охватить весь **диапазон возможных изменений качества реальной воды** в зависимости от времени года, количества атмосферных осадков, наличия производств и человеческой деятельности (туризм и т. п.); очевидно, что продолжительность испытаний такого рода может достигать целого года;

— выявить в технологической линии **стадии, оказывающие влияние на последующие стадии обработки** (например, концентрирование фосфора после физико-химической обработки перед стадией биологической обработки;

нарушения производительности, обусловленные периодической промывкой фильтров и т. п.). Для этого необходимо моделировать весь участок технологической линии, находящийся перед критической стадией, что часто требует значительного усложнения схемы испытаний (на рис. 27 показана схема опытно-промышленной установки обратного осмоса, работающей с проблемной морской водой);

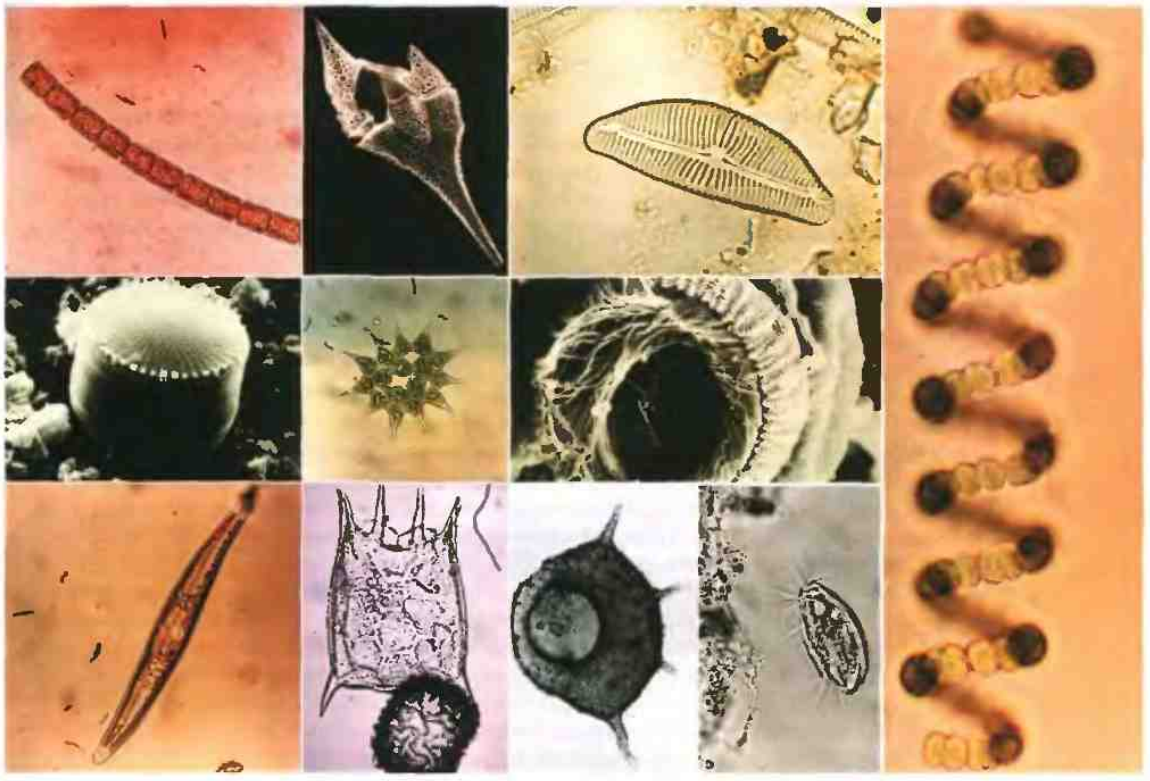
— наилучшим образом определить **нестационарные режимы**: воздействие на технические характеристики биологических систем; временная перегрузка, следующая за периодами средней или низкой нагрузки (например, лыжный уик-энд в туристической зоне и т. п.).

Заметим, что габаритные размеры различных узлов такой пилотной установки и, следовательно, ее производительность, время функционирования и другие показатели можно определить лишь в том случае, если точно известны параметры, которые необходимо исследовать. Например, проблемы длительности фильтроцикла можно моделировать с помощью колонки диаметром 50 мм, тогда как проблемы качества можно исследовать только на колонне диаметром не менее 200 мм, а проблемы промывки материалов (скорость, длительность различных фаз, количество промывной воды) — только на колонне высотой не менее 2 м. Этим и объясняется тот факт, что на пилотной установке, представленной на рис. 27, для оптимизации скорости флотатора типа **Rictor** потребовалась ячейка с площадью сечения не менее 0,8 м^2 (20–30 м^3/ч), тогда как для моделирования фильтров, установленных на последующих этапах линии, вполне достаточной оказалась колонна диаметром 200 мм. Что касается процесса осмоса с двумя ступенями, то система, оснащенная необходимыми контурами рециркуляции, позволяет моделировать:

— либо первую ступень и первый уровень второй ступени;

— либо первую ступень и второй уровень второй ступени (см. гл. 15, п. 2).

Отметим, что обслуживание такой опытной установки требует присутствия одного ответственного исполнителя и двух или трех помощников (не считая выполнение сложных анализов), а при круглосуточном режиме работы понадобится высоконадежная система автоматизации либо трехсменное дежурство одного или двух операторов.



Глава 6

1. ВВЕДЕНИЕ 555
2. ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ ЖИВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ 556
3. ЗНАЧЕНИЕ ВОДНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В ОБРАБОТКЕ ВОДЫ 564

Глава 6

Живые организмы, обитающие в воде

1. Введение

Жизнь зародилась в воде, и в ней протекает значительная часть биологических процессов. Живые организмы могут обитать как в исходной морской среде, так и в реках, ручьях, озерах, водохранилищах, прудах и даже в подземных водах, во льду и в горячих источниках. Многие из них приносят пользу. Так, при самоочищении воды именно с помощью бактерий происходит минерализация органических соединений, образовавшихся в результате фотосинтеза или деятельности человека, чем обеспечивается регенерация минеральных питательных веществ и их возвращение в биологические циклы (см. гл. 2, п. 1).

Биологическая очистка воды также является областью использования человеком водных микроорганизмов, выращиваемых на очистных сооружениях. Но обилие живых организмов в воде может ухудшить качество водной среды (например, при антропогенной эвтрофикации) или сделать воду вовсе не пригодной для человека. В естественных условиях микроорганизмы могут выделять трудноустранимые ве-

щества, придающие воде сильный привкус почвы, тины или плесени, и, наконец, они могут наносить ущерб здоровью человека как в силу своей природы (патогенные микроорганизмы), так и выделением метаболитов (токсины водорослей).

Напомним, что **экология** — это наука, изучающая взаимоотношения между живыми организмами и окружающей средой. Биологическая очистка воды в своем роде тоже экологический процесс: благодаря применению технологий очистки промышленных и городских сточных вод осуществляется защита природной среды от загрязнения и эвтрофикации (см. гл. 2, п. 1.9), причиняющих значительный ущерб.

Эта глава посвящена главным образом биологии пресных вод. Помимо общепринятой классификации пресноводных организмов в ней рассматриваются основные группы водных организмов, которые либо играют положительную роль, либо являются загрязнителями воды и помехами при очистке сточных вод. Приведены также несколько упрощенных классификационных определителей, что, однако, не избавляет читателя от необходимости обращаться к специальным изданиям.

2. Принципы классификации живых микроорганизмов

Еще не так давно живые организмы подразделяли на два надцарства по критерию строения клетки (см. также гл. 1, п. 3.2):

— **прокариоты** (клетки без дифференцированного ядра), которые включают в себя царства *бактерий* и синезеленых водорослей, или *Cyanophycea*, причем последние были позднее отнесены к бактериям под новым названием *Cyanobacteria* (Stanier et al., 1978);

— **эукариоты** (хромосомы объединены в ядре, отделенном от цитоплазмы ядерной мембраной), которые охватывают царство *растений* (кроме синезеленых водорослей) и царство *животных*.

Молекулярная биология позволила выделить еще одно надцарство — **археобактерии** (1977). Оказалось, что эти одноклеточные организмы, ранее относившиеся к бактериям, содержат в своей рибосомной РНК совсем иные нуклеотидные структуры. Теперь они классифицируются отдельно, что позволяет в настоящее время различать три надцарства:

— **архе(о)бактерии** (возможны два написания);

— «настоящие» **бактерии** (царство бактерий);

— **эукариоты** (царство растений и царство животных).

Переход от первого к последнему демонстрирует основной путь развития жизни. Что касается **вирусов**, то они представляют собой всего лишь макромолекулы нуклеиновой кислоты (ДНК или РНК), одиночные или фрагментированные на несколько хромосом (например, в вирусе гриппа их восемь), в сочетании с белками, образующими вокруг нуклеиновой кислоты оболочку, называемую капсидом. Можно считать, что вирусы образуют особый мир на границе между живой и неживой материей.

Ниже приведены упрощенные таблицы для каждого царства (табл. 1–5), где выделены некоторые подразделы (тип/отдел, класс, отряд/порядок, семейство и род), а в них — группы, представляющие интерес с точки зрения их обитания в водной среде. На уровне отрядов, семейств и родов в качестве иллюстраций рассмотрены лишь отдельные примеры. Более подробные сведения можно найти в разделах, посвященных бактериологии и планктону.

2.1. Вирусы

Одни считают вирусы «суббиологическими» системами, другие — живыми организмами, во всяком случае, вирусы являются только генетическими посланниками, а не клетками. Взятый в отдельности вирус не способен к метаболизму и размножению. Он может воспроизводиться только за счет инфицированной им живой клетки — это **абсолютный паразит** (Lwoff, 1953). Размер вирусов, как правило, составляет от

Таблица 1

Тип нуклеиновой кислоты	*Капсид*		*Семейство*	*Какие заболевания вызывают (примеры)*
	Тип симметрии	*Оболочка*		
РНК	Кубический	Нет	Reoviridae	Респираторные заболевания, диарея, гастроэнтериты
			Caliciviridae	Гастроэнтериты (Норуолк), гепатит Е
			Picornaviridae	Гепатит А, энтеровирусные заболевания (полиомиелит, ECHO, Коксаки)
		Есть	Flaviviridae (Арбовирусы [1])	Гепатит С, желтая лихорадка, лихорадка Денге
			Togaviridae	Краснуха
	Спиральный	Есть	Coronaviridae	Гастроэнтериты, SRAS
			Rhabdoviridae	Бешенство
			Paramyxoviridae	Корь, свинка
			Orthomyxoviridae	Грипп
	Сложный	Есть	Arenaviridae	Геморрагические лихорадки
			Retroviridae	СПИД (ВИЧ)
ДНК	Кубический	Нет	Papilloviridae	Бородавки
			Parvoviridae	Гастроэнтериты
			Adenoviridae	Бронхопневмония
		Есть	Iridoviridae	—
			Herpesviridae	Ветряная оспа, опоясывающий лишай, герпес
	Неопределенный	Есть	Hepadnaviridae	Гепатиты В и D
	Сложный	Есть	Poxviridae	Оспа, миксоматоз

[1] Арбовирус (от англ. ***Arthropod borne virus***) — вирус, переносимый жалящими насекомыми.

10 до 300 нм. Вирусы классифицируют на основе состава их нуклеиновых кислот (РНК или ДНК), их морфологии, т. е. типа симметрии (см. ниже п. 3.2.1, рис. 11) и наличия или отсутствия липопротеиновой оболочки вокруг капсида (табл. 1).

Вирусы также можно классифицировать на основе специализации их паразитирования: вирусы бактерий, или бактериофаги (ДНК); вирусы растений (РНК) и вирусы животных (РНК или ДНК).

2.2. Археобактерии

Эти примитивные бактерии, модели предшественников классических прокариот, обитают, как правило, в экстремальных условиях — таких, в каких они могли существовать в начале истории Земли. В наше время их можно обнаружить в кислых или очень горячих источниках, сильно соленых водах, на дне морей, а также в пищеварительном тракте животных или, если иметь в виду обработку воды, в метантенках. В табл. 2 перечислены некоторые формы, соответствующие основным средам обитания.

Таблица 2
Археобактерии

Подгруппа	*Род (примеры)*	*Среда обитания*
Метанобактерии	*Methanobacterium* *Methanospirillum* *Methanosarcina* *Methanococcus*	Дно морей, пищеварительный тракт животных, **метантенки**
Галобактерии		Сильно соленые воды
Термо- и ацидофильные бактерии	*Thermoplasma* *Sulfolobus*	Кислые и/или очень горячие источники

2.3. Царство бактерий

Бактерии — микроскопические одноклеточные организмы, одиночные или колониальные. Как уже отмечалось выше, прокариоты по своим признакам отличаются от двух последующих царств (животных и растений); тем не менее у бактерий обнаруживается сходство с каждым из них. В предложенной ниже классификации бактерий [Прево (Prévot), 1961)] (табл. 3) имеется четыре типа: помимо типа настоящих бактерий (*Eubacteria*), три других демонстрируют определенные аналогии либо с грибами (*Mycobacteria*), либо с водорослями (*Algobacteria*), либо с одноклеточными животными — простейшими (*Protozoobacteria*). Рис. 1 в п. 3.1.1 иллюстрирует многообразие царства бактерий.

Таблица 3

Царство бактерий

Тип	*Класс*	*Порядок*	*Семейство*	*Род (примеры)*
Eubacteria	Asporulales	Micrococcales	Neisseriaceae Micrococcaceae	*Neisseria* ***Streptococcus, Staphylococcus***
		Bacteriales	Pseudomonadaceae Enterobacteriaceae Parvobacteriaceae Ristellaceae Protobacteriaceae Bacteriaceae	***Pseudomonas, Serratia*** ***Escherichia, Salmonella, Shigella, Yersinia*** ***Pasteurella, Brucella*** *Ristella* ***Nitrobacter, Nitrosomonas, Thiobacillus*** *Bacterium, Lactobacillus*
		Spirillales	Vibrionaceae Spirillaceae	***Vibrio***, *Cellvibrio* *Spirillum*, ***Campylobacter***
	Sporulales	Bacillales	Bacillaceae Innominaceae	***Bacillus*** *(B. subtilis)* *Innominatus*
		Clostridiales	Endosporaceae Clostridiaceae	*Endosporus* ***Clostridium*** *(Cl. perfringens)*
		Plectridiales	Terminosporaceae Plectridiaceae	*Terminosporus* *Plectridium*
		Sporovibrionales	Sporovibrionaceae	***Sporovibrio*** *(или* ***Desulfovibrio)***
Mycobacteria	Actinomycetales	Actinobacteriales	Sphaerophoraceae Actinomycetaceae Streptomycetaceae	*Sphaerophorus* ***Actinomyces, Nocardia*** ***Streptomyces***, *Micromonospora*
		Mycobacteriales	Mycobacteriaceae	***Mycobacterium***
	Myxobactariales	Myxococcales	Myxococcaceae	*Myxococcus*
		Angiobacteriales	Archangiaceae Sorangiaceae Polyangiaceae	*Archangium* *Sorangium* *Polyangium, Chondromyces*
		Asporangiales	Cytophagaceae	*Cytophaga, Flexibacter*
	Azotobacteriales	Azotobacteriales	Azotobacteriaceae	*Azotobacter*
Algobacteria	Siderobacteriales	Chlamydobacteriales	Chlamydobacteriaceae Crenothricaceae Siderocapsaceae	***Sphaerotilus, Leptothrix*** ***Crenothrix***, *Clonothrix* ***Siderocapsa, Sideromonas, Ferrobacillus***
		Caulobacteriales	Caulobacteriaceae Gallionellaceae	*Caulobacter* ***Gallionella***
	Thiobacteriales	Rhodothiobacteriales	Thiorhodaceae Thiobacteriaceae Athiorhodaceae	*Thiocystis*, ***Chromatium*** *Thiobacterium, Thiospira* *Rhodopseudomonas*

Таблица 3 (окончание)

Тип	*Класс*	*Порядок*	*Семейство*	*Род (примеры)*[1]
Algobacteria	Thiobacteriales	Chlorobacteriales	Chlorobacteriaceae Chlorochromatiaceae	*Chlorobium, Pelodyction* *Chlorochromatium*
		Leucothiobacteriales или Beggiatoales	Beggiatoaceae Achromatiaceae	***Begglatoa, Thiothrix*** *Achromatium*
	Cyanobacteriales (синезеленые водоросли)	См. Cyanophyta — в табл. 4, относящейся к царству растений, к которому их ранее относили		
Protozoobacteria	Spirochaetales	Spirochaetales	Spirochaetaceae Treponemaceae	***Spirochaeta*** ***Treponema, Leptospira***

[1] Жирным шрифтом выделены названия родов, чаще всего упоминаемых в связи с очисткой воды: патогенные бактерии; бактерии, участвующие в их очистке.

2.4. Царство растений

В начале классификации находятся *Myxomycetes* (низшие грибы) и *Eumycetes* (высшие грибы). За ними следуют многочисленные отделы водорослей, далее — *Bryophyta* (моховидные), *Pteridophyta* (сосудистые споровые) и, наконец, высшие растения (табл. 4).

Таблица 4

Царство растений

Отдел или подотдел	*Класс (примеры)*	*Порядок (примеры)*	*Семейство (примеры)*	*Род (примеры)*
• **Thallophyta** (клеточные споровые):				
Myxomycetes	Myxogastromycetes	Physarales	Didymiaceae	Didymium
Eumycetes	Phycomycetes Zygomycetes Ascomycetes Basidiomycetes	Leptomitales Mucorales Aspergillales Agaricales	Leptomitaceae Mucoraceae Aspergillaceae Amanitaceae	Leptomitus Mucor Aspergillus Amanita
Chlorophyta (зеленые водоросли)	**Chlorophyceae**	Volvocales Chlorococcales Ulothrichales Chaetophorales Conjugales	Chlamydomonadaceae Hydrodictyaceae Ulothricaceae Chaetophoraceae Zygnemataceae	Chlamydomonas **Pediastrum** Ulothrix **Draparnaldia** **Spirogyra**
Euglenophyta	Euglenophyceae	Euglenales	Euglenaceae	**Euglena**

Таблица 4 (окончание)

Отдел или подотдел	*Класс (примеры)*	*Порядок (примеры)*	*Семейство (примеры)*	*Род (примеры)*
Chrysophyta (золотистые водоросли)	Bacillariophyceaeили **Diatomeae**	Centrales	Coscinodiscaceae	***Cyclotella***
		Pennales	Araphideae Monoraphideae Biraphideae	***Synedra*** *Rhoicosphenia* ***Navicula***
	Chrysophyceae	Ochromonadales	Synuraceae	***Synura***
	Xanthophyceae или желтозеленые	Heterotrichales Heterosiphonales	Heterotrichaceae Vaucheriaceae	*Tribonema* *Vaucheria*
Cyanophyta (синезеленые водоросли)	Myxophyceae или **Cyanophyceae** [1]	Chroococcales Hormogonales	Chroococcaceae Oscillatoriaceae	***Microcystis*** ***Oscillatoria***
Rhodophyta (красные водоросли)	Rhodophyceae	Bangiales Floridea	Bangiaceae Batrachospermaceae	*Bangia* *Batrachospermum*
Pyrrhophyta	Cryptophyceae	Cryptomonadales	Cryptomonadaceae	***Cryptomonas***
	Dinophyceae (или Dinoflagellata)	Peridiniales Dinocapsales	Peridiniaceae Gloeodiniaceae	***Peridinium*** *Gloeodinium*
Phaeophyta (бурые водоросли)	Phaeophyceae	Fucales Laminariales	Fucaceae Laminariaceae	*Fucus* *Laminaria*
Bryophyta (моховидные)	Печеночники Мхи	Jungermanniales Sphagnales	Jungermanniaceae Sphagnaceae	*Riccia* *Sphagnum*
Pteridophyta (сосудистые споровые)	Pteridiales (папоротниковые)	Leptosporangiales	Osmundaceae Polypodiaceae	*Osmunda* *Polipodium (многоножка)*
		Hydropteridales	Salviniaceae	*Salvinia, Azolla*
Spermatophyta (семенные растения):				
Голосеменные	Хвойные	Abietales	Pinaceae	*Abies (пихта)*
Покрытосеменные	Однодольные	Fluviales Glumiflores	Potamogetonaceae Graminea	*Potamogeton* *Злаковые растения*
		Cyperales	Juncaceae Cyperaceae	*Камыш* *Осока*
		Spadiciflores Pandanales	Lemnaceae Typhaceae	*Lemna (ряска), Wolffia* *Рогоз*
	Двудольные	Ranales	Ceratophyllaceae Nymphaeaceae	*Роголистник* *Кубышка, кувшинка*
		Leguminosa Fagales	Papilionaceae Fagaceae	*Горох, фасоль* *Дуб, бук*

[1] В настоящее время чаще причисляется к бактериям под названием Cyanobacteria.
Примечание. Водоросли, названия которых выделены жирным шрифтом, либо образуют токсины, либо придают воде привкус и запах, либо засоряют фильтры.

2.5. Царство животных

Одноклеточные животные — это самые простые организмы (*Protozoa*), которые имеют в своем составе многочисленные паразитические формы (из жгутиковых только *Polymastigina* и *Diplomonadina* включают свободно живущие виды). Споровики (*Sporozoa*) все являются паразитами.

В планктоне и биомассе активного ила можно обнаружить многочисленных простейших, значимость и разнообразие которых весьма велики (см. п. 3).

Губки составляют группу, переходную от одноклеточных к многоклеточным; примитивные губки можно сравнить с колонией дифференцированных одноклеточных. Далее, по мере продвижения к высшим животным, мы встречаем типы, важные для формирования планктона — это, в частности, черви, коловратки (*Rotifera*) и членистоногие (ракообразные и личинки насекомых).

Система классификации, предложенная в табл. 5 (приведены только примеры), не может считаться универсальной — существуют и другие классификации.

Таблица 5

Царство животных: Подцарство I. Protozoa (простейшие)

Тип	*Класс (примеры)*	*Отряд (примеры)*	*Род (примеры)*[1]
Саркодовые	Actinopoda	Radiolaria	*Hexacontium*
	Rhizopoda	Amoebina[2] Testacea Foraminifera Heliozoa	*Amoeba*, ***Entamoeba (E. histolytica)***, ***Naegleria*** *Arcella*, *Difflugia* *Polystomella*, *Elphidium* *Actinophrys*
Жгутиковые (Flagellata или Mastigophora)	Zooflagellata	Protomonadina Polymastigina Diplomonadina Hypermastigina Opalinina	***Trypanosoma (T. gambiense)*** ***Trichomonas*** ***Giardia (G. lamblia)***, *Hexamitus* *Симбиотические паразиты насекомых (Calotermes)* —
Споровики	Telosporidia	Gregarinida Coccidiida Haemosporidia	***Monocystis*** ***Cryptosporidium***, ***Cyclospora***, ***Toxoplasma*** ***Plasmodium (P. falciparum)***
	Cnidosporidia	Myxosporidia **Microsporidia**	*Myxobolus* ***Enterocytozoon***, ***Encephalitozoon***, ***Nosema***
Инфузории	Ciliata	Holotricha Heterotricha (или Spirotricha) Peritricha Hypotricha	*Paramecium*, *Coleps*, ***Balantidium (B. coli)*** *Stentor*, *Stylonichia* *Vorticella*, *Epistylis*, *Opercularia* *Euplotes*, *Aspidisca*
	Tentaculifera (Suctoria)	Suctoria	*Acineta*, *Podophrya*, *Tokophrya*

Таблица 5 (продолжение)

Царство животных: Подцарство II. Metazoa (многоклеточные)

Тип	*Класс (примеры)*	*Подкласс (примеры)*	*Отряд (примеры)*	*Род (примеры)*
Губки	Известковые губки Стеклянные губки	Demospongia	Homocoela Tetraxonida	*Ascon* *Spongilla*
Кишечнополостные или полипы	Hydrozoa Scyphozoa Anthozoa	Hexacorallia	Hydroidea Medusa Madreporaria	*Hydra* *Craspedacusta* Кораллы
Иглокожие	Echinida			Морские ежи
Плоские черви	*Turbellaria* **Trematoda** **Cestoda**	Neophora Eucestoda	Tricladida Digenea Cyclophyllidea	Планария **Сосальщики, Schistosoma** ***Taenia***
Немертины	Nemertini	Enopla	Bdellonemertidae	*Protosoma*
Круглые черви	Gastrotricha		Chaetonotidae	*Chaetonotus*
	Nematoda	Aphasmida	Trichocephalidae	**Трихина**
		Phasmida	Tylenchidae Ascarididae	**Угрица** ***Аскарида, острица***
	Acanthocéphala Gordiacea		Archiacanthocéphala Gordiodae	*Gigantorhynchus* *Gordionus*
Коловратки	Bdelloidea		Bdelloidea	*Philodina* [4]
	Monogononta		Ploimidea Flosculariacea	*Keratella* [4] *Hexarthra* [4]
Эхиуриды	Звездчатые черви		Echiurina	Bonellia
Кольчатые черви	Polychaeta		Nereidae	*Nereis*
	Oligochaeta		Clitellata Hirudinea	*Трубочник* [4], *наяда* [4], дождевой червь Пиявки *(Hirudo и др.)*
Мшанки, плеченогие	Bryozoa Brachiopoda	Ectoprocta Testicardina	Phylactolaemata	*Cristatella* *Terebratulina*
Моллюски	Amphineura Scaphopoda Gastropoda Lamellibranchia	Polyplacophora Pulmonata Bivalvia	Acanthochitones Solenoconques Basommatophora Eulamellibranchia	Chiton Dentalium Катушка, прудовик Дрейссена *(мидия)* [4]
	Головоногие	*Dibranchia*	Octopoda Decapoda	*Осьминог* (спрут) Каракатица, кальмар
Членистоногие	Ракообразные	Entomostraca	Ostracoda Copepoda Cladocera	*Cypris* *Циклоп* [4] *Дафния* [4], *босмина* [4]
		Malacostraca	Isopoda Amphipoda Decapoda	*Водяной ослик* [4], мокрица *Гаммарус* [4] *Рак речной* (Astacus)
	Тихоходки Многоножки Паукообразные Насекомые	Diplopoda Pterygota	Eutardigrada Chilognatha Acarina Diptera	*Macrobiotus* Кивсяк *Hydrachna* [4] Chironomus [4]

Таблица 5 (окончание)

Царство животных: Подцарство II. Metazoa (многоклеточные)

Тип		*Класс (примеры)*	*Подкласс (примеры)*	*Отряд (примеры)*	*Род (примеры)*
Полухордовые		Кишечнодыша-щие			
Хордовые	*Оболочники* Бесчерепные	Асцидии Головохордовые			Phallusia, Ascidiella Ланцетник
	Позвоночные	Круглоротые Хрящевые рыбы Костные рыбы	Elasmobranchii Neopterygii	Миноги Хрящевые рыбы Костистые рыбы	Минога Акула Форель
		Земноводные		Хвостатые Бесхвостые	Протей, тритон, аксолотль Лягушка, жаба
		Пресмыкающиеся Птицы *Млекопитающие*	Гусеобразные *Плацентарные*	Черепахи Утиные *Приматы*	Черепаха Утка **Человек**[3]

[1] Жирным шрифтом выделены организмы, являющиеся паразитами человека.
[2] Или Gymnamoebina — голые свободноживущие амебы.
[3] Организмы, присутствие которых нежелательно в водопроводах.
[4] Виды, вредные для человека.

3. Значение водных микроорганизмов в обработке воды

Далее рассматриваются главные проблемы, обусловленные водными организмами, сгруппированными *по той роли*, которую они играют *при получении питьевой* воды (пп. 3.1 и 3.2) и очистке использованной воды (п. 3.3). В каждом случае также показаны основные принципы идентификации организмов. Условия их полезного применения будут рассмотрены в главах, посвященных, частично или полностью, биологической обработке (в частности, гл. 4, 11, 12, 18, 22, 23 и 25).

3.1. Микроорганизмы, обитающие в природной пресной воде

Существует целый комплекс организмов, приспособленных к жизни в воде. Они составляют водную флору (растительную и бактериальную) и фауну. Каждый организм играет свою роль в поддержании сложного равновесия, складывающегося в водных экосистемах, где сосуществуют продуценты (автотрофы) и потребители ОВ или организмов (гетеротрофы). Усиленное размножение водорослей при загрязнении воды биогенными веществами может причинить вред ее потребителям. В частности, водоросли и водные растения при сочетании благоприятных условий создают путем фотосинтеза из простых питательных веществ (C, N, P) огромную массу органики, активизируя все пищевые цепи и оказывая влияние на качество воды (см. «Эвтрофикация», гл. 2, п. 1.9).

3.1.1. Бактерии

В царстве бактерий (рис. 1) сосуществуют автотрофные (хемоавтотрофные бактерии, см. гл. 1, п. 3.1.2.1, и гл. 2, пп. 1.5, 1.7 и 1.8) и гетеротрофные (преимущественно редуценты) организмы. Последние имеют метаболизм, аналогичный метаболизму бактерий, находящихся в активном иле и в пленках биологических фильтров.

3.1.2. Водоросли

Классификация водорослей приведена в п. 2.4, а виды некоторых из них — на рис. 5–7. Они могут быть плавающими (фитопланктон) или прикрепленными к субстрату (перифитон).

В случаях обильного цветения микроскопических **планктонных водорослей** их концентрации легко достигают нескольких десятков тысяч особей на миллилитр воды, при этом вода приобретает интенсивную окраску (зеленого, синезеленого или коричневого цвета — в зависимости от доминирующих видов). При определенных условиях они образуют на поверхности сплошной слой, так называемые *пятна цветения* (некоторые цианобактерии и др.).

На водопроводных станциях насыщенная микроскопическими водорослями вода должна обрабатываться сравнительно высокими дозами коагулянта; бóльшую часть водорослей устраняют до фильтрования, так как иначе повышается риск быстрого засорения фильтров. Водоросли, оставшиеся в очищенной воде, повышают концентрацию в ней ОВ, что приводит к снижению концентраций остаточного хлора и растворенного кислорода и благоприятствует развитию микроскопических животных, питающихся водорослями (см. п. 3.1.3). Поэтому необходимо практически полное удаление водорослей из воды перед ее подачей потребителю.

Перифитон (включающий микро- и макроводоросли) представляет собой помеху при обработке воды, поскольку развивается на стенках оборудования (часто требуется особое покрытие, если вода не содержит остаточного окислителя).

Водоросли синтезируют не только свои вещества, но также выделяют в водную среду соединения (**метаболиты**), которые в случае обильного размножения водорослей вызывают осложнения при очистке питьевой воды, а именно:

— **влияние на процесс обработки**: повышение потребности в коагулянте, появление тригалогенометанов, ингибиторов флокуляции, растворенного газа приводят к увеличению объема осадков в отстойниках или к резкому падению напора в фильтрах, росту плесени, которая забивает фильтры и вызывает последующую их флокуляцию в сети распределения воды;

— **придание воде привкусов и в особенности запаха**; здесь следует отметить:

- летучие вещества — внеклеточные метаболиты, выделяемые различными типами водорослей (а также актиномицетами), являющиеся причиной специфических запахов, например:
  - геосмин (см. рис. 2): запах почвы и плесени;
  - 2-метилизоборнеол (см. рис. 2): запах почвы и плесени;
  - гексаналь и гептаналь (запах рыбы);
  - другие вещества: запахи ароматических веществ, травы, гнили; спектр таких веществ весьма разнообразен, и преобладающий запах зависит от доминирующей группы водорослей (см. табл. 6);
- некоторые фенольные соединения, секретируемые цианобактериями: они реагируют с хлором и являются причиной привкуса хлорфенола;

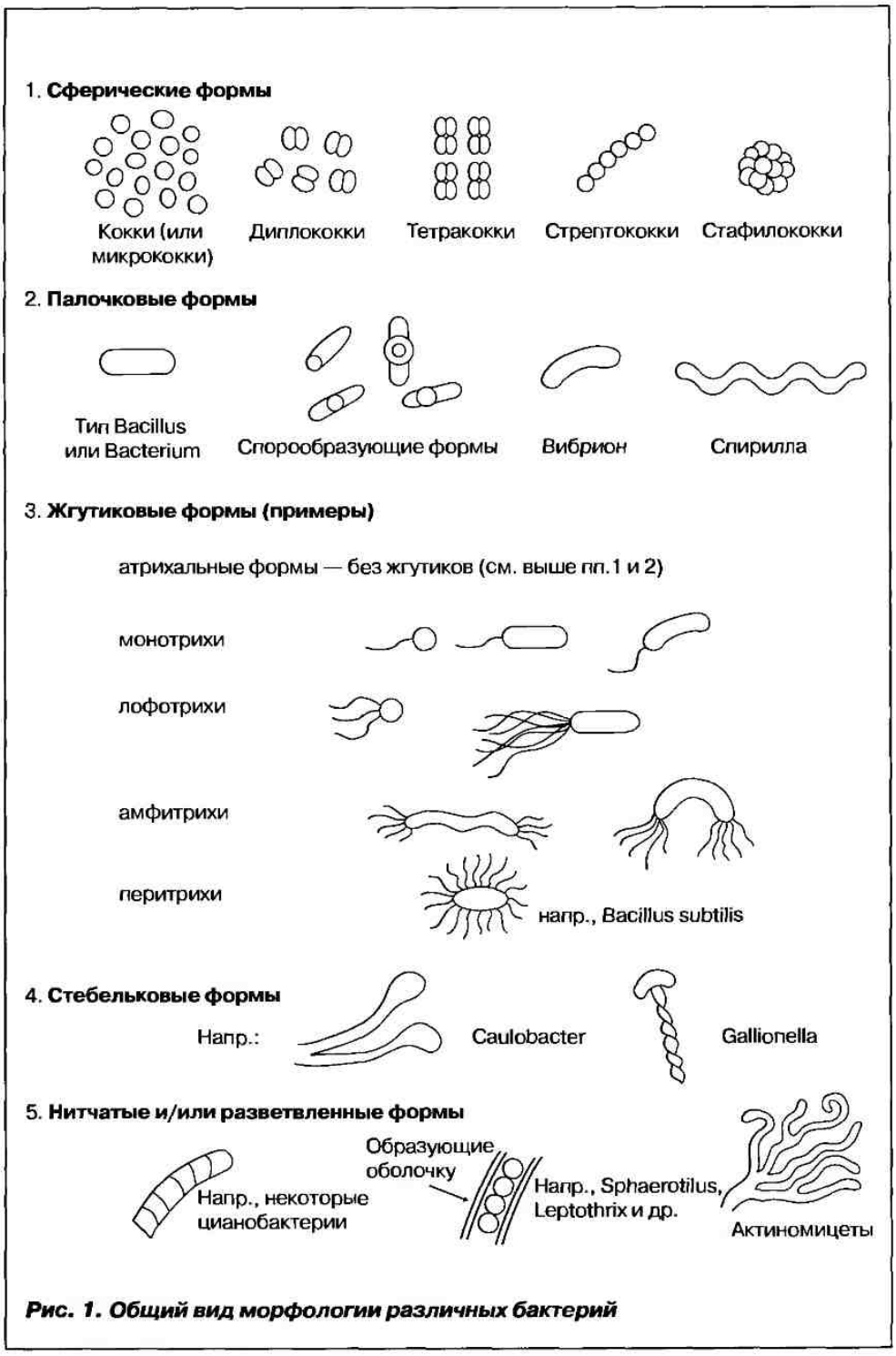
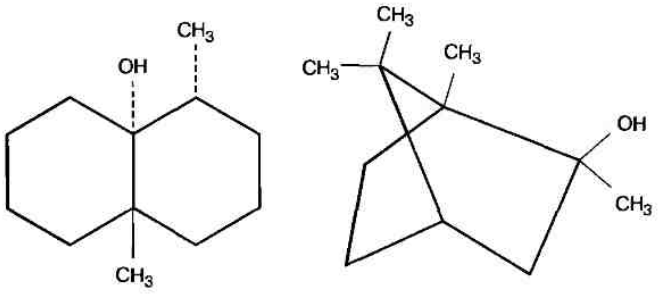


Рис. 1. Общий вид морфологии различных бактерий



Геосмин
$C_{12}H_{22}O$

2-метилизоборнеол (МИБ)
$C_{11}H_{20}O$

Рис. 2. Строение молекул геосмина и 2-метилизоборнеола

Таблица 6
Характер привкуса и запаха, вызванных водорослями

Класс водорослей	*Основные роды водорослей*	*Количество водорослей*	
		умеренное	*обильное*
Цианобактерии, или синезеленые водоросли, *Cyanophyceae* (рис. 5)	*Anabaena, Aphanizomenon, Gloeotrichia, Gomphosphaeria, Microcystis, Oscillatoria*	Травяной, почвенно-плесневый	Гнилостный, «лекарственный», травяной, плесневый, пряный
Chlorophyceae (рис. 7)	*Chlamydomonas, Chlorella, Cladophora, Closterium, Cosmarium, Eudorina, Pandorina, Pediastrum, Scenedesmus, Spirogyra, Staurastrum*	Травяной	Травяной, плесневый, рыбный
Bacillariophyceae, или *Diatomea* (рис. 6, *10–20*)	*Asterionella, Cyclotella, Diatoma, Fragilaria, Melosira, Stephanodiscus, Synedra*	Травяной, пряный, гераневый	Рыбный, плесневый
Chrysophyceae (рис. 6, *5–7*)	*Dinobryon, Mallomonas, Synura*	Фиалковый, рыбный, огуречный, плесневый	Рыбный
Euglenophyceae (рис. 6, *3* и *4*)	*Euglena*	—	Рыбный
Dinophyceae, или *Dinoflagellata*, или *Peridiniea* (рис. 6, *2*)	*Ceratium, Peridinium*	Огуречный, рыбный	Гнилостный, «лекарственный», рыбный
Cryptophyceae (рис. 6, *1*)	*Cryptomonas*	Фиалковый	Фиалковый, рыбный

• некоторые продукты разложения мертвых организмов (в частности, сернистые соединения);

— **выделение токсинов**: случаи токсичности, вызываемой водорослями в пресной воде, почти всегда связаны с массовым развитием цианобактерий, которые могут вырабатывать различные типы токсинов:

• **токсины**, вызывающие кожные поражения (острые дерматиты) и конъюнктивиты у купальщиков;

• **нейротоксины**: алкалоиды, вырабатываемые родами *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria* и др. Самые известные из них — анатоксин-а (рис. 3) и анатоксин-а(s), а также сакситоксин и неосакситоксин. Последние, кроме того, являются основными токсинами, выделяемыми морскими водорослями *Dinoflagellata*; эти токсины воздействуют на нервную систему и могут вызвать быструю смерть, парализуя дыхательную и сердечную мускулатуру;

• **гепатотоксины**: циклические полипептиды, вырабатываемые различными синезелеными водорослями (*Microcystis*, *Nodularia*, *Anabaena*, *Oscillatoria* и т. п.); их названия образованы от названий водорослей, из которых они были впервые извлечены: [микроцистин (см. рис. 4), нодулярин]. В зависимости от полученной человеком дозы, нейротоксины могут вызвать разрушение гепатоцитов с тромбообразованием (смерть через несколько часов), или расстройство работы печени (смерть через несколько дней), или, через длительный срок, рак печени.

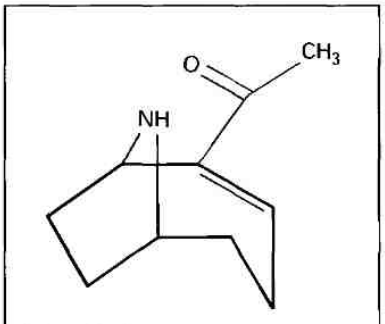


Рис. 3. Анатоксин-а

Как правило, вещества, придающие воде вкус и запах, так же как и токсины водорослей, никогда не удаляются в процессах коагуляции–флокуляции, но хорошо удаляются применением классических технологий доочистки озоном и/или активированным углем либо некоторых мембранных технологий (порошковый активированный уголь (ПАУ) + ультрафильтрация или нанофильтрация).

■ Определение планктонных водорослей (или фитопланктона)

Классификация водорослей основана в первую очередь на составе пигментов водорослей, в которых хлорофилл может маскироваться другими пигментами: каротином, фикобилином, фикоцианином, фикозритрином, затем на морфологии клеток, запасаемых веществах и наличии жгутиков. Классификация позволяет упорядочить огромное разнообразие этих организмов, представленное более чем 2000 родов, многие из которых содержат десятки видов.

Специалисты, определяющие водоросли, должны обладать большим опытом и пользоваться множеством справочников (они перечислены в гл. 5, п. 3.3.6). Приведенные здесь иллюстрации (рис. 5, 6, 7) не предназначены для определения водорослей с точностью до вида, а лишь показывают наиболее часто встречающиеся роды их или группы.

3.1.3. Зоопланктон

Разнообразие видов зоопланктона в пресных водах обычно невелико: при большом числе особей в озерах и прудах, в реках он редко бывает представлен. Зоопланктон состоит главным образом из ракообразных, коловраток и простейших (рис. 8, 9, 10).

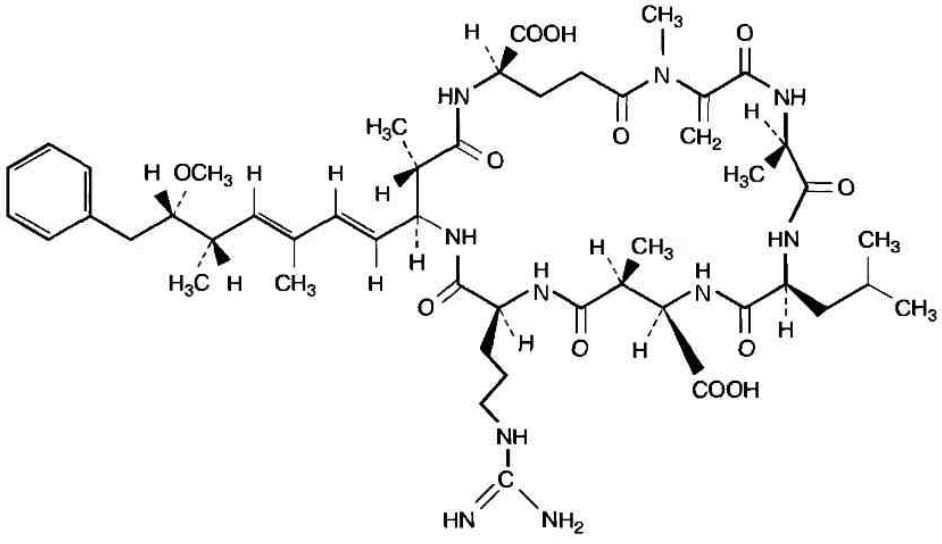


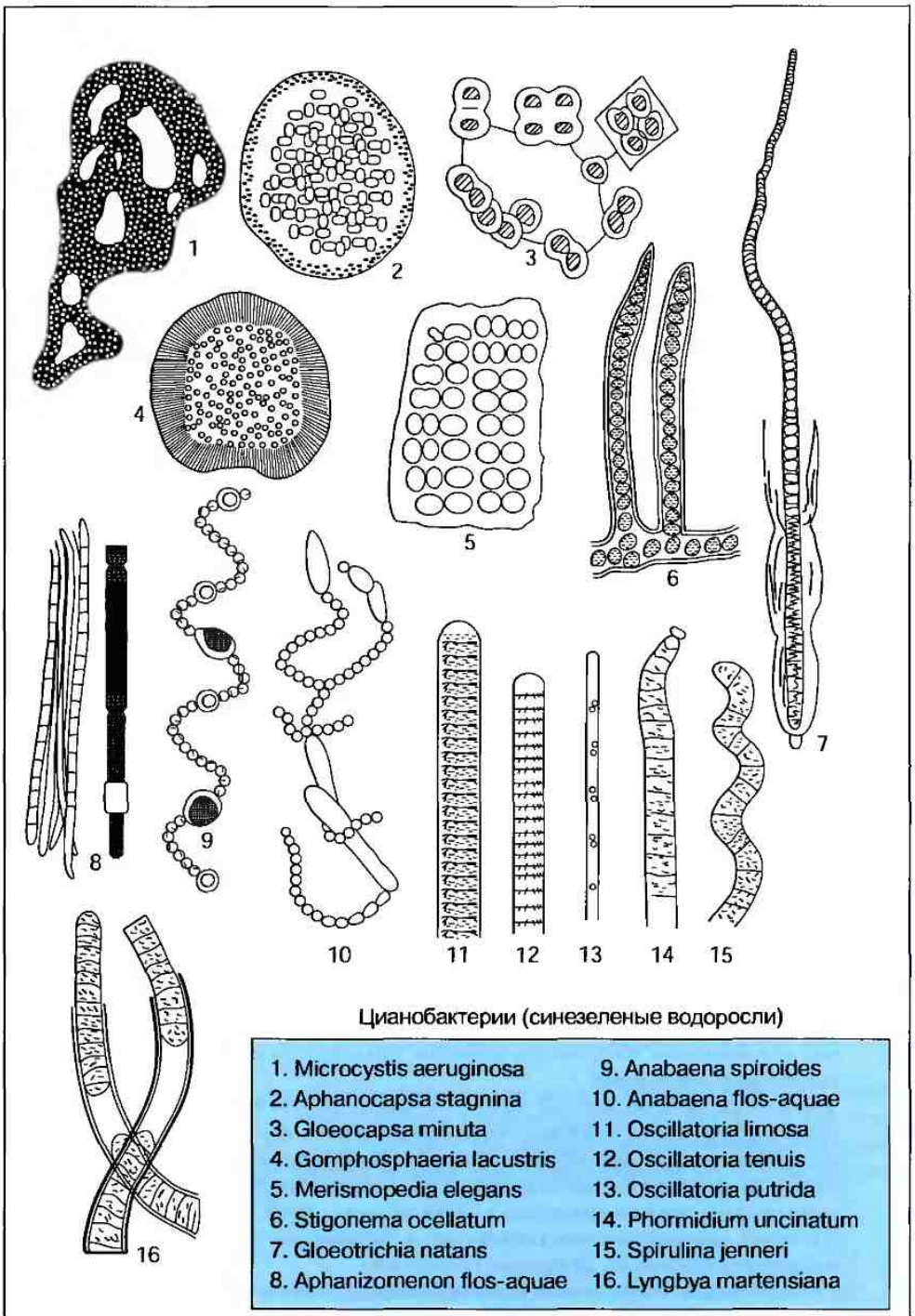
Рис. 4. Микроцистин

Тело планктонных животных прозрачно. Оно обладает отростками, позволяющими удерживаться в толще воды и плавать более или менее активно. В зависимости от степени волнения поверхности воды планктон может находиться на различной глубине. Кроме того, происходит суточная вертикальная миграция планктона в связи с изменением освещенности. Размер животных сильно варьирует. Одни группы представлены только микроскопическими организмами (простейшие, коловратки), другие — животными, достигающими величины в несколько миллиметров (ракообразные). Питаются они водорослями, бактериями, органическими остатками, а также поедают друг друга. Численность зоопланктона подвержена сезонным изменениям и зависит от количества фитопланктона. Действительно, в реках или в водохранилищах (водоемах) можно наблюдать размножение водорослей после того, как зоопланктон, питающийся водорослями, уничтожен токсичными химикатами.

Кроме трех вышеназванных групп есть животные, личинки которых ведут планктонный образ жизни, а зрелые особи прикреплены к какому-либо субстрату. Они могут образовывать значительные скопления, закупоривающие трубопроводы (как, например, моллюск *Dreissena polymorpha*), или затруднять процесс фильтрации на некоторых сооружениях (моллюски, губки, мшанки). Яйца, цисты или личинки могут проходить сквозь фильтры и развиваться в дальнейшем (примеры: олигохеты, нематоды, ракообразные, двукрылые насекомые).

Особенно благоприятны для развития мелких беспозвоночных две среды обитания:

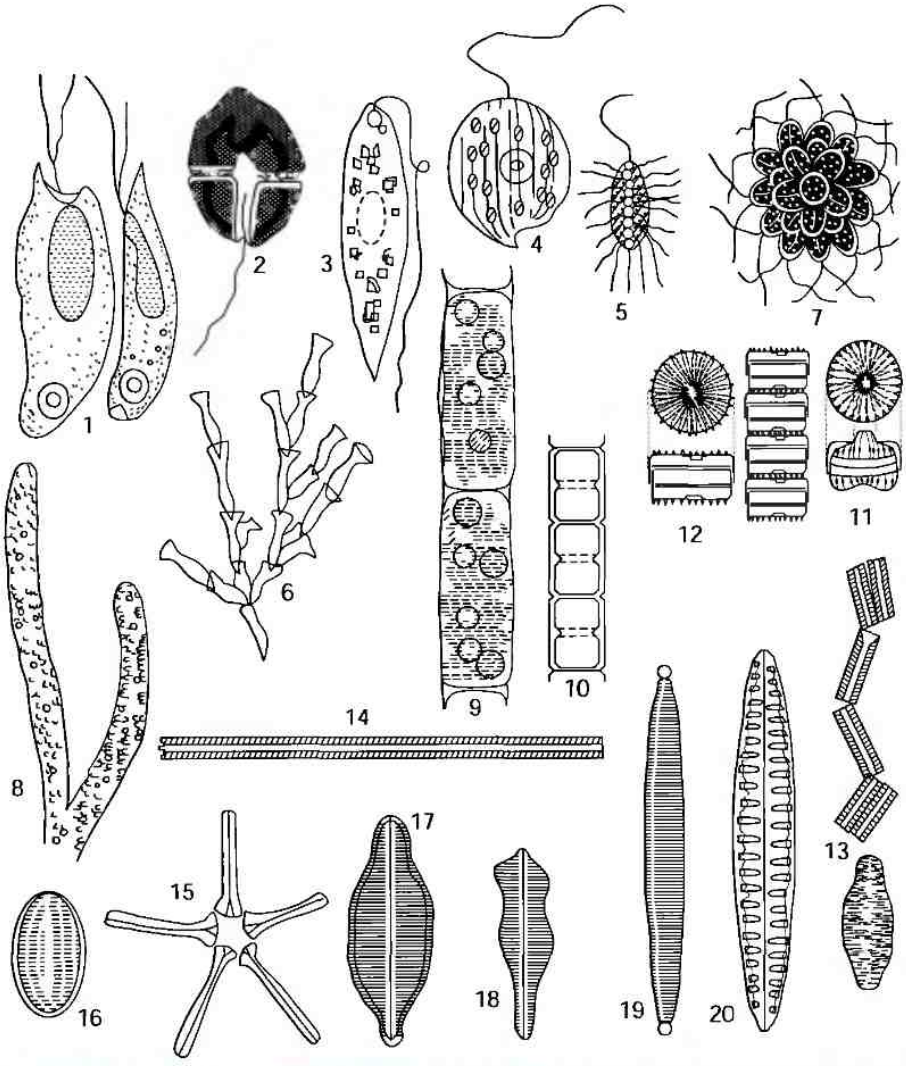
— **активированный уголь в гранулах**, представляющий собой отличный материал, который удаляет остаточные дезинфицирующие вещества и адсорбирует питатель-



Цианобактерии (синезеленые водоросли)

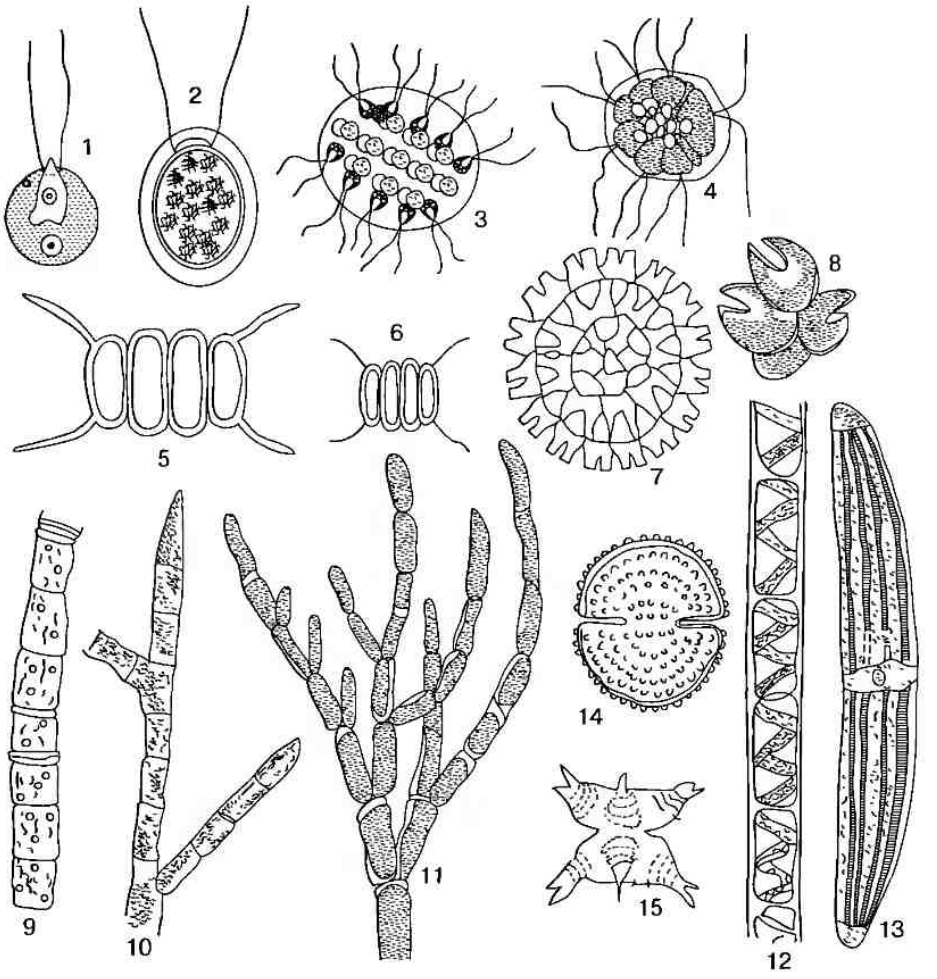
1. Microcystis aeruginosa	9. Anabaena spiroides
2. Aphanocapsa stagnina	10. Anabaena flos-aquae
3. Gloeocapsa minuta	11. Oscillatoria limosa
4. Gomphosphaeria lacustris	12. Oscillatoria tenuis
5. Merismopedia elegans	13. Oscillatoria putrida
6. Stigonema ocellatum	14. Phormidium uncinatum
7. Gloeotrichia natans	15. Spirulina jenneri
8. Aphanizomenon flos-aquae	16. Lyngbya martensiana

Рис. 5. Фитопланктон [цит. по В. Сладечеку (V. Sladececk)]



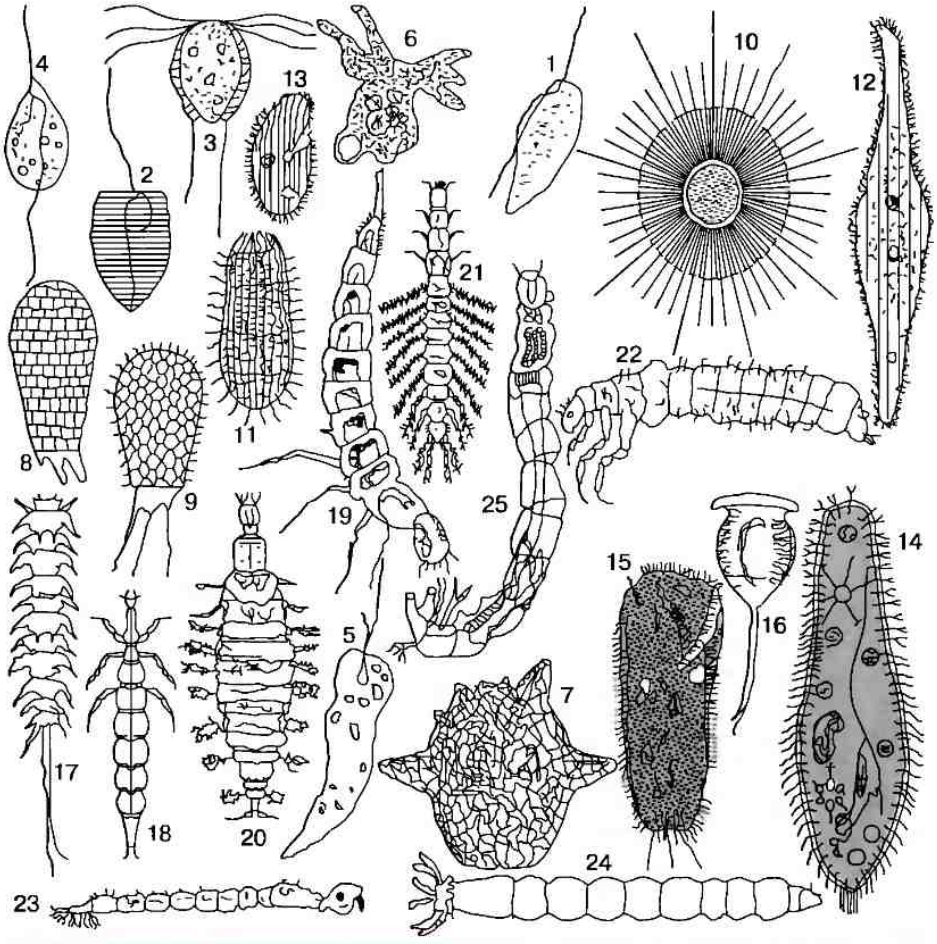
1. Cryptomonas sp.	(Cryptophyceae)	11. Cyclotella comta »
2. Peridiidium tabulatum	(Dinoflagellatae)	12. Stephanodiscus hantzschii »
3. Euglena proxima	(Euglenophyceae)	13. Diatoma vulgare »
4. Phacus acuminatus	»	14. Synedra ulna »
5. Mallomonas elegans	(Chrysophyceae)	15. Asterionella gracillima »
6. Dinobryon sertularia	»	16. Cocconeis placentula »
7. Synura petersenii	»	17. Navicula gastrum »
8. Vaucheria geminata	(Xanthophyceae)	18. Gomphonema acuminatum »
9. Tribonema viride	»	19. Nitzschia palea »
10. Melosira varians	(Bacillariophyceae)	20. Surirella biseriata »

Рис. 6. Фитопланктон (цит. по В. Сладечеку)



1. Chlamydomonas simplex	(Chlorophyceae)	10. Stigeoclonium sp.	»
2. Gloeomonas ovalis	»	11. Cladophora glomerata	»
3. Eudorina elegans	»	12. Spirogyra quinina	»
4. Pandorina morum	»	13. Closterium acerosum	»
5. Scenedesmus quadricauda	»	14. Cosmarium formosulum	»
6. Scenedesmus abundans	»	15. Staurastrum commutatum	»
7. Pediastrum biradiatum	»		
8. Kirchneriella lunaris	»		
9. Oedogonium capillare	»		

Рис. 7. Фитопланктон (цит. по В. Сладечеку)



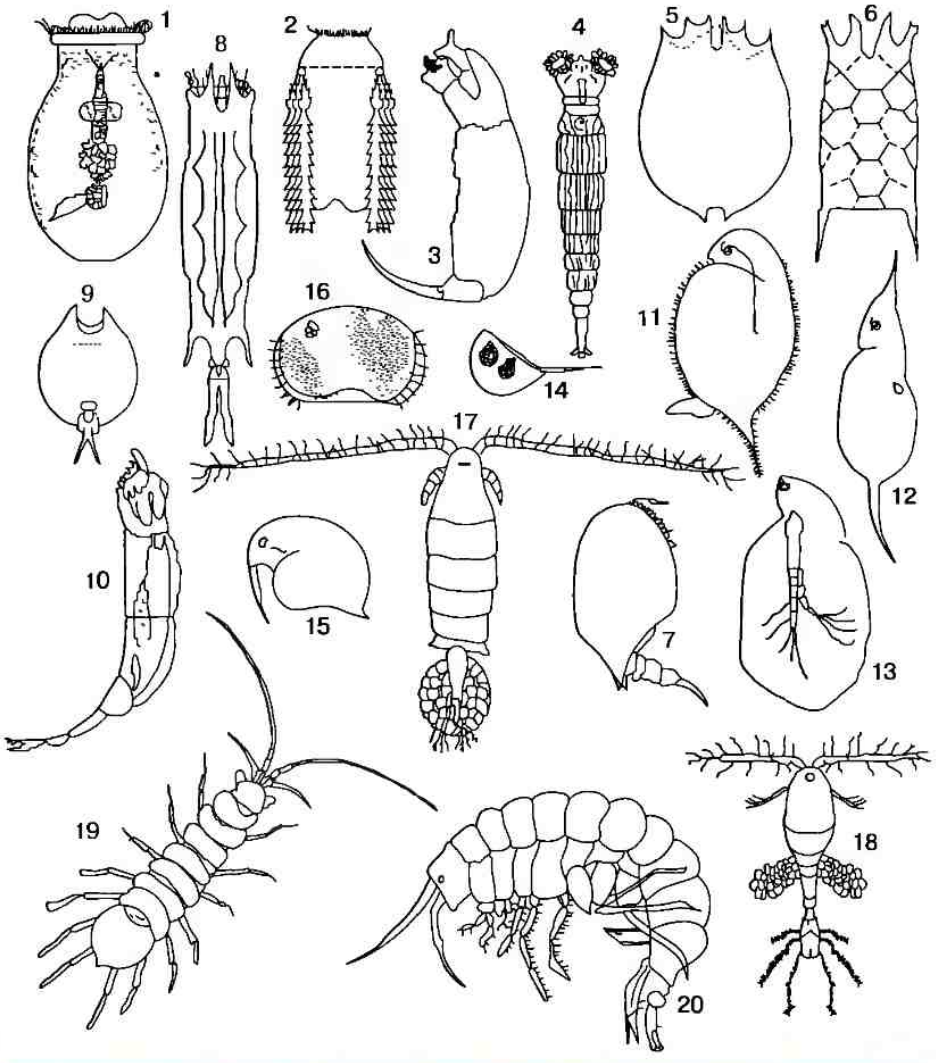
1. Cercobodo longicauda	(жгутиковые)	14. Paramecium caudatum	(инфузории)
2. Bicosoeca mitra	»	15. Stylonichia mytilus	»
3. Hexamitus inflatus	»	16. Vorticella campanulata	»
4. Anisonema acinus	»	17. Haliplus sp., личинка	(насекомые)
5. Distigma curvata	»	18. Acilius sulcatus, личинка	»
6. Amoeba proteus	(корненожки)	19. Dytiscus sp., личинка	»
7. Difflugia corona	»	20. Hydrophilus, личинка	»
8. Quadrulella symmetrica	»	21. Gyrinus sp., личинка	»
9. Euglypha ciliata	»	22. Stenophylax sp.	»
10. Acanthocystis turfacea	(солнечники)	23. Chaoborus sp.	»
11. Coleps hirtus	(инфузории)	24. Tipula sp.	»
12. Lionotus fasciola	»	25. Chironomus plumosus	»
13. Colpidium campylum	»		

Рис. 8. Зоопланктон (цит. по В. Сладечеку)



1. Ephydatia fluviatilis	(губки)	19. Церкарий — личинка сосальщика	(черви)
2. Spongilla lacustris	»	20. Rhabdolaimus aquaticus	»
3. Spongilla lacustris, спикулы	»	21. Tubifex tubifex	»
4. Spongilla lacustris, геммула	»	22. Chaetogaster limnaei	»
5. Ephydatia fluviatilis, амфидиски	»	23. Aelosoma tenebrarum	»
6. Hydra vulgaris	(полипы)	24. Stylaria lacustris	»
7. Hydra sp.	»	25. Chaetogaster maximus	»
8. Hydra attenuata, нематоциста	»	26. Piscicola geometra	»
9. Pelmatohydra oligactis	»	27. Cristatella mucedo	»
10. Craspedacusta sowerbyi	»	28. Plumatella repens	»
11. Crenobia alpina	(черви)	29. Paludicella articulata	»
12. Dugesia gonocephala	»	30. Plumatella sp., статобласт	»
13. Planaria torve	»	31. Cristatella mucedo, статобласт	»
14. Polycelis cornuta	»	32. Ancylus fluviatilis	(моллюски)
15. Polycelis nigra	»	33. Limnaea stagnalis	»
16. Dugesia lugubris	»	34. Vivipara vivipara	»
17. Planaria polychroa	»	35. Planorbis corneus	»
18. Dendrocoelum lacteum	»	36. Eylais meridionalis	(водяные клещи)

Рис. 9. Зоопланктон (цит. по В. Сладечеку)



1. Asplanchna priodonta	(коловратки)	11. Daphnia magna	(ракообразные)
2. Polyarthra vulgaris	»	12. Daphnia cucullata	»
3. Trichocerca capucina	»	13. Simocephalus vetulus	»
4. Rotaria citrina	»	14. Daphnia sp., эфиппиум (седлышко)	»
5. Brachionus urceolaris	»	15. Bosmina longirostris	»
6. Keratella aculeata	»	16. Cypris ophtalmica	»
7. Colurella bicuspidata	»	17. Diaptomus sp.	»
8. Mytilina spinigera	»	18. Cyclops sp.	»
9. Lepadella patella	»	19. Asellus aquaticus	»
10. Encentrum velox	»	20. Gammarus pulex	»

Рис. 10. Зоопланктон (цит. по В. Сладечеку)



Фото 1. Малощетинковый кольчатый червь



Фото 2. Равноногий рачок Asellus aquaticus



Фото 3. Личинка Chaoborus

ные ОВ (борьба с обрастанием гранул угля осуществляется с помощью регулярных промывок водой, иногда с использованием хлора);

— **системы распределения воды** (трубопроводы, резервуары), в особенности если:

• распределяется вода без содержания остаточного хлора;

• проведенная ранее обработка не была достаточно полной (например, остались планктонные микроводоросли, которые послужат в дальнейшем пищей для микроскопических животных);

• не проводится должное обслуживание системы (промывки, слив воды).

На активированном угле и в системах распределения воды могут развиваться все группы малых беспозвоночных, в частности:

— *простейшие* (рис. 8, *1–16*): инфузории, жгутиковые, корненожки;

— *коловратки* (рис. 10, *1–10*);

— *черви* нематоды (рис. 9, *20*, и фото 4) или олигохеты (рис. 9, *21*, и фото 1);

— *ракообразные*:

• ветвистоусые (*Cladocera*) (рис. 10, *11–15*), такие как *Daphnia* sp., *Bosmina* sp.;

• веслоногие (*Copepoda*) (рис. 10, *17* и *18*), такие как *Cyclops* sp., *Diaptomus* sp.

• равноногие (*Isopoda*), такие как *Asellus aquaticus* (рис. 10, *19*, и фото 2). Поскольку они достаточно велики (от 0,8 до 1,2 см), их присутствие в водопроводной системе вызывает постоянные жалобы потребителей;

— *личинки насекомых* (рис. 8, *23–25*), особенно двукрылых: *Chaoborus* (фото 3), *Tipula*, различные виды хирономид, один из которых (*Paratanytarsus sp.*) примечателен тем, что способен к партеногенезу и неотении (личинки откладывают яйца, не достигая состояния взрослого летающего насекомого, и могут заселять систему так же, как черви или ракообразные).

Перечисленные выше организмы проявляют повышенную устойчивость к хлору, варьирующуюся в различных группах (табл. 7).

Поскольку избавиться от взрослых особей после их размножения в сети распределения воды весьма трудно, достаточно поддерживать уровень остаточного хлора в среднем 0,2 мг/л, что мешает развитию яиц, выживших в процессе обработки воды.

Таблица 7

Микроскопические беспозвоночные	*C, мг/л · T, мин*
Oligochaeta	От 30 до 60
Веслоногие и ветвистоусые	От 60 до 500
Nematoda	От 200 до 3000
Asellus aquaticus	Порядка 10 000
Личинки хирономид	Порядка 10 000

3.2. Патогенные микроорганизмы

Далее пойдет речь о живых организмах, для которых, в противоположность предыдущей категории, паразитизм является общей характеристикой и которые способны к размножению в другом организме-хозяине (в частности, человеческом), вызывая при этом более или менее тяжелые нарушения его здоровья. Для них вода — лишь средство распространения и переносчик заражения, хотя их выживаемость в воде ограничена. Существуют следующие организмы с различной устойчивостью: наиболее устойчивы формы, образующие споры или цисты; часть вирусов или бактерий находят убежище в теле паразитов; некоторые черви образуют личиночные формы, развивающиеся в одном или в нескольких промежуточных хозяевах, обитающих в водной среде (моллюсках, ракообразных или рыбах). Их выживание также зависит от физико-химических условий среды, наличия хищников и т. д.

Патогенные микроорганизмы, обнаруживаемые в подлежащей обработке воде, могут быть самыми разнообразными. Их определение и устранение требуют применения различных методов.

Некоторые из патогенов были выявлены лишь в последние десятилетия, например:

— бактерии *Legionella*, *Campylobacter*, *Helicobacter*, *Mycobacterium* и штамм *Escherichia coli* O157:H7;

— ротавирусы, калицивирусы (***Norwolk*** и гепатит E), коронавирусы (SRAS);

— споровики (паразитические простейшие) отрядов кокцидии (*Cryptosporidium*, *Cyclospora*, *Toxoplasma*) или микроспоридии (*Enterocytozoon*, *Encephalitozoon*, *Nosema*).

Причинами столь запоздалого открытия этих «проснувшихся» патогенных агентов, называемых новообразованиями, являются: прогресс эпидемиологии и методов исследования; распространение болезней, вызванных техническими достижениями (например, легионеллез в связи с установками кондиционирования); увеличение групп риска среди населения (особенно с появлением больных СПИДом); миграция населения; экологические потрясения. Иногда можно говорить о возникновении действительно новых штаммов (появившихся вследствие мутаций, рекомбинации, переноса плазмид бактериофагами), как в случае с *Escherichia coli* O157:H7, токсин которого сходен с токсином *Shigella*.

Патогенные организмы можно подразделить на следующие главные группы: вирусы, бактерии, грибы, простейшие, черви, насекомые.

3.2.1. Вирусы

Вирусы (рис. 11) — мельчайшие патогенные агенты, видимые только с помощью электронного микроскопа, которые могут размножаться лишь внутри живой клетки (см. п. 2.1). Вскоре после того как клетка была атакована вирусом, она целиком превращается в зернистую массу, состоящую из новых вирусных частиц, готовых заразить очередные клетки.

В воде могут обнаруживаться следующие вирусы:

— **энтеровирусы**, входящие в группу пиковирусов («пико» — малый), которая включает многие десятки различных видов, в том числе:

- вирус **полиомиелита**, поражающий нервные центры (паралич, лимфоцитарные менингиты);
- вирус **ECHO** (*Enteric Cytopathogenic Human Orphan virus*), вызывающий кишечное заболевание, обычно легкое (диарея у детей); некоторые серологические типы могут вызывать лимфоцитарные менингиты (обратимые);
- вирусы **Коксаки А и В**, вызывающие лимфоцитарные менингиты, респираторные заболевания, миалгии или миокардиты; они также могут вызывать детские гастроэнтериты;

— **вирус гепатита А** — агент одной из самых известных и наиболее частых болезней, связанных с водой (гепатиты B, C и D передаются при переливании крови и различных видах личных контактов). В некоторых жарких регионах, где вирус выживает в воде дольше, чем полиовирусы и ECHO-вирусы, эта болезнь является эндемической. Данный вирус также один из самых устойчивых к хлору;

— **калицивирусы**, включая, в частности, вирус ***Norwalk*** (гастроэнтериты) и вирус **гепатита Е** (особенно опасный для беременных женщин). Заражение происходит при питье загрязненной воды, купании или употреблении в пищу моллюсков;

— **аденовирусы**, поражающие верхние дыхательные пути и глаза (причина конъюнктивита в бассейнах), а также присутствующие в кишечнике;

— **реовирусы**, вызывающие диарею, высыпания на коже и заболевания верхних дыхательных путей;

— **ротавирусы**, обнаруживаемые во многих случаях гастроэнтеритов (например, 64 000 случаев в Великобритании с 2000 по 2003 г.); причиной загрязнения поверхностных вод часто является домашний скот;

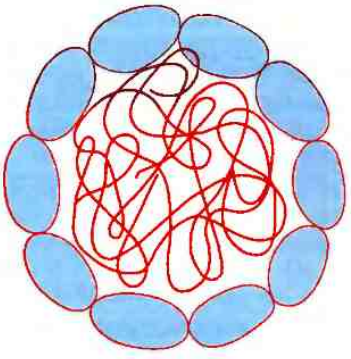
— **коронавирус SRAS**, вызывающий смертельную пневмопатию (появилась в Азии в конце 2002 г. и распространилась по миру в 2003 г.). Передается воздушным путем, однако присутствие активного вируса в моче и кале больных указывает на то, что возможен и водный путь передачи инфекции;

— **вирус гриппа**, в распространение которого вносят вклад плавательные бассейны, поскольку вирус гриппа в обилии присутствует в носовой слизи;

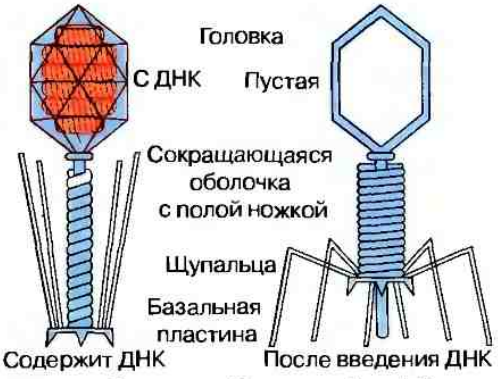
— **вирус папилломы**, вызывающий бородавки, которые можно также «подцепить» в бассейнах.

В действительности, роль воды при передаче некоторых заболеваний весьма спорна. Более того, в тех редких случаях, когда происхождение вирусной эпидемии приписывалось зараженной воде, она всегда возникала в результате интенсивного загрязнения сточными водами. Но пока не известна величина минимальной инфицирующей дозы.

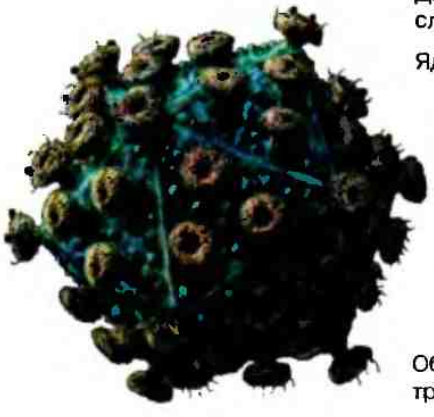
Когда в воде присутствуют вирусы, они, как правило, обнаруживаются в незначительном количестве, поэтому перед анализом необходимо проводить концентрирование воды (см. гл. 5, п. 3.3.3).

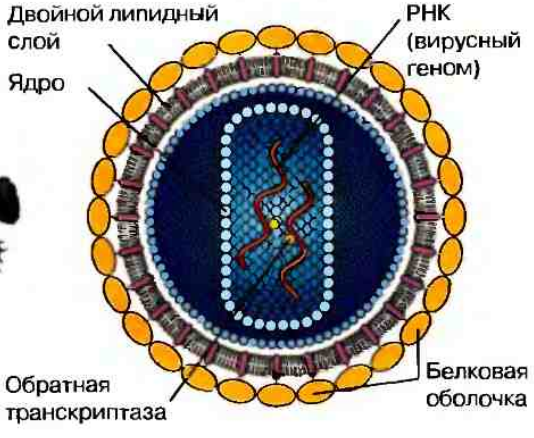


Пикорнавирус (поперечный разрез)

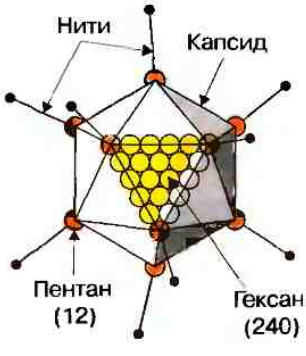


Структура бактериофага Т2





ВИЧ (вирус СПИД)



Аденовирус (икосаэдрический нуклеокапсид)

Рис. 11. Строение некоторых видов вирусов

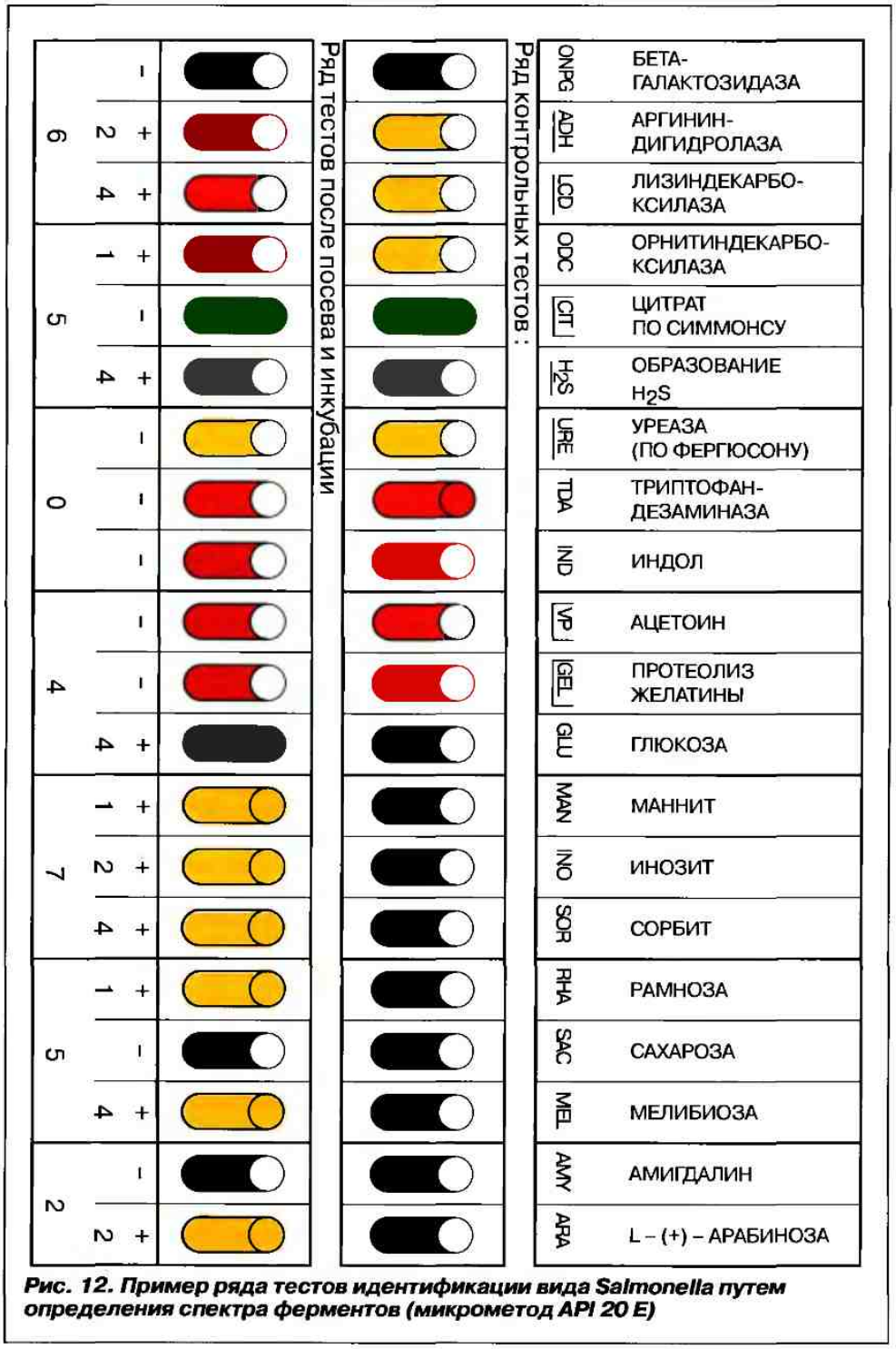


Рис. 12. Пример ряда тестов идентификации вида Salmonella путем определения спектра ферментов (микрометод API 20 E)

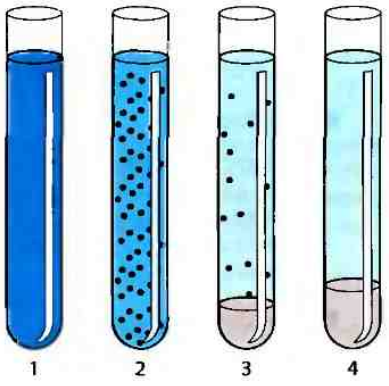
3.2.2. Бактерии

Некоторые виды бактерий являются патогенными. Кроме того, существуют микробы, обычно не болезнетворные, но проявляющие некоторую патогенность при благоприятных условиях среды или случайном проникновении в необычное для них местообитание (например, при попадании кишечной палочки в кровь).

Виды бактерий определяют после их выделения. Бактерии выращивают на специфических питательных средах, тестируют химическими реактивами или при помощи реакций сероагглютинации. Это позволяет выявить все их биохимические, цитоплазматические и мембранные характеристики, а также вирулентность (рис. 12 и 13).

Систематический контроль бактериологического качества воды с целью проверки на отсутствие болезнетворных микробов проводят косвенным путем, проверяя только **отсутствие бактерий, характерных для фекального загрязнения** (см. гл. 5, п. 3.3).

Начиная со времен Пастера разрабатывались специфические реакции и состав питательных сред для определения видов и болезнетворности патогенных бактерий. Методики, применяемые для анализа воды, как правило, основаны на методиках, используемых в медицине. Дополнительная трудность, присущая анализам водной среды, заключается в сильном разбавлении искомых микроорганизмов, а также в том, что, пребывая в воде, они могут находиться в состоянии стресса. Так что выделение бактерий требует особых методов их концентрирования на мембранных фильтрах и «оживления» (методами инкубации при разных температурах).



1. Контрольная проба
2–3. Агглютинация
4. Осадок

Агглютинация бактерий определяется по образованию оседающих сгустков микроорганизмов. Это показывает, что тестируемая бактерия соответствует используемой специфической сыворотке и позволяет, таким образом, идентифицировать ее.

Рис. 13. Пример тестов сероагглютинации

Из основных патогенных бактерий, попадающих в окружающую среду от носителей и передаваемых через воду незащищенным потребителям, следует упомянуть:

■ **Enterobacteriaceae**

— **бациллы брюшного тифа и паратифа**:
- бацилла тифа, или бацилла Эберта: *Salmonella typhi*;
- бациллы паратифов A и B, *Salmonella paratyphi* и *S. schottmuelleri* соответственно;

— **бациллы дизентерии**, такие как:
- *Shigella dysenteriae* и *Sh. paradysenteriae*;
- *Shigella flexneri*, или бацилла Флекснера (псевдодизентерия, эндемическая форма заболевания). Желудочно-кишечные заболевания, которые включают

сальмонеллезы (например, *Salmonella enterica*) и **шигеллезы**, еще недостаточно изучены в силу многочисленности неопасных случаев;

— ***Escherichia coli*** (обычно называемая кишечной палочкой), причина **колибактериоза**. Существуют различные штаммы, из которых одни безвредны (*E. coli* входит в состав кишечной микрофлоры и служит индикатором фекального загрязнения), а другие патогенны и вызывают дизентерию (одна из причин «болезни туристов»), инфекции мочевого тракта и менингит новорожденных. **Штамм O157:H7**, недавно обнаруженный, особенно болезнетворен (есть смертельные случаи в США, Канаде, Шотландии). Эти бактерии поселяются на стенках кишечника, вызывая кровавый понос и выделяя геморрагический токсин, разносящийся кровью и являющийся причиной необратимых повреждений почек, кишечника, поджелудочной железы и головного мозга.

■ **Vibrionaceae**

— **холерный вибрион** (*Vibrio cholerae* или *V. comma*), который был открыт Кохом, имеет вид изогнутых подвижных палочек, снабженных жгутиками. Эпидемии **холеры** все еще происходят довольно часто, и одна из главных ее причин — недостаточное обеззараживание питьевой воды в странах третьего мира;

— ***Aeromonas hydrophila***: гастроэнтериты и диарея.

■ **Spirillaceae**

— ***Campylobacter*** (*C. jejuni*, *C. coli*); ранее он рассматривался главным образом как патоген животных, в наше время является причиной энтерита у человека, настолько же серьезной, как и сальмонеллы или *E. coli* O157:H7;

— ***Helicobacter pylori***: вызывает гастроэнтериты, язвы и раковые опухоли пищеварительного тракта.

■ **Pseudomonadaceae**

— **синегнойная палочка** (*Pseudomonas aeruginosa*), которая часто встречается в сточных водах и, так же как *Ps. fluorescens*, вызывает диарею.

■ **Parvobacteriaceae**

— ***Pasteurella*** (или ***Francisella***) ***tularensis***, вызывающая **туляремию** — заболевание, обычно передающееся от человека к человеку кровососущими насекомыми, но возможно распространение и через воду.

■ **Различные группы**

— ***Proteus morganii***, вызывающий зловонную диарею, особенно в летнее время у детей;

— ***Proteus vulgaris***, вызывающий диарею, катар кишечника (несколько похожий на брюшной тиф) и другие инфекции;

— ***Listeria monocytogenes***, вызывающая **листериоз** (поражает центральную нервную систему, кровь, мозговые и слизистые оболочки);

— **золотистый стафилококк** (*Staphylococcus aureus*), вызывающий многие кожные заболевания и пищевые отравления (нарывы, фурункулез, интоксикации), поэтому воду бассейнов проверяют на его отсутствие;

— **легионеллы** (главная из них — *Legionella pneumophila*), которые были выявлены в качестве патогенных для человека в 1976 г. во время эпидемии среди ветеранов Американского Легиона (отсюда название «болезнь легионеров»). Заражение произошло через установки кондиционирования воздуха в гостинице, где легионеры собрались на свой конгресс.

Инфекции, вызванные этими бактериями, бывают двух типов: острая пневмопатия (**легионеллез**) и более легкая ее форма (лихорадка Понтиака). Бактерии способны размножаться в горячей воде (установки кондиционирования и башни воздушного охлаждения; установки санитарной горячей воды, плохо прочищаемые головки душа из-за отложения солей; даже наличие в воде амеб может благоприятствовать существованию и размножению легионеллы). Скорость их развития оптимальна при 35 °С и замедляется при температуре выше 55–60 °С. Заражение происходит, как правило, через аэрозоли (помещения с кондиционерами, пузырьковые ванны, души). Показатель смертности достигает 10–25 %;

— ***Leptospira*** (или ***Spirochaeta***), в частности *L. icterohaemorragiae*, которая вызывает геморрагическую желтуху (**лептоспироз**). Бактерии распространяются в основном с мочой грызунов (крыс, нутрий). Заражение происходит при купании и проглатывании воды; этой болезни подвержены также рабочие канализационных сооружений.

Помимо известных патогенных бактерий, хорошо изученных клинически, следует упомянуть **оппортунистические микроорганизмы**, которые могут представлять особую опасность для индивидуумов с иммунной недостаточностью. Таковы, например, бактерии, принадлежащие к родам *Yersinia* (*Y. enterocolitica*: гастроэнтериты и диарея), *Aeromonas* или *Mycobacterium* (в частности, «комплекс *M. avium*» или MAC, очень устойчивый к хлору и поражающий легкие с симптомами, аналогичными заражению *M. tuberculosis*).

Крайне отрицательное свойство этих микробов, в противоположность упомянутым ранее, состоит в их приспособленности к водной среде. Так, они могут размножаться при температурах, близких к 0 °С, и при сильном разбавлении органического субстрата. Подобные условия водной среды имеются в сетях распределения.

3.2.3. Грибы

Один из микроскопических грибов, *Histoplasma capsulatum*, иногда разрастается в канализационных трубах и коллекторах. Он является возбудителем **гистоплазмоза**.

Также следует отметить **кандидозы** (вызываемые *Candida albicans*), которыми иногда заболевают после морских купаний.

За исключением этих случаев, эпидемии, обусловленные грибами и передаваемые через воду, неизвестны.

3.2.4. Простейшие

Для более точной систематизации упоминаемых далее организмов можно обратиться к табл. 5 (см. п. 2.5).

■ Амебы

Саркодовые, к которым относятся и амебы, могут существовать в воде более месяца в форме цист диаметром от 10 до 15 мкм. Однако они хорошо устраняются обработкой воды озоном при соблюдении параметра С, мг/л · Т, мин, на уровне 2. Многие виды амеб, переносимые водой, играют важную роль в развитиии патологий, в том числе у человека:

— *Entamoeba histolytica* — строго паразитический вид, возбудитель амебной дизентерии, иногда смертельной (эпидемия в Чикаго в 1934 г.);

— *Naegleria gruberi*, *N. fowleri* и *Acanthamoeba polyphaga* — свободноживущие амебы, иногда проявляют патогенность в подогреваемой воде. Они являются возбудителями менингоэнцефалитов, распространяемых через воду, особенно в

бассейнах и системах охлаждения. Эти амебы могут также быть инфицированными бактериями (например, легионеллы) и вирусами.

■ Жгутиковые

В данной группе следует обратить внимание главным образом на принадлежащую к дипломонадинам ***Giardia lamblia*** (также называемую *G. intestinalis*, *G. duodenalis* или G. *enterica*), повсеместно вызывающую различные гастроэнтериты (**лямблиоз**), передаваемые водой. Лямблия широко распространена ввиду многочисленности здоровых носителей. Ее устойчивость к дезинфекции значительно повышается в инцистированной форме. Цисты овальной формы имеют размеры 8–16 мкм в длину и 6–9 мкм в ширину. Они достаточно хорошо устраняются во время обработки флокуляцией при оптимальных дозах реагента с последующей быстрой фильтрацией через песок.

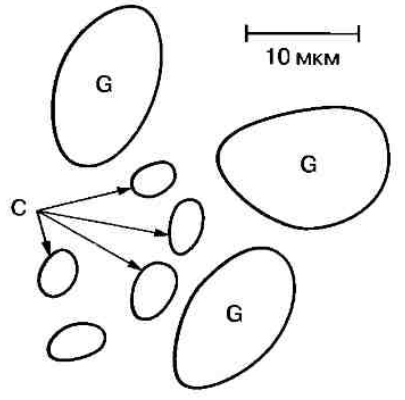


Рис. 14. Сравнительные размеры цист Giardia lamblia (G) и ооцист Cryptosporidium parvum (C)

■ Споровики

В этом типе простейших имеется много паразитов-«эмергентов», способных к новообразованиям, особенно в отряде кокцидий (***Cryptosporidium***, *Cyclospora*, *Isospora*, *Toxoplasma*). Их инцистированные формы (**ооцисты**) трудно удалить обычными способами. Поистине их можно назвать одним из двигателей развития методов очистки питьевой воды и технологий обеззараживания озоном или ультрафиолетовым излучением (УФИ) (см. гл. 17), а также обработкой на мембранах микрофильтрации или ультрафильтрации (см. гл. 15 и 22).

— ***Cryptosporidium* (*C. parvum*)**, возбудитель **криптоспоридиоза**, образует ооцисты почти сферической формы диаметром 3–6 мкм; они заметно меньше, чем цисты *Giardia* (рис. 14). Переносчиками данного паразита могут служить многие виды животных (особенно коровы, овцы и козы). Симптомы заболевания такие же, как при лямблиозе (диарея, тошнота и рвота, спазмы органов брюшной полости, головная боль, жар), но этот паразит наиболее опасен для пациентов со слабым иммунитетом (младенцы, пожилые люди, больные СПИДом). Хлор практически не оказывает действия на ооцисты, а озон устраняет их лишь при концентрациях, существенно превышающих обычно допустимые нормы. Только «мультибарьерная» обработка, сочетающая отделение твердых частиц (по возможности с использованием мембран) и обеззараживание (O_3 и/или УФИ), сможет обеспечить эффективную защиту потребителей;

— ***Cyclospora* (*C. cayetanensis*)**: сферические ооцисты диаметром 8–10 мкм, способны заразить человека, после того как они образуют споры (в противоположность *Cryptosporidium*, не сразу после их выделения). Другие млекопитающие, по-видимому, не служат переносчиками этого вида паразитов. Для заболевания характерны те же симптомы, что и при криптоспоридиозе. Как и остальные споровики, ооцисты *Cyclospora* весьма устойчивы к хлору;

— ***Toxoplasma (T. gondii)***: жизненный цикл данного паразита проходит у двух хозяев: это млекопитающие (в том числе и человек) или птица в качестве промежуточного хозяина и хищник семейства кошачьих в качестве постоянного хозяина. Токсоплазма вызывает заболевание головного мозга у младенцев и больных СПИДом. Эффективность обработки воды для устранения токсоплазмы мало изучена;

— ***Microsporidia*** — отряд споровиков, многие роды которых патогенны: *Enterocytozoon (E. bieneusi)*, *Encephalitozoon (E. intestinalis)*, *Nosema* (род, паразитирующий также на насекомых), *Pleistophora*, *Trachipleistophora*, *Vittaforma* и род *Microsporidium*, который нуждается еще в уточнении. Эти организмы образуют овальные споры длиной 1–5 мкм. Симптомы заболевания и группы риска те же, что и для *Cryptosporidium*. Для споровиков не имеется достаточно эффективных методов обеззараживания, если не считать технологии с использованием мембран.

3.2.5. Черви

Черви, паразитирующие на человеке или животных, являются причиной **гельминтозов**. Они относятся к группе (надтипу) **гельминтов** (от греч. *helmins* — червь), в нее входят два типа (см. также табл. 5, п. 2.5, относящуюся к многоклеточным):

— **Plathelminthes** (плоские черви), в свою очередь подразделенные на два класса:

- ***Trematoda*** (сосальщики, например шистосома — причина бильгарциоза, печеночные сосальщики);
- ***Cestoda*** (ленточные черви, например *Taenia*, *Hymenolepis*);

— **Nemathelminthes** (круглые черви или нематоды), в том числе *Ascaris*, *Toxocara*, *Trichuris* (эти три вида чаще всего обнаруживаются в воде и осадках сточных вод), угрица, анкилостома, филярия, вызывающая дракункулез, острица. (Отметим, что многочисленные свободноживущие, не паразитирующие нематоды (фото 4) также обнаруживаются в почве, в поверхностных и подземных водах и в некоторых местах обитания, богатых ОВ — таких как редко промываемые фильтры с активированным углем или АИ.)

Вода служит средством распространения большей части гельминтов. Эти черви, их личинки и в особенности их яйца не уничтожаются при обеззараживании, проводимой с обычно используемыми дозами реагентов, зато крупные размеры гельминтов (см. далее описание различных видов) позволяют устранять их путем отстаивания, и особенно фильтрации: при должной обработке питьевой воды удаление гельминтов, как правило, не представляет сложности. С другой стороны, остаточная концентрация яиц гельминтов в ГСВ, используемых для целей ирригации, строго регламентирована (менее 1 яйца на литр, см. гл. 2, п. 4).

Многие паразитические черви проходят свое развитие, последовательно сменяя нескольких хозяев.

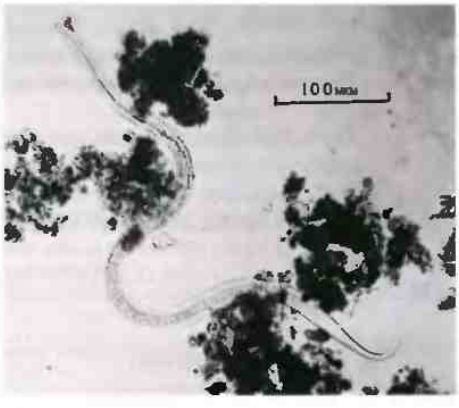


Фото 4. Нематода

▶ TREMATODA

Шистосомы вызывают тяжелое заболевание бильгарциоз, или шистосоматоз, широко распространенное в жарких странах. Существует две формы данного заболевания и три вида этих паразитических червей:

— бильгарциоз мочевого пузыря (поражение мочевого пузыря), вызываемый *Schistosoma haematobium* (Ближний Восток, тропическая Африка, Мадагаскар);

— бильгарциоз кишечника, вызываемый *S. mansoni* (Египет, тропическая Африка, Мадагаскар, Южная Америка) или *S. japonicum* (Дальний Восток).

Взрослый паразит живет в кровеносных сосудах человека. Яйца овальной формы (50 × 150 мкм), снабженные шипом длиной 25 мкм, экскретируются с мочой. В воде из яйца развивается эмбрион с ресничками (мирацидий), который заражает улиток, живущих в стоячих водах (например, *Bullinus*, катушка). Здесь он превращается в церкарию (личинку с раздвоенным хвостом), которая возвращается в воду, а затем попадает в нового хозяина — человека, проникая через кожу или слизистую оболочку рта. Срок жизни церкарии — 2–3 дня.

Борьба с этой эпидемией заключается в уничтожении промежуточных хозяев, т. е. моллюсков, химическими методами (яды для моллюсков), биологическими методами и путем изменения мест обитания.

В обработке питьевой воды церкарии можно удалить фильтрацией через мелкий песок (эффективный размер частиц максимум 0,35 мм) и без коагулянта. Но лучше всего применить предварительное хлорирование и постобеззараживание (хлором или озоном), что гарантирует уничтожение церкарий при условии соблюдения надлежащих дозировки и времени контакта: например, величина параметра CT должна быть в интервале 10–30 мг/(л·мин) в зависимости от вида гельминта и температуры.

Печеночные сосальщики являются причиной **дистоматозов**; различают большого сосальщика (*Fasciola hepatica*, двуустка) и малого (*Dicrocoelium lanceolatum*). Взрослые особи паразитируют на человеке и травоядных животных (особенно на овцах), они локализуются в разных органах и главным образом в печени. Из овального яйца (70–130 мкм) в воде появляется, как и в предыдущем случае, мирацидий, затем он проникает в промежуточного хозяина, которым служит моллюск (прудовик для большого сосальщика, катушка для малого). Здесь происходит размножение гельминта в нескольких личиночных формах, приводящее к высвобождению церкарий; последние инцистируются на поверхности водных растений (метацеркарии). Травоядные позвоночные заражаются, поедая такие растения (а человек — через дикий кресс-салат).

▶ CESTODA

Taenia solium (солитер): сферические яйца 35 мкм, образует цисты в свинине.

Taenia saginata (невооруженный цепень): овальные яйца (25 × 35 мкм), образует цисты в говядине.

Diphyllobothrium latum или ***Bothriocephalus latus*** (широкий лентец): взрослые особи паразитируют на человеке (в тонком кишечнике, где могут достигать длины 20 м), вызывая ботриоцефальную анемию. Яйца овальные (45 × 70 мкм), развиваются в воде; из них выходят эмбрионы, заражающие веслоногих рачков. Если такого рачка заглатывает рыба, эмбрион превращается в личинку (длиной 8–30 мм) и закрепляется в мышцах рыбы; человек заражается, употребляя в пищу плохо проваренную рыбу.

▶ NEMATHELMINTHES

Ascaris lumbricoides (аскарида): чаще всего обитает в тонком кишечнике человека и свиньи. Взрослые особи имеют длину 10–20 см и откладывают овальные яйца

(50 × 75 мкм). Яйца развиваются в воде или сырой почве, образуя эмбрион величиной 0,3 мм, который непосредственно заражает человека.

Oxyurus vermiculis (острица): чаще встречается у детей. Яйца в форме эллипса (20 × 50 мкм), слегка сплющенные с одной стороны. В воде живет, по-видимому, недолго.

Eustrongylus gigas: поселяется в мочевыводящих путях. Яйца эллиптические (40 × 60 мкм), более прозрачные на концах. Длина эмбриона 0,25 мм, в качестве промежуточного хозяина служит рыба.

Ancylostoma duodenale (анкилостома): небольшой червь длиной 6–20 мм, живущий в кишечнике, пронзает слизистую оболочку и вызывает длительные кровотечения и диареи (**анкилостомоз** может также быть вызван близким видом *Necator americanus*). Яйца (30 × 60 мкм) развиваются в воде при минимальной температуре 22 °С. Эмбрион размером 0,2 мм превращается в личинку, способную проникать сквозь кожный покров новой жертвы.

Filaria (или ***Dracunculus***) ***medinensis*** (филярия, ришта). Живородящий вид. Эмбрион размером 0,5–1 мм заражает веслоногого рачка (*Cyclops*) и превращается в нем в личинку. После проглатывания рачка с водой личинка развивается в человеке. Червь проходит сквозь стенку кишки и образует подкожную опухоль (**дракункулез**), что может вызывать судорожное состояние. Удаление рачков при очистке питьевой воды полностью снимает риск заражения, однако оно может происходить при прямом проникновении личинок через кожу.

Anguillula intestinalis (угрица): червь длиной 2–3 мм, обитающий в двенадцатиперстной кишке. Яйца развиваются в воде, из них выходят черви (*Anguillula stercoralis*), откладывающие яйца в воду. Личинки, которые могут вновь заразить человека, проникают сквозь кожу или при питье воды.

3.2.6. Насекомые

Из водных насекомых для здоровья человека опасны главным образом комары, личинки которых постоянно живут в воде, а сами они являются переносчиками некоторых заболеваний.

Малярия, или болотная лихорадка, переносится малярийным комаром (*Anopheles maculipennis*, *funestus* или *gambiae*); возбудитель заболевания — кровяной споровик. Желтая лихорадка (**амариллез**) переносится комаром *Aedes aegypti*. Род *Culex* также может служить разносчиком некоторых болезней (вирусный энцефалит, филярия Банкрофта).

Другой филяриоз, **онхоцеркоз** (или речная слепота, возбудитель — *Onchocerca volvulus*), переносится мелкой мошкой, личинки которой развиваются в быстрых речках. Эта мошка является также переносчиком **лейшманиоза**.

3.3. Биомасса микроорганизмов, используемых при очистке сточных вод

Биомасса микроорганизмов, которая развивается в АИ либо на каком-нибудь субстрате (например, при загрузке биофильтра биолитом), представляет собой однородную смесь:

— живых или мертвых микроорганизмов: «настоящих» бактерий и актиномицетов (например, *Nocardia*);

— растительных и/или минеральных остатков;

— коллоидов;

— популяций мелких животных, специфичных для данного объекта (микрофауна размером от нескольких микрон до миллиметра).

В качестве примера приведем состав популяций в пробе, взятой на стабильно функционирующем очистном сооружении с АИ, при длительной аэрации. Обнаружены следующие крупные группы организмов:

— многоклеточные (коловратки–нематоды): от 1 до 5 $\cdot 10^5 \cdot л^{-1}$;
— простейшие (жгутиковые–корненожки (амебы)–инфузории): $10^7 \cdot л^{-1}$;
— бактерии (в хлопьях, в волокнах, дисперсные): $10^{12} \cdot л^{-1}$.

Примечание. Единственными представителями микрофлоры при очистке сточных вод являются водоросли, но они играют роль только при доочистке в лагунах.

3.3.1. Бактерии, участвующие в очистке сточных вод

Бактерии, развивающиеся в биомассе очистных сооружений, составляют группу организмов, которая играет главную роль как в переработке загрязнений, так и в формировании хлопьев (экзополимеров-флокулянтов).

Таблица 8

Волокна	*Обычные причины*
Microthrix parvicella	Гниение, присутствие осадков или всплывающей взвеси
0041	Слабая загрузка, недостаточность БПК, O_2
0992	Слабая загрузка, всплывающая взвесь, недостаток азота и фосфора
Thiothrix (1, 2 и 3) и *Beggiatoa*	Восстановленные формы серы (S^{2-}, сульфит и др.)
021N	Гниение, резкие колебания загрузки
Nocardioforme	Длительное развитие ила, всплывающая взвесь, осадок, масла
0675	Слабая загрузка, недостаток различных веществ
Nostocoida limicola (1, 2 и 3)	Недостаток азота и многие другие причины

Чаще всего флокулянтами служат следующие роды бактерий:

— *Pseudomonas*,
— *Actrobacter*,
— *Arthrobacter*,
— *Alcaligenes*,
— *Zooglea*,

— *Citromonas*,
— *Flaviobacterium*,
— *Achromobacter*.

Состав субстрата определяет благоприятные условия развития для бактерий. Например:

— отходы, богатые белковыми веществами, — для *Alcaligenes*;
— отходы, богатые углеводами, — для *Pseudomonas*.

Присутствие некоторых веществ и изменения условий среды могут благоприятствовать также развитию **волокнистых бактерий** (иногда называемые нитчатыми бактериями) и **актиномицетов**, препятствующих отстаиванию (явление вспухания осадков; по-английски *bulking*) и создающих «биологические помехи». Основные волокнистые формы приведены в табл. 8.

В случае возникновения **волокнистого ила** (основная проблема при эксплуатации систем с активным илом) для быстрого возвращения к нормальному состоянию ила, часто бывает необходимо выполнить трехступенчатую программу:

■ *Определение*

Прежде всего следует определить виды волокон быстрым и надежным методом микроскопии, не требующим инкубации, или биохимическими тестами, например, таким как широко распространенный метод Эйкельбома (Eikelboom), основанный на легкоразличимых морфологических признаках.

■ Устранение причин

После того как виды волокон идентифицированы, необходимо устранить причину (или причины) их развития (см. табл. 8).

■ *Обработка*

Чаще всего для быстрого возвращения к норме требуется проведение химической обработки, но только полное устранение причин позволит избежать хронического возвращения этой ситуации.

В большинстве случаев (за исключением самых устойчивых бактерий с капсулой) обработка смеси ила хлором и его производными позволяет значительно сократить массу волокон. Используют дозы от 2 до 6 кг Cl_2 на 1 т СВ, подвергаемого аэрации, за сутки. Эффективность и быстрота получения результата (за несколько дней) достигается подбором подходящей дозы и строгим соблюдением условий обработки.

Для борьбы с волокнами также можно использовать перекись водорода H_2O_2.

3.3.2. Микрофауна

В отличие от бактерий микрофауну АИ и биопленок фиксированной культуры, состоящую из простейших и многоклеточных (см. п. 2.5), можно легко разглядеть под микроскопом. Поскольку микрофауна особенно чувствительна к изменениям условий среды, она служит показателем уровня адаптации биомассы и индикатором «стресса», которому она подвергается.

Эффективность работы очистных сооружений с активным илом явно зависит от обилия микрофауны. Плотность свыше 10^7 особей на литр (кроме мелких жгутиковых) — признак хорошей обработки сточных вод.

В качестве примера в табл. 9 перечислены основные группы и виды животных активного ила, а также последствия их усиленного развития.

Таблица 9
Микрофауна биомассы активного ила

	Группы	*Основные последствия их появления в значительном количестве*
Простейшие (см. п. 2.5)	**Жгутиковые** (рис. 8, *1–5*)	Желтый ил, перебои в загрузке, недостаточная аэрация Качество воды от среднего до плохого
	Корненожки (саркодовые): — амебы (рис. 8, *6*): • мелкие • крупные — Thecamoebina (рис. 8, *7–9*)	 Те же, что для жгутиковых Хорошее качество обработки Слабая загрузка Хорошая стабильность (достаточное содержание нитратов, вода хорошего качества)
	Инфузории (рис. 8, *11–16*): — Holotricha (например, *Lionotus*, *Paramecia*): • до 50 мкм • свыше 50 мкм — Peritricha (например, *Epistylis*, *Vorticella*) — Hypotricha (например, *Aspidisca*) — Heterotricha (например, *Stentor*, *Stylonichia*)	 Нестабильность Недостаточный период гидравлической выдержки Перегрузка Перебои в загрузке органикой при недозагрузке ила Хорошая стабильность, хорошее качество воды, особенно если крупные организмы больше 100 мкм Ил со слабой загрузкой, с очень высоким качеством воды, содержащей нитраты
Многоклеточные в АИ со слабой загрузкой (см. п. 2.5)	Коловратки (рис. 10, *1–10*) Нематоды (рис. 9, *20*, и фото 4) Oligochaeta (рис. 9, *21–24*, фото 1) Клещи (рис. 9, *36*), тихоходки	Хорошая стабильность, хорошая очистка Присутствие взвешенных осадков или биомассы Очень слабая загрузка и наличие нитратов Очень слабая загрузка и очень высокое качество воды

3.3.3. Микрофлора

Донные водоросли развиваются на периферии сооружений, оттуда их клетки вовлекаются в ил, либо они освобождаются при стирании биопленки на нитрифицирующих фильтрах. Створки (скелет) диатомей, например, можно продемонстрировать под микроскопом. Хотя водоросли не играют никакой роли при очистке воды АИ в аэротенках или биофильтрах, они все же необходимы в биопрудах (лагунах),

в которых, как известно, функционирование экосистемы основано, помимо прочего, на симбиозе аэробных бактерий и микроводорослей (см. гл. 4, п. 5.1). Среди последних самыми обычными являются планктонные одноклеточные (или, во всяком случае, мелкие) виды. Таковы зеленые и синезеленые водоросли, растительные жгутиковые и диатомеи.



Глава 7

1. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ: МОДЕЛЬ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА 593
2. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ И ПАССИВАЦИЯ 596
3. МОРФОЛОГИЯ КОРРОЗИИ 600
4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ 607
5. ВТОРОСТЕПЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КОРРОЗИЮ 616
6. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ 622
7. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ 626
8. РАЗРУШЕНИЕ БЕТОНА 629

Глава 7

Коррозия металлов и бетона

При транспортировке или в процессе использования вода может вызывать самые разнообразные повреждения материалов, с которыми она контактирует. Наиболее распространенной является коррозия металлов, в частности коррозия стали. Возможны также и другие виды повреждений, например разрушение бетона. Заметим, что в пп. 1, 2 и 3, описывающих процессы и формы коррозии, практически все приведенные примеры касаются низколегированных сталей, тогда как в п. 4 рассматриваются коррозионные свойства высоколегированных сталей и других материалов: чугуна, алюминия, меди и их сплавов, хотя и в том и в другом случае действуют одни и те же механизмы коррозии.

1. Коррозия металлов: модель локального элемента

Понятие процесса коррозии металлов в воде было систематизировано с помощью модели локализованной коррозионной ячейки, которая описывает электрохимический процесс, приводящий к растворению металлов. Эта модель основана на теории смешанного потенциала Вагнера–Трауда (Wagner–Traud), формулирующей следующие постулаты:

— любую электрохимическую реакцию можно разложить по меньшей мере на две реакции: окисления и восстановления;

— в ходе электрохимической реакции не может возникать накопления электрических зарядов.

В данной модели процесс разрушения металла в результате окисления и растворения описывается следующей реакцией:

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \text{ с потенциалом } E = E_a.$$

Эту реакцию окисления называют анодным процессом. Для удовлетворения требований электронейтральности реакция должна сопровождаться реакцией восстановления, в ходе которой поглощается равное количество электронов:

$$ox + ne^- \rightarrow red,\ E = E_c.$$

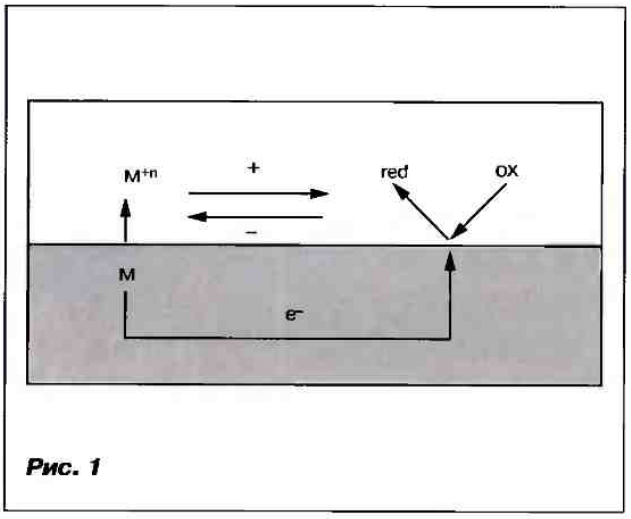


Рис. 1

Реакцию восстановления называют катодным процессом. Совместную окислительно-восстановительную реакцию в состоянии равновесия можно представить в следующем виде:

$$M + ox \rightarrow M^{n+} + red,$$

$$E = E_a + E_c = E_{кор}.$$

Общий процесс иллюстрируется схемой на рис. 1.

Именно общий потенциал комплексного процесса окисления-восстановления и определяет возможность дальнейшего протекания реакции, т. е. возможность коррозии.

1.1. Анодные реакции и склонность к коррозии

При заданном наборе условий величина потенциала описывается уравнением Нернста (см. гл. 1, п. 2.3, и гл. 3, п. 8.1.1). Уравнение Нернста (Nernst) для анодной коррозии при 25 °С имеет следующий вид:

$$E = E_a^o + \frac{0{,}058}{n} \lg M,$$

где:

E_a^o — стандартный потенциал анодной реакции, «благородности»;

M — активность иона металла в растворе.

В табл. 15 гл. 3 приведена классификация стандартных потенциалов некоторых металлов согласно их стандартным водородным потенциалам. Металлы, обладающие положительным стандартным потенциалом, называют благородными — эти материалы менее склонны к коррозии. Металлы, имеющие более низкий стандартный потенциал, являются неблагородными. Металлы, обладающие отрицательным стандартным потенциалом, термодинамически неустойчивы в присутствии воды при величине pH = 7 и температуре 25 °С. В качестве примера укажем железо, имеющее стандартный потенциал –0,44 В и, следовательно, являющееся неблагородным металлом, и медь (со стандартным потенциалом +0,34 В), относящуюся к благородным металлам.

1.2. Катодные реакции и коррозионная способность воды

1.2.1. Коррозия железа в условиях отсутствия кислорода

Для определения склонности какого-либо металла к коррозии понятие его благородности может использоваться лишь в отношении чистой воды при температуре 25 °С. Для целостной же оценки склонности металла к коррозии водой следует учитывать весь комплекс ее характеристик. В качестве примера рассмотрим железо, находящееся в воде при температуре 25 °С под напором, не содержащей растворенного кислорода.

В этих условиях анодная реакция для железа записывается следующим образом:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-, E_a = -0{,}44 \text{ В}.$$

Катодная реакция состоит в восстановлении ионов водорода с образованием газообразного водорода:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2, E_c = 0{,}0 \text{ В}.$$

Таким образом, общая реакция коррозии имеет следующий вид:

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2, E^0_{кор} = -0{,}44 \text{ В}.$$

Уравнение Нернста для этой системы имеет следующий вид:

$$E = 0{,}44 + \frac{0{,}058}{2} \lg \left[\frac{(Fe^{2+})P_{H_2}}{(H^+)^2} \right],$$

где P_{H_2} — парциальное давление газообразного водорода (в данном примере $P_{H_2} = 1$).

В ходе реакции между двумя электродами протекает электрический ток, вызывающий уменьшение содержания ионов H^+ и накопление ионов Fe^{2+}. Реакция продолжается до тех пор, пока не будут достигнуты такие концентрации ионов Fe^{2+} и H^+, при которых потенциал E примет значение 0,0 В, т. е. будет достигнута точка равновесия системы. Это происходит при условиях, приблизительно описываемых следующим уравнением (считается, что потери ионов Fe^{2+} и H^+ отсутствуют):

$$\lg (Fe^{2+}) = 15{,}1 - 2pH.$$

При значениях pH ниже 10,5 растворимость железа составляет 10^{-6} моль/кг, что отвечает пренебрежимо малой коррозии.

Поскольку при меньших значениях pH соединения двухвалентного железа остаются растворимыми, никаких отложений не образуется, так что под действием бесконечного множества сосуществующих катодов и анодов, занимающих всю поверхность металла, беспрерывно продолжается процесс необратимой медленной всеобъемлющей коррозии.

1.2.2. Коррозия железа в присутствии растворенного кислорода

1.2.2.1. Электрохимический механизм

Растворенный кислород играет первостепенную и весьма сложную роль в механизме коррозии, в особенности это относится к коррозии железа. Кислород принимает участие в катодной реакции на электроде согласно следующему уравнению:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-.$$

Потенциал катодной реакции полуячейки определяется уравнением Нернста

$$E = E_c^o + \frac{0{,}58}{4} \ln\left[\frac{(OH^-)^4}{(pO_2)^2}\right].$$

Таким образом, факторами, влияющими на катодный потенциал, являются:
— концентрация ионов OH^-, определяемая значением pH;
— парциальное давление кислорода pO_2.

Если величина этого потенциала превышает потенциал металлического электрода, то суммарный потенциал реакции коррозии оказывается положительным и реакция продолжается. При стандартных условиях потенциал реакции равен +1,21 В, свидетельствуя о том, что аэрированная вода имеет более высокую термодинамическую реакционную способность по отношению к железу.

1.2.2.2. Роль продуктов коррозии

Продуктами анодной и катодной реакций в полуячейке являются соответственно ионы Fe^{2+} и OH^-. Реакции этих ионов с кислородом и другими компонентами воды имеют решающее значение в процессах образования как защитных слоев, так и вредных отложений.

Растворенный кислород принимает участие во вторичных реакциях образования продуктов коррозии на поверхности анода:

$$2Fe^{2+} + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-.$$

Поскольку растворимость соединений, содержащих ионы Fe^{3+}, значительно ниже растворимости соединений двухвалентного железа, образующийся осадок замедляет процесс коррозии, чем и объясняется важнейшая роль кислорода во многих механизмах ингибирования коррозии.

2. Образование защитных слоев и пассивация

Различают три состояния, определяющих склонность к коррозии системы металл — водный раствор.

Иммунность: протекание коррозии термодинамически невозможно.

Коррозия: коррозия термодинамически возможна и протекает без каких-либо помех.

Пассивация: коррозия термодинамически возможна, однако ее скорость снижена или даже блокирована каким-либо замедляющим процессом.

Области значений потенциала и величины pH, отвечающие трем перечисленным состояниям для случая железа, показаны на диаграмме Пурбэ (Pourbaix) — см. гл. 3, рис. 90.

Значительное количество металлов, используемых в строительстве, обладает столь высокой реакционной способностью относительно воды, что реализация состояния иммунности для них затруднена или вообще невозможна. По этой причине для защиты от коррозии часто прибегают к реализации состояния пассивации, для чего можно либо обратиться к качествам, присущим тому или иному материалу (например, использовать нержавеющую сталь — см. п. 4.2), либо изменить состав вызывающей коррозию жидкой среды (например, путем деминерализации воды для защиты водопроводных сетей — см. п. 2.2 и гл. 3, п. 13).

2.1. Кинетика реакций коррозии

Различие между состояниями иммунности и коррозии определяется электрохимическим потенциалом реакции коррозии (см. выше). Однако для определения состояния пассивации необходимо обратиться к изучению кинетики электрохимических реакций и к понятию поляризации, т. е. изменения электродного потенциала, происходящего под действием результирующего тока. В общем виде соотношение между скоростью электродной реакции и измеренным потенциалом электрода записывается следующим образом:

$$E = E_0 - K \cdot \ln i,$$

где для случая электрохимической реакции E — измеряемый потенциал; E_0 — термодинамический потенциал, а скорость реакции определяется потоком электронов между катодом и анодом.

Влияние поляризации на процесс коррозии можно схематически представить с помощью диаграммы Эванса (Evans), пример которой приведен на рис. 2.

На оси ординат откладываются значения реально прикладываемого потенциала. Токи, образующиеся в ходе анодной и катодной реакций, имеют противоположную направленность. На диаграмме Эванса показано абсолютное значение тока полуячейки. Таким образом, требования электронейтральности удовлетворяются в точке пересечения прямых, соответствующих анодной и катодной реакциям. Значения потенциала ($E_{кор}$) и тока ($i_{кор}$) в этой точке определяют потенциал коррозии и ток/скорость суммарного электрохимического механизма.

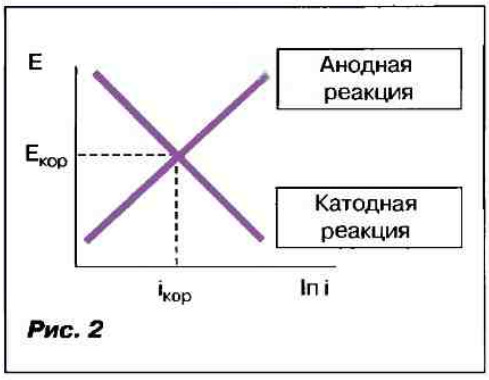


Рис. 2



Рис. 3

Если катодная реакция поляризована, то катодная ветвь диаграммы Эванса смещается в сторону меньших значений тока на постоянную величину потенциала b → c. Чистый эффект поляризации показан на рис. 3.

Таким образом, наблюдаемый результат катодной поляризации состоит в одновременном уменьшении тока коррозии ($i_{кор}$) и потенциала коррозии ($E_{кор}$). Аналогично если корродирующая система подвергается анодной поляризации, то анодная ветвь диаграммы Эванса смещается в сторону меньших значений a → b, приводя к снижению коррозионного тока и увеличению коррозионного потенциала (рис. 4).

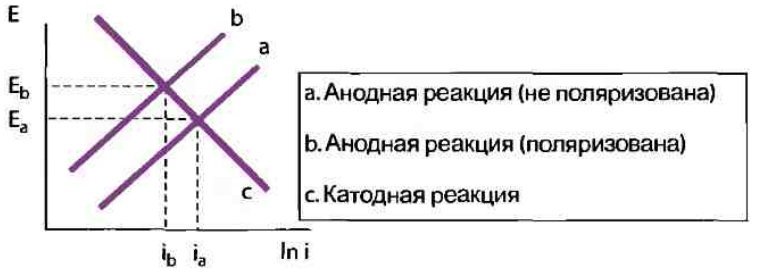


Рис. 4

Эти принципы положены в основу экспериментальной классификации процессов анодного и катодного ингибирования коррозии согласно типу наблюдаемой поляризации.

2.2. Пассивирование углеродистой стали природной водой

Чистая вода в большинстве случаев оказывает коррозионное воздействие на углеродистую сталь (см. пп. 1.2.1 и 1.2.2). Однако вода, получаемая из природных источников, содержит минеральные примеси и растворенные газы (см. гл. 2, табл. 1). Состав этих растворенных примесей и их количество оказывают значительное влияние на коррозию металлов, в особенности углеродистой стали.

Явление коррозии получило количественную оценку в начале XX в. в работах таких исследователей, как Тилман (Tillman), Бейлес (Bayless), Ланжелье (Langelier), Ларсон/Скольд (Larson/Skold) и Ризнар (Ryznar), разработавших систему показателей, удобную для применения в полевых условиях. Эти методы по-прежнему используются для изучения возможности предотвращения коррозии сетей водоснабжения. Они подразумевают классификацию природной воды на «агрессивную» и «накипеобразующую», причем принцип данной классификации основан на кальций-карбонатном равновесии. Методы определения и регулирования этих характеристик подробно описываются в п. 3.13.

Механизм ингибирования коррозии предполагает протекание следующих двух реакций пассивирования.

■ Катодное ингибирование в результате образования $CaCO_3$

Катодное восстановление кислорода приводит к высвобождению ионов OH^- на поверхности катода. В воде, имеющей достаточную кальциевую жесткость (Ca^{2+}) и

щелочность (HCO_3^-), это приводит к осаждению на поверхности активных катодов нерастворимого $CaCO_3$.

Образующийся таким образом $CaCO_3$ выступает в роли барьера, препятствующего как диффузии кислорода на поверхность, так и переносу электронов, поскольку это соединение не проводит электрический ток.

■ Анодное ингибирование при повышенной щелочности

Исходным продуктом реакции анодной коррозии является ион двухвалентного железа Fe^{2+}. В большинстве своем твердые фазы, образующиеся при осаждении ионов Fe^{2+}, хорошо растворимы, а осадки, содержащие эти фазы, нестойкие и не являются ингибиторами коррозии. Формирование устойчивого слоя анодной пассивации требует окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+}.

Растворенный кислород термодинамически способен произвести это окисление, однако кинетика реакции зависит от множества факторов (см. гл. 22, п. 2.1). Медленное окисление ионов Fe^{2+} позволяет им мигрировать к корродирующей поверхности и окисляться до коллоидного железа, окрашивающего воду в красный цвет («ржавая» вода), либо формировать пористые слои, не защищающие от коррозии. Однако если окисление ионов Fe^{2+} происходит быстро, то могут образовываться устойчивые соединения Fe^{3+}, формирующие непосредственно в зоне активной коррозии защитные слои, обеспечивающие эффективное ингибирование.

Первые исследователи проблем коррозии Тилман, Бейлес и Ризнар обратили внимание на то, что в водопроводных сетях влияние щелочности и величины pH оказалось гораздо более сильным, чем в случае, если бы процесс сводился только к осаждению $CaCO_3$. Позднее этот эффект был подробно рассмотрен проф. Сонтеймером (Sontheimer) в так называемой **сидеритной модели**. Эта модель объясняет взаимосвязь между величиной pH и кинетикой окисления ионов Fe^{2+} образованием нерастворимого соединения двухвалентного железа $FeCO_3$ (сидерит), постепенно превращающегося в лепидокрокит γ-FeOOH, который оказывает ингибирующее действие.

Лепидокрокит является устойчивой окисленной формой железа, способной осуществлять анодную поляризацию.

Таким образом, величина pH и титр ТАС одновременно способствуют сильной поляризации механизмов как анодной, так и катодной коррозии. Формирующийся при этом защитный слой, образованный смесью $CaCO_3$, $FeCO_3$, γ-FeOOH, называют **слоем Тилмана**.

2.3. Пассивирование железа магнетитом при высоких температурах

Углеродистая сталь обладает превосходными характеристиками по водостойкости и теплообмену при высоких температурах, однако этот материал нельзя было бы использовать для изготовления парогенераторов, если бы не формирование защитного слоя магнетита, образующегося при физико-химических условиях, существующих внутри парового котла: высокая температура, высокое значение pH, низкая концентрация растворенного кислорода.

2.4. Самопассивирующиеся сплавы

Добавлением таких элементов, как хром, никель, молибден или медь, сплавам на основе железа можно придать способность к самопассивированию. Подобные

сплавы обычно называют **нержавеющей сталью**. Хотя внешне эти материалы производят впечатление чистого металла, лишенного какого-либо покрытия, в действительности на своей поверхности они образуют тонкую оксидную пленку, обеспечивающую их пассивность. Компонентами этой пленки являются продукты первичной коррозии сплава, которые можно охарактеризовать на примере оксидов хрома и железа со структурой шпинели (см. п. 4.2).

3. Морфология коррозии

На практике механизмы коррозии и наносимые ею повреждения могут принимать самые разнообразные формы.

3.1. Общая коррозия

Если продукты коррозии растворимы, а материал, подвергающийся коррозии, имеет однородный состав, то и процесс коррозии будет иметь однородный характер на всей поверхности этого материала. Такой тип коррозионного воздействия носит название общей коррозии. Ниже рассматриваются несколько примеров коррозии этого типа.

3.1.1. Кислотная коррозия

Кислотная коррозия имеет место в тех случаях, когда концентрация ионов H^+ в водной среде достаточно низка для того, чтобы могло происходить катодное восстановление воды до водорода. Кислотная коррозия носит обычно общий характер при условии, что продукты коррозии достаточно хорошо растворимы в кислой среде, чтобы не образовывать осадка оксида металла. В случае кислотной коррозии в ходе катодной реакции образуется молекулярный водород, который, диффундируя в толщу металла, может вызвать уменьшение его пластичности и возникновение трещин, наблюдаемых при высоких температурах или при значениях pH, отвечающих очень высокой кислотности.

3.1.2. Щелочная коррозия

Щелочная коррозия является следствием амфотерной природы некоторых металлов. Например, гидроксид алюминия осаждается, образуя ингибирующий слой согласно следующей реакции:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow.$$

Однако при повышенных значениях pH гидроксид алюминия может вновь перейти в раствор:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-.$$

В сильнощелочных растворах результатом этого повторного растворения и является щелочная коррозия. Особенно чувствительны к этому виду коррозии такие элементы, как алюминий и цинк. Так же ведет себя железо, находящееся в условиях парового котла:

— либо вследствие слишком высокой величины pH оборотной воды;

— либо в результате локального перегрева и связанного с ним образования избыточного количества ионов OH^- в воде.

3.1.3. Коррозия, вызываемая комплексообразователями

Комплексообразователями называют химические агенты, образующие с ионами металлов устойчивые растворимые комплексы. Они используются в паровых котлах и других устройствах и аппаратах для предотвращения возможного образования отложений или для растворения уже образовавшихся осадков. Большинство таких реагентов воздействует на пассивирующие слои, и вследствие этого комплексообразователи могут вызывать или поддерживать коррозию основного металла.

3.2. Локальная коррозия

Коррозию, которая не развивается равномерно по всей поверхности материала, а концентрируется на небольшом ее участке, называют локальной коррозией. Часто коррозия этого типа является наиболее опасной, поскольку она приводит к повреждениям, имеющим глубокое проникновение и способным к самопроизвольному развитию и быстрому разрушению деталей.

Рассмотрим несколько примеров локальной коррозии.

3.2.1. Коррозия вследствие неравномерной (дифференциальной) аэрации

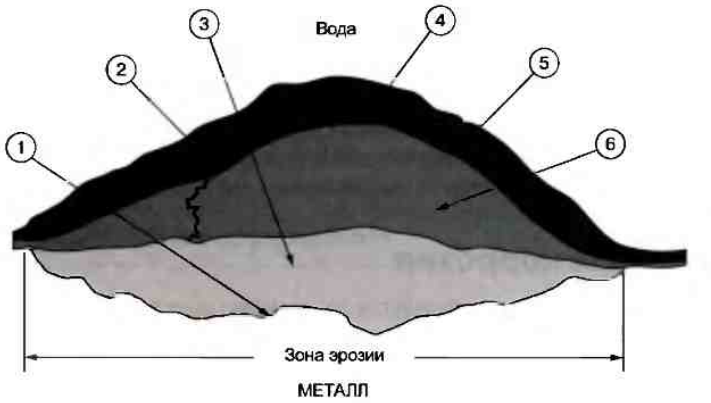
Коррозия данного типа происходит в тех случаях, когда различные части компонента из сплава на основе железа подвергаются воздействию переменных концентраций кислорода. Различие концентраций кислорода обусловливает возникновение разности электрохимических потенциалов, которая образует небольшие, но устойчивые анодные зоны, противостоящие обширным катодным зонам. Результатом этого является быстрое локальное растворение металла в небольших анодных зонах.

3.2.2. Бугристые образования

При своем растворении железо и черные металлы образуют нерастворимые продукты коррозии. Если коррозия носит локальный характер, то часто образуются конкреции продуктов коррозии, называемые **бугорками** (фото 1). После образова-



Фото 1. Общий вид поверхности, подвергшейся коррозии типа бугристого образования (из «The Nalco Guide to Cooling Water Systems Failure Analysis»)



1. "Подошва" коррозии
2. Трещина в покрывающей корке
3. Жидкость, заполняющая внутреннюю полость (Fe^{3+}, Cl^-, SO_4^{2-}).
4. Наружная корка (рыхлая).
   - гематит: красный, каштановый, оранжевый (гидроксид трехвалентного железа)
   - карбонат: белый
   - силикат: белый
5. Оболочка (хрупкая)
   - магнетит: черный
6. Ядро (рыхлое)
   - гидроксид двухвалентного железа: зеленовато-черный
   - карбонат железа: серо-черный (сидерит)
   - фосфат, и т. п.

Рис. 5. Физическая структура центра коррозии (бугорка) на поверхности стали (из «The Nalco Guide to Cooling Water Systems Failure Analysis»)

ния бугорка в полости, находящейся под **шапочкой**, покрывающей нерастворимые продукты коррозии, могут возникнуть дополнительные условия, благоприятствующие коррозии:

— повышенная концентрация коррозионно-активных ионов, например, хлоридов (Cl^-);

— снижение величины pH в результате гидролиза продуктов коррозии;

— дополнительное восстановление кислорода в ходе вторичных реакций продуктов коррозии, протекающих с потреблением кислорода;

— создание благоприятных условий для развития микроорганизмов, вызывающих коррозию (например, сульфатвосстанавливающих бактерий).

На рис. 5 схематически показана физическая структура центра коррозии (бугорка) на поверхности стали, а на рис. 6 приведены химические реакции, протекающие в этом центре.

3.2.3. Электрохимическая коррозия

Коррозия данного типа возникает при погружении в электропроводящий раствор металлов, между которыми имеется электрический контакт. При этом возникает электрохимический потенциал обоих металлов. Менее благородный металл подвергается коррозии, интенсивность которой тем выше, чем меньше коррозионная устойчивость его поверхности по сравнению с более благородным металлом. Электрохимическая коррозия максимальна в точке контакта двух металлов.

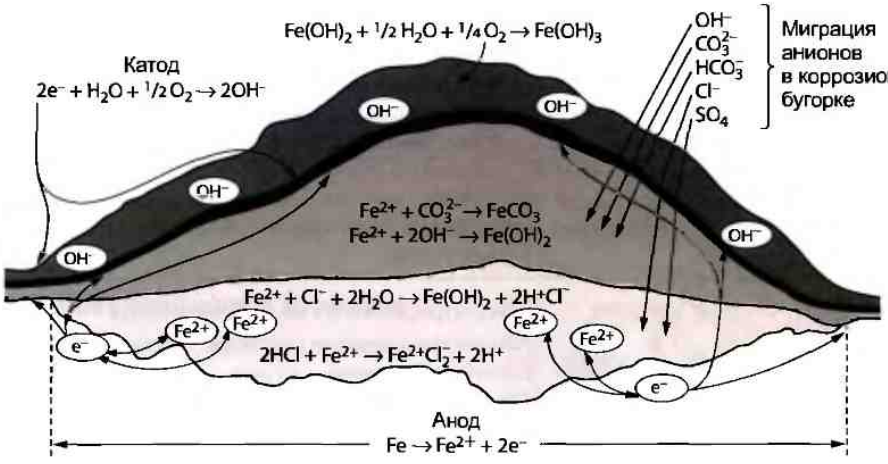


Рис. 6. Химические реакции, протекающие в коррозионном бугорке (из «The Nalco Guide to Cooling Water Systems Failure Analysis»)

3.2.4. Точечная коррозия

Точечная коррозия — одна из форм локальной коррозии, при которой на поверхности металла образуются каналы, полости и углубления. На практике коррозию называют точечной, или булавочной, если глубина нанесенного повреждения превышает его ширину. Подобные повреждения часто являются следствием неполного ингибирования коррозии. В случае углеродистой стали точечную коррозию объясняют неправильной дозировкой анодных ингибиторов (хромата или нитрита). В борьбе с коррозией данного типа хорошие результаты дает совместное использование катодных и анодных ингибиторов.

Точечная коррозия может также быть следствием избыточных локальных концентраций коррозионно-активных ионов (например, Cl^-). Менее легированные марки нержавеющей стали (например, сталь 304) при повышенных концентрациях ионов хлора особо чувствительны к коррозии этого типа (см. п. 4.2).

3.2.5. Язвенная коррозия

Коррозия данного типа возникает в случаях застаивания небольших количеств воды в трещинах или углублениях без доступа кислорода, а также в зонах концентрирования таких коррозионно-активных анионов, как хлориды. Язвенная коррозия часто наблюдается в сварных швах, в соединениях, выполненных внахлест, а также в других механических соединительных элементах, под которыми может застаиваться вода.

3.2.6. Коррозия под действием механического напряжения

Коррозия этого типа возникает в результате нарушения защитной поверхностной пленки под действием деформации, созданной механическим напряжением, что

Таблица 1
Соединения, вызывающие коррозию (из «The Nalco Guide to Cooling Water Systems Failure Analysis»)

Металл (сплав), подвергающийся коррозии	*Соединения*
Аустенитная нержавеющая сталь	Хлориды Горячая концентрированная каустическая сода Сероводород
Углеродистая сталь	Концентрированная каустическая сода Концентрированные растворы нитратов Безводный аммиак Растворы карбонатов и бикарбонатов
Сплавы меди	Водный раствор аммиака (пары и растворы) Амины Диоксид серы Нитраты, нитриты
Титан	Этанол Метанол Морская вода (в зависимости от сплава) Соляная кислота (10 %)

часто приводит к образованию трещин, которые могут вызывать повреждение пораженного элемента. В табл. 1 приведены сочетания некоторых сплавов и сред, на стыке которых может произойти их разрушение в результате коррозии под действием механического напряжения.

3.2.7. Внутрикристаллитная коррозия

Хотя при рассмотрении невооруженным глазом металлы имеют однородную структуру, многие сплавы, такие как нержавеющая сталь, в действительности образованы кристаллитами четко определенного состава, разделенными межкристаллитными перегородками различного состава (между зернами). В большинстве случаев влияние перегородок зерен незначительно. Однако, поскольку химическая структура перегородок зерен отличается от структуры кристаллитов, они иногда могут оказаться более подверженным коррозии, чем кристаллиты, что в итоге может привести к развитию электрохимической коррозии, называемой межкристаллитной, и разрушению сплава.

Аустенитные стали весьма чувствительны к межкристаллитной коррозии. Общепринятая теоретическая интерпретация этого процесса заключается в обеднении хромом границ зерен. На практике межкристаллитная коррозия наблюдается также вблизи плохо отожженных сварных швов нержавеющих сталей.

Известно, что и другие сплавы, например высокопрочный алюминий и некоторые сплавы на основе меди, также могут обнаруживать склонность к межкристаллитной коррозии.

3.2.8. Эрозионная коррозия

Эрозионной коррозией называют ускоренное разрушение материала в результате совместного действия физической (механической) эрозии и химической коррозии. Коррозия этого типа проявляется в выносе ингибирующих продуктов коррозии в результате эрозионного воздействия жидкой среды или взвешенных в ней веществ. Разрушение материала более ярко выражено в зонах, характеризуемых интенсивной циркуляцией или турбулентностью жидкой среды в местах соединений, на изгибах трубопроводов, в деталях насосов (фото 2).

3.2.9. Кавитационная коррозия

Близкая по характеру к предшествующему случаю, кавитационная коррозия появляется при образовании и имплозии (схлопывании) мелких пузырьков газа, вызывающих значительные физические напряжения на поверхностях, подверженных коррозии. Это явление порождает коррозию особого типа, известную под названием кавитационной коррозии. Она очень часто наблюдается на механических деталях, движущихся с высокой скоростью или подвергающихся сильным вибрациям, например на роторах насосов или на элементах двигателей внутреннего сгорания.



Фото 2. Продукты эрозионной коррозии в форме песчаных скоплений на входе стального трубопровода теплообменника (из «The Nalco Guide to Cooling Water Systems Failure Analysis»)

3.3. Микробиологическая коррозия

В течение последнего времени микробиологическая коррозия является объектом углубленных исследований. Коррозию этого вида можно определить как взаимодействие микроорганизмов с материалами, вызывающее коррозию этих материалов или ускоряющее механизмы действующей коррозии (наиболее часто наблюдаемый эффект). Она часто проявляется в форме быстрого локализованного воздействия и может приводить к преждевременному повреждению элементов конструкции.

Микробиологическая коррозия наблюдается во многих ситуациях. Ниже описываются наиболее распространенные случаи коррозии данного вида.

3.3.1. Сульфатовосстанавливающие бактерии

Коррозия сульфатовосстанавливающими бактериями является одной из наиболее известных форм микробиологической коррозии, встречающейся в промышленных системах охлаждения и в трубопроводах транспортировки сточных вод. В класс бактерий, вызывающих эту коррозию, входят *Desulfovibrio*, *Desulfomonas* и *Desulfomaculum*. Особенностью этих анаэробных бактерий является их способность метаболизировать сульфаты и сульфиты с образованием сульфидов.

В настоящее время существуют разногласия по поводу точного механизма действия такой коррозии. Тем не менее считается, что она обеспечивает деполяризацию путем удаления кислорода из катодных центров. Наличие серы в коррозионном центре, обнаруживаемое по характерному запаху, является индикатором роли сульфатовосстанавливающих бактерий в наблюдаемой коррозии.

3.3.2. Кислотопродуцирующие бактерии

Большое число видов бактерий в ходе своего метаболизма вырабатывают неорганические или органические кислоты. Происходящее при этом снижение величины pH вызывает ускорение процессов химической коррозии. С микробиологической коррозией стали часто связывают бактерии видов *Thiobacillus*, *Thiooxidans* и *Clostridium*. *Thiobacillus* и *Thiooxidans* способны окислять серосодержащие соединения до серной кислоты, тогда как бактерии *Clostridium* образуют органические кислоты (снижение величины pH и комплексообразующее действие на железо).

3.3.3. Бактерии, вызывающие коррозию железа и марганца

К бактериям этого типа относятся виды *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Crenothrix* и *Leptothrix*. Они окисляют до трехвалентного состояния (Fe^{3+}) эндогенные ионы двухвалентного железа Fe^{2+}, присутствующие в растворе. Эти бактерии способствуют коррозии, облегчая протекание ее под отложениями. Однако необходимо напомнить, что вызывать или облегчать окисление восстановленных ионов металлов могут также и многие другие процессы, например хлорирование, и наличие растворенного кислорода.

3.3.4. Бактерии, образующие биопленки

Биопленки образуют многие виды бактерий. Эти пленки содержат воду, связанную с внеклеточными полимерами. Биопленки способны быстро разрастаться, захватывая другие материалы: коллоиды и прочие продукты распада. Под этими биопленками развивается коррозия:

— под любыми отложениями путем дифференциальной аэрации;
— в результате ассоциации с другими коррозионно-активными анаэробными бактериями;
— потенциал нержавеющей стали в биопленках может возрастать.

3.3.5. Водоросли

Водоросли способны расти только в условиях достаточной освещенности. При благоприятных условиях они могут образовывать плотные волокнистые покровы, засоряющие трубопроводы и создающие условия, которые способствуют развитию бактерий под этим покровом. Эти толстые слои биомассы иногда чрезвычайно трудно уничтожить с помощью биоцидных реагентов. При разложении погибших водорослей образуются органические кислоты, обладающие коррозионным действием. Покров, состоящий из погибших водорослей, может распадаться на крупные фрагменты, способные закупоривать протоки, находящиеся ниже по течению.

Простейший способ борьбы с разрастанием водорослей состоит в проектировании сооружений таким образом, чтобы избежать наличия источников естественного освещения.

3.3.6. Нитрифицирующие бактерии

Нитрифицирующие бактерии образуют группу микроорганизмов, способных в ходе своего метаболизма преобразовать аммиак (NH_3) или нитриты (NO_2) в нитраты (NO_3). Наиболее известными видами таких бактерий являются *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*. Эти микроорганизмы способствуют коррозии путем снижения значения pH, происходящего в результате преобразования аммиака в азотную кислоту.

3.3.7. Идентификация микробиологической коррозии

Иногда оказывается затруднительным с полной определенностью утверждать, что наблюдаемые повреждения материала являются результатом микробиологической коррозии. Одно только присутствие бактерий, потенциально способных вызывать коррозию, не является доказательством того, что именно они ответственны за наблюдаемую коррозию. Соответствующее заключение должно опираться на наличие следующих четырех факторов:

- присутствие микроорганизмов или продуктов их жизнедеятельности;
- вид поверхности, характерный для микробиологической коррозии;
- специфические продукты коррозии и отложения;
- окружающая среда, совместимая с жизнедеятельностью микроорганизмов.

За дополнительной информацией по этой проблеме обращайтесь к богато иллюстрированной примерами статье Х. М. Херро (H. M. Herro) и Р. Д. Порта (R. D. Port), опубликованной в книге *«The Nalco Guide to Cooling Water Systems Failure Analysis»*.

4. Коррозия металлов

4.1. Коррозия чугуна: графитизация

Чугун отличается от стали более высоким содержанием углерода (> 2 %) и кремния (> 1 %), благодаря чему его производство обходится дешевле, чем изготовление стали. По своей коррозионной стойкости чугун сравним с углеродистой сталью, а некоторые его марки даже превосходят ее по этому показателю. Вследствие повышенного содержания углерода в микроструктуре чугуна образуются включения графита, имеющего более отрицательный потенциал по сравнению с железом, которые в зависимости от состава и условий термической обработки принимают форму чешуек (серый чугун) или микросфер (ковкий чугун). Эта разность потенциалов запускает особый механизм коррозии, называемый графитизацией, — процесс, происходящий на поверхности нелегированных чугунов под действием воды средней кислотности или мягкой воды. Вода, содержащая небольшие количества сероводорода (1 мг/л), также благоприятствует процессу графитизации, которому присущ проникающий характер, однако проявляется он лишь при невысоких скоростях коррозии. В случае протекания коррозии этого типа на поверхности образуется слой оксида железа, содержащего графит, который сохраняет форму конструкционного элемента в процессе коррозии, поэтому такая форма коррозии не выявляется визуальным контролем.

Срок службы большинства чугунных изделий в аэрированной и щелочной бытовой воде при комнатной температуре вполне удовлетворителен, что главным образом объясняется большой толщиной литых изделий и равномерным характером коррозии, протекающей с умеренной скоростью.

В водопроводной сети срок службы изделий из чугуна может составлять более 100 лет, однако они априорно нуждаются в долговременной защите. Ранее для защиты внутренней поверхности чугунных труб применяли простейшие покрытия типа битумного лака. В настоящее время используют покрытия на основе цементного раствора, обладающие также стойкостью по отношению к сточным водам, содержащим сульфиды. Все чаще в этом назначении стали применяться допущенные к употреблению покрытия на основе пластиков.

Наружная защита от коррозии часто образована битумным покрытием толщиной в несколько микрометров. Усиленную защиту в местах разрыва покрытия можно обеспечить с помощью протекторных анодов, напыления цинка или же катодной защиты, реализуемой путем наложения потенциала, отвечающего коррозионной активности грунта.

Трубы из ковкого чугуна, масштабы применения которых значительно увеличились вследствие их высокой механической прочности, имеют несколько меньшую долговечность по сравнению с изделиями, изготавливаемыми из серого чугуна, что объясняется их меньшей толщиной и более высокой начальной скоростью коррозии.

4.2. Нержавеющая сталь

4.2.1. Определение и типы сталей

По сложившейся традиции нержавеющей сталью называют в основном железохромовый сплав, содержащий свыше 10,5 % хрома. Дело в том, что, начиная именно с этого количества хрома, в агрессивных средах кислород, находящийся в воздухе или растворенный в воде, образует на поверхности тонкую, но устойчивую пассивирующую пленку, которая упрочняется по мере повышения содержания Cr, Ni и Mo (см. ниже).

Нержавеющие стали разделяют на пять групп в соответствии с их кристаллической структурой: аустенитная, ферритная, дуплексная, мартенситная и сталь с интерметаллидным упрочнением.

4.2.1.1. Аустенитные стали

Эти стали (табл. 2), наиболее часто применяемые в системах обработки вод, содержат более 16 вес. % хрома и 6 вес. % никеля, а зачастую не менее 18 % хрома и 8 % никеля. Никель благоприятствует образованию структур аустенита (кубическая гранецентрированная кристаллическая структура), придающих материалу привлекательные механические свойства: высокую пластичность и хорошую обрабатываемость, не свойственные другим нержавеющим сталям. Кроме того, по устойчивости к коррозии эта сталь уступает только дуплексным сталям. Добавка молибдена (до 6 %) еще более повышает устойчивость стали к коррозии (а именно — к точечной коррозии), в особенности в водной среде, содержащей хлориды. Тем не менее следует отметить склонность аустенитных сталей к растрескиванию в результате коррозии под механическим напряжением в присутствии ионов хлора.

4.2.1.2. Ферритовые стали

Ферритовые стали содержат от 10,5 до 27 % хрома. Эти стали имеют менее привлекательные механические свойства, в частности низкую пластичность; обнаруживают также более низкую коррозионную стойкость, чем все прочие марки стали. Вместе с тем они исключительно устойчивы и, можно сказать, иммунны в отно-

Таблица 2
Основные марки аустенитной и дуплексной стали

Символьное обозначение (франц. стандарт, Европ. стандарт 10088)	*Цифровое обозначение (франц. стандарт, Европ. стандарт 10088)*	*AISI*	*Структура*	*C, %*	*Cr, %*	*Ni, %*	*Mo, %*	*N, %*	*PREN* [1]
GX5CrNi 18-10	1,4301	304	Аустенит	< 0,07	17–19,5	8–10	–	< 0,11	18
GX2CrNi 19-11	1,4306	304L	Аустенит	< 0,03	17–20	8–12	–	0,1–0,2	19
GX5CrNiMo 17-12-2	1,4401	316	Аустенит	< 0,07	16,5–18,5	9–13	2–2,5	< 0,11	25
GX2CrNiMo 17-12-2	1,4404	316L	Аустенит	< 0,03	16,5–18,5	9–13	2–2,5	< 0,11	25
GX2CrNiMo 17-11-2	1,4406	316LN	Аустенит	< 0,03	16,5–18,5	8–12	2–2,5	0,1–0,2	27,5
GX2CrNiMo 18-14-3	1,4435	316L	Аустенит	< 0.03	17–19	13–15	2,5–3	< 0,11	27
GX6CrNiMoTi 17-12-2	1,4571	316Ti	Аустенит	< 0,08	16,5–18,5	9–13	2–2,5		25
GX1NiCrMoCu 25-20-5	1,4539	904L	Аустенит	< 0,02	19–21	24–26	4–5	< 0,15	36
GX3CrNiMoN 26-6-3	1,4468		Дуплекс	< 0,03	24,5–26,5	5,5–7	2,5–3,5	0,12–0,25	38
GX2CrNiMoN 26-7-4	1,4469		Дуплекс	< 0,03	25,0–27,0	6–8	3–5	0,12–0,22	42
GX3CTNiMoN 26-7-6			Дуплекс	< 0,08	24–27	6–8	8,4–6,6	> 0,14	40
GX2CrNiMoN 25-7-4	1,4410		Дуплекс	< 0,03	25	7	4	0,27	41,5
G X1NiMoN 20-18-6	1,4547		Аустенит	0,01	20	16	6,1	0,2 + Cu	46

[1] См. п. 4.2.2.2.

шении растрескивания в результате коррозии под механическим напряжением в присутствии хлоридов.

4.2.1.3. Дуплексные (аустенитно-ферритовые) стали

Эти стали (см. табл. 2) содержат 18–29 % хрома, 1–4 % молибдена, а также контролируемые количества никеля (3,5–7,5 %) и/или стабилизаторов аустенита (азота, марганца), способствующих образованию при комнатной температуре равновесной микроструктуры феррита и аустенита. Каждая из фаз этого двухфазного сплава имеет свои привлекательные характеристики. Аустенитная фаза придает стали более высокую пластичность, а ее механическая прочность выше прочности каждой из этих фаз. Повышенные концентрации хрома и молибдена

обеспечивают превосходную коррозионную стойкость, превышающую стойкость всех других типов нержавеющей стали (стойкость к точечной коррозии и растрескиванию под напряжением), чем объясняется широкое применение этой стали для изделий, работающих в условиях агрессивной среды морской воды (насосы, вентили, напорные трубопроводы и т. п.).

4.2.1.4. Мартенситные стали

Мартенситные стали обычно содержат 11,5–14 % хрома и имеют более высокую концентрацию углерода (0,15 %), чем другие типы нержавеющих сталей. Термообработка позволяет создавать мартенситную микроструктуру, обеспечивающую повышение твердости и механической прочности. Вследствие этого такая сталь может применяться для паровых турбин, валов, твердых покрытий. Низкое содержание хрома и высокое содержание углерода придают этим сталям ограниченную стойкость к коррозии — среди нержавеющих сталей всех типов они имеют наименьшую коррозионную стойкость. Вместе с тем они обладают высокой стойкостью к растрескиванию при коррозии хлоридами под механическим напряжением.

4.2.1.5. Стали с интерметаллидным упрочнением

Эти стали содержат 12,25–18 % хрома и 3–8,5 % никеля. В их состав входит также медь (1,25–2,5 %) или алюминий (0,9–1,35 %), образующие после термообработки включения интерметаллидных соединений, которые повышают твердость стали. Большинство сталей этого типа имеют дуплексную структуру, однако некоторые из них обладают структурой мартенсита. Эти стали, как и мартенситные, обладают высокой твердостью и механической прочностью. Их коррозионная стойкость приближается к стойкости аустенитных сталей, но остается более низкой, чем у обычных дуплексных сталей.

4.2.2. *Различные типы коррозии нержавеющей стали*

4.2.2.1. Общая коррозия

Если пассивирующая пленка разрушается на всей поверхности нержавеющей стали без возможности ее восстановления, то сталь может подвергаться воздействию общей (равномерной) коррозии. Такая коррозия происходит в тех случаях, когда поверхность контактирует с восстанавливающей средой.

4.2.2.2. Типичные виды коррозии

Наиболее типичными видами коррозии нержавеющих сталей являются точечная и язвенная коррозия.

■ Точечная коррозия

Подобная коррозия наблюдается при разрыве или повреждении пассивирующей пленки (химическое воздействие, механическое повреждение, нарушение микроструктуры, например неметаллические включения в результате механической обработки). Стойкость нержавеющей стали по отношению к точечной коррозии зависит от температуры, pH, концентрации агрессивных анионов, а также от состава стали, в частности от содержания хрома и молибдена. Стойкость какой-либо конкретной марки стали к точечной коррозии оценивается с помощью хромового эквивалента PREN (эквивалента устойчивости к точечной коррозии) согласно уравне-

нию PREN = % Cr + 3,3 · % Mo + k · % N (см. табл. 2 и рис. 7), где k = 0 для ферритовой стали, k = 16 для дуплексной стали или k = 30 для аустенитной стали.

Считается, что для обеспечения стойкости по отношению к точечной коррозии в морской воде значение PREN должно составлять > 35, а для теплой неподвижной морской воды > 40; устойчивость к язвенной коррозии обеспечивается при PREN > 45.

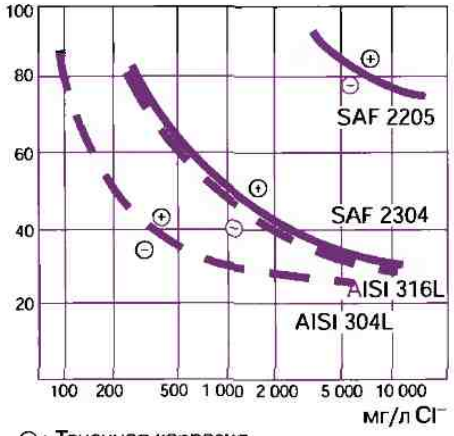


Рис. 7. Критическая температура точечной коррозии при различных концентрациях хлористого натрия при 300 мВ по отношению к ртутному электроду при нейтральном значении pH (согласно Сандвику (Sandvik) S-120 ENG, февраль 2000 г.)

■ Язвенная коррозия

Такой вид коррозии (см. п. 3.4.5) является специфической и весьма жесткой формой точечной коррозии. Образующаяся трещина ограничивает доступ кислорода к поверхности стали, препятствуя таким образом вторичной пассивации поверхности. Агрессивные анионы, например ионы хлора, диффундируют в зону язвенной коррозии, формируя условия, отличающиеся значительным повышением концентрации анионов, что может существенно снизить значение pH. Язвенная коррозия имеет тенденцию к развитию во времени в соответствии с избыточной концентрацией анионов. Это время называют инкубационным периодом, который иногда может достигать нескольких месяцев. После завершения инкубационного периода коррозия будет продолжаться до тех пор, пока трещина остается открытой. При этом создаются условия, характерные для образования трещин, возникающих механическим путем.

Известны также и другие, более редкие формы коррозии.

■ Растрескивание в результате коррозии под механическим напряжением

Аустенитные стали чувствительны к этой коррозии при температурах свыше 60 °C в присутствии растворенного кислорода. Остаточное напряжение возникает в результате первичных операций формовки металла и при сварке, хотя правильно выполненная процедура сварки позволяет устранить эту проблему путем надлежащего отжига.

■ Межкристаллитная коррозия нержавеющих сталей

Коррозия этого типа в первую очередь обусловлена образованием карбидов хрома вдоль границ зерен, что приводит к обеднению хромом близлежащих зон сплава и в результате — к повышению его чувствительности к коррозии. С подобной чувствительностью можно бороться использованием сталей с низким содержанием углерода (< 0,3 %) или же сталей, имеющих достаточные концентрации таких стабилизирующих элементов, как титан или ниобий.

■ **Биологическая коррозия**

Биологическая коррозия может воздействовать на стали в результате блокирования диффузии кислорода или создания восстановительных условий (см. описание сульфатовосстанавливающих бактерий, гл. 2, п. 1.7).

4.2.3. Применение нержавеющих сталей

Можно следующим образом резюмировать соблюдение основных принципов практического применения нержавеющей стали:

■ **При проектировании аппаратов необходимо:**

— предусматривать устранение застойных (мертвых) зон, обеспечивая нормальное течение жидкой среды за счет периодического слива из них.

— избегать применения материала с трещинами; если же это невозможно, тщательно заделывать трещины.

При сварке нержавеющей и углеродистой сталей углеродистая сталь растворяет нержавеющую в месте сварного шва, что может вызвать растрескивание нержавеющей стали. Чтобы избежать этого, следует использовать специальный присадочный металл и надлежащие методы сварки.

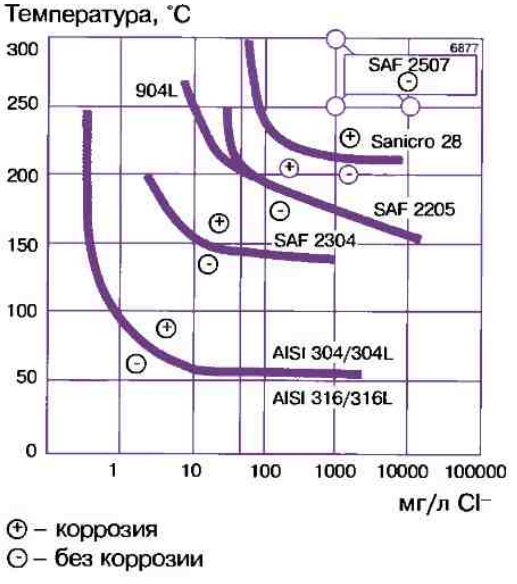


Рис. 8. Кривые раздела зон чувствительности и нечувствительности к коррозии в присутствии хлора при значении pH = 7 в содержащей кислород среде (согласно Сандвику S-120 ENG, февраль 2000 г.)

■ **При изготовлении конструкций для предотвращения коррозии необходимо:**

— избегать контакта «металл–металл» между нержавеющей сталью и углеродистой или низколегированной сталью или другими менее благородными металлами;

— применять методы сварки, не оказывающие воздействия на коррозионную стойкость структуры; при сварке подбирать подходящую пару: металл основы–присадочный металл и применять надлежащий метод сварки;

— избегать использования элементов конструкций из нержавеющей стали без предварительной механической и химической очистки их поверхности.

■ **При использовании воды неудовлетворительного качества**

— сразу же или вскоре после гидравлических испытаний конструкций может начаться процесс точечной коррозии (см. рис. 8).

4.3. Алюминий

При травлении поверхности алюминиевого изделия до чистого металла на ней при контакте с воздухом образуется тонкая пленка оксида алюминия. В пассивной области значения pH (примерно от 4 до 8,5) эта оксидная пленка имеет отличную стойкость на воздухе. За пределами этой области алюминий, будучи амфотерным металлом, подвержен коррозии, поскольку оксидная пленка растворима во многих кислотах и основаниях.

Когда алюминий находится в пассивной зоне значений pH, коррозия чаще всего протекает в форме точечной, или локальной, коррозии. Она возникает в местах разрыва оксидной пленки или под отложениями и в основном обусловлена хлоридами.

Алюминий имеет исключительную коррозионную стойкость в воде высокой чистоты. Однако он весьма чувствителен к электрохимической коррозии в случае его соединения с другими, гораздо более благородными металлами, такими как медь, свинец, никель и олово. Электрохимическая коррозия возникает также в тех случаях, когда ионы этих благородных металлов растворены в воде (уже 20 мкг/л Cu^{2+} является достаточным количеством) и осаждаются на поверхности алюминиевых изделий. Кроме того, алюминий чувствителен также и к микробиологической коррозии.

Алюминиевые конструкции можно с успехом использовать для работы с чистой морской водой (при условии ее надлежащего качества). Скорость коррозии зависит от температуры воды, величины pH и скорости циркуляции, а также от содержания растворенного кислорода и концентрации растворенных ионов металла.

4.4. Медь

В аэрированной воде медь самопассивируется с образованием тонкой пленки Cu_2O. Тем не менее может наблюдаться коррозия трех следующих типов.

■ Точечная коррозия типа I

Коррозии этого типа благоприятствуют два фактора:

— низкое содержание остаточного кислорода и бикарбонатов;

— наличие углеродной пленки на поверхности трубы (и в меньшей степени — стимулирующих оксидов, например CuO). Последний из этих факторов постепенно исчезает по мере введения стандартов, ограничивающих количество углерода на единицу поверхности.

■ Точечная коррозия типа II

Будучи гораздо менее распространенной, такая коррозия встречается в присутствии горячей (свыше 60 °C) и слабоминерализованной воды. Коррозионные следы, покрытые пленкой продуктов коррозии (чаще всего на основе сульфата меди), менее видны на внутренней поверхности труб.

■ Эрозионная коррозия

Коррозия этого типа обусловливается главным образом чрезмерной скоростью циркуляции потока вследствие особой геометрии конструкции (изгибы, сужения и т. п.).

■ **Прочие типы коррозии**

Могут наблюдаться и другие типы коррозии: в аэрированной воде, содержащей аммоний (промышленные воды), может происходить сильная равномерная коррозия в результате растворения защитной пленки.

4.5. Оцинкованная сталь

Оцинковывать углеродистую сталь можно путем погружения ее в ванну с расплавленным цинком либо методом электролитического осаждения. Таким образом можно получать слои большей толщины. На поверхности металлического цинка при контакте с воздухом, углекислым газом и парами воды образуется устойчивый слой карбоната цинка, который защищает стальную основу, образуя барьер для агрессивной среды и выступая в роли расходуемого протекторного анода. Поскольку цинк является анодом относительно стали, слой анодного цинка служит защитой даже в тех случаях, когда небольшая доля (несколько процентов) общей площади его поверхности удалена или подвержена коррозии.

В воде, содержащей растворенный кальций и имеющей щелочную реакцию, образуется слой карбоната кальция и цинка, защищающий слой цинка. В идеале при воздействии умеренно жесткой воды при нейтральном значением pH (pH = = 7,0–8,0, 10 °F кальция, 10–30 °F TAC) на поверхности образуется защитный слой основного карбоната цинка. Этот защитный слой повышает стойкость к коррозии под действием таких агрессивных агентов, как хлориды (до 450 мг/л), сульфаты (до 1200 мг/л) или нитраты. Напротив, коррозия цинка быстро развивается при контакте с водой, имеющей невысокую жесткость (< 5 °F), повышенное значение pH (> 8,3) и повышенную щелочность (> 30 °F). В этих условиях на поверхности образуются пористые продукты коррозии, не формирующие защитного слоя, известные под названием «белая ржавчина». Для минимизации коррозии цинка при запуске системы его поверхность следует предварительно обработать подходящим химическим методом с использованием фосфатов.

Коррозия цинка возрастает с повышением температуры, достигая максимума примерно при 60 °C. Когда металл достигнет температуры около 70 °C, цинк приобретает катодные свойства относительно лежащей под ним стали, при этом возникает точечная коррозия на разрывах защитного слоя цинка.

В случае осаждения тяжелых металлов, например меди, имеет место электрохимическая коррозия (пример: коррозия конструкций элементов из сплавов на основе меди, расположенных выше в технологическом потоке).

В табл. 3 даны рекомендации по применению оцинкованной стали и меди в распределительных сетях горячего водоснабжения, где эти материалы широко используются.

4.6. Свинец

В мягкой воде, содержащей кислород или одновременно кислород и углекислый газ, может развиваться сильная коррозия свинца и паяных швов на основе свинца. В присутствии двух видов растворенных газов опасность коррозии определяется главным образом концентрацией углекислого газа.

Свинец устойчив к коррозии при значениях жесткости воды свыше 12 °F, невысокой концентрации углекислого газа и слабощелочных значениях pH, что обусловлено пассивирующей пленкой карбоната свинца. Напротив, в воде с высокой жесткостью повышенные равновесные концентрации CO_2 вновь сообщают воде коррозионную

Таблица 3
Распределительная сеть горячего водоснабжения. Рекомендации по защите от коррозии

Параметры	*Оцинкованная сталь*	*Медь*
Максимальная скорость итечения воды [1]	< 1,5 м/с в колонне < 2 м/с при горизонтальной прокладке	
Температура	< 55–60 °C	
TH	> 10 °F	> 5 °F
Качество воды	Образует слабую накипь	Отсутствие NH_4
Содержание ионов Cl^-	> 100 мг/л	
Конструкционные требования		В сетях, использующих различные материалы, медьсодержащий элемент всегда следует устанавливать ниже по течению потока
Дегазация	Промывка высоко расположенных зон	

[1] При непрерывном течении воды скорость может поддерживаться на гораздо более низком уровне.

активность даже в том случае, если она находится в состоянии кальций-карбонатного равновесия.

Обычным продуктом коррозии является гидроксикарбонат свинца $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. Это соединение плохо удерживается на поверхности и поэтому не может служить защитой от коррозии.

Если вода содержит фосфаты (в количестве нескольких миллиграмм на литр), то образуется слой гидрооксифосфата $Pb_5(PO_4)_3OH$, более плотно скрепляющегося с поверхностью и, следовательно, способного выполнять защитную функцию.

Применение свинцовых трубопроводов для транспортировки питьевой воды в настоящее время запрещено, поскольку допустимый предел содержания в воде растворенного свинца очень низок. Что касается существующих сетей водоснабжения, то стратегия борьбы с тяжелыми металлами рассматривается ниже (см. гл. 22, п. 2.9.3).

4.7. Сплавы на основе меди

4.7.1. Латунь

Латунь представляет собой сплав меди и цинка, наиболее употребительные составы которого приведены в табл. 4.

В воде, имеющей высокую соленость и низкую жесткость, иногда наблюдается явление обесцинковывания или растворения цинка с освобождением остаточной

Таблица 4

Трубопроводная арматура	
Токарное производство	CuZn37 Pb3 или CuZn4 Pb3
Штамповка	CuZn39 Pb2
Литье	CuZn40
Трубчатые теплообменники	
Адмиралтейская латунь	CuZn30 As или CuZn29 As1

меди. Это придает сплаву пористость и ломкость. Существуют латуни, не подверженные обесцинковыванию (CuZn35 Pb2 As), позволяющие избежать подобных повреждений.

Для сильно хлорированной или морской воды трубки теплообменников следует изготавливать из адмиралтейской латуни и даже из титана.

4.7.2. Медно-никелевые сплавы

Высокая стойкость медно-никелевых сплавов может ухудшаться при наличии в морской воде аммония (свыше нескольких миллиграмм на литр) или сероводорода.

При более высоком содержании NH_4^+ под трещиной может развиваться коррозия, которую можно подавить добавлением микроскопических количеств Fe^{2+}.

5. Второстепенные параметры, влияющие на коррозию

Мы уже показали, что основными факторами, определяющими условия протекания коррозии, являются кальций-углеродное равновесие *и* содержание кислорода. Вместе с тем другие факторы также играют определенную роль в процессе коррозии, оказывая влияние на скорость коррозии и ее форму. К этим факторам относятся: присутствие растворенных солей (в первую очередь хлоридов), и именно с этой точки зрения здесь рассматривается коррозионная активность морской воды; температура; физическая (механическая) чистота воды и присутствие микроорганизмов.

5.1. Влияние минерализации

Скорость коррозии железа в деминерализованной воде в присутствии кислорода минимальна, однако растворение в ней мельчайших количеств солей инициирует коррозию. Это явление имеет различные механизмы.

5.1.1. Влияние общей минерализации воды

Общая минерализация повышает проводимость воды и тем самым увеличивает коррозионный ток при данном потенциале (см. $i_{кор}$ в п. 2.1). Незначительные кон-

центрации хлоридов и сульфатов (менее 1 мг/л) также способны инициировать коррозию.

Ионы Cl^-, F^-, Br^-, SO_4^{2-}, NO_3^- являются стимуляторами коррозии. В присутствии анионов для растворения стали требуется меньшее количество энергии. Поглощение этих анионов на анодных участках поверхности облегчает миграцию железа к поверхности раздела: этот процесс протекает гораздо интенсивнее в случае присутствия галогенидов, имеющих более высокую атомную массу и/или валентность.

В противоположность этому ионы OH^-, CrO_4^{2-} и SiO_3^{2-} благоприятствуют процессу образования защитного слоя.

5.1.2. Влияние хлоридов

Широко известное агрессивное воздействие хлоридов на нержавеющие стали в значительной степени характерно также и для мягких сталей. Это объясняется повышенной концентрацией высокоподвижных ионов Cl^-, притягиваемых к анодным зонам, где они рекомбинируют, образуя HCl, препятствуя таким образом сколько-нибудь заметному локальному осаждению гидроксида железа.

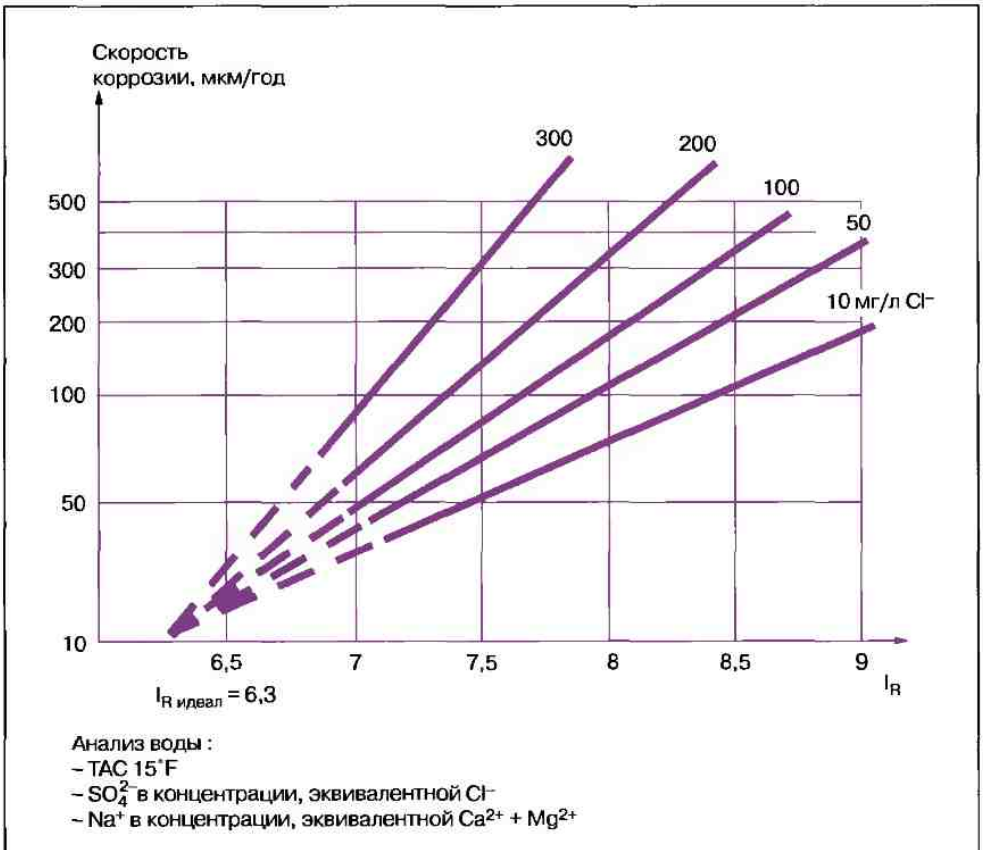


Рис. 9. Скорость коррозии мягкой стали при 20 °C как функция концентрации хлоридов и индекса Ризнара I_R

Повышение концентрации ионов хлора в воде увеличивает вероятность точечной коррозии, однако к гораздо более тяжелым последствиям может привести эффект совместного присутствия ионов Cl^- и кислорода.

При полном отсутствии кислорода и выполнении условий кальций-углеродной неагрессивности воды влиянием хлоридов можно пренебречь. Однако в присутствии даже небольших концентраций кислорода вступает в действие процесс, обусловленный дифференциальной аэрацией и вызывающий коррозию, интенсивность которой быстро возрастает с увеличением содержания хлоридов даже в тех случаях, когда вода находится в состоянии кальций-углеродного равновесия.

На рис. 9 показана экспериментальная диаграмма зависимости скорости коррозии от величины показателя Ризнара для аэрированной воды при различном содержании ионов хлора.

5.1.3. Влияние сульфатов

Воздействие сульфатов проявляется следующим образом:

— непосредственно — в увеличении электропроводимости;

— опосредованно — в результате участия в цикле сульфатовосстанавливающих бактерий и развития биологической коррозии;

— в специфическом процессе разрушения бетона.

5.2. Влияние температуры аэрированных вод

5.2.1. Ниже 60 °С

В закрытых сетях (резервуарах) нагревание воды вызывает преобразование бикарбонатов в карбонаты и тем самым отложение накипи с последующей стабилизацией кальций-углеродного баланса. Хотя интенсивность коррозии стали повышается, отложение накипи $CaCO_3$ может обеспечить защиту этого материала. Напротив, охлаждение нагретой воды, благодаря отложению $CaCO_3$, приводит к тому, что при возвращении к исходной температуре она становится агрессивной, а отсутствие осаждения дает возможность развития коррозии.

В открытых промышленных сетях (резервуарах) протекают два процесса:

— химическое воздействие: процессы те же, что и в закрытых сетях (резервуарах), но в результате улетучивания CO_2 равновесие смещается в сторону повышения накипеобразования;

— электрохимическое воздействие: возможное сосуществование зон с пониженным значением pH и зон, где значение pH более высокое, что приводит к неоднородности поверхности с возникновением «горячих» анодных и «холодных» катодных участков.

Разность температур в 20 °С может при этом приводить к возникновению разности потенциалов 55 мВ. На вышерасположенных участках водных контуров образование газовых скоплений диоксида углерода и пленки кислого конденсата приводит к возникновению высокоактивных анодных зон.

5.2.2. Выше 60 °С

Снижение содержания кислорода приводит к возникновению значительно более высокого электрохимического потенциала. Интенсивность коррозии при этом существенно возрастает.

В связи с этим защита сетей горячего водоснабжения в жилых зданиях сопряжена, как правило, с гораздо большими трудностями, чем в случае промышленных сетей (более высокие градиенты).

5.3. Влияние состояния поверхности и чистоты вод

Наличие отложений, уже существующих в действующей сети водоснабжения или возникающих в ней в результате транспортировки плохо очищенной воды, может явиться результатом коррозии по двум следующим причинам:

— возникновение под отложениями неаэрируемых зон, в которых могут развиваться анодные участки;

— наличие зон развития штаммов различных бактерий и протекание депассивирующих восстановительных реакций.

Особо чувствительны к этому процессу нержавеющие стали.

5.4. Влияние скорости циркуляции воды

Этот исключительно важный параметр оказывает влияние как на физические, так и на электрохимические процессы:

— на кавитационную коррозию;

— эрозионную и даже эрозионно-абразивную.

5.5. Влияние величины pH на скорость коррозии железа в аэрированной воде

Растворимость ионов Fe^{2+} значительно снижается при повышении значения pH, в результате чего образуется изолирующая пленка гидроксида двухвалентного железа (и других ранее упоминавшихся оксидов). Это проявляется в преимущественном образовании катодных участков и снижении площади анодных участков до элементов с точечной поверхностью. Плотность коррозионного тока на этих анодных участках тем выше, чем ниже площадь занимаемой ими поверхности. Опасность точечной коррозии возрастает по мере приближения pH к значению, равному 10; при более высоких значениях pH коррозия ослабевает: при pH = 10,5 коррозия обычно прекращается (рис. 10). Именно поэтому столь многочисленны случаи локальной коррозии, наблюдаемые в присутствии воды, не содержащей диок-

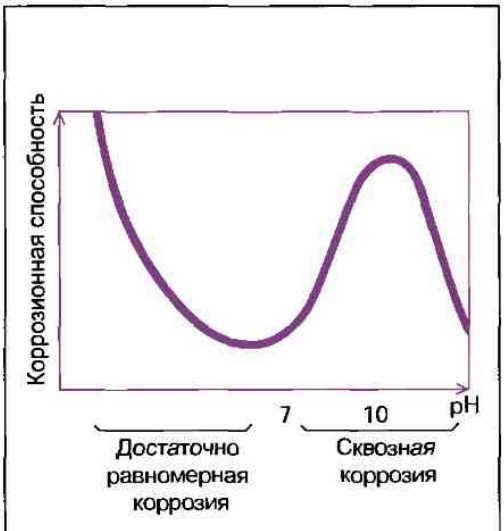


Рис. 10. Влияние величины pH на скорость коррозии железа в аэрированной воде



Фото 3. Образец коррозии в умягченной воде

сида углерода и имеющей значение pH в интервале 9–10, щелочность которой недостаточна для сохранения слоя Тилмана (см. п. 2.2 и фото 1).

5.6. Влияние окислителей

5.6.1. Растворенный кислород

Важность растворенного кислорода при определении потенциала электрода уже была рассмотрена ранее, однако следует напомнить его поведение в качестве участника процесса коррозии:

— при содержании растворенного кислорода менее 1 мг/л, а также для мягкой воды, близкой к нейтральному составу, может устанавливаться пассивное состояние стали;

— при концентрациях, возрастающих от 1 до 4–6 мг/л, коррозионная способность среднеминерализованной воды возрастает практически в линейной зависимости;

— при насыщении устанавливается равновесие, сопровождающееся образованием смешанного защитного слоя (при условии достаточной щелочности и концентрации Ca^{2+}).

5.6.2. Окислители

Озон, будучи нестойким соединением, не может оказывать непосредственного влияния на сети распределения питьевой воды, однако косвенно его воздействие можно ассоциировать с кислородным перенасыщением, которое иногда благоприятствует процессу дегазации и способствует возникновению локальной коррозии в результате дифференциальной аэрации.

Хлор или гипохлорит существенно увеличивают окислительно-восстановительный потенциал аэрированной воды. Нержавеющие стали наиболее чувствительны к этому процессу, в силу чего может потребоваться выбор марок стали, более стойких к точечной коррозии. Как показано экспериментально, при температурах ниже 30 °C и содержании свободного Cl_2 менее 1–2 мг/л усиления точечной коррозии не наблюдается. Коррозия этого типа становится достаточно опасной при достижении концентрации свободного хлора 5 мг/л (см. фото 3).

5.7. Коррозионное действие морской воды

Высокая коррозионная способность морской воды (вследствие присутствия ионов Cl^-, SO_4^{2-}) по отношению к стали меняется в зависимости от содержания кислорода и от температуры. Холодная вода больших глубин обладает менее высокой коррозионной способностью, чем теплая вода. Показатель Ризнара абсолютно не пригоден для описания коррозии этого типа.

В гидравлически застойных зонах суммарная коррозия стали, определяемая скоростью переноса кислорода через пленку оксидов, составляет от 100 до 200 мкм/год. В трубопроводах и резервуарах с циркуляцией воды наблюдается точечная коррозия, интенсивность которой, составляющая от 400 до 700 мкм/год, исключает применение стали без защитной обработки.

Морская вода применяется в системах охлаждения, сооружаемых на морском побережье, однако для обеспечения эффективной защиты эти системы требуют использования специальных материалов (нержавеющей стали, титана) и нуждаются в особой конструкции.

5.7.1. Защита от коррозии

■ **Конструкционные меры предполагают:**

— применение трубопроводов из бетона, пластика, армированного волокном, или нержавеющей стали с инертным покрытием;
— конструкцию верхней части теплообменников и распределительных коробок, имеющую пластиковое покрытие (Rilsan или Sécaphène);
— изготовление трубчатых теплообменников из адмиралтейской латуни или из латуни 76.22, менее чувствительных в отношении обесцинковывания, либо из купроникеля, либо из титана;
— применение нержавеющей стали, имеющей высокое значение показателя PREN (дуплексная сталь и т. п.).

■ **Динамические меры:**

— катодная защита (см. п. 6.2);
— ингибирующие химические процессы (см. п. 6.1);
— удаление растворенного кислорода путем дегазации под вакуумом или отгонки (см. гл. 16) или химическим восстановлением бисульфатом натрия с использованием катализатора. Первый метод широко применяется на нефтяных месторождениях в случаях нагнетания в пласт морской воды.

5.7.2. Защита от биологического загрязнения

Такие загрязнения являются одной из важных причин развития коррозии под отложениями и снижения теплообменной способности аппаратуры.

■ **Источники биологического загрязнения:**

— органические отложения, образуемые бактериями и водорослями;
— закрепление на деталях конструкций мягких беспозвоночных организмов, например асцидий, актиний;
— обрастание деталей колониями «жестких» организмов: ракообразные, моллюски (мидии, устрицы), морские желуди, — способных провоцировать развитие под отложениями сквозной коррозии вследствие дифференциальной аэрации. Удаление загрязнений этого типа сопряжено с большими трудностями.

■ **Методы обработки**

В сетях распределения, изготавливаемых с использованием медных сплавов и рассчитанных на медленную циркуляцию воды, растворения меди вполне достаточно, чтобы избежать биологического загрязнения.

Хлорирование воды и разовое или непрерывное использование других биоцидных окислителей эффективно в отношении микроорганизмов, и лишь ракообразные способны выдерживать действие значительных доз хлора в течение длительного времени. В отношении ракообразных могут быть эффективными неокисляющие биоциды, однако их применение требует особой тщательности, и во избежание причинения вреда другим морским организмам эти средства после обработки воды следует удалять или подвергать разложению.

Применение хлора в количествах свыше 0,5 мг/л может явиться дополнительной причиной возникновения коррозии.

6. Защита от коррозии

Меры по борьбе с коррозией включают в себя:
— физическое изолирование путем нанесения покрытий: металлических («оцинкованная сталь»), органических (окраска) или минеральных, неорганических (нанесение цементного раствора на чугун);
— удержание химических характеристик воды на уровне, обеспечивающем максимальное снижение скорости коррозии;
— введение в воду ингибиторов коррозии;
— наложение электрохимического потенциала путем использования либо расходуемого протекторного материала, либо внешнего источника потенциала (катодная защита).

6.1. Ингибиторы коррозии

Ингибиторами коррозии называют химические продукты, которые при добавлении к воде или иной технологической жидкой среде снижают скорость коррозии. Ингибиторы согласно принципу их действия обычно разделяют на следующие группы: анодные, катодные, пленкообразующие и поглотители кислорода. Эффективность большинства ингибиторов коррозии в значительной степени определяется химическими характеристиками обрабатываемой воды, а также физическими условиями, такими как температура и скорость течения.

6.1.1. Анодные ингибиторы

Анодные ингибиторы образуют защитную пленку на анодных участках и тем самым блокируют электрохимическую реакцию растворения металла:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}.$$

Согласно их способности (или неспособности) ускорять реакцию окисления двухвалентного железа в трехвалентное анодные ингибиторы железа разделяются на две группы: окисляющие и неокисляющие:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}.$$

Как было показано выше, быстрое образование ионов Fe^{3+} является наиболее существенным фактором формирования устойчивых слоев анодной пассивации. Эффективность окисляющих анодных ингибиторов зависит от концентрации кислорода, растворенного в пограничном слое воды, тогда как окисляющие анодные ингибиторы нуждаются в четко определенной концентрации кислорода. При достаточно высокой скорости реакции анодное ингибирование происходит путем формирования эффективного защитного слоя g-FeOOH.

Неокисляющие ингибиторы действуют совместно с кислородом, катализируя окисление ионов Fe^{2+} кислородом либо повышая физическую непроницаемость слоя g-FeOOH.

Примеры окисляющих анодных ингибиторов:
— хроматы (CrO_4^{2-});
— нитриты (NO_2).

Примеры неокисляющих анодных ингибиторов:

— фосфаты (PO_4^{3-});
— бензоаты ($C_7H_5O_2$);
— молибдаты (MoO_4^{2-}).

6.1.2. Катодные ингибиторы

Катодное восстановление кислорода приводит к образованию ионов гидроксида (OH^-). Катодные ингибиторы растворимы в воде при средних значениях pH, однако они формируют на катодных участках защитный слой, образуя соединение, не растворимое при повышенных значениях pH и не проводящее электрический ток.

Примеры катодных ингибиторов:

— ионы цинка (Zn^{2+});
— полифосфаты (совместно с ионами Ca^{2+});
— фосфонаты (совместно с ионами Ca^{2+}).

Катодные ингибиторы обычно применяют для усиления действия ингибиторов других типов.

6.1.3. Смешанные анодно/катодные ингибиторы

Реагенты, используемые в обработке воды, содержат одновременно как анодные, так и катодные ингибиторы. Причины тому следующие:

— совместное использование ингибиторов двух типов снижает необходимую суммарную их дозировку по сравнению со случаем применения ингибитора одного типа;
— системы, в которых применяются исключительно анодные ингибиторы, оказываются весьма чувствительными к точечной коррозии в случаях прерывания обработки, а также в результате снижения или нарушения дозировки ингибитора.

Использование смешанных ингибиторов получило распространение в 50-х гг. прошлого века с началом применения составов типа «цинк–хромат». Цинк является чисто катодным ингибитором, тогда как хроматы действуют в качестве анодных ингибиторов. При использовании только хроматов для эффективного ингибирования стали потребуется добавлять их в количестве 400–600 мг/л. Совместное применение цинка (в количестве 5 мг/л Zn^{2+}) и хроматов позволяет снизить дозировку хромата до 20–30 мг/л.

Другие примеры смешанных ингибиторов:

— фосфаты–цинк;
— фосфонаты–цинк;
— фосфаты–полифосфаты;
— фосфаты–фосфонаты.

6.1.4. Поглотители кислорода

Вышеописанные катодные и анодные ингибиторы действуют эффективно в присутствии такой концентрации растворенного кислорода, которая отвечает нормальному взаимодействию воды и окружающего воздуха. В герметически замкнутых или высокотемпературных системах, таких, например, как контуры паровых котлов или бытовые системы центрального отопления, их эффективность резко снижается вследствие восстановления кислорода, растворенного в воде. Химические продукты, используемые с целью поглощения кислорода, обычно являются восстановителями и носят название поглотителей кислорода.

Вот несколько примеров наиболее часто используемых поглотителей кислорода:

— сульфиты;

— газообразный атомарный водород;
— гидразин или карбогидразин;
— органические восстановители (эритробат, гидрохинон, галлат).

Помимо снижения концентрации растворенного кислорода, некоторые поглотители благоприятствуют формированию защитной пленки магнетита. Так, например, гидразин и карбогидразин способствуют пассивированию благодаря выделению перекиси водорода.

6.1.5. Органические ингибиторы

Действие этих ингибиторов связано с образованием мономолекулярной пленки на поверхности раздела между металлом и водой. Эти продукты часто имеют поверхностно-активное пленкообразующее действие благодаря наличию гидрофобных и гидрофильных групп. Гидрофобная фиксируется на поверхности металла, а гидрофильная образует барьер между водой и поверхностью металла.

В контурах конденсата водяного пара в качестве ингибиторов коррозии часто используют пленкообразующие амины. Молекулы этих жирных аминов, содержащих от 4 до 18 атомов углерода, располагаются параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности, формируя сплошную непроницаемую пленку. Доза продукта составляет от 2 до 20 мг/л. Для обратных трубопроводов конденсата применение таких пленкообразующих аминов рекомендуется в случаях присутствия значительных количеств высвобождающегося CO_2, когда потребление нейтрализующего амина становится невозможным.

6.1.6. Защита цветных металлов: медь и алюминий

В системах охлаждения часто применяются медь или медные сплавы. Как уже указывалось ранее, медь является более благородным металлом, чем железо. В чистой деионизированной воде этот металл находится в состоянии иммунности. Однако на практике медные сплавы оказываются предрасположенными к коррозии вследствие присутствия в воде сильных окислителей, таких, например, как атомарный хлор, или агрессивных загрязнителей, таких как гидроксид аммония.

Коррозия медных сплавов вредна не только потому, что она разрушает пораженные ею детали конструкции, но и вследствие пагубного действия, которое оказывают ионы растворившейся меди Cu^{2+}, поступающие в воду. На поверхности черных металлов эти ионы могут восстанавливаться до металлической меди, создавая благоприятные условия для гальванической коррозии.

Наиболее часто применяемыми ингибиторами коррозии медных сплавов являются азотсодержащие соединения и их производные:

— меркаптобензотиазол;
— бензотриазол и его производные;
— бензимидазол и его производные;
— цинк Zn^{2+}.

Ввиду проблем, связанных с химической устойчивостью и токсичностью, меркаптобензотиазол повсеместно вытесняется из сферы практического применения производными бензотриазола. Все ингибиторы коррозии меди в той или иной мере подвержены действию галогенсодержащих биоцидов. В наименьшей степени это относится к триазолам.

Алюминий особо чувствителен к электролитической коррозии. Наиболее часто применяются такие ингибиторы алюминия, как силикаты, фосфаты, азотсодержащие органические соединения и молибдаты.

6.1.7. Применение ингибиторов в промышленных сетях и системах

Ингибирование коррозии — лишь один из аспектов проблемы очистки воды в промышленных сетях. Оно всегда тесно связано с борьбой против накипеобразования и микробиологического загрязнения. На практике применение ингибиторов должно быть совместимым со всеми другими методами обработки воды, с характеристиками системы, а также с параметрами ее работы (см. гл. 14 и 24).

6.2. Катодная защита

Катодная защита реализуется следующим образом:

— наложение потенциала (и возникающего электрического тока), подаваемого внешним источником электрической энергии;

— применение расходуемых металлов, таких как магний, цинк или алюминий, которые являются менее благородными, чем сталь, и в результате своего селективного растворения вырабатывают защитный гальванический ток. Такая форма защиты придает металлической структуре чисто катодный характер, в силу чего она не будет подвергаться коррозии до тех пор, пока на ней будет поддерживаться отрицательный потенциал, достаточный для поляризации всей защищаемой поверхности и удержания ее в зоне пассивности.

Применять этот метод можно в следующих случаях:

— в присутствии различных электролитов (вода большей или меньшей солености, грунты большей или меньшей влажности);

— при контакте нескольких различных металлов с одним и тем же электролитом.

Общепринятый критерий катодной защиты стали соответствует значению наложенного потенциала (измеряемого на электроде медь-$CuSO_4$), составляющему от –0,85 до –1,0 В. Плотность тока зависит от характера защищаемой поверхности металла, например:

— 60 мА/м^2 для металлической сетки без покрытия, погруженной в морскую воду;

— 5 мА/м^2 для металлической сетки с эпоксидным покрытием;

— 0,1 мА/м^2 для трубопровода с эпоксидным покрытием или для трубопроводов, прокладываемых во влажном грунте, имеющем низкую проводимость.

Заземляющий элемент, являющийся анодом, изготавливается из некорродирующего материала (ферросилиций или платинированный титан), плотность тока со-

Таблица 5

Анод	*Потенциал электрода, В*	*Массовый расход материала анода, кг/год*	*Среда*
Mg	–1,7	10	Солончаковая вода
Al	–0,8	4	Морская вода
Zn	–1	10	Морская вода

ставляет при этом 0,1 и 10 А на квадратный дециметр анодной поверхности соответственно. Возникающая разность потенциалов равна 5–10 В в пресной воде и 1,5–2,0 В в морской воде.

Применение расходуемых анодов (табл. 5) можно рекомендовать для погружаемых в воду конструкций несложной геометрии.

Некоторые практические соображения ограничивают применение катодной защиты: использование слишком высоких потенциалов может вызвать образование атомарного водорода, приводящего к уменьшению пластичности конструкционных элементов, в особенности изготавливаемых из сплавов с высоким сопротивлением. Все это снижает эффективность применения катодной защиты: она определяется геометрией защищаемых элементов и проводимостью воды.

7. Измерение скорости коррозии

7.1. Общие положения

Измерение и контроль скорости коррозии являются обычной практикой во всех случаях применения системы ингибирования. Измеренные значения скорости коррозии могут использоваться как для диагностики, так и для выработки стратегии борьбы с коррозией. В табл. 6 представлен обзор наиболее часто употребляемых методов измерения скорости коррозии.

7.2. Калиброванные образцы

Этот метод имеет наибольшее применение. Калиброванными называют испытательные образцы известного веса (после чистки) с известной площадью поверхности, вырезаемые из исследуемого металла. Наиболее важными параметрами экспозиции являются:

— состав воды;

Таблица 6

Система	*Калиброванный образец*	*Сопротивление линейной поляризации*	*Испытания в режиме теплообменника*	*Химический анализ*
Открытая система охлаждения	X	X	X	X
Сеть распределения питьевой воды	X	X		X
Закрытая система охлаждения	X	X		X
Полуоткрытая система охлаждения	X	X	X	X

— температура;
— скорость течения жидкой среды вдоль образца;
— состояние поверхности металла (шероховатость, пассивирование);
— время экспозиции.

Выбор времени экспозиции всегда требует компромисса между относительно небольшим временем, имеющимся в распоряжении исследователя, и надежностью получаемого результата. Скорость коррозии часто особенно велика в начале испытания (когда металл обнажен), затем она снижается и достигает постоянного значения после формирования различных защитных пленок. Таким образом, слишком короткое время экспозиции приводит к завышению реальной скорости коррозии, поэтому обычно образцы устанавливают на срок от 1 до 3 месяцев. Их можно погрузить непосредственно внутрь системы либо в ответвленный контур, закрепив на токонепроводящих кронштейнах. После испытаний образцы очищают и взвешивают. Потерянная масса (ΔP) выражается в единицах потери толщины образца (мм/год) согласно выражению

$$\text{Скорость коррозии, мм/год} = \frac{3{,}65\Delta P}{S \cdot \rho \cdot \Delta t},$$

где:

ΔP — потеря массы, мг;
S — площадь экспонируемой поверхности, $см^2$;
ρ — удельный вес металла, $г/см^3$;
Δt — время экспозиции, сут.

Для представления результатов в иных единицах измерения (mdd = $= мг \cdot дм^{-2} \cdot сут^{-1}$ или mpy = (тысячная доля дюйма)/год = 25,4 мкм/год) можно воспользоваться приведенной ниже табл. 7.

Таблица 7

Скорость коррозии	*мкм/год*	*$мг \cdot дм^{-2} \cdot сут^{-1}$*	*25,4 мкм/год*
мкм/год	1	0,2	0,04
$мг \cdot дм^{-2} \cdot сут^{-1}$	5	1	0,2
25,4 мкм/год	25	5	1

Помимо определения средней потери массы образцы подвергают изучению с целью выяснения типа коррозии и определения таких ее параметров, как, например, глубина точечного коррозионного поражения (микроскопические исследования), природа продуктов коррозии и т. п.

7.3. Испытания в режиме теплообменника

В некоторых областях применения металл подвергается воздействию значительных скачков температуры, в результате чего температура поверхности оказывается более высокой, чем температура воды. Это приводит к повышению скорости коррозии, а иногда и к образованию отложений, которые могут замедлять или ускорять коррозию. На испытаниях в режиме теплообменника используют разогретые трубы, моделируя таким образом производственные условия. Измерения и визуальные ис-

следования в этом случае те же, что и в случае применения метода калиброванных образцов.

7.4. Измерение сопротивления линейной поляризации

Эти электрохимические исследования позволяют непрерывно отслеживать течение процесса коррозии. После нескольких суток экспозиции производятся электрохимические измерения без извлечения испытуемого образца, т. е. без нарушения условий, сложившихся в системе. Измерения такого типа весьма востребованы в кризисных ситуациях, когда необходимо быстро отыскать причину чрезмерной коррозии.

Принцип метода состоит в подаче на электроды слабого напряжения (10–20 мВ) и измерении возникающего электрического тока. Сила тока взаимосвязана со скоростью коррозии (метод применяется исходя из предположения, что вода в системе обладает минимальной электропроводностью,— типичное значение 100 мкСм/м и выше).

7.5. Химические анализы

Аналитические методы могут использоваться как для оценки скорости коррозионного действия воды, так и для его обнаружения.

Измерение химических показателей, определяющих коррозионную способность воды (в особенности величины pH, титра TAC, содержания Ca, Mg, PO_4, Cl, SO_4) и в некоторых случаях доз ингибиторов коррозии позволяет рассчитать значение показателей Ланжелье и Ризнара или использовать методики, дающие возможность предсказать скорость коррозии, например метод «Calgnord», разработанный компанией «Nalco».

Анализ продуктов коррозии, перешедших в водную фазу, также дает сведения об интенсивности процесса коррозии. Наиболее полезен анализ растворенного или взвешенного железа (коррозия сталей) и меди в случае применения медных сплавов (при этом следует обращать внимание на возможность переосаждения меди на поверхность стали или продуктов коррозии, если они присутствуют).

7.6. Контроль систем

Прямой контроль систем (труднодоступный, но весьма информативный) может осуществляться различными способами, в зависимости от величины ущерба, нанесенного коррозией, и от причин, вызвавших ее.

В частности, можно:

— провести визуальный осмотр;

— использовать фотоаппарат;

— отобрать образцы отложений для химического или микробиологического анализов;

— вырезать образец металла для металлографических исследований;

— провести ультразвуковое измерение остаточной толщины конструкции.

7.7. Результаты реализации программы по борьбе с коррозией

Интерпретация результатов пока еще остается неточной. Такой показатель, как скорость локальной или общей коррозии, измеренный с помощью калиброванных

Таблица 8

Оценка	*Углеродистая сталь, мкм/год*	*Медный сплав, мкм/год*
Превосходно	< 30	< 3
Очень хорошо	30–80	3–6
Хорошо	80–130	6–9
Удовлетворительно	130–200	9–12
Плохо	200–250	12–30
Значительная коррозия	> 250	> 30

образцов, является хорошим индикатором степени опасности коррозии. В табл. 8 приведен пример традиционной оценки результатов, полученных этим методом.

Помимо скорости коррозии очень важно контролировать морфологические изменения, возникающие в ходе этого процесса. Так, например, при выявлении коррозии нового типа следует немедленно искать причины ее возникновения.

8. Разрушение бетона

Бетон является материалом, состоящим из цемента, смешанного с различными мелкозернистыми наполнителями. Бетоном заливают стальную арматуру, чтобы придать ему повышенную механическую прочность.

Коррозия арматуры становится возможной лишь после разрушения обволакивающего ее слоя бетона (фото 4), поскольку железо в среде бетона (pH = 11,6; потенциал EH = +100 мВ) пребывает в состоянии иммунности. Таким образом, меры предотвращения разрушения железобетона в первую очередь должны относиться к бетонной матрице, исключением является предварительно напряженный бетон, в котором повышенные напряжения и тонкость арматуры часто обусловливают уменьшение ее пластичности и возникновение химической коррозии инфильтрационной водой. Разрушение бетона вначале проходит стадии, имеющие чисто механическое происхождение, после чего в действие вступают химические процессы.

8.1. Механические причины

Этими причинами могут являться:

— слишком высокая проницаемость: достижение особо высокой плотности при дозировке цемента, составляющей от 300 до 400 кг/м^3, является минимально необходимым условием в присутствии агрессивной воды;

— наличие каверн и/или трещин, возникших по причине неблагоприятных условий при монтаже, например, бетонных изделий, с этим можно бороть-



Фото 4. Пример наружной коррозии бетонного трубопровода

ся путем увеличения пластичности бетона, используя раствор в соотношении вода/цемент более 0,45 либо применяя пластификаторы;
— эрозия, возникающая в трубопроводах при скорости циркуляции воды свыше 4 м/с либо при наличии слишком больших градиентов температуры.

8.2. Химические причины

Они обусловливаются составом цемента и коррозионной способностью контактирующей с ним воды.

Основными компонентами для изготовления цементов являются кремнезем, известь и оксид алюминия, образующие различные силикаты, а также оксид магния и щелочные элементы. Такой химический состав определяет сильнощелочные свойства среды, которая может порождать значительные количества растворимых солей.

При схватывании цемента, в первую очередь портландцемента, происходит выделение кальция в форме $Ca(OH)_2$ и образование трехкальциевого алюмината.

В табл. 9 показано (в процентах) содержание основных компонентов некоторых цементов.

Таблица 9

Компонент	*Портландцемент CPA*	*Плавленый глиноземистый цемент*	*Сульфатостойкий цемент CSS*	*Клинкерный цемент CLK*
SiO_2	20–25	5–16	–	–
Al_2O_3	2–8	30	–	–
CaO	60–65	35–40	50	40–45
SO_3	< 4	< 2,5	> 5	< 5

Химическое разрушение бетона может быть обусловлено следующими причинами:
— агрессивностью «свободного» CO_2;
— воздействием сильной кислотности;
— воздействием раствора аммиака;
— воздействием сульфатов;
— воздействием сильной щелочности;
— бактериальной коррозией с образованием H_2S.

8.2.1. Агрессивное действие диоксида углерода: случай пресной воды

Химическое действие диоксида углерода на бетонные сооружения происходит в присутствии пресной воды, а также в тех случаях, когда содержание избыточного CO_2 превосходит 15 мг/л. Однако это воздействие остается чисто поверхностным и не влияет на целостность сооружений. Бикарбонаты, образующиеся при действии

CO_2 на кальцийсодержащий компонент бетона, в свою очередь, также реагируют с оксидом кальция, образуя карбонат кальция, который увеличивает плотность бетона и замедляет его разрушение.

Для того чтобы избежать разрушения поверхностных слоев, рекомендуется не применять цемент марки CPA, а использовать составные портландцементы (CPJ), или CLC, или же цементы, изготавливаемые на основе доменных шлаков (CHF или CLK). Кроме того, рекомендуется:

— увеличивать толщину покрытия стальных элементов;

— предусматривать нанесение изолирующего защитного слоя цементного раствора толщиной 2–3 см;

— исключать абразивную чистку поверхности (например, с помощью устройств очистки под давлением).

8.2.2. Воздействие сильной кислотности

Воздействие сильной кислотности усугубляется тем обстоятельством, что образующиеся соли кальция обладают большей растворимостью. Увеличение способности к коррозии наблюдается в присутствии следующих кислот: фосфорной, серной, азотной, соляной. Органические кислоты также оказывают пагубное воздействие, в особенности это касается кислот, содержащихся в сточных водах молокозаводов и предприятий, производящих фруктовые соки.

В случае умеренной кислотности среды коррозионную стойкость можно повышать путем понижения величины соотношения вода/цемент и/или использованием глиноземных цементов (укладка которых, однако, сопряжена с особыми требованиями). Все вышесказанное применимо при значении pH более 2 и при соблюдении целого ряда предосторожностей.

Однако в общем случае часто сохраняется опасность растрескивания сооружений, полная защита которых может быть обеспечена только путем нанесения надлежащего покрытия. Вместе с тем отметим, что в законодательстве некоторых стран, регламентирующем сброс сточных вод, предписывается поддерживать величину pH воды, находящейся в контакте со стенками, в диапазоне от 4,5 (или 5,5) до 9,5.

8.2.3. Воздействие ионов аммония

Присутствие аммония в сточных водах может двояко влиять на процесс разрушения бетона:

— вследствие биологических нитрифицирующих реакций, создающих кислую среду; однако такие реакции могут протекать только в аэробной среде, например в открытых установках охлаждения;

— в результате выделения аммиака, вытесняемого оксидом кальция и ускоряющего его солюбилизацию (растворение), вызывая разрушение цемента.

Соли магния могут вызывать те же процессы (образование брусита: MgO, H_2O). Таким образом, следует предотвращать возможность повышения концентрации NH_4 и Mg, в особенности в случае одновременного присутствия сульфатов.

8.2.4. Воздействие сульфатов

Механизм этого воздействия сложен:

— сульфатирование свободного оксида кальция приводит к образованию гипса;

— превращение трехкальциевых алюминатов в эттрингит, легко расширяющийся с коэффициентом 2–2,5:

$$3CaO, Al_2O_3, 12H_2O + 3CaSO_4, 2H_2O + 13H_2O \rightarrow 3CaO, Al_2O_3, 3CaSO_4, 31H_2O.$$

Таблица 10
Агрессивность растворов и грунтов (выдержка из стандарта Франции AFNOR P 18.011 от июня 1992 г.)

Класс агрессивности	*A1*	*A2*	*A3*	*A4*
Среда	*Слабоагрессивная*	*Среднеагрессивная*	*Сильноагрессивная*	*Весьма сильноагрессивная*
Агрессивные агенты	*Концентрация, мг/л*			
CO_2 агрессивный	15–30	30–60	60–100	> 100
SO_4^{2-}	250–600	600–1500[1]		> 6000
Mg^{2+}	100–300	300–1500	1500–6000	> 3000
NH_4^+	15–30	30–60	60–100	> 100
pH	6,5–5,5	5,5–4,5	4,5–4,0	< 4

[1] Предельное значение, установленное для морской воды, составляет 3000 мг/л.

В присутствии магния к двум предыдущим механизмам может добавиться разложение силикатов щелочных элементов, содержащихся в цементе.

Стандарт Франции AFNOR P 18.011 определяет классы агрессивности соленой воды по отношению к традиционным бетонам (табл. 10), а также принципы мер защиты. В случае весьма сильноагрессивной воды (A4) рекомендуется использовать покрытия, в случае же сильноагрессивной воды (A3) может рассматриваться применение доменного цемента, имеющего повышенный показатель водонасыщенности (если при этом не требуется учитывать другие химические параметры воды).

Примеры:

— клинкерный цемент CLK, содержит 80 % гранулированного шлака;

— доменный цемент CHF, содержит 60–75 % шлака.

Таким образом, и для морской воды имеются различные цементы с низким содержанием трехкальциевого алюмината [$(CaO)_3$, (Al_2O_3)].

8.2.5. Воздействие сильных щелочей NaOH, KOH, Na_2CO_3

Воздействие сильных щелочей вредно для цементов всех типов по причине опасности коллоидного растворения некоторых компонентов на основе глинозема; в отсутствие покрытия рекомендуется не допускать контакта с цементом воды, имеющей значение pH выше 12.

8.2.6. Бактериальная коррозия с образованием H_2S

Коррозия этого типа встречается в канализовании городских сточных вод. Принцип действия механизма коррозии в анаэробной среде был описан ранее, однако если в контурах охлаждения этот процесс сопровождает и усиливает уже возник-

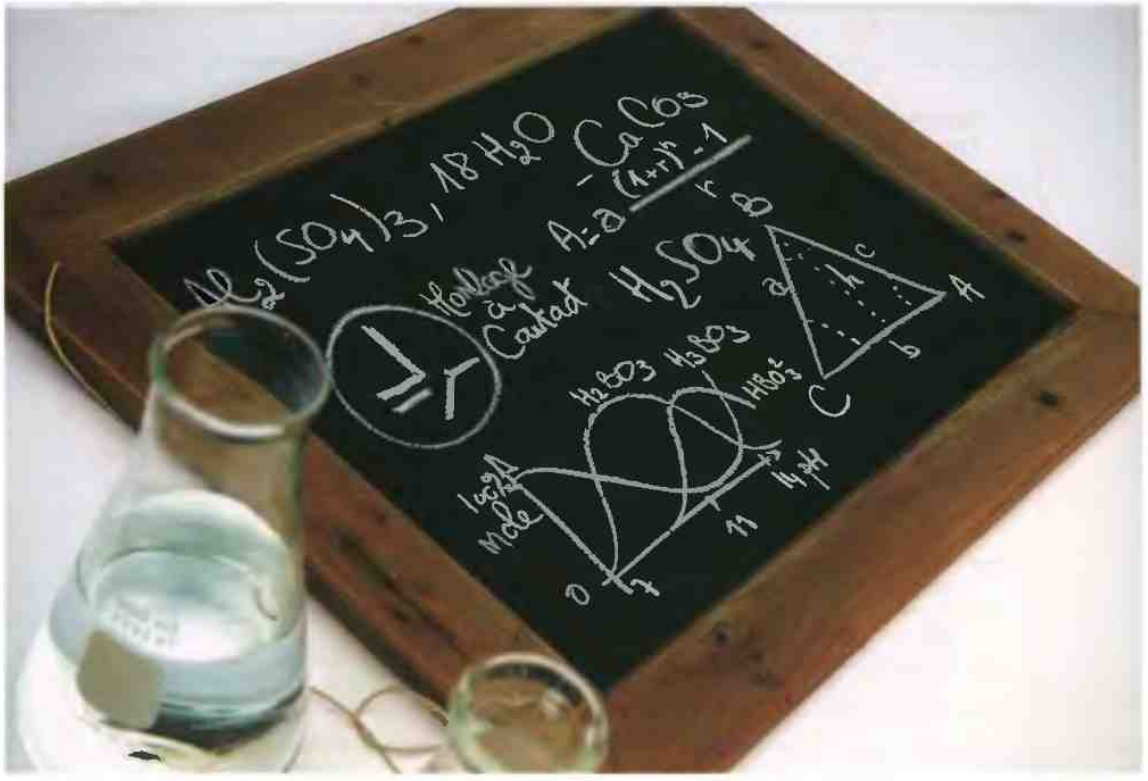
шую химическую коррозию, то в сточных водах бытовой канализации и в очень загрязненной воде он возникает обычно в результате анаэробной ферментации осажденных материалов и протекает в две стадии:

— образование и выделение H_2S;

— окисление H_2S в присутствии воздуха и образование H_2SO_4.

При значении pH ниже 6 эти реакции ускоряются, причем их скорость возрастает с ростом температуры.

В канализационных коллекторах вследствие газовыделения и конденсации воды коррозионное воздействие происходит над поверхностью раздела вода–воздух. Образование H_2S можно в значительной степени предотвратить, добавляя в воду окислитель (H_2O_2), ионы железа (Fe^{2+}) или нитраты.



Глава 8

1. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ 636
2. МАТЕМАТИКА 652
3. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ 660
4. ГИДРАВЛИКА 711
5. ЭЛЕКТРИЧЕСТВО 739
6. КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА 755
7. ТЕПЛОТА 760

Глава 8

Некоторые полезные сведения общего характера

Исходная цель создания «*Технического справочника по обработке воды*» («*Mémento technique de l'eau*») состояла в том, чтобы предоставить специалистам, фактически занимающимся очисткой воды, основные фундаментальные понятия и наиболее часто используемую на практике техническую информацию.

С течением времени объем информации, требующейся при проектировании и расчете сооружений обработки воды, значительно возрос, тем не менее по-прежнему целесообразна идея представления в одной книге комплекса сведений, включающих численные параметры и простые графические зависимости, наиболее полезные, например, при сжатых сроках проектирования или при запуске сооружений в эксплуатацию. Цель данного раздела — помочь справиться с этой задачей при обзоре информации, несмотря на ограниченность его объема.

Разумеется, некоторым этот раздел покажется неполным, тогда как другие сочтут его перенасыщенным всем известными элементарными данными. Наша главная цель состоит в том, чтобы помочь как можно большему числу пользователей «*Справочника*». Его следует рассматривать как некий «инструментальный ящик», из которого каждый сумеет извлечь именно то, что ему нужно.

Вместе с тем читатели, хорошо знакомые с нашим «*Справочником*», не найдут в нем разделов, касающихся различных норм, стандартов и законотворческих актов, по причине многочисленности и постоянной корректировки последних. Информа-

цию о подобных документах можно получить в ведомственных организациях, например в Министерстве здравоохранения, Министерстве по охране окружающей среды и т. п., которые, как правило, имеют в Интернете периодически обновляющиеся сайты.

1. Единицы измерения

1.1. Системы единиц

Системы единиц, производных от метрической системы (СГС, МТС, МКС, МКСА), постепенно были вытеснены единой системой, называемой Международной системой единиц (СИ), которой и посвящена первая часть данного подраздела.

Вследствие сохраняющегося употребления во многих странах англосаксонской системы измерения с ее английским и американским вариантами во второй части подраздела даются соотношения для перевода единиц из этих систем в систему СИ.

1.1.1. Международная система единиц (СИ)

Эта система была принята в 1960 г. и с этого времени постоянно корректируется на заседаниях Генеральной конференции по мерам и весам (ГКМВ), решения которой подготавливаются и исполняются Международным комитетом мер и весов (МКМВ). Система включает основные, производные и дополнительные единицы. В системе также используются десятичные кратные и дольные единицы, названия которых образуются прибавлением соответствующих приставок. Допускается также применение так называемых единиц, используемых наравне с единицами системы СИ и единиц, временно допускаемых к применению.

Нижеприведенные таблицы содержат выдержки из Международной системы СИ, относящиеся к таким единицам, которые по той или иной причине могут представить интерес для специалистов в области обработки вод. Первые из этих таблиц (в частности, сводная таблица) извлечены из документов, издаваемых Французской ассоциацией технических норм и стандартов (AFNOR). Под Международной системой единиц (СИ) понимается редакция, опубликованная в документе AFNOR за номером NF X 02-006 (август 1994 г.).

Примечание. Аутентичными следует считать лишь последние редакции норм и стандартов, которые можно заказать через Интернет на сайте www.afnor.fr

1.1.2. Основные принципы

■ Правила символьного обозначения единиц СИ

Символьное обозначение употребляется только после численного значения единицы. Символы записываются прямым шрифтом. Они не изменяются во множественном числе, не заканчиваются точкой и проставляются после численных значений, с пробелом между численным значением и символьным обозначением.

Для их записи используются строчные буквы, однако обозначения единиц, происходящих от имен собственных, начинаются с прописной буквы.

При обозначении сложных единиц, являющихся частным от деления двух единиц, в одной строке не следует использовать более одной косой черты. Во избежание недоразумений следует пользоваться круглыми скобками. В сложных случаях мож-

Таблица 1

Величина	*Наименование единицы*	*Обозначение*
• Длина	метр	м (m)
• Масса	килограмм	кг (kg)
• Время	секунда	с (s)
• Сила электрического тока	ампер	А (A)
• Термодинамическая температура	кельвин	К (K)
• Количество вещества	моль	моль (mol)
• Сила света	кандела	кд (cd)

но использовать отрицательные показатели степени, но их применение не является обязательным.

■ **Основные единицы**

Примечание 1. Температура Цельсия t связана с термодинамической температурой T следующим соотношением:

$$t = T - 273{,}15.$$

Температурный диапазон может быть выражен как в градусах Цельсия, так и в кельвинах. В этом случае

$$1\ ^\circ C = 1\ K.$$

Примечание 2. Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг. При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами или частицами или специфицированными группами таких частиц.

■ **Дополнительные единицы**

(Эти единицы могут употребляться в качестве основных единиц.)

Таблица 2

Величина	*Наименование единицы*	*Обозначение*
Плоский угол	радиан	рад (rad)
Телесный угол	стерадиан	ср (sr)

■ Кратность и дольность единиц

Таблица 3

Множитель	*Приставка*	*Обозначение*
10^{18}	экса (exa)	Э (E)
10^{15}	пета (peta)	П (P)
10^{12}	тера (téra)	Т (T)
10^{9}	гига (giga)	Г (G)
10^{6}	мега (méga)	М (M)
10^{3}	кило (kilo)	к (k)
10^{2}	гекто (hecto)	г (h)
10	дека (déca)	да (da)
10^{-1}	деци (déci)	д (d)
10^{-2}	санти (centi)	с (c)
10^{-3}	милли (milli)	м (m)
10^{-6}	микро (micro)	мк (μ)
10^{-9}	нано (nano)	н (n)
10^{-12}	пико (pico)	п (p)
10^{-15}	фемто (femto)	ф (f)
10^{-18}	атто (atto)	а (a)

1.1.3. Основные единицы. Производные единицы обычных величин

Таблица 4

Величина	Единица		Выражение в других единицах СИ	Выражение в основных (ОЕ) или дополнительных (ДЕ) единицах СИ	Единицы, употребляемые наравне с системой СИ или временно допускаемые к применению (В)		
	Наименование	Обозначение			Наименование	Обозначение	Численное значение
Пространство и время Длина	метр	м (m)		(ОЕ)	Ангстрем (В) морская миля (В)	Å	1 Å = 10^{-10} м 1 миля = 1852 м
Площадь	квадратный метр	$м^2$		$м^2$	ар (В) гектар (В)	а (a) га (ha)	1 ар = 100 $м^2$ 1 га = 10^4 $м^2$
Объем	кубометр	$м^3$		$м^3$	литр	л (L)	1 л = 1 $дм^3$
Плоский угол	радиан	рад (rad)		(ДЕ)	градус минута секунда	° ' ''	1° = (π/180) рад 1' = 1°/60 1'' = 1'/60
Телесный угол	стерадиан	ср (sr)		(ДЕ)			
Время	секунда	с (s)		(ОЕ)	минута час сутки	мин (min) ч (h) сут (d)	1 мин = 60 с 1 ч = 60 мин 1 сут = 24 ч
Угловая скорость	радиан в секунду	рад/с		рад/с			
Скорость	метр в секунду	м/с		м/с	узел (В)	уз (kn)	уз = 1852 м/ч
Ускорение	метр на секунду в квадрате	$м/с^2$		$м/с^2$			
Частота	герц	Гц (Hz)		$с^{-1}$			
Механика Масса	килограмм	кг (kg)		(ОЕ)	тонна	т (t)	1 т = 10^3 кг
Плотность (Объемная масса)	килограмм на кубический метр	$кг/м^3$		$кг/м^3$			
Массовый расход	килограмм в секунду	кг/с		кг/с			
Объемный расход	кубический метр в секунду	$м^3/с$		$м^3/с$			
Количество движения	килограмм-метр в секунду	кг · м/с		кг · м/с			
Момент количества движения	килограмм-метр в квадрате в секунду	$кг · м^2/с$		$кг · м^2/с$			
Момент инерции	килограмм- метр в квадрате	$кг · м^2$		$кг · м^2$			
Сила	ньютон	Н (N)	$кг · м/с^2$	$м · кг/с^2$			
Момент силы	ньютон-метр	Н · м		$м^2 · кг/с^2$			

Таблица 4 (продолжение)

Величина	Единица		Выражение в других единицах СИ	Выражение в основных (ОЕ) или дополнительных (ДЕ) единицах СИ	Единицы, употребляемые наравне с системой СИ или временно допускаемые к применению (В)		
	Наименование	Обозначение			Наименование	Обозначение	Численное значение
Давление	паскаль	Па (Pa)	$Н/м^2$	$кг/(м \cdot с^2)$	бар (В) нормальная атмосфера (В)	бар атм	1 бар = 10^5 Па 1 атм = =101 325 Па
Динамическая вязкость	паскаль= секунда	Па · с (Pa · s)	кг/(м · с)				
Кинематическая вязкость	Квадратный метр на секунду	$м^2/с$	$м^2/с$				
Поверхностное натяжение	ньютон на метр	Н/м					
Энергия, работа, количество теплоты	джоуль	Дж (J)	Н · м	$м^2 \cdot кг/с^2$			
Мощность	ватт	Вт (W)	Дж/с	$м^2 \cdot кг/с^3$			

Величина	Единица		Выражение в других единицах СИ	Выражение в основных единицах СИ
	Наименование	Обозначение		
Термодинамика Термодинамическая температура	кельвин	K	(ОЕ)	
Температура Цельсия	градус Цельсия	°C		
Теплопроводность	ватт на метр-кельвин	Вт/(м · K)		$м \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot K^{-1}$
Удельная теплоемкость	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг · K)		$м^2 \cdot с^{-2} \cdot K^{-1}$
Энтропия, теплоемкость	джоуль на кельвин	Дж/K		$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot K^{-1}$
Внутренняя энергия, энтальпия и количество теплоты	джоуль	Дж		$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$
Оптика Сила света	кандела	кд (cd)		
Световой поток	люмен	лм (lm)		кд · ср
Освещенность	люкс	лк (lx)	$лм \cdot м^{-2}$	кд · ср · $м^{-2}$, $лк \cdot м^{-2}$
Электромагнетизм Сила электрического тока	ампер	A		
Электрический заряд	кулон	Кл (C)	A · с	с · A
Потенциал, разность потенциалов, напряжение	вольт	В (V)	Вт/A	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot A^{-1}$

Таблица 4 (окончание)

Величина	Единица		Выражение в других единицах СИ	Выражение в основных единицах СИ
	Наименование	Обозначение		
Напряженность электрического поля	вольт на метр	В/м		$м \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-1}$
Электрическая емкость	фарада	Ф (F)	Кл/В	$м^{-2} \cdot кг^{-1} \cdot с^{4} \cdot А^{2}$
Напряженность магнитного поля	ампер на метр	А/м		$м^{-1} \cdot А$
Магнитный поток	вебер	Вб (Wb)	В · с	$м^{2} \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot А^{-1}$
Магнитная индукция	тесла	Т	$Вб \cdot м^{2}$	$кг \cdot с^{-2} \cdot А^{-1}$
Индуктивность	генри	Г (H)	Вб/А	
Электрическое сопротивление, полное сопротивление, реактивное сопротивление	ом	Ом (Ω)	В/А	$м^{2} \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-2}$
Электрическая проводимость	сименс	См (S)	А/В	$м^{-2} \cdot кг^{-1} \cdot с^{3} \cdot А^{2}$
Удельное электрическое сопротивление	ом-метр	Ом · м		$м^{3} \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-2}$
Удельная электрическая проводимость	сименс на метр	См/м		$м^{-3} \cdot кг^{-1} \cdot с^{3} \cdot А^{2}$
Физическая химия, молекулярная физика Количество вещества	моль	моль		
Молярная масса	килограмм на моль	кг/моль		$кг \cdot моль^{-1}$
Молярный объем	кубический метр на моль	$м^{3}$/моль		$м^{3} \cdot моль^{-1}$
Массовая концентрация	килограмм на кубический метр	$кг/м^{3}$	г/л	$м^{-3} \cdot кг$
Молярная концентрация	моль на кубический метр	$моль/м^{3}$		$моль \cdot м^{-3}$
Дипольный момент молекулы	дебай	Д (D)		

1.1.4. Нерекомендуемые единицы, употребления которых следует избегать: система СГС и другие

Таблица 5

Величина	*Обозначение в единицах СИ*	*Единицы СГС*	*Прочие единицы (избегать их применения)*
Объем	$м^3$	$см^3$ (cm^3) = 10^{-6} $м^3$	stére (st); 1 st = 1 $м^3$
Масса	кг	г (g)	карат (carat); 1 карат = =200 мг
Сила	Н	дина (dyne); 1 дин = 10^{-5} Н	кгс
Момент силы	Н · м	1 дин · см = 10^{-7} Н·м	
Давление	Па	бария (barye, микробар); 1 бария = 10^{-1} Па	столб воды = 10^{-4} Па мм рт. ст.
Динамическая вязкость	Па · с	пуаз (П) (poise (P)); 1 П = 10^{-1} Па · с	
Кинематическая вязкость	$м^2 \cdot с^{-1}$	стокс (Ст) [stokes (St)]; 1 Ст = 10^{-4} $м^2 \cdot с^{-1}$	
Энергия, работа, количество теплоты	Дж	эрг (erg); 1 эрг = 10^{-7} Дж	калория (кал) [calorie (cal)]; 1 кал = 4,187 Дж килокалория (ккал) = = миллитермия (mth); 1 ккал = 4187 Дж
Мощность	Вт	эрг · $с^{-1}$; эрг · $с^{-1}$ = 10^{-7} Вт	
Поток магнитной индукции	Вб	максвелл (Мкс) [maxwell (Mx)]; 1 Мкс = 10^{-5} Вб	
Магнитная индукция	Т	гаусс (Гс) [gauss (Gs)]; 1 Гс = 10^{-4} Т	
Электрическая проводимость	См		mho (обратный ом); 1 mho = 1 См

1.2. Единицы СИ и англосаксонские единицы измерения

1.2.1. Длина

Таблица 6

Обозначение		
in или "	*Дюйм* США	= 0,0254 м
ft или '	*Фут* = 12 дюймов	= 0,3048 м
yd	*Ярд* = *3 фута*	= 0,9144 м
mi	*Миля сухопутная* = 1760 ярдов	= 1,609 км
м	Метр	≈ 1,0936 ярда ≈ 39,37 дюйма ≈ 3,281 фута $\approx 3'3\frac{3''}{8}$
км	Километр	= 0,6215 мили

1.2.2. Площадь

Таблица 7

Обозначение		
in^2	*Квадратный дюйм*	= 6,4516 $см^2$
ft^2	*Квадратный фут* (144 квадратных дюйма)	≈ 9,2903 $дм^2$
yd^2	*Квадратный ярд* (9 квадратных футов)	≈ 0,83613 $м^2$
$mile^2$	*Квадратная миля* (640 акров)	≈ 2,5900 $км^2$
	Акр (4840 квадратных ярда)	≈ 0,40469 га
$см^2$	Квадратный сантиметр	≈ 0,1550 квадратных дюйма
$м^2$	Квадратный метр	≈ 10,764 квадратных фута
dam^2, а	Квадратный декаметр, ар	≈ 119,6 квадратных ярда
hm^2, га	Квадратный гектометр, гектар	≈ 2,471 акра
$км^2$	Квадратный километр	≈ 0,3861 квадратной мили

1.2.3. Объем и емкость

Таблица 8

Обозначение		
in^3	*Кубический дюйм*	≈ 16,3871 $см^3$
ft^3	*Кубический фут*	≈ 28,317 $дм^3$
yd^3	*Кубический ярд*	≈ 0,7646 $м^3$
UK gal	*Галлон английский*	≈ 4,5461 л
US gal	*Галлон США*	≈ 3,7854 л
Bbl	*Баррель США (для нефтепродуктов)* = =42 галлона США	≈ 158,987 л
	Отгрузочная тонна США = =40 кубических футов	≈ 1,13267 $м^3$
A.f.	*Акр. фут*	≈ 1233,5 $м^3$
$см^3$, мл	Кубический сантиметр, миллилитр	≈ 0,0611 кубического дюйма
$дм^3$, л	Кубический дециметр, литр	≈ 0,0353 кубического фута ≈ 0,220 английского галлона ≈ 0,264 галлона США
$м^3$, st	Кубический метр, или стер	≈ 35,30 кубического фута ≈ 1,3079 кубического ярда ≈ 220 английских галлонов ≈ 264 галлона США

1.2.4. Линейная скорость

Таблица 9

Обозначение		
in/s	*Дюйм в секунду*	= 91,44 м/ч
ft/s	*Фут в секунду*	= 1,09728 км/ч
yd/s	*Ярд в секунду*	= 0,9144 м/с
mile/h	*Миля в час (сухопутная уставная миля)*	≈ 1,609 км/ч
м/с	Метр в секунду	≈ 3,280 фут/с
м/ч	Метр в час	≈ 3,280 фут/ч
км/ч	Километр в час	≈ 0,622 миль/ч

1.2.5. Скорость фильтрации

Таблица 10

Обозначение		
US gal/ft^2 · min	Галлон США на квадратный фут в минуту	≈ 2,445 м/ч
US gal/ft^2 · d (GFD)	Галлон США на квадратный фут в сутки	≈ 1,7 л · м$^{-2}$ · ч$^{-1}$
UK gal/ft^2 · min	Английский галлон на квадратный фут в минуту	≈ 2,936 м/ч
ft/min	Кубический фут/(минута · квадратный фут)× × (фут^3/(фут^2 · мин))	≈ 18,29 м/ч
m/h	Линейная скорость 1 м в час Кубический метр в час на квадратный метр	≈ 0,0547 фут/мин ≈ 0,409 галлона США в минуту / квадратный фут ≈ 0,341 английского галлона в минуту / квадратный фут

1.2.6. Масса

Таблица 11

Обозначение		
gr	*Гран*	64,799 мг
lb	*Фунт* (pound, livre) = 16 унций (oz) = 7000 гран	453,592 г
UK ton	*Длинная тонна* (*Великобритания*) (2240 фунтов)	1,016 т
sh. ton	*Короткая тонна* (*США*) (2000 фунтов)	0,907 т
кг	Килограмм	35,274 унции 2,205 фунта
т	Тонна	1,1205 короткой тонны 0,9842 длинной тонны

1.2.7. Сила

Таблица 12

Обозначение		
pdl	*Паундаль*	0,0138 Н
lbf	*Фунт-сила* (pound-force, livre-force)	0,448 Н
tonf	*Тонна-сила* (*Великобритания*) (2240 lbf)	996,402 даН
	Тонна-сила (*США*) (2000 lbf)	889,644 даН

1.2.8. Давление — напряжение

Таблица 13

Обозначение		
lbf · in^{-2}, psi	*Фунт-сила на квадратный дюйм*	6894,76 Па 0,0689476 бар
lbf · ft^{-2}	*Фунт-сила на квадратный фут*	47,87 Па
tonf · in^{-2}	*Тонна-сила на квадратный дюйм (Великобритания)* *Тонна-сила на квадратный дюйм (США)*	154,44 бар 137,90 бар
in H_2O	Дюймы водяного столба (H_2O)	2,49 · 10^2 Па
Pa	Паскаль, Па (= 1 $Н/м^{-2}$)	1,45·10^{-4} psi
bar	Бар	14,504 psi

1.2.9. Вязкость

Таблица 14

Обозначение		
Pb · $(ft \cdot s)^{-1}$	Динамическая вязкость	
	Фунт на фут в секунду	≈ 1,4882 Па · *с*
$In^2 \cdot s^{-1}$	Кинематическая вязкость	
	Квадратный дюйм в секунду	≈ 6,452 · 10^{-4} $м^2 \cdot с^{-1}$

1.2.10. Объемная масса (плотность) и концентрация

Таблица 15

Обозначение		
$lb \cdot in^{-3}$	*Фунт на кубический дюйм*	27,6799 г/см^3
$lb \cdot ft^{-3}$	*Фунт на кубический фут*	16,0185 кг/м^3
$gr.UK\ gal^{-1}$	*Гран на английский галлон*	14,25 мг/л
$gr.US\ gal^{-1}$	*Гран на галлон США*	17,12 мг/л
$lb.UK\ gal^{-1}$	*Фунт на английский галлон*	99,77 г/л
$lb.US\ gal^{-1}$	*Фунт на галлон США*	119,3 г/л
$gr \cdot ft^{-3}$	*Гран на кубический фут*	2,296 мг/л
г/см^3	Грамм на кубический сантиметр = 1 кг/дм^3	0,036127 фунт·кубический дюйм
кг/дм^3	Килограмм на кубический дециметр = 1 г/см^3	62,427 фунт·кубический дюйм
мг/л	Миллиграмм на литр	0,0703 гран на английский галлон
г/м^3	Грамм на кубический метр	0,0584 гран на галлон США 0,4356 гран на кубический фут

1.2.11. Энергия — работа — теплота

Таблица 16

Обозначение		
hp h	*Лошадиная сила (л.с.) на час*	$2{,}685 \cdot 10^6$ Дж
		0,746 кВт · ч
		0,641 т · ч
BTU	*Британская тепловая единица*	1055,06 Дж 0,293 Вт · ч 0,252 миллитермии (mth)
	Терм (= 10^5 BTU)	105 500 кДж 25 200 ккал
кДж	Килоджоуль (= 1/3,6 Вт · ч)	$0{,}3725 \cdot 10^{-3}$ л.с. · ч 0,948 BTU
Вт · ч	Ватт-час (= 3600 Дж = 0,860 миллитермии)	3,41 BTU
кВт · ч	Киловатт-час (= 3600 кДж)	1,34 л.с. · ч
кал	Калория (= 4,187 Дж)	
ккал	Килокалория (= 1,163 Вт · ч)	3,97 BTU
mth	Миллитермия	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$ л.с. · ч
th	Термия (= 10^3 ккал)	

1.2.12. Теплотворная способность

Таблица 17

Обозначение		
BTU lb^{-1}	*Британская термическая единица на фунт*	2,326 Дж/г 0,556 миллитермия/кг
BTU ft^{-3}	*Британская термическая единица на кубический фут*	37,259 кДж/м 8,901 миллитермия/$м^3$
ккал/$м^3$, миллитермия/$м^3$	Килокалория на кубический метр, или миллитермия на кубический метр	0,1124 BTU на кубический фут

1.2.13. Мощность

Таблица 18

Обозначение		
hp (HP, л.с.)	*Лошадиная сила* (= 550 фут · фунт/с)	0,74570 кВт
BTU · h^{-1}	*Британская термическая единица в час*	0,2931 Вт 0,252 миллитермия/ч
BTU · s^{-1}	*Британская термическая единица в секунду*	1,055 кВт 0,252 миллитермия/с
кВт	Киловатт	1,341 л.с. 0,948 BTU · s^{-1}
миллитермия/ч	Миллитермия в час	3,968 BTU · h^{-1}
миллитермия/с	Миллитермия в секунду	3,968 BTU · s^{-1}

1.2.14. Соотношения между различными единицами

■ **Давление**

Таблица 19

В колонках даны численные значения нижеприведенных величин	*Бар*	*Атмосфера*	*Миллиметр ртутного столба*	*Метр водяного столба*	*Паскаль (Па)*
Паскаль (СИ)	10^{-5}	$9{,}87 \cdot 10^{-6}$	0,0075	$1{,}020 \cdot 10^{-4}$	1
Бар	1	0,98692	749,75	10,1972	10^5
Нормальная атмосфера	1,01325	1	760	10,3323	101 325
Килограмм-сила на квадратный сантиметр	0,98066	0,96784	735,514	10	$9{,}81 \cdot 10^4$
Метр ртутного столба	1,33377	1,316	1000	13,596	$1{,}33 \cdot 10^5$
Метр водяного столба (при 4 °C)	0,09807	0,09678	73,551	1	$9{,}81 \cdot 10^{-3}$

■ Энергия

Таблица 20

В колонках даны численные значения нижеприведенных величин	*Джоуль*	*Киловатт-час*	*Килокалория, или миллитермия*	*Лошадиная сила/час*	*BTU*
Джоуль	1	$27{,}78 \cdot 10^{-6}$	$238 \cdot 10^{-6}$	$37{,}25 \cdot 10^{-4}$	$948 \cdot 10^{-6}$
Киловатт-час	$3{,}6 \cdot 10^{6}$	1	860	1,341	3413
Килокалория	4186	$116 \cdot 10^{-5}$	1	$156 \cdot 10^{-5}$	3,968
Лошадиная сила/час	$2{,}68 \cdot 10^{6}$	0,746	641	1	2545
Британская термическая единица	1055	$293 \cdot 10^{-6}$	0,252	$393 \cdot 10^{-6}$	1

■ Температура

°F — температура по Фаренгейту; °C — температура по Цельсию;

$$°F = 32 + \frac{9}{5}C; \qquad °C = \frac{5}{9}(F - 32).$$

■ Расход

Таблица 21

В колонках даны численные значения нижеприведенных величин	*$м^3$/ч*	*$м^3$/с*	*л/с*	*1000 $м^3$/сут*	*Кубический фут/с*	*Кубический фут/мин*	*Мегаллон США/мин*	*Мегаллон США/сут*	*Английский галлон/мин*	*Английский мегагаллон/сут*
$м^3$/ч	1	$278 \cdot 10^{-6}$	0,2778	0,024	$9{,}81 \cdot 10^{-3}$	0,588	4,403	$6{,}34 \cdot 10^{-3}$	3,667	$5{,}28 \cdot 10^{-3}$
$м^3$/с	3600	1	1000	86,4	35,30	2118	15 852	22,82	13 198	19,00
л/с	3,6	0,001	1	0,0864	$35{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,118	15,85	$22{,}8 \cdot 10^{-3}$	13,198	$19 \cdot 10^{-3}$
1000 $м^3$/сут	41,67	$11{,}6 \cdot 10^{-3}$	11,575	1	0,4085	24,5	183,47	0,264	152,85	0,220
Кубический фут в секунду	102	$28{,}3 \cdot 10^{-3}$	28,317	2,448	1	60	449	0,647	374	0,538
Кубический фут/мин	1,70	$472 \cdot 10^{-6}$	0,472	0,0408	0,0167	1	7,48	0,0108	6,235	$8{,}98 \cdot 10^{-3}$
Галлон США/мин	0,2271	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,0631	$5{,}45 \cdot 10^{-3}$	$2{,}223 \cdot 10^{-3}$	0,1336	1	$1{,}44 \cdot 10^{-3}$	0,833	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$
Мегаллон США/сут[1]	157,7	$43{,}8 \cdot 10^{-3}$	43,80	3,785	1,546	92,80	694	1	578	0,832
Английский галлон/мин	0,2728	$7{,}58 \cdot 10^{-5}$	0,0758	$6{,}54 \cdot 10^{-3}$	$2{,}764 \cdot 10^{-3}$	0,1605	1,201	$1{,}73 \cdot 10^{-3}$	1	$1{,}44 \cdot 10^{-3}$
Английский мегагаллон/сут[2]	189,42	$52{,}6 \cdot 10^{-3}$	52,61	4,545	1,857	111,4	834	1,20	694	1

[1] Часто записывается в виде MGD (вместо mgd).
[2] Часто записывается в виде MIGD (вместо migd).

1.3. Единицы измерения разных величин

1.3.1. Единицы ионизирующего излучения

■ Беккерель (Бк, Bq)

Это единица измерения радиоактивности. Активность радиоактивного источника равняется числу радиоактивных распадов в единицу времени. Один беккерель отвечает одному распаду (или радиоактивному превращению атома) в секунду:

1 Бк = 1 распад/с.

■ Грей (Гр, Gy)

Излучение передает свою энергию веществу, на которое оно воздействует. Поглощенной дозой называют среднюю энергию излучения, поглощаемую единицей массы вещества. Поглощенную дозу выражают в греях:

1 Гр = 1 Дж/кг.

■ Зиверт (Зв, Sv)

При равной дозе эффект, который оказывают различные излучения на живой организм, изменяется в зависимости от природы излучения и органов, подвергаемых воздействию излучения.

В целях радиационной защиты прежде всего определяется коэффициент ОБЭ (**относительная биологическая эффективность излучения**). Он равен отношению эталонной и исследуемой доз излучения, имеющих одинаковый биологический эффект, и его величина возрастает с уменьшением дозы.

Эквивалентная доза равняется произведению поглощенной дозы на коэффициент ОБЭ и выражается в зивертах (Зв).

В случае стохастических эффектов и малых доз излучения этот коэффициент называют **коэффициентом качества** (КК):

1 Зв = 1 Гр · КК

(КК = 1 для рентгеновского, бета- и гамма-излучения;

КК = 10 для нейтронов и фотонов;

КК = 20 для альфа-излучения.).

Примечание. Теперь введем два следующих понятия:

— **эквивалентную дозу**, умножая поглощенную дозу на весовой статистический множитель, связанный с природой излучения;

— **эффективную дозу**, умножая эквивалентную дозу на весовой статистический множитель, связанный с природой облучаемых тканей.

Эти дозы рассчитываются и результаты выражаются в зивертах (или Дж/кг).

В некоторых странах по-прежнему применяются старые единицы измерения: кюри, рад, рем, хотя они и не признаны официально:

— 1 кюри (Ки) = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Бк,

— 1 рад = 10^{-2} Гр,

— 1 рем = 10^{-2} Зв.

1.3.2. Единицы окрашенности

Цветность образца воды измеряется путем его визуального сравнения с набором эталонных образцов растворов, содержащих известные количества хлороплатината калия и хлорида двухвалентного кобальта.

Истинная единица цветности, или платиново-кобальтовая единица, соответствует цветовой насыщенности, которую при заданных условиях пробоотбора обнаруживает эталонный образец, содержащий 1 мг платины в одном литре.

1.3.3. Единица мутности

Понятие мутности относится к оптической характеристике воды, состоящей в рассеивании и поглощении падающего луча света, который в отсутствие мутности проходит через пробу воды по прямолинейной траектории.

Нефелометрические мутномеры измеряют интенсивность света, рассеянного под углом 90° по отношению к падающему лучу. Прибор дает измерения в *нефелометрических «формазиновых» единицах* (NFU, единица мутности).

В качестве основного эталона сравнения применяют суспензии формазина. Суспензия формазина, образующаяся в ходе реакции сульфата гидразина (50 мг/л) с гексаметилентетрамином (500 мг/л) в четко установленных условиях, имеет мутность, равную 40 нефелометрическим единицам мутности (NTU).

2. Математика

2.1. Алгебра — арифметика

■ Прогрессии

Арифметическая прогрессия имеет вид: a; a + r; a + 2r; ... ; a + (n – 1)r.
Первый член — a; разность прогрессии — r.
Величина n-го члена арифметической прогрессии вычисляется по формуле

$$p = a + (n - 1)r.$$

Сумма первых n членов рассчитывается по формуле: $S = \frac{(a + p)n}{2}$.

Геометрическая прогрессия имеет вид: a; aq; aq^2; ...; aq^{n-1}.
Первый член — a; знаменатель прогрессии — q.
Величина n-го члена геометрической прогрессии вычисляется по формуле

$$p = aq^{n-1}.$$

Сумма первых n членов рассчитывается по формуле: $S = \frac{a(q^n - 1)}{q - 1}$.

Если q < 1, сумма геометрической прогрессии (т. е. сумма при n, стремящемся к бесконечности) вычисляется по формуле: $\left(S = \frac{a}{1 - q}\right)$.

■ Размещения

Общее число возможных размещений по n предметов из общего количества, насчитывающего m предметов:

$$A_m^n = m(m - 1)(m - 2)(m - 3) \ldots (m - n + 1).$$

■ Перестановки

Число возможных перестановок m предметов:

$$P_m = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \ldots m = m!$$

■ Сочетания

Общее число возможных сочетаний по n предметов из m предметов

$$C_m^n = \frac{m(m - 1)(m - 2)\ldots(m - n + 1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot \ldots \cdot (n - 1)n} = \frac{A_m^n}{n!}.$$

■ **Сложные проценты**

C — исходный капитал, r — ежегодный процент на сумму в 1 франк.
A — капитал, образовавшийся через n лет (сложные проценты): $A = C(1 + r)^n$.

■ **Ежегодный платеж (аннуитет)**

A — общая сумма n ежегодных платежей, каждый из которых равен a: $A = a\frac{(1+r)^n - 1}{r}$.

■ **Амортизация**

V = амортизируемая сумма.
a = ежегодный взнос на амортизацию и процент.
n = число ежегодных платежей.
T = коэффициент амортизации.

$$T = \frac{r}{(1+r)^n - 1}. \qquad a = \frac{Vr(1+r)^n}{(1+r)^n - 1} = V(T + r).$$

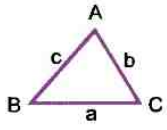
2.2. Тригонометрические функции (угол измеряется в радианах)

■ **Решение треугольников**

▶ **Любые треугольники:**

$A + B + C = \pi$.

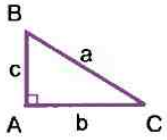
$a^2 = b^2 + c^2 - 2bc\cos A$; $\frac{a}{\sin A} = \frac{b}{\sin B} = \frac{c}{\sin C}$.



▶ **Прямоугольные треугольники:**

$A = \frac{\pi}{2}$; $B + C = \frac{\pi}{2}$.

$a^2 = b^2 + c^2$,
где $b = a\sin B = a\cos C = c\,\mathrm{tg}B$;
$c = a\cos B = a\sin C = b\,\mathrm{tg}C$.



2.3. Геометрические формулы

2.3.1. Площадь плоской поверхности

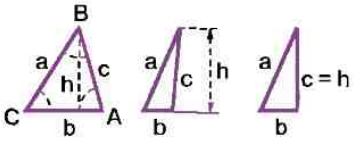
■ **Треугольник**

$S = \frac{b \cdot h}{2}$.

$S = \sqrt{p(p-a)(p-b)(p-c)}$, где $p = \frac{a+b+c}{2}$.

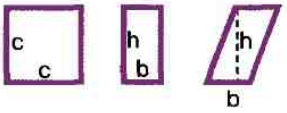
$S = \frac{a \cdot b \cdot c}{4R}$ (R — радиус описанной окружности).

$S = pr$ (r — радиус вписанной окружности).

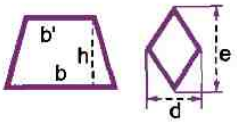


$$S = \frac{ab}{2}\sin C = \frac{ac}{2}\sin B = \frac{bc}{2}\sin A.$$

■ Квадрат, прямоугольник, параллелограмм, трапеция, ромб



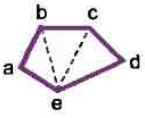
- **Квадрат:** $S = c^2$.
- **Прямоугольник:** $S = bh$.
- **Параллелограмм:** $S = bh$.



- **Трапеция:** $S = \frac{b + b'}{2}h$.
- **Ромб:** $S = \frac{d \cdot e}{2}$.

■ Неправильный многоугольник

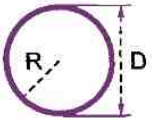
Многоугольник разбивается на треугольники.
S = площадь abe + площадь bce + площадь cde.



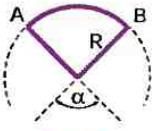
■ Круг, сектор, сегмент, кольцо, эллипс

- **Круг:** $S = \pi R^2 = \frac{\pi D^2}{4}$.

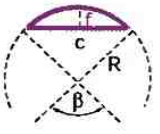
Длина окружности $2\pi R$.



- **Сектор:** $S = \frac{\text{arc } AB \cdot R}{2} = \frac{\pi R^2}{360}\alpha$.



- **Сегмент:** $S = \frac{\pi R^2 \beta}{360} - \frac{c}{2}(R - f) = \frac{R^2}{2}\left(\frac{\pi\beta}{180} - \sin\beta\right)$.



- **Хорда:** $c = 2\sqrt{f(2R - f)} = 2R\sin\frac{\beta}{2}$.

Дуга $(AB) = \frac{R\pi}{180}\alpha$.

- **Стрела дуги:** $f = R\left(1 - \cos\frac{\beta}{2}\right) = R \pm \sqrt{R^2 - \frac{c^2}{4}}$.



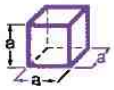
- **Кольцо:** $S = \pi(R^2 - r^2) = \pi(R - r)(R + r)$.

- **Эллипс:** $S = \pi \cdot a \cdot b$.



2.3.2. Поверхность и объем геометрических тел

■ Куб



S — полная площадь поверхности = $6a^2$.
V — объем = a^3.

■ Прямоугольный параллелепипед



$S = 2(ab + bh + ah)$.
$V = B \cdot h = abh$.

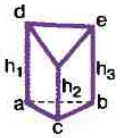
■ Прямая или наклонная призма



$$V = B \cdot h,$$

где:
B — площадь основания;
h — длина высоты между двумя основаниями.

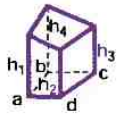
■ Усеченная призма



▶ **Треугольное основание:**

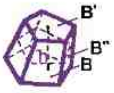
$V = S_{abc} \cdot \frac{h_1 + h_2 + h_3}{3}$ (S_{abc} — площадь основания).

▶ **Четырехугольное основание:**



$V = S_{abcd} \cdot \frac{h_1 + h_2 + h_3 + h_4}{4}$ (S_{abcd} — площадь основания).

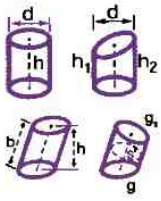
■ Объем усеченной призмы с параллельными многоугольными основаниями



$$V = \frac{h}{6}(B + B' + 4B''),$$

где:
h — расстояние между двумя основаниями;
B и B' — площади двух оснований;
B'' — площадь сечения, параллельного основаниям, проходящего через середину h.

■ Цилиндр



▶ **Прямой цилиндр:** $V = \frac{\pi d^2}{4} h$.

▶ **Прямой цилиндр косого сечения:** $V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{h_1 + h_2}{2}$.

▶ **Наклонный цилиндр с параллельными основаниями:**

$$V = S'h,$$

где:
S' — площадь основания;
h — расстояние между основаниями.

▶ **Цилиндр с двумя произвольными наклонными основаниями:**

$$V = S \cdot gg_1,$$

где:
S — площадь поперечного сечения;
gg_1 — расстояние между центрами тяжести оснований.

■ Пирамида и усеченная пирамида с параллельными основаниями

▶ **Пирамида:**

$$V = \frac{1}{3} B \cdot h,$$



где:
B — площадь основания;
h — расстояние от вершины до плоскости основания.

▶ **Усеченная пирамида с параллельными основаниями:**

$$V = \frac{1}{3} h(B + b + \sqrt{Bb}),$$

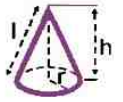


где:
B и b — площади оснований;
h — расстояние между двумя основаниями.

■ Конус и усеченный конус

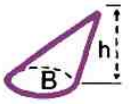
▶ **Прямой круговой конус:**

$$S = \pi R l.$$



▶ **Прямой или наклонный круговой конус:** $V = \pi r^2 \frac{h}{3}$.

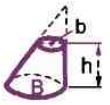
▶ **Прямой или наклонный некруговой конус:** $V = B\frac{h}{3}$.



В обоих случаях h — расстояние от вершины до плоскости основания.

▶ **Усеченный конус с параллельными основаниями:**

$$V = \frac{1}{3} h(B + b + \sqrt{Bb}),$$



где:
B и b — площади оснований;
h — расстояние между двумя основаниями.

■ Шар, шаровой сектор, шаровой сегмент, шаровой пояс

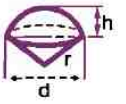
▶ **Шар:**

Полная площадь поверхности: $4\pi r^2$.



Объем $= \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{\pi d 3}{6}$.

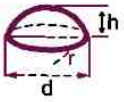
▶ **Шаровой сектор:**



Полная площадь поверхности $= \frac{\pi r}{2}(4h + d)$;

Объем $= \frac{2}{3}\pi r^2 h$.

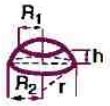
▶ **Шаровой сегмент:**



Боковая поверхность $= 2\pi rh = \frac{\pi}{4}(d^2 + 4h^2)$;

Объем $= \pi h^2\left(r - \frac{1}{3}h\right) = \pi h\left(\frac{d^2}{8} - \frac{h^2}{6}\right)$.

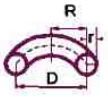
▶ **Шаровой пояс:**



Боковая поверхность $= 2\pi rh$.

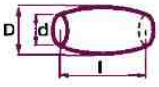
Объем $V = \frac{1}{6}\pi h(3R_1^2 + 3R_2^2 + h^2)$.

■ **Тор вращения**



Полная поверхность тора: $S = 4\pi^2 Rr$.
Полный объем тора: $V = 2\pi^2 r^2 R$.

■ **Бочка**



Приблизительный объем $V = 0{,}262l\,(2D^2 + d^2)$.

■ **Эллипсоид вращения**

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 b, \text{ или } V = \frac{4}{3}\pi ab^2,$$

где:

a = 1/2 большой оси;

b = 1/2 малой оси.

Формулы отвечают случаям вращения вокруг малой или большой осей соответственно.

2.4. Статистика

Символ (–), стоящий над каким-либо выражением, указывает на среднее значение соответствующих величин.

2.4.1. Определения

■ **Сумма**

Возьмем n величин $X_1, X_2, \ldots, X_j, \ldots, X_n$.

$$\text{Сумма } \sum_{j=1}^{j=n} X_j = X_1 + X_2 + \ldots + X_j \ldots X_n = \sum X.$$

■ **Среднее арифметическое**

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n}.$$

■ **Среднее взвешенное арифметическое**

$$\bar{X} = \frac{W_1X_1 + W_2X_2 + \ldots + W_nX_n}{W_1 + W_2 + \ldots + W_n} = \frac{\sum WX}{\sum W}.$$

■ **Медиана**

Медианой множества чисел, расположенных в порядке возрастания, является величина центрального числа или среднее арифметическое двух центральных чисел (в случае четного количества чисел в множестве).

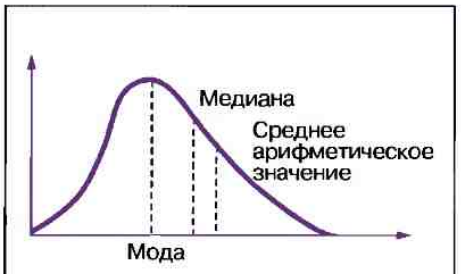


Рис. 1

■ **Мода**

Модой множества чисел называют наиболее часто встречающееся число, т. е. число, имеющее наибольшую частоту. Мода может быть не единственной, а может и не существовать вообще.

Эмпирическое выражение связывает среднее арифметическое, медиану и моду (рис. 1).

Для кривых унимодальной плотности, имеющих некоторую асимметрию, такое выражение имеет вид

Среднее арифметическое – Мода = 3(Среднее арифметическое – Медиана).

■ **Среднее геометрическое G:** $G = \sqrt[n]{X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \ldots X_n}$.

■ **Среднее квадратичное MQ:** $MQ = \sqrt{\frac{\sum X^2}{n}}$.

■ **Среднее отклонение EM:** $EM = \frac{\sum_{j=1}^{n} |X_j - \bar{X}|}{n} = \frac{\sum |X - \bar{X}|}{n}$.

■ **Стандартное отклонение s**

Для n чисел:
если $x_j = X_j - \bar{X}$ (отклонение числа x_j от среднего значения $\bar{X}$), $s = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n}}$.

■ **Дисперсия V**

Дисперсия равняется квадрату стандартного отклонения: $V = s^2$.

2.4.2. Свойство стандартного отклонения

Для нормального распределения (распределение Гаусса–Лапласа) (рис. 2):
— 62,27 % величин лежат в интервале между $\bar{X} - s$ и $\bar{X} + s$;

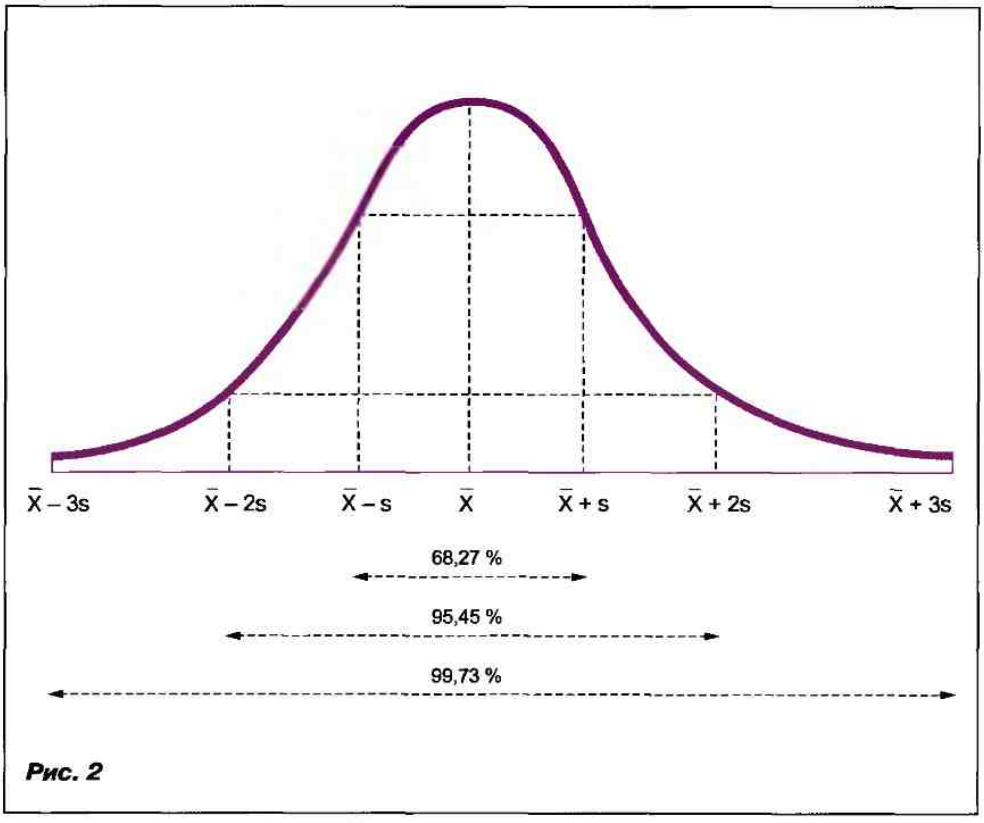


Рис. 2

— 95,45 % — между $\bar{X} - 2s$ и $\bar{X} + 2s$;
— 99,73 % — между $\bar{X} - 3s$ и $\bar{X} + 3s$.

2.4.3. Графический метод выравнивания кривой

По диаграмме рассеяния (рис. 3) часто можно построить непрерывную эмпирическую кривую, приближающуюся к экспериментальным точкам. Эту кривую называют кривой выравнивания или сглаживания.

Наиболее известным и наиболее часто используемым методом графического выравнивания является метод наименьших квадратов.

■ Определение

Среди всех кривых, приближающихся к экспериментальным данным, наилучшее выравнивание обеспечивается той из них, для которой выполняется следующее условие:

$D_1^2 + D_2^2 + ... + D_N^2$ минимальна.

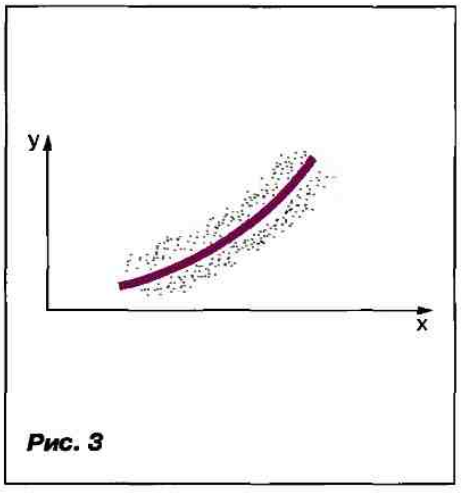


Рис. 3

Здесь D_1, D_2, D_N — расстояния между кривой и экспериментальными точками (рис. 4).

Полученную кривую называют **кривой наименьших квадратов**.

■ Проведение прямой методом наименьших квадратов

Пусть имеется множество N экспериментальных точек (X_1, Y_1), (X_2,Y_2), ..., (X_N,Y_N), по которым следует провести прямую.

(1) $Y = a_0 + a_1X$ или (2) $X = b_0 + b_1Y$.

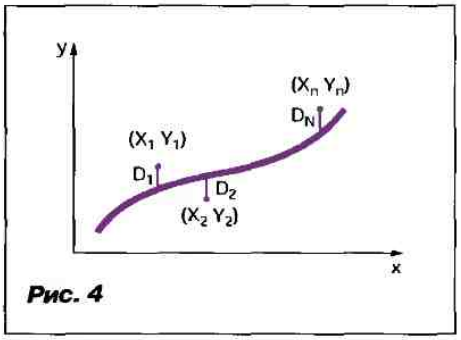


Рис. 4

$$a_0 = \frac{(\Sigma Y)(\Sigma X^2) - (\Sigma X)(\Sigma XY)}{N\Sigma X^2 - (\Sigma X^2)};$$

$$a_1 = \frac{N\Sigma XY - (\Sigma X)(\Sigma Y)}{N\Sigma X^2 - (\Sigma X^2)}.$$

(Для получения коэффициентов b_0 и b_1 следует провести следующие замены в предшествующих формулах: a на b, X на Y и Y на X.)

Принимая $x = X - \bar{x}$ и $y = Y - \bar{Y}$, можно переписать уравнения (1) и (2) в следующем виде:

$$y = \left(\frac{\Sigma xy}{\Sigma x^2}\right)x \text{ и } x = \left(\frac{\Sigma xy}{\Sigma y^2}\right)y.$$

3. Химия и химические реагенты

3.1. Строение вещества

Чистым называют такое вещество, все физические параметры которого остаются неизменными вне зависимости от величины исследуемого образца.

Молекула — это самая маленькая частица чистого вещества, сохраняющая его физические и химические свойства.

Молекулы могут распадаться (диссоциировать) в результате химического или физического воздействия. Для этого затрачиваются значительные количества энергии. Молекулы состоят из атомов, соединенных друг с другом химическими связями:

— атомы идентичны в случае простого чистого вещества,

— молекулы химического соединения состоят из различных атомов.

Атом является мельчайшей частицей химического элемента. Атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого вращаются электроны, несущие отрицательный заряд. Само ядро образовано нуклонами двух видов: протонами и нейтронами (рис. 5).

Электрон несет отрицательный электрический заряд — $e = -1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Масса электрона равняется $9{,}109 \cdot 10^{-31}$ кг. Вследствие вращения вокруг своей оси электрон приобретает угловой момент (спин), что обусловливает возникновение дипольного магнитного момента, определяющего свойства большинства пара- и ферромагнитных веществ.

Протон является ядерной частицей, обладающей положительным электрическим зарядом $-e = +1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл; масса протона в 1835 раз превосходит массу электрона ($1{,}673 \cdot 10^{-27}$ кг).

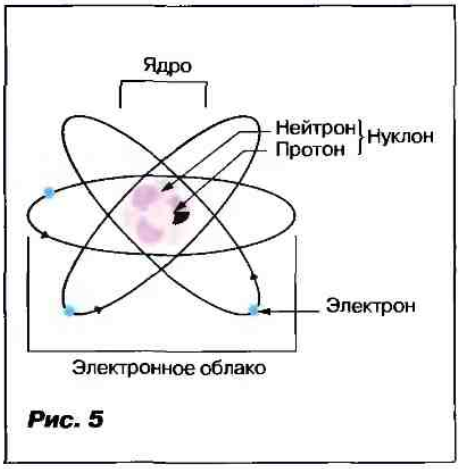


Рис. 5

Нейтрон — это электрически нейтральная частица, имеющая массу, несколько превышающую массу протона (в 1,0014 раза).

Атом занимает в пространстве объем, который можно представить в виде сферы диаметром в несколько ангстрем. Атом имеет массу порядка 10^{-26} кг. Диаметр ядра имеет величину около 1 ферми или фемтометра (10^{-15} м), т. е. размер ядра намного меньше размера электронной орбиты. Между тем именно в ядре сконцентрирована почти вся масса атома. Радиус атома почти в 100 000 раз превышает радиус ядра. Атом характеризуется следующими показателями:

— атомный номер Z, соответствующий числу протонов в ядре;

— массовый атомный номер A, равный сумме числа протонов Z и нейтронов N в ядре.

Число электронов, равное числу протонов Z, определяет свойства атома. Электроны находятся в постоянном движении в поле притяжения ядра. Они вращаются вокруг ядра по различным орбитам, соответствующим различным энергетическим уровням, определяемым квантовыми числами. Они могут переходить с одного энергетического уровня на другой с выделением или поглощением определенного количества энергии, являющегося кратным единице энергии, называемой **квантом** или **фотоном**. Энергия перехода между двумя соседними уровнями описывается выражением $h\upsilon$, где h — постоянная Планка ($6{,}6260755 \cdot 10^{-34}$ Дж · с), а υ — частота соответствующего фотона, обратно пропорциональная длине волны λ ($\lambda = c/\upsilon$, где c — константа скорости света, равная 299 792 458 м/с).

За исключением благородных газов, являющихся одноатомными, вещество, находящееся в газообразном, жидком или твердом состоянии, образуется не изолированными атомами, а атомами, соединенными между собой молекулярной, ионной или металлической связью. Эти соединения образуются в результате возникновения связей и взаимодействий между атомами через посредство электронов внешних электронных слоев с формированием устойчивых структур.

3.1.1. Ионы — изотопы

Ионы образуются из атомов в результате потери или захвата электронов под действием тепловой или электрической энергии. Электроположительные элементы, такие как железо, образуют ионы, заряженные положительно, называемые катионами. Электроотрицательные элементы, например хлор или сера, образуют ионы, заряженные отрицательно, называемые анионами. Ион может образовываться из нескольких электрически заряженных атомов (например, карбонатный ион). Катионы и анионы обычно не существуют в изолированном виде, но объединяются между собой в ионные соединения.

Изотопами элемента называют атомы, имеющие одинаковое число электронов, но разное количество нейтронов. Вследствие этого атомы изотопов обладают одинаковыми химическими свойствами. Они различаются только своей кинематикой. Для большинства элементов известно несколько изотопов. Для того чтобы различать изотопы одного элемента, перед химическим символом проставляют числа A и Z:

$^{A}_{Z}$Химический символ.

Так, например, все атомы, имеющие Z = 8, образуют элемент кислород.

Другие примеры:

^{1}H — легкий водород,

^{2}H — тяжелый водород (дейтерий),

^{3}H — тритий,

^{35}Cl и ^{37}Cl...,

^{11}C, ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C.

Некоторые атомы или изотопы природных элементов производятся искусственным путем в ходе ядерных реакций. Такие элементы в большинстве своем являются радиоактивными.

3.1.2. Атомная масса элементов — моль — молярная масса

Поскольку масса электронов пренебрежимо мала, масса атома равняется массе нуклонов, содержащихся в атомном ядре. Эти массы весьма малы, и использовать их чрезвычайно неудобно. Вследствие этого была установлена единица атомной массы (u), равная $\frac{1}{12}$ массы атома изотопа углерода ^{12}C ($1{,}66054 \cdot 10^{-27}$ кг) (14-я Генеральная конференция по мерам и весам, 1971 г.). В англосаксонских странах, а также в биохимии используется и другая единица, называемая «дальтон» (Da), причем 1 u = 1 Da. Атомная масса элемента равняется сумме масс всех его различных изотопов с учетом их относительной распространенности в природе (например, элемент хлор имеет атомную массу 35,453 u).

Имея дело с очень большим количеством частиц, содержащихся в образце вещества, химики ввели единицу измерения количества вещества, называемую «моль» (обозначение «моль»). Молем называют такое количество вещества в системе, которое содержит столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C.

Количество структурных элементов в одном моле вещества составляет $6{,}022 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро).

Масса моля ^{12}C составляет ровно 12 г, масса моля атомов хлора равняется 35,5 г, количество вещества, содержащегося в 1 кг H_2O, составляет 55,533 моль.

Молярной массой вещества называют частное от деления средней массы этого вещества на количество содержащегося в нем вещества. Эта величина выражается в единицах грамм·на моль (г/моль). Молекулярную массу молекулы, содержащей несколько атомов, обычно рассчитывают по следующей формуле:

$$M = \sum n_i \cdot MA_i,$$

где n_i — число атомов элемента i, имеющего атомную массу MA_i.

3.1.3. Классификация элементов — формула химического соединения

Свойства химических элементов не являются произвольными, а определяются электронной структурой атома: атомы двух разных элементов, имеющие одинаковые внешние электронные слои, обнаруживают сходные химические свойства (семейства щелочных металлов, галогенов и т. п.). Периодическая классификация элементов, выведенная из таблицы Менделеева (рис. 6), учитывает эти аналогии химического поведения. Каждый элемент в таблице обозначается символом и атомным номером. **Средняя атомная масса** указана справа в нижней части каждой ячейки таблицы.

Химические вещества описываются формулами, образованными символами входящих в них элементов. Каждый символ имеет индекс, отвечающий количеству ато-

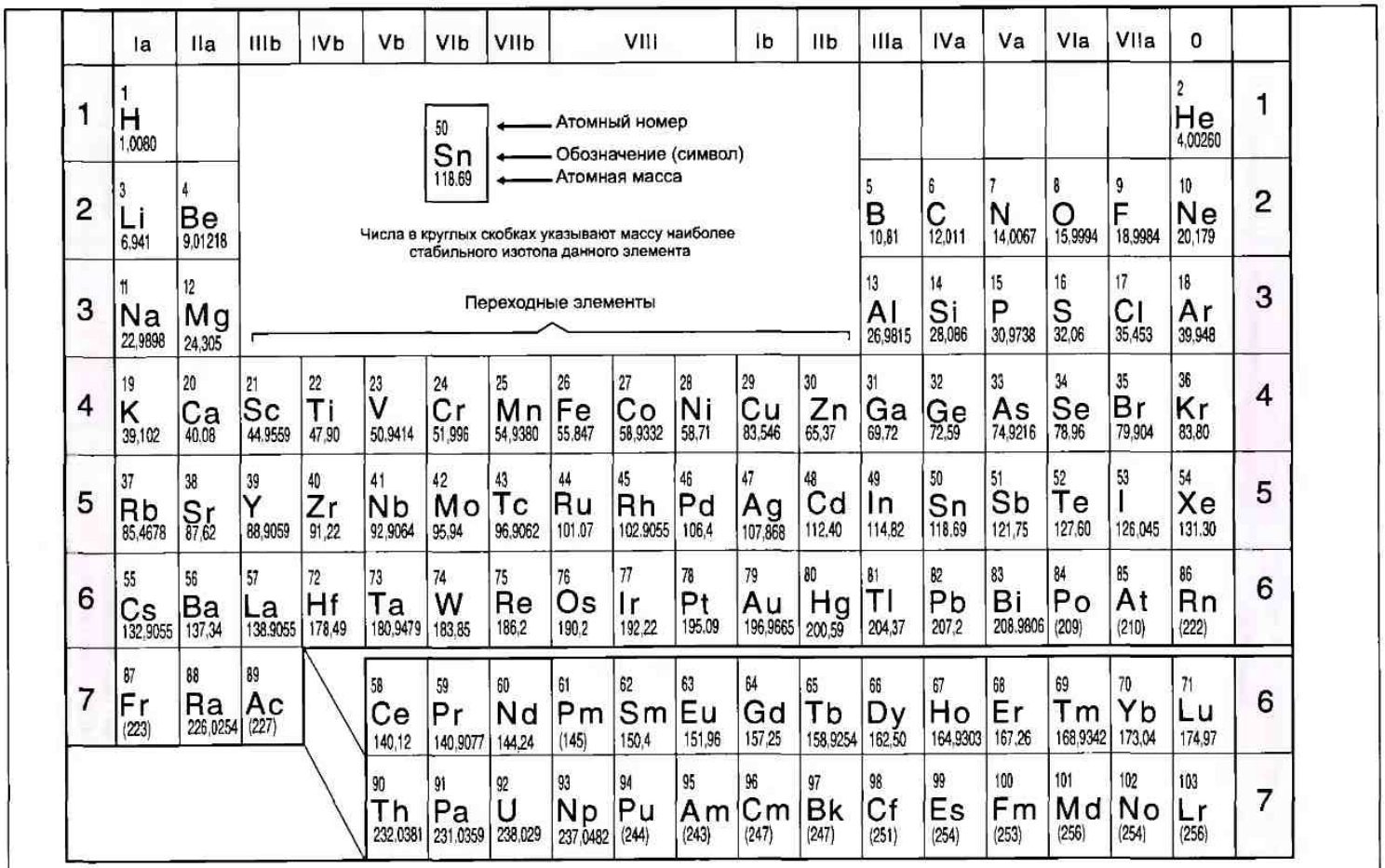


Рис. 6. Периодическая таблица элементов Менделеева

Таблица 22
Молярная масса основных кристаллизующихся солей (см. также п. 3.5)

Вещество	*Химическая формула*	*Молярная масса, г/моль*
Гидратированный сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$ $Al_2(SO_4)_3$, $14H_2O$	666,4 594,0
Нитрат аммония	NH_4NO_3	80,0
Нитрит аммония	NH_4NO_2	64,0
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$	132,1
Хлорид серебра	AgCl	143,3
Гидратированный гидроксид бария (барит)	$Ba(OH)_2$, $8H_2O$	315,5
Сульфат бария	$BaSO_4$	233,0
Гидратированный хлорид бария	$BaCl_2$, $2H_2O$	244,3
Карбонат кальция	$CaCO_3$	100,1
Бикарбонат (гидрогенокарбонат) кальция	$Ca(HCO_3)_2$	162,1
Гидратированный хлорид кальция	$CaCl_2$, $6H_2O$	219,1
Гидратированный сульфат кальция	$CaSO_4$, $2H_2O$	172,2
Гидратированный сульфат меди	$CuSO_4$, $5H_2O$	249,7
Карбонат магния	$MgCO_3$	84,3
Гидратированный хлорид магния	$MgCl_2$, $6H_2O$	203,3
Гидратированный сульфат магния	$MgSO_4$, $7H_2O$	246,5
Гидроксид марганца (двухвалентного)	$Mn(OH)_2$	89,0
Карбонат марганца	$MnCO_3$	115,0
Карбонат свинца	$PbCO_3$	267,2
Сульфат свинца	$PbSO_4$	303,2
Алюминат натрия	Na_2AlO_4	137
Бикарбонат (гидрогенокарбонат) натрия	$NaHCO_3$	84
Карбонат натрия	Na_2CO_3	106,0
Гидратированный карбонат натрия	Na_2CO_3, $10H_2O$	286,1
Хлорид натрия	NaCl	58,4
Гидратированный двухзамещенный (моногидрогено) фосфат натрия	Na_2HPO_4, $12H_2O$	358,1
Гидратированный ортофосфат натрия	Na_3PO_4, $12H_2O$	380,1

мов соответствующего элемента. Например, молекула воды H_2O содержит 2 атома водорода и атом кислорода.

В табл. 22 приведены химические формулы и молярные массы основных солей, применяемых при обработке и очистке воды.

Для ОВ часто используются так называемые полуструктурные формулы, указывающие на присутствие в молекуле определенных функциональных групп. Так, например, формула уксусной кислоты записывается в виде CH_3COOH, чтобы подчеркнуть наличие группы CH_3, связанной через атом углерода с карбоксильной группой COOH.

3.1.4. Правила наименования химических соединений и записи химических формул

Наименование органических соединений производится в соответствии с номенклатурой Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC). Однако существует множество традиционных названий химических соединений, по-прежнему находящих свое употребление.

Поиск информации о химическом соединении в каталогах или химических словарях следует начинать с брутто-формулы.

Полный свод правил, касающихся номенклатуры неорганической химии, был опубликован Французским химическим обществом (февраль 1975 г.). Ниже приводится несколько фундаментальных статей из этого документа:

— **(п. 2.15)**; в химических формулах электроположительный компонент (катион) всегда записывается первым, например: KCl, $CaSO_4$. Если молекула химического соединения содержит более одного электроположительного или электроотрицательного компонента, то символы внутри последовательности компонентов каждого типа записываются в алфавитном порядке. Кислоты рассматриваются как соли водорода, например H_2SO_4 и H_2PtCl_6 (о месте, занимаемом водородом в химических формулах, см. пп. 6.2 и 6.32.3).

— **(п. 2.16.1)**; в формулах бинарных неметаллических соединений в начале записывается символ, идущий первым в приведенном ниже перечне элементов: B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F.
Пример: NH_3, H_2S, SO_2, ClO_2, OF_2.

— **(п. 6.2)**; соли, содержащие атомы водорода кислоты.
Наименования таких солей образуют, добавляя приставку «гидрогено-» к названию аниона, подчеркивая таким образом присутствие в молекуле соли атома замещаемого водорода. Разумеется, подобные соли не могут называться кислыми.
Примеры:

- $NaHCO_3$: гидрогенокарбонат натрия;
- LiH_2PO_4: дигидрогенофосфат лития;
- KHS: гидрогеносульфид калия.

— **(п. 6.3)**; двойные и тройные соли.

— **(п. 6.31)**; катионы: в химических формулах все катионы должны предшествовать анионам.

— **(п. 6.32.1)**; все катионы, отличные от водорода, перечисляются в алфавитном порядке, этот порядок может быть изменен в формулах и наименованиях соединений.

Пример: $KNaCO_3$ — карбонат калия и натрия.

— **(п. 6.32.3)**; водород кислоты: если правило 6.2 не применяется, водород записывается последним из всех катионов.
Пример: $NaNH_4HPO_4$, $4H_2O$: четырехводный гидрогенофосфат аммония и натрия.

— **(п. 6.33)**; анионы: все анионы записываются в алфавитном порядке, этот порядок может изменяться в формулах и наименованиях соединений.

3.1.5. Оценка концентраций

3.1.5.1. Понятие милли-эквивалента

Для упрощения расчетов принято оценивать результаты анализов не в граммах на литр, а в грамм-эквивалентах на литр. Дольной единицей является милли-эквивалент на литр (мэкв/л).

Например, поскольку атомная масса хлора составляет 35,5 г, то, чтобы выразить концентрацию хлорида в воде, содержащей 2 г хлорида на литр, следует записать

$$\frac{2 \cdot 1}{35,5} = 0,056 \text{ грамм-эквивалента хлорида (56 мэкв/л).}$$

Если речь идет о многовалентном элементе, то концентрационная единица (мэкв/л), выраженная в миллиграммах на литр, равняется молярной массе, деленной на валентность. Например, для кальция, являющегося двухвалентным элементом и имеющего молярную массу 40 г, концентрация 1 мэкв/л отвечает

$$\frac{40}{2} = 20 \text{ мг/л.}$$

Преимущество такого способа выражения концентрации состоит в том, что он позволяет производить немедленный расчет солевых концентраций. Если в предшествующем примере воды, содержащей 56 мэкв/л хлорида, вода содержит чистый хлорид кальция, то концентрация $CaCl_2$ рассчитывается из выражения

$$0,056\left(\frac{40}{2} + \frac{35,5}{1}\right) = 3,1 \text{ г/л,}$$

а соответствующая доза кальция — из выражения

$$0,056 \cdot \frac{40}{2} = 1,1 \text{ г/л.}$$

Часто требуется не только знать концентрации различных растворенных солей, но иметь представление о катионно-анионном балансе. Понятие «эквивалент» позволяет немедленно получить информацию о таком балансе.

3.1.5.2. Понятие «градус» (табл. 23)

Понятия «эквивалент» (экв) и «милли-эквивалент» (мэкв) имеют международное употребление, однако во Франции по-прежнему часто употребляется единица, называемая «французский градус» (1 °F = 0,2 мэкв/л), в Англии и США — единица ppm $CaCO_3$ (1 ppm $CaCO_3$ = 0,02 мэкв/л), а в Германии — «немецкий градус» dh (1 °dh = 1,786 °F, или 0,3572 мэкв/л).

Таблица 23
Концентрация растворов

	Химическая формула	*Молярная масса, кг/моль*	*Значения различных единиц, мг/л*		
			Милли-эквивалент на литр	*Французский градус °F*	*$CaCO_3$*
1. Соли и оксиды кальция и магния, определяющие жесткость воды (гидротиметрический титр)					
Карбонат кальция	$CaCO_3$	100	50	10,0	1,00
Гидрогенокарбонат (бикарбонат) кальция	$Ca(HCO_3)_2$	162	81	16,2	0,62
Сульфат кальция	$CaSO_4$	136	68	13,6	1,36
Хлорид кальция	$CaCl_2$	111	55,5	11,1	1,11
Нитрат кальция	$Ca(NO_3)_2$	164	82	16,4	1,64
Оксид кальция, негашеная известь	CaO	56	28	5,6	0,56
Гидроксид кальция, гидратированная известь	$Ca(OH)_2$	74	37	7,4	0,74
Карбонат магния	$MgCO_3$	84	42	8,4	0,84
Гидрогенокарбонат (бикарбонат) магния	$Mg(HCO_3)_2$	146	73	14,6	1,46
Сульфат магния	$MgSO_4$	120	60	12,0	1,20
Хлорид магния	$MgCl_2$	95	47,5	9,5	0,95
Нитрат магния	$Mg(NO_3)_2$	148	74	14,8	1,48
Оксид магния, магнезия	MgO	40	20	4,0	0,40
Гидроксид магния	$Mg(OH)_2$	58	29	5,8	0,58

Таблица 23 (продолжение)

	Химическая формула	*Молярная масса, кг/моль*	*Значения различных единиц, мг/л*		
			Милли-эквивалент на литр	*Французский градус °F*	*$CaCO_3$ ppm*
2. Анионы					
Карбонаты	CO_3^{2-}	60	30	6,0	0,60
Гидрогенокарбонаты (бикарбонаты)	HCO_3^-	61	61	12,2	1,22
Сульфаты	SO_4^{2-}	96	48	9,6	0,96
Сульфиты	SO_3^{2-}	80	40	8,0	0,80
Хлориды	Cl^-	35,5	35,5	7,1	0,71
Нитраты	NO_3^-	62	62	12,4	1,24
Нитриты	NO_2^-	46	46	9,2	0,92
Ортофосфаты	PO_4^{3-}	95	31,6	6,32	0,63
Силикаты (в пересчете на SiO_2)	SiO_2	60	60	12,0	1,20
3. Кислоты					
Серная	H_2SO_4	98	49	9,8	0,98
Соляная	HCl	36,5	36,5	7,3	0,73
Азотная	HNO_3	63	63	12,6	1,26
Ортофосфорная	H_3PO_4	98	32,7	6,5	0,65
4. Катионы и оксиды					
Аммоний	NH_4^+	18	18	3,6	0,36
Кальций	Ca^{2+}	40	20	4,0	0,40
Магний	Mg^{2+}	24,3	12,1	2,4	0,24
Натрий	Na^+	23	23	4,6	0,46
Оксид натрия	Na_2O	62	31	6,2	0,62
Калий	K^+	39	39	7,8	0,78
Fe (II)	Fe^{2+}	55,8	28	5,6	0,56
Fe (III)	Fe^{3+}	55,8	18,6	3,7	0,37
	Fe_2O_3	159,6	26,6	5,3	0,53
Алюминий	Al^{3+}	27	9	1,8	0,18
	Al_2O_3	102	17	3,4	0,34

Таблица 23 (окончание)

	Химическая формула	*Молярная масса, кг/моль*	*Значения различных единиц, мг/л*		
			Милли-эквивалент на литр	*Французский градус °F*	*$CaCO_3$ ppm*
5. Основания					
Гидроксид натрия, каустик	NaOH	40	40	8,0	0,80
Гидроксид калия, едкий калий	KOH	56	56	11,2	1,12
Гидрат оксида аммония	NH_4OH	35	35	7,0	0,70
6. Разные соли					
Гидрогенокарбонат (бикарбонат) натрия	$NaHCO_3$	84	84	16,8	1,68
Карбонат натрия	Na_2CO_3	106	53	10,6	1,06
Сульфат натрия	Na_2SO_4	142	71	14,2	1,42
Хлорид натрия	NaCl	58,5	58,5	11,7	1,17
Ортофосфат натрия	Na_3PO_4	164	54,7	10,9	1,09
Силикат натрия	Na_2SiO_3	122	61	12,2	1,22
Карбонат калия	K_2CO_3	138	69	13,8	1,38
Гидрогенокарбонат (бикарбонат) калия	$KHCO_3$	100	100	20	2,00
Сульфат калия	K_2SO_4	174	87	17,4	1,74
Хлорид калия	KCl	74,5	74,5	14,9	1,49
Сульфат двухвалентного железа	$FeSO_4$	152	76	15,2	1,52
Сульфат трехвалентного железа	$Fe_2(SO_4)_3$	400	66,6	13,3	1,33
Хлорид трехвалентного железа	$FeCl_3$	162,5	54,2	10,8	1,08
Сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3$	342	57	11,4	1,14
Хлорид алюминия	$AlCl_3$	133,5	44,5	8,9	0,89
Перманганат калия	$KMnO_4$	158	158	31,6	3,16

3.2. Характеристические константы растворов

3.2.1. Плотность

Таблица 24
Соответствие между плотностью относительно плотности воды и концентрацией растворов кислот и оснований

Плотность	H_2SO_4	HCl	HNO_3	NaOH	Гидрат оксида аммония	
					Плотность	NH_3
1,000	1,2	2	1,6	0,8	0,998	4,5
1,005	8,4	12	10,7	5	0,996	10
1,010	15,7	22	20,0	10	0,994	13,6
1,015	23	32	28	14	0,9915	19,8
1,020	31	42	38	19	0,990	22,9
1,025	39	53	47	23	0,9875	29,6
1,030	46	64	56	28	0,986	32,5
1,040	62	85	75	38	0,983	39,3
1,050	77	107	94	47	0,982	42,2
1,060	93	129	113	57	0,979	49
1,070	109	152	132	67	0,978	51,8
1,080	125	174	151	78	0,974	61,4
1,090	142	197	170	88	0,970	70,9
1,100	158	220	190	99	0,966	80,5
1,120	191	267	228	121	0,962	89,9
1,140	223	315	267	143	0,958	100,3
1,160	257	366	307	167	0,954	110,7
1,180	292	418	347	191	0,950	121
1,200	328	469	388	216	0,946	131,3
1,220	364		431	241	0,942	141,7
1,240	400		474	267	0,938	152,1
1,260	436		520	295	0,934	162,7
1,280	472		568	323	0,930	173,4
1,300	509		617	352	0,926	184,2
1,320	548		668	382	0,923	188

Таблица 24 (окончание)

Плотность	H_2SO_4	HCl	HNO_3	NaOH	Гидрат оксида аммония	
					Плотность	NH_3
1,340	586		711	412	0,922	195,7
1,360	624		780	445	0,918	205,6
1,380	663		843	478	0,914	216,3
1,400	701		911	512	0,910	225,4
1,420	739		986	548	0,906	238,3
1,440	778		1070	584	0,902	249,4
1,460	818		1163	623	0,898	260,5
1,480	858		1270	662	0,894	271,5
1,500	897		1405	703	0,890	282,6
1,510	916		1474	723		
1,520	936		1508	744		
1,530	956			766		

Примечание. В граммах продукта на литр раствора при 15 °С.

Таблица 25
Соответствие между плотностью относительно плотности воды и концентрацией растворов солей (и известкового молока)

Плотность	Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$	Хлорид трехвалентного железа $FeCl_3$	Сульфат двухвалентного железа $FeSO_4$, $7H_2O$	Безводный карбонат натрия Na_2CO_3	Соль NaCl	Жавелевая вода Cl (прибл.)	Известковое молоко CaO (прибл.)
1,007	14	10,1	13,1	6,3	10,1	2,8	7,5
1,014	28	20	26,4	13,1	20,5	5,5	16,5
1,021	42	29	40,8	19,5	30,5	8	26
1,028	57	37	55,5	29	41	10,5	36
1,036	73	47	70,5	35,4	51	13,5	46
1,044	89	57	85,5	41,1	62	16	56
1,051	103	66	102	50,8	73	18,5	65
1,059	119	76	116,5	58,8	85	21	75
1,067	135	86	132	67,9	97	23	84
1,075	152	96	147	76,1	109	25	94

Таблица 25 (окончание)

Плотность	Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$	Хлорид трехвалентного железа $FeCl_3$	Сульфат двухвалентного железа $FeSO_4$, $7H_2O$	Безводный карбонат натрия Na_2CO_3	Соль NaCl	Жавелевая вода Cl (прибл.)	Известковое молоко CaO (прибл.)
1,083	168	106	163	85,0	121	27,5	104
1,091	184	116	179	93,5	134	30	115
1,099	200	126	196	101,2	147	32	126
1,108	218	138	213	110,6	160	34	137
1,116	235	150	230	122	174	36	148
1,125	255	162	247	131	187	38	159
1,134	274	174	265	141,5	200	40	170
1,143	293	186	284	150,5	215		181
1,152	312	198	304	162,5	230		193
1,161	332	210	324		248		206
1,170	351	222	344		262		218
1,180	373	236	365		277		229
1,190	395	250	387		292		242
1,200	417	263	408		310		255
1,210	440	279	430				268
1,220	462	293	452				281
1,230	485	308	474				295
1,241	509	323	501				309
1,252	534	338					324
1,263	558	353					339
1,285	609	384					
1,308	663	416					
1,332	720	449					
1,357		483					
1,383		521					
1,411		561					
1,437		601					
1,453		626					
1,468		650					

Примечание. В граммах продукта на литр раствора при 15 °С.

Примечание. Жавелевая (хлорная) вода — коммерческое наименование раствора гипохлорита натрия — характеризуется содержанием в растворе активного хлора, которое оценивается в хлорометрических градусах. 1° хлорометрический = = 3,17 г активного хлора на литр. 1 л жавелевой воды при 18° С содержит 57 г активного хлора.

1 л жавелевой воды при 48° С содержит 152 г активного хлора.

3.2.2. Удельная электрическая проводимость — удельное электрическое сопротивление

Удельная проводимость соответствует проводимости столба воды, заключенного между двумя электрическими электродами, имеющими площадь поверхности 1 см^2 и отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см. Эта величина увеличивается с

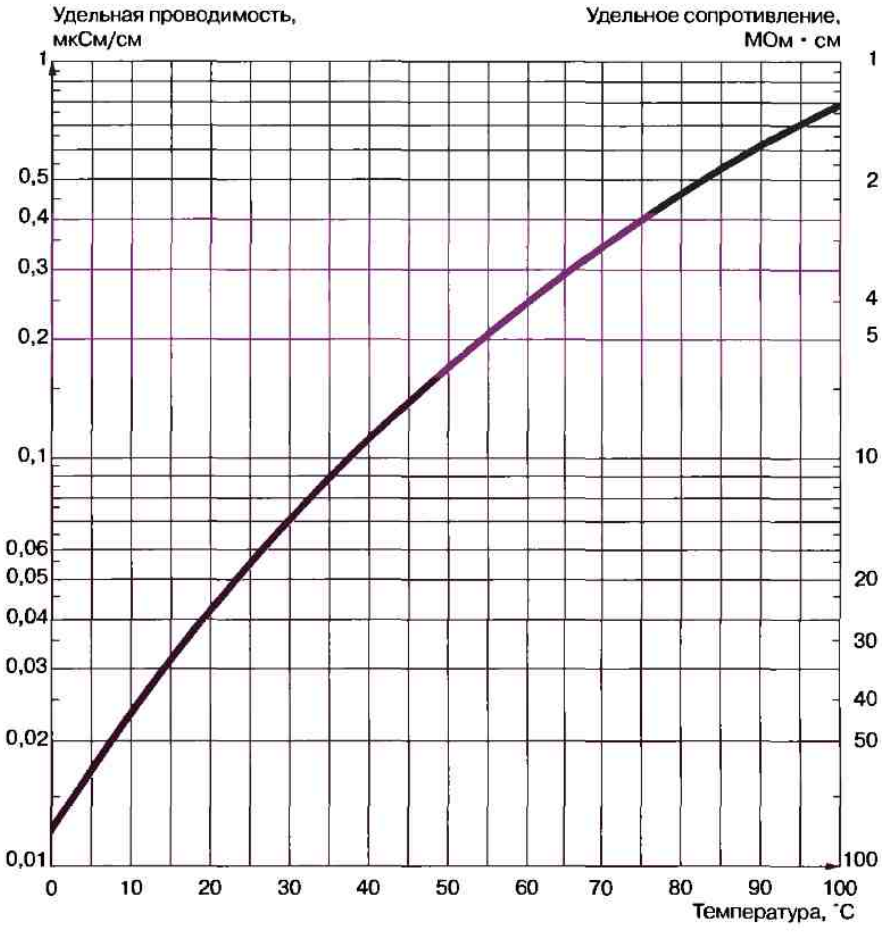


Рис. 7. Температурная зависимость проводимости чистой воды

увеличением содержания растворенных солей и изменяется в зависимости от температуры (рис. 7). Удельная проводимость выражается в единицах сименс на метр (См/м). В технологических процессах, связанных с обработкой воды, чаще пользуются дольной единицей — микросименс на сантиметр (мкСм/см).

Удельное сопротивление является величиной, обратной удельной проводимости, и измеряется в ом-сантиметрах (Ом · см). Взаимосвязь между двумя этими единицами описывается выражением

$$\text{Удельное сопротивление, Ом} \cdot \text{см} = \frac{10^6}{\text{Удельная проводимость, мкСм / см}}.$$

Пример: удельная проводимость 10 мкСм/см соответствует удельному сопротивлению 100 000 Ом · см.

■ Калибровка прибора для измерения удельного сопротивления

Ячейки для измерения удельного сопротивления следует периодически калибровать растворами хлорида калия, имеющими концентрацию N/50 или N/100 (табл. 26):

$$\text{Постоянная ячейки K} = \frac{\text{Теоретическое значение удельного сопротивления}}{\text{Измеренное удельное сопротивление}}.$$

■ Взаимосвязь удельной проводимости и концентрации растворенной соли

Для каждого типа растворенных солей существует эмпирическое соотношение между удельной проводимостью и концентрацией соли. Например, в случае раствора чистого гидрогенокарбоната кальция при изменении концентрации разбавленного раствора на 1 мг/л его проводимость может изменяться на 1,25 мкСм/см; для раствора чистого хлорида натрия (диссоциирующего на ионы, имеющие очень высокую подвижность – рис. 8) это изменение составит 2,5 мкСм/см; для природ-

Таблица 26

Удельное сопротивление, Ом · см

Температура, °С	*KCl, N/50*	*KCl, N/100*
15	446	872
16	436	852
17	426	834
18	417	817
19	408	800
20	400	782
21	392	766
22	384	751
23	376	736
24	369	721
25	362	708

ной пресной воды, содержащей небольшие количества всех наиболее распространенных солей, удельная проводимость может увеличиться на 1,5–1,6 мкСм/см. Аналогичная картина наблюдается и для морской воды (рис. 9). Еще более резко эта зависимость удельной проводимости от концентрации выражается в случаях растворов чистых кислот и оснований (рис. 10).

Таким образом, измерения изменений удельной проводимости (или удельного сопротивления) дают точную информацию об изменении общей солености воды даже при очень малой концентрации растворенной соли (рис. 11). С другой стороны, такие измерения позволяют классифицировать природную воду, исходя из ее удельной проводимости (например, слабо минерализованная вода (менее 200 мкСм/см), среднеминерализованная вода (от 200 до 600 мкСм/см) и сильно минерализованная вода (свыше 600 мкСм/см)).

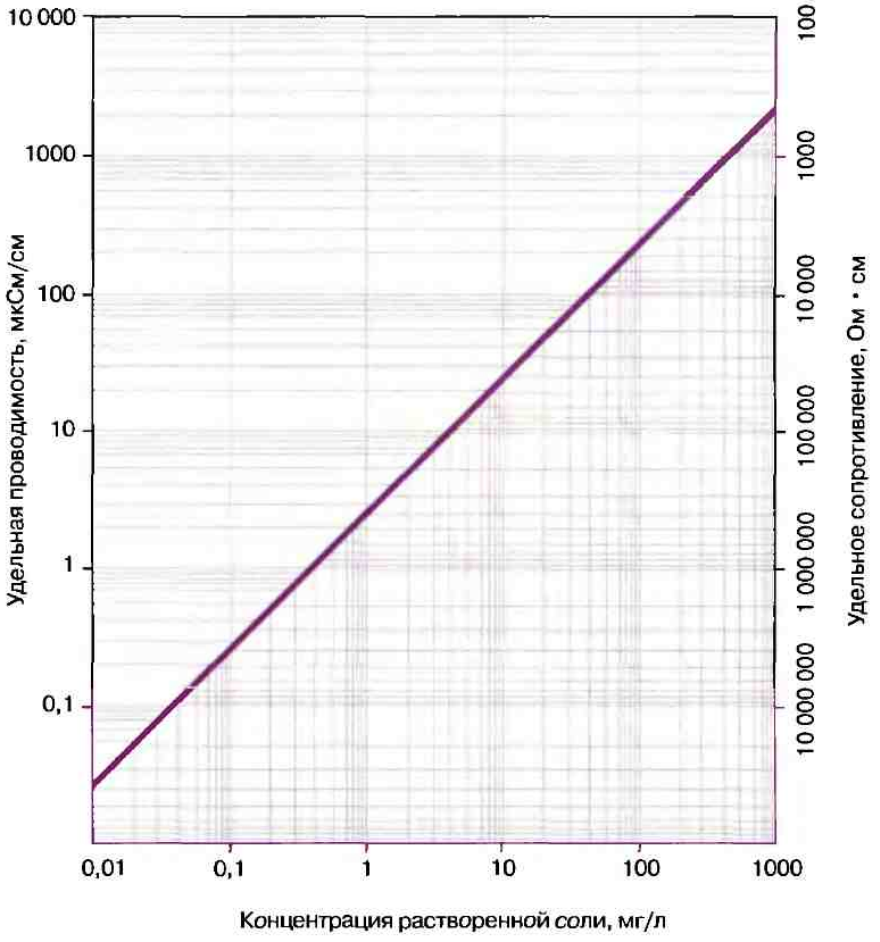


Рис. 8. Зависимость удельной проводимости от концентрации соли для раствора NaCl

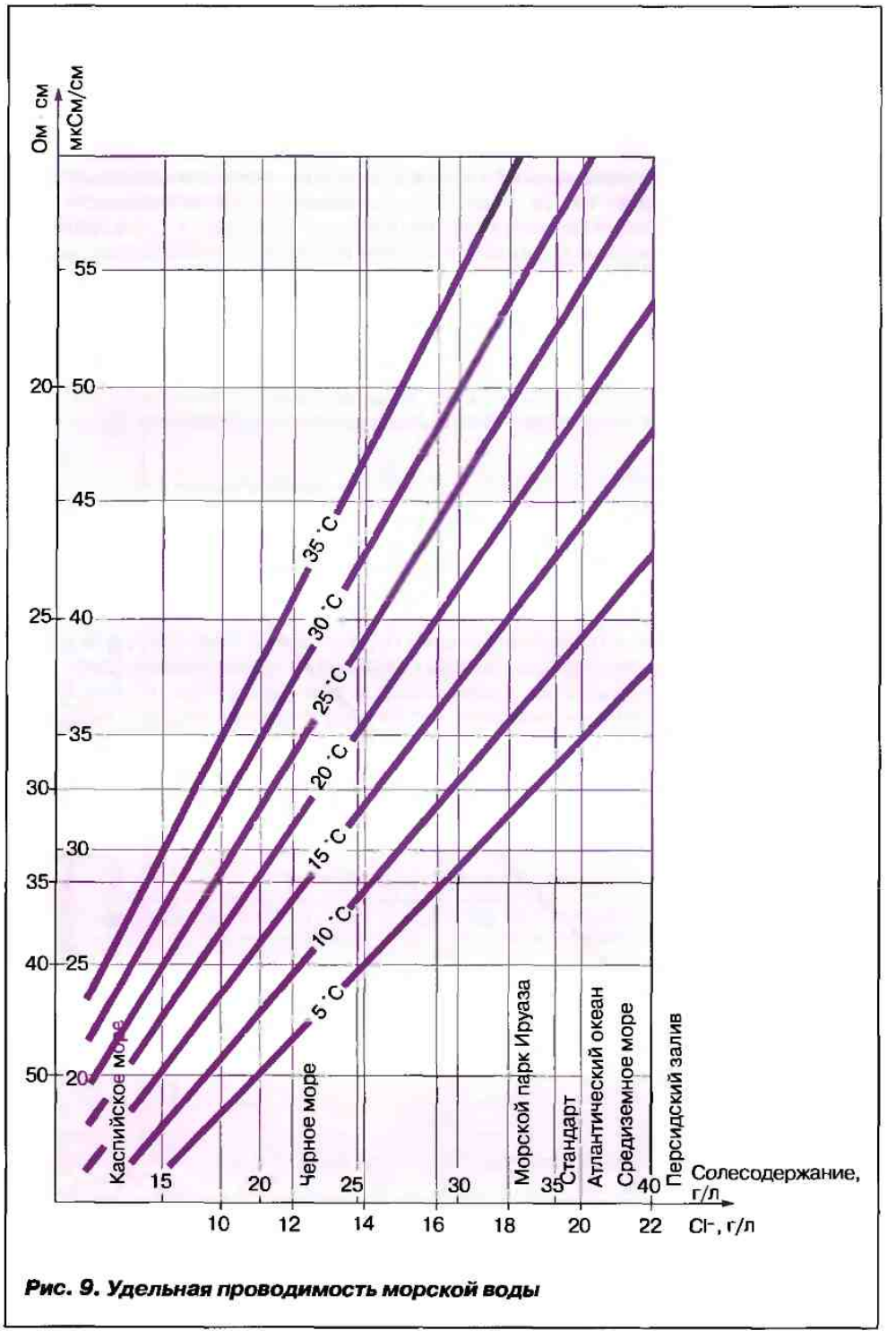


Рис. 9. Удельная проводимость морской воды

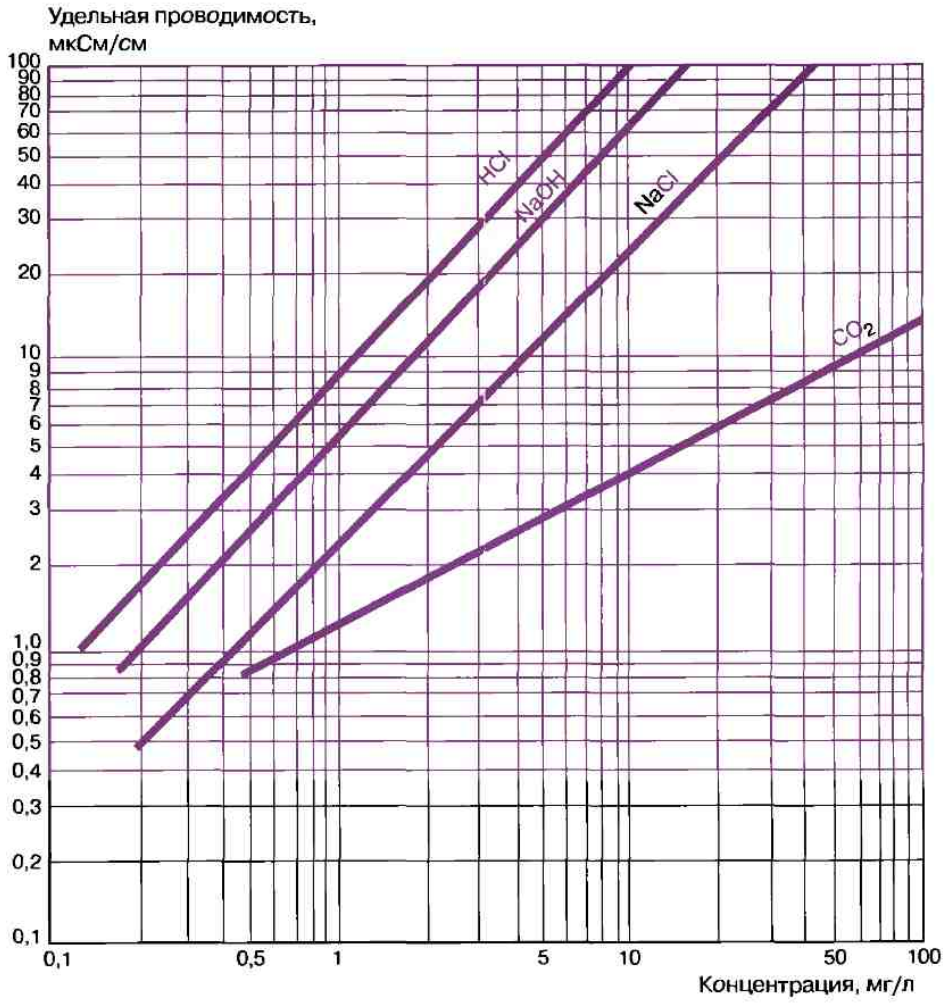


Рис. 10. Зависимость удельной проводимости деминерализованной воды от концентрации электролита (25 °С)

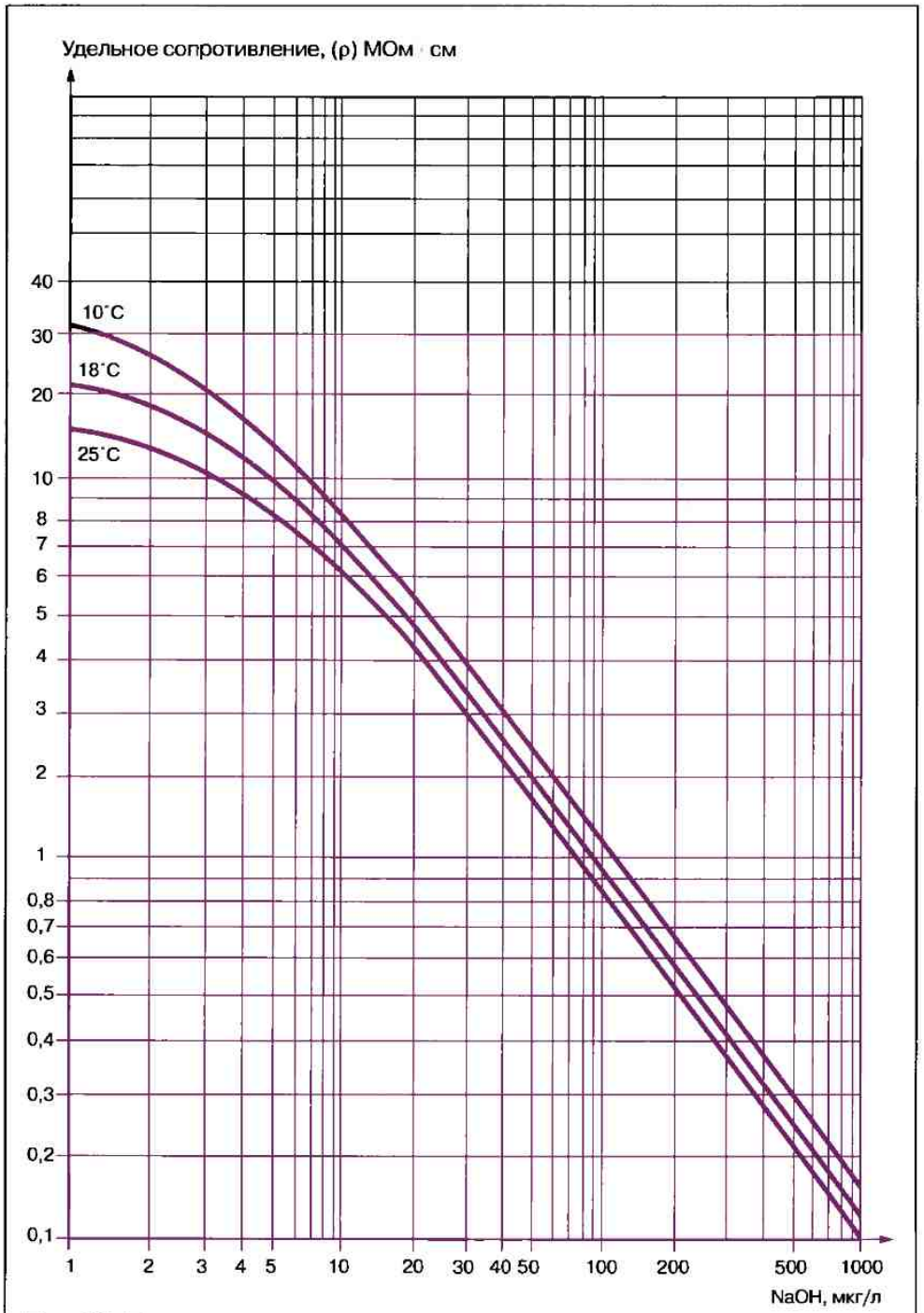


Рис. 11. Влияние изменения содержания иона натрия на удельное сопротивление деминерализованной воды

3.2.3. Вязкость жидкостей

Таблица 27
Кинематическая вязкость некоторых жидкостей

Наименование	*Температура, °С*	*Кинематическая вязкость, $м^2/с$*
Вода	0 20	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$ $1{,}0 \cdot 10^{-6}$
Насыщенный рассол NaCl	0 10	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$ $1{,}8 \cdot 10^{-6}$
Уксусная кислота 100 %	20	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
Азотная кислота 95 %	0 10	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$ $1{,}2 \cdot 10^{-6}$
Серная кислота 92 %	−10 0 15 25 50	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$ $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ $6 \cdot 10^{-6}$
Соляная кислота 33–35 %	−10 0 10 20	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$ $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ $1{,}7 \cdot 10^{-6}$
Натриевый щелок 49 %	15 20 25	$7{,}9 \cdot 10^{-5}$ $5{,}4 \cdot 10^{-5}$ $3{,}6 \cdot 10^{-5}$
Натриевый щелок 41 %	15 20 25	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$ $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ $1{,}7 \cdot 10^{-5}$
Силикат натрия 24–28 %	0 5 10 20	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$ $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ $2{,}05 \cdot 10^{-4}$ $1{,}13 \cdot 10^{-4}$
Сульфат алюминия 7,5–8 % Al_2O_3	8	$1{,}38 \cdot 10^{-5}$
Хлорид трехвалентного железа 41 %	−15 0 20	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ $3{,}0 \cdot 10^{-6}$

Примечание. Некоторые добавляемые флокулянты имеют повышенную вязкость (ее следует уточнить у поставщика — см. п. 3.5.7).

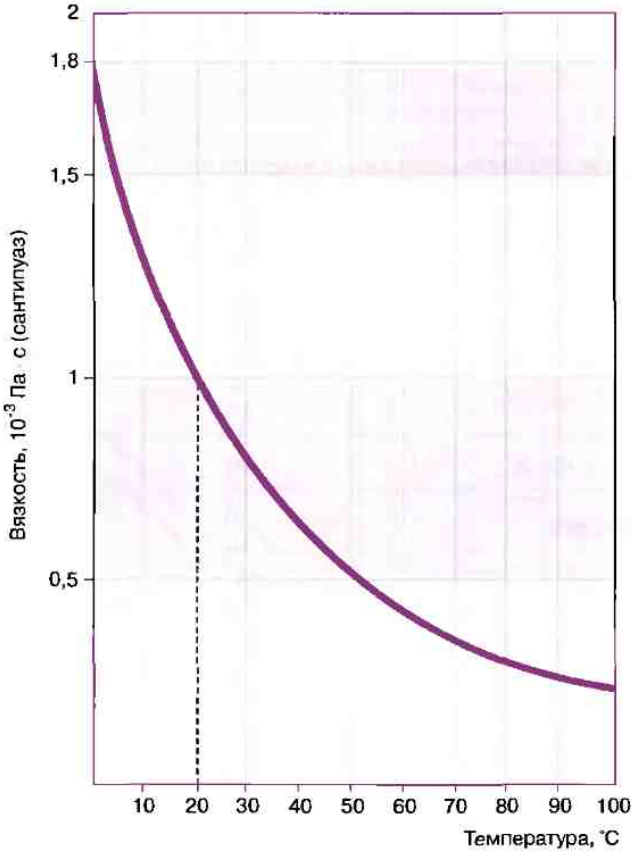


Рис. 12. Зависимость динамической вязкости воды от температуры

3.2.4. Особо важные растворы

3.2.4.1. Растворимость

Таблица 28
Растворимость извести

Температура, °С	*0*	*10*	*20*	*30*	*40*	*50*	*60*	*70*	*80*	*90*	*100*
CaO, г/л	1,40	1,33	1,25	1,16	1,06	0,97	0,88	0,80	0,71	0,64	0,5
$Ca(OH)_2$, г/л	1,85	1,76	1,65	1,53	1,41	1,28	1,16	1,06	0,94	0,85	0,7
Полный щелочной титр ТАС	250	238	223	207	190	173	157	143	127	115	104

Таблица 29
Растворимость некоторых реагентов[1] (в граммах вещества согласно химической формуле на литр воды)

Вещество	*Формула[2]*	*0 °C*	*10 °C*	*20 °C*	*30 °C*
Сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$	636	659	688	728
Хлорид кальция	$CaCl_2$	595	650	745	1020
Сульфат кальция	$CaSO_4$, $2H_2O$	2,22	2,44	2,58	2,65
Сульфат меди	$CuSO_4$, $5H_2O$	233	264	297	340
Хлорид трехвалентного железа	$FeCl_3$	744	819	918	–
Хлорид двухвалентного железа	$FeCl_3$, $6H_2O$	852	927	1026	–
Сульфат двухвалентного железа	$FeSO_4$, $7H_2O$	282	331	391	455
Перманганат калия	$KMnO_4$	28	44	64	90
Фосфат аммония	$NH_4H_2PO_4$	184	219	261	–
	$(NH_4)_2HPO_4$	364	386	408	–
	$(NH_4)_2HPO_4$, $2H_2O$	340	388	–	–
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$	413	420	428	–
Карбонат натрия	Na_2CO_3, $10H_2O$	250	305	395	568
Хлорид натрия	NaCl	357	358	360	363
Фторид натрия	NaF	40	–	42,2	–
Бикарбонат натрия	$NaHCO_3$	69	81,5	96	111
Однозамещенный фосфат натрия	NaH_2PO_4, $2H_2O$	615	735	888	1101
Двухзамещенный фосфат натрия	Na_2HPO_4, $12H_2O$	233	252	293	424
Трехзамещенный фосфат натрия	Na_3PO_4	15	41	110	200
	Na_3PO_4, $12H_2O$	231	257	326	416
Гидроксид натрия, каустическая сода	NaOH	420	515	1090	1190

[1] Приведенные значения растворимости даны для продуктов, растворенных в воде в отсутствие других солей.
[2] Если какой-либо коммерческий реактив имеет формулу, отличную от той, что приведена в таблице, его растворимость должна быть пересчитана.

■ **Растворимость сульфата кальция** (рис. 13 и 14)

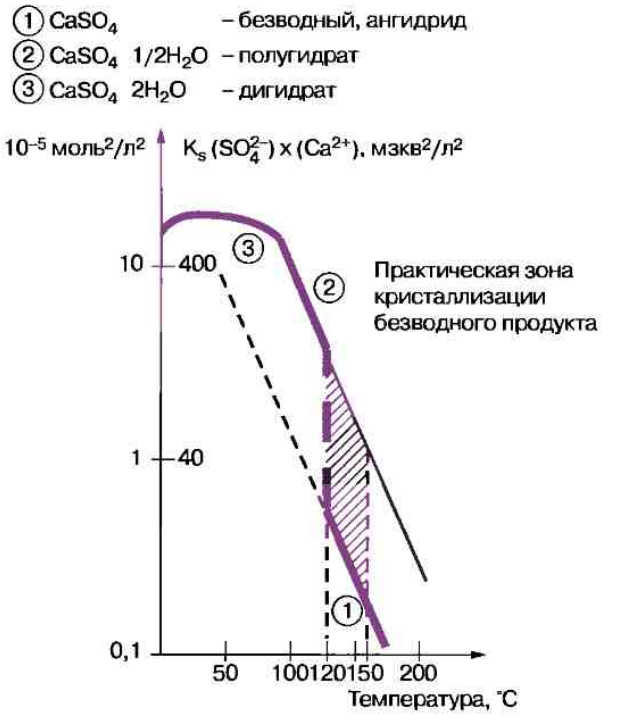


Рис. 13. Изменение произведения растворимости K_s сульфата кальция в чистой воде а зависимости от температуры

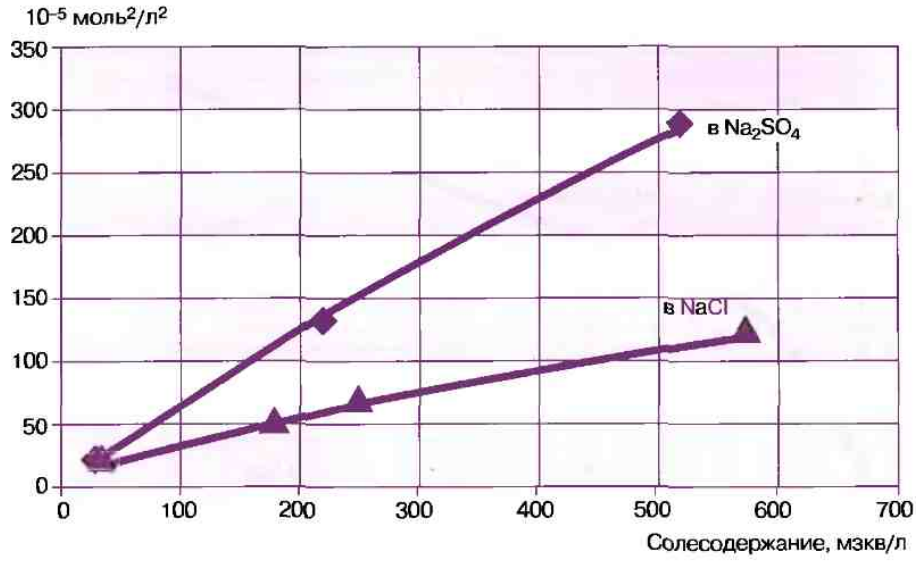


Рис. 14. Произведение растворимости $CaSO_4$, $2H_2O$ при 25 °С в зависимости от солесодержания

■ **Растворимость фторида кальция** (рис. 15 и 16)

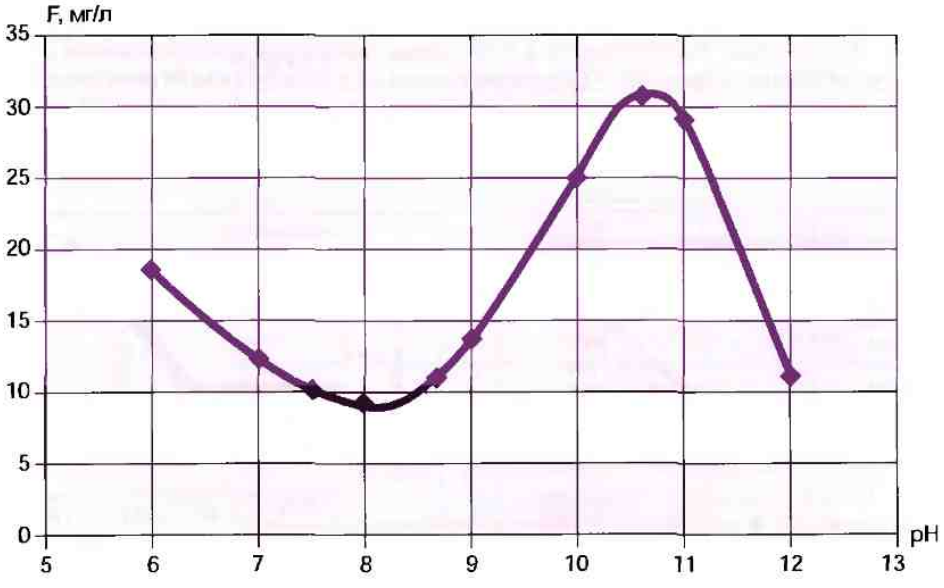


Рис. 15. Растворимость CaF_2 в зависимости от pH раствора

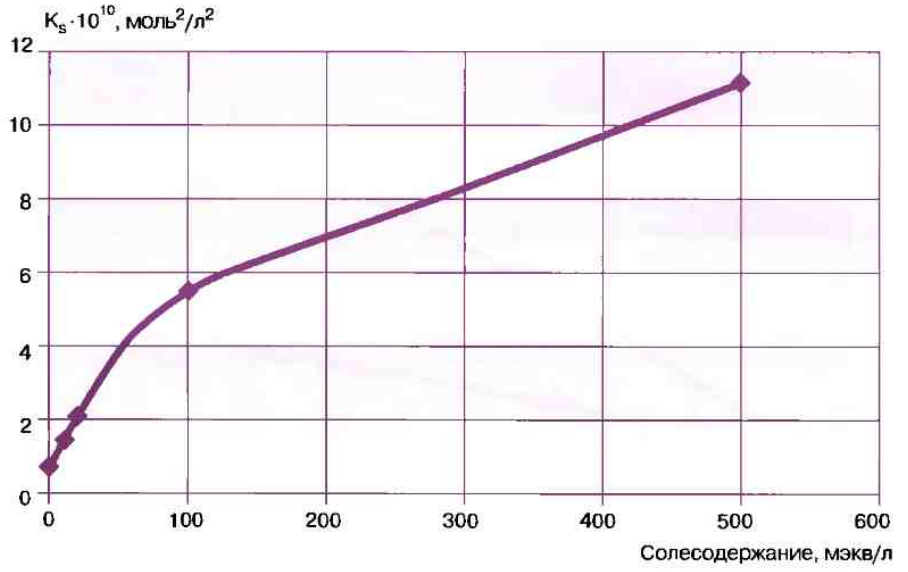


Рис. 16. Растворимость CaF_2 в зависимости от солесодержания

■ Растворимость диоксида кремния (SiO_2)

Отсутствие ингибиторов полимеризации и присутствие солей влияют на растворимость диоксида кремния, в частности, она значительно снижается в присутствии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Примечание. Растворимость в воде кварца (природная кристаллическая форма кремнезема) и аморфного кремнезема меняется в зависимости от pH и температуры. Диоксид кремния переходит в растворимую форму в виде кремниевой кислоты H_4SiO_4. Растворимость кварца в водных растворах меньше растворимости аморфного кремнезема.

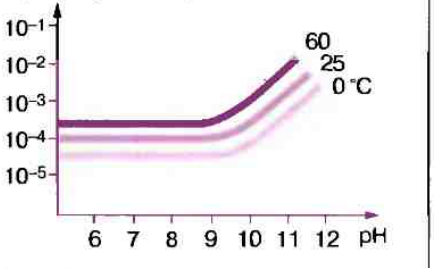


Рис. 17. Растворимость кварца в зависимости от pH и от температуры

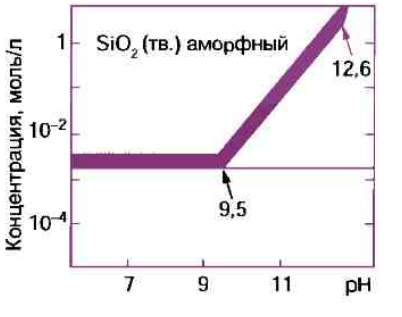


Рис. 18. Растворимость аморфного кремнезема в чистой воде при 25 °C

3.2.4.2. Приблизительные значения pH чистых растворов

Таблица 30

		Нормальность	*pH*
КИСЛОТЫ	HCl	1N	0,1
	HCl	0,1N	1,0
	HCl	0,01N	2,0
	H_2SO_4	1N	0,3
	H_2SO_4	0,1N	1,2
	H_2SO_4	0,01N	2,1
	CH_3COOH	1N	2,4
	CH_3COOH	0,1N	2,9
	CH_3COOH	0,01N	3,4
	H_2CO_3	Насыщ.	3,8
	H_3BO_3	0,1N	5,2
ОСНОВАНИЯ	NaOH	1N	14,0
	NaOH	0,1N	13,0
	NaOH	0,01N	12,0
	Na_2SiO_3	0,1N	12,6
	Na_2CO_3	0,1N	11,6
	NH_3	1N	11,6
	NH_3	0,1N	11,1
	NH_3	0,01N	10,6
	$CaCO_3$	Насыщ.	9,4
	$Na_2B_4O_7$	0,1N	9,2
	$NaHCO_3$	0,1N	8,4

3.2.4.3. Раствор гидроксида натрия (табл. 31, рис. 19 и 20)

Таблица 31
pH чистых растворов NaOH

pH	*NaOH, мг/л*	*pH*	*NaOH, мг/л*
7,5	0,013	9,5	1,3
8	0,04	10	4
8,5	0,13	10,5	13
9	0,4	11	40

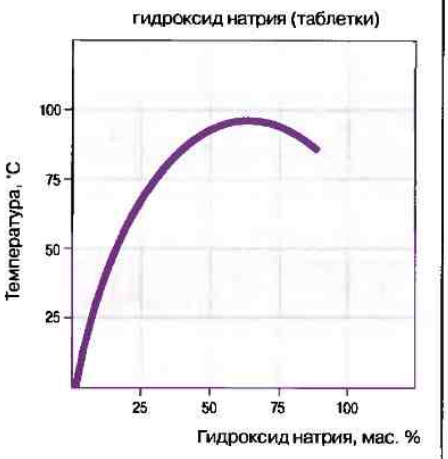


Рис. 19. Максимальная температура, достигаемая при растворении таблеток гидроксида натрия

Реакции растворения сильноэкзотермичны.

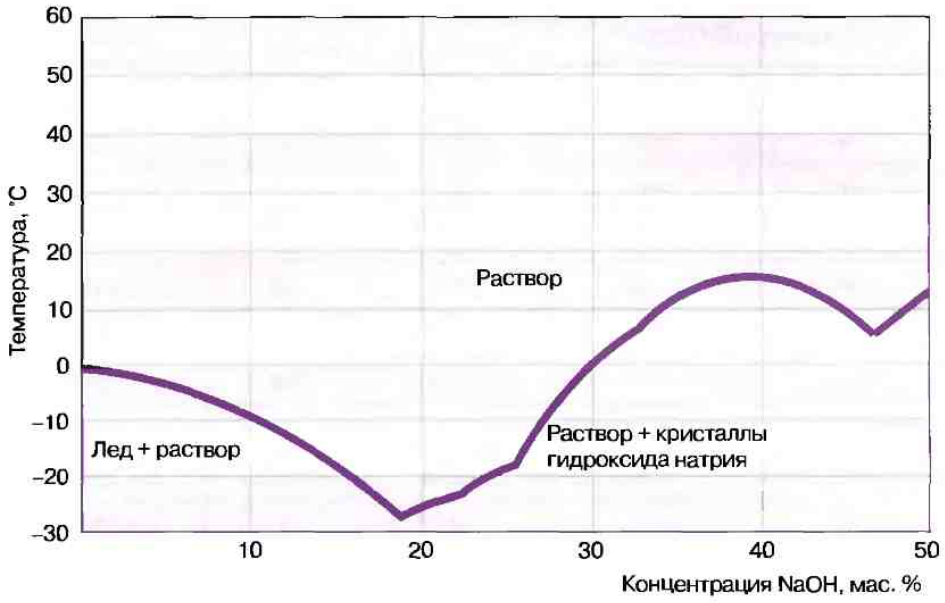


Рис. 20. Растворимость каустической соды

3.2.4.4. Растворы серной кислоты (табл. 32, рис. 21)

Таблица 32

Концентрация H_2SO_4		*Плотность, кг/л, при 15 °C*	*Температура плавления, °C*	*Удельная теплоемкость, кДж/кг, при 18 °C*
%	*г/л*			
5	51,6	1,033	–2	3,992
10	106	1,068	–5	3,857
15	165	1,104	–8	3,666
20	228	1,142	–14	3,532
25	295	1,182	–22	3,361
30	365	1,222	–36	3,200
40	522	1,306	–68	2,830
50	699	1,399	–37	2,533
70	1130	1,615	–41	1,985

Таблица 32 (окончание)

Концентрация H_2SO_4		Плотность, кг/л, при 15 °С	Температура плавления, °С	Удельная теплоемкость, кДж/кг, при 18 °С
%	г/л			
90	1640	1,820	–6	1,659
91	1660	1,825	–11	1,597
92	1680	1,829	–24	1,584
93	1700	1,833	–38	1,513
94	1725	1,836	–28	1,496
95	1725	1,839	–19	1,484
96	1770	1,8406	–11	1,450
97	1786	1,8414	–5	1,434
98	1804	1,8411	0	1,404
99	1821	1,8393	+6	1,409
100	1836	1,8357	+10,4	1,400

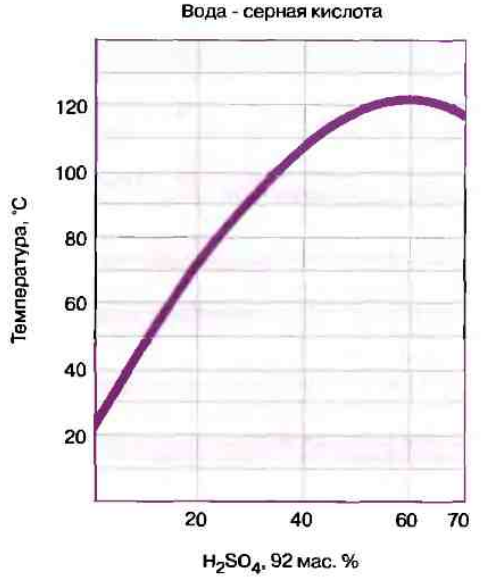


Рис. 21. Экзотермическая реакция при смешении воды с серной кислотой

Реакции растворения сильноэкзотермичны — обращайте внимание на порядок смешивания продуктов: всегда добавляйте кислоту в воду, но не воду в кислоту.

3.2.4.5. Растворы аммиака и морфолина (рис. 22 и 23)

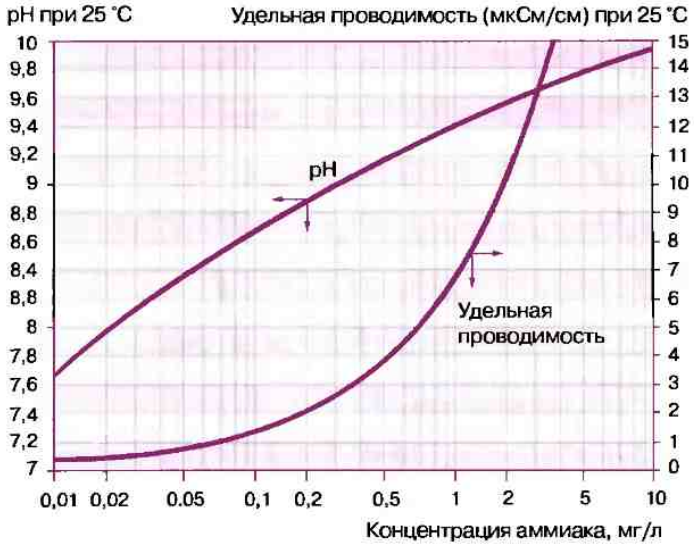


Рис. 22. Концентрационная зависимость pH и удельной проводимости раствора вммиака при 25 °C

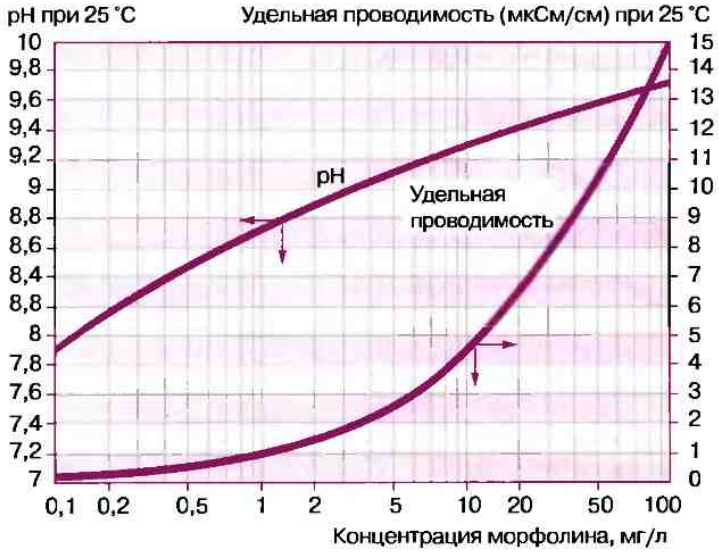


Рис. 23. Концентрационная зависимость pH и удельной проводимости раствора морфолина при 25 °C

3.2.4.6. Раствор хлорида трехвалентного железа (рис. 24, 25 и 26)

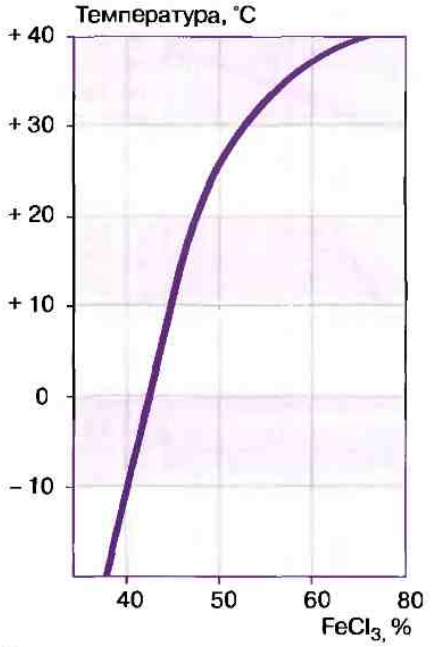


Рис. 24. Растворимость $FeCl_3$ при различных температурах

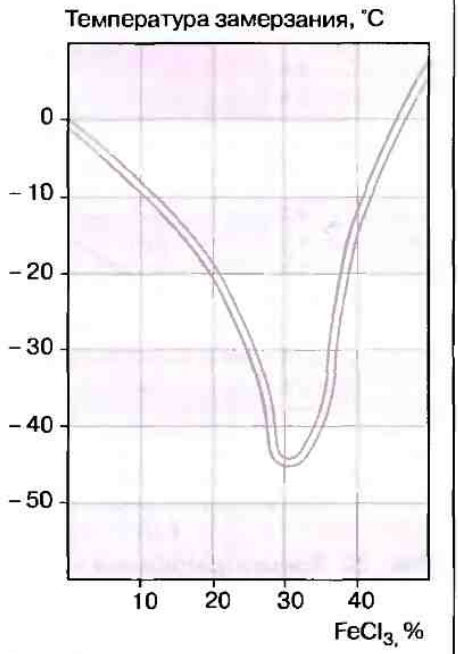


Рис. 25. Температур замерзания растворов $FeCl_3$



Рис. 26. Возрастание температуры при растворении хлорида трехвалентного железа в воде

3.2.4.7. Оксид кальция (негашеная известь)

На рис. 27 показаны изменения следующих показателей:

— возрастание температуры;

— относительные концентрации CaO или $Ca(OH)_2$, г/л;

— плотность относительно плотности воды;

— реакции гашения водой негашеной извести CaO (грамм воды на грамм CaO).

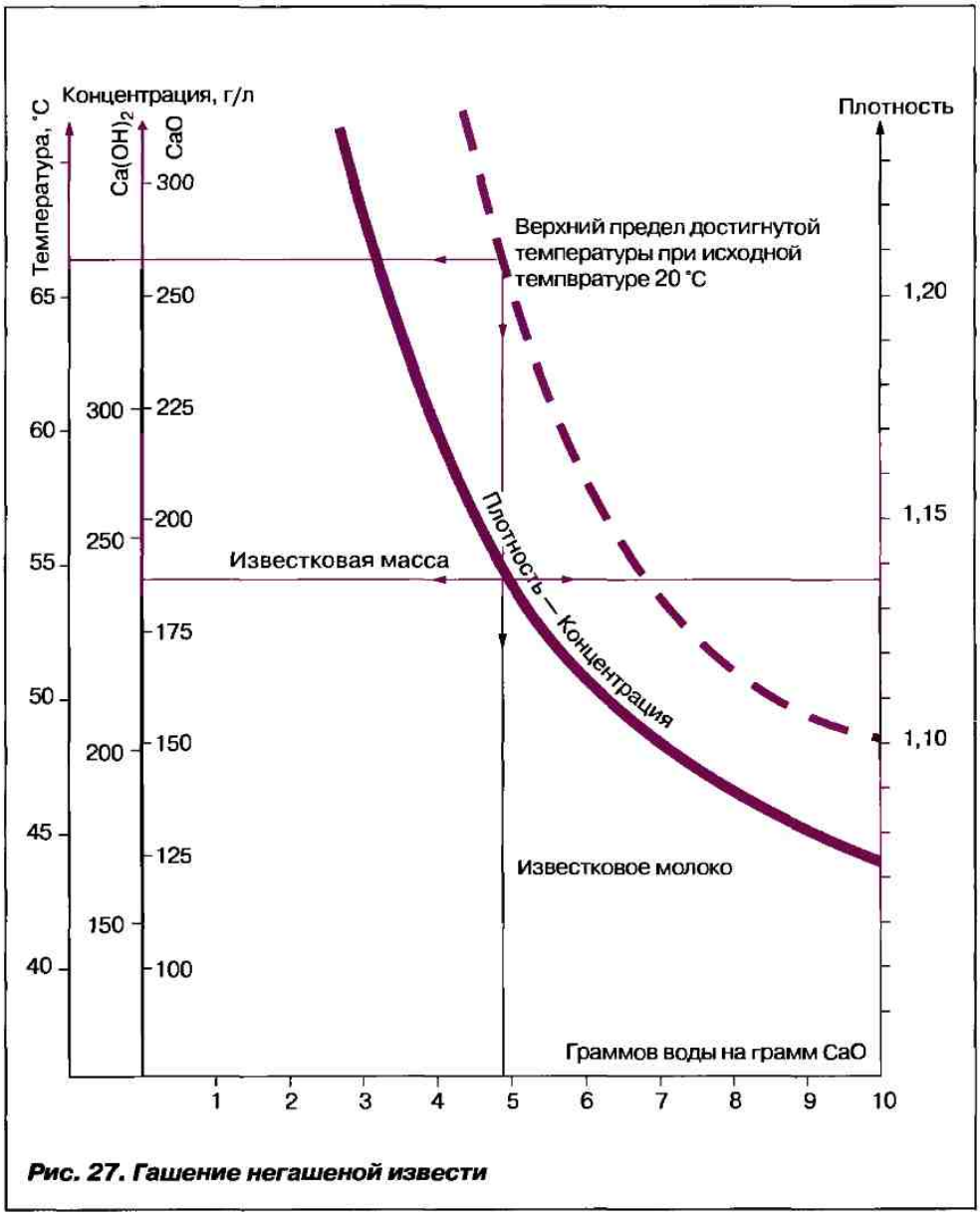


Рис. 27. Гашение негашеной извести

3.2.5. Таблица значений константы pK

Таблица 33
Константа pK сопряженных кислотно-основных пар, наиболее употребительных в воде при 25 °C

Наименование кислоты	*Формула кислоты*	*Формула основания*	*pK*
Серная кислота	H_2SO_4	HSO_4^-/SO_4^{2-}	1,9
Хромовая кислота	H_2CrO_4	$HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$	0,7/6,4
Щавелевая кислота	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$	1,2/4,1
Фосфористая кислота	H_3PO_3	$H_2PO_3^-/HPO_3^{2-}/PO_3^{2-}$	1,6/6,4
Сернистая кислота	H_2SO_3	HSO_3^-/SO_3^{2-}	1,8/7,1
ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота)			2,0/2,7/6,2/10,3
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$	2,2/7,2/12,0
Лимонная кислота	$C_6H_8O_7$		3,1/4,8/6,4
Фтористо-водородная кислота	HF	F^-	3,2
Азотистая кислота	HNO_2	NO_2^-	3,4
Муравьиная кислота	HCOOH	$HCOO^-$	3,7
Циановая кислота	HCNO	CNO^-	3,8
Уксусная кислота	CH_3COOH	CH_3COO^-	4,8
Ион алюминия	Al^{3+} вода	$AlOH^{2+}$ вода	4,9
Угольная кислота	H_2CO_3	HCO_3^-/CO_3^{2-}	6,4 – 10,2
Сероводородная кислота	H_2S	HS^-/S^{2-}	7,1/14
Хлорноватистая кислота	HClO	ClO^-	7,3
Бромноватистая кислота	HBrO	BrO^-	8,7
Борная кислота	H_3BO_3	$H_2BO_3^-/HBO_3^{2-}/BO_3^{3-}$	9,1/12,7/13,8
Цианисто-водородная кислота	HCN	CN^-	9,1
Ион аммония	NH_4^+	NH_3 или NH_4OH	9,2
Иодноватистая кислота	HIO	IO^-	10,7
Ион кальция	Ca^{2+}	$CaOH^+/Ca(OH)_2$	11,6/12,6

Примечание. Сильные кислоты и сильные основания рассматриваются как полностью диссоциирующие соединения.

Пример: диссоциация борной кислоты (рис. 28).

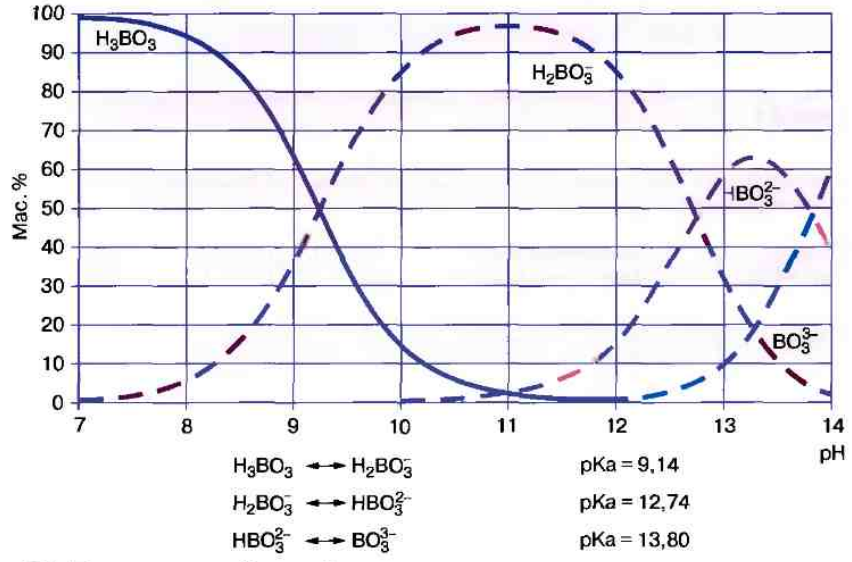


Рис. 28. Диссоциация борной кислоты

3.2.6. Взаимосвязь между pH, титром TAC и несвязанным CO_2

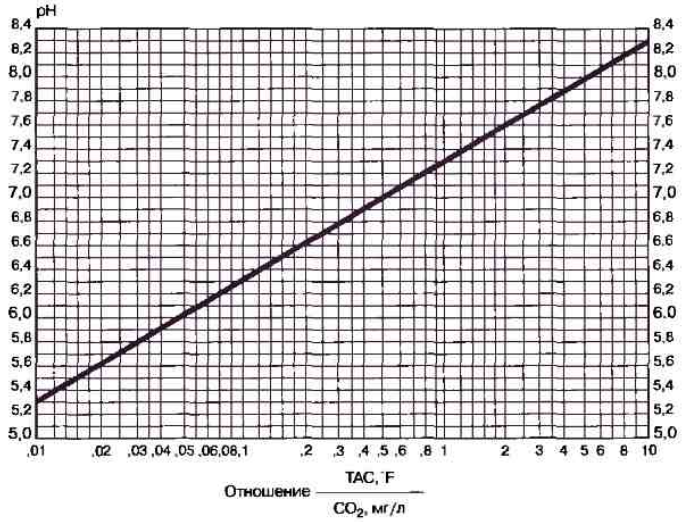


Рис. 29. Взаимосвязь между pH, TAC и несвязанным CO_2

3.2.7. Эквиваленты ПТПК (полная теоретическая потребность в кислороде) некоторых органических соединений в граммах на грамм вещества

Таблица 34

Наименование		ХПК	$БПК_5$	ПТПК	ООУ
Органические кислоты					
— муравьиная	метановая кислота	0,30	0,24	0,34	0,26
— уксусная	этановая кислота	1	0,65	1,06	0,40
— пропионовая	пропановая кислота	1,4	1,1	1,51	0,49
— стеариновая	1-октадекановая	1,6	1,4–0,5	2,13	0,76
— молочная	2-гидроксипропановая	0,9	0,6	1,06	0,40
— лимонная		0,6	0,4	0,68	0,37
— щавелевая	этиленовая кислота	0,18	0,15	0,18	0,27
— винная	дигидроянтарная	0,5	0,3	0,53	0,32
Спирты					
— метиловый	метанол	1,4	1	1,5	0,37
— этиловый	этанол	2	1,6	2,1	0,52
— n-пропиловый	n-пропанол	2,2	1,5	2,4	0,60
— изопропиловый	1-пропанол	2,2	1,2	2,4	0,60
— n-бутиловый	1-бутанол	2,4	1,7	2,59	0,65
— глицерин	1,2,3-пропантриол	1,1	0,8	1,22	0,39
Альдегиды и кетоны					
— муравьиный альдегид	формальдегид	1,02	0,9–0,3	1,07	0,40
— уксусный альдегид	ацетальдегид	1,8	1,3	1,82	0,54
— фурфурол	2-фуральдегид	1,6	0,8–0,3	1,66	0,62
— ацетон	2-пропанон	1,9	0,8–0,5	2,2	0,62
— метилэтилкетон (МЭК)	2-бутанон	2,3	1,8	1,8	0,67
Углеводы					
— крахмал		0,9	0,4–0,8	1,18	–
— глюкоза		0,9	0,6–0,8	0,93	0,40
Амиды и амины					
моноэтаноламин (МЭА)	2-аминоэтанол	1,3	0,95	2,4	0,39
диэтаноламин (ДЭА)	bis (2-гидроксиэтил) амин	1,5	0,9	2,13	0,46
триэтаноламин (ТЭА)	tri (2-гидроксиэтил) амин	1,5	0,5	2,04	0,48
акрилонитрил	2-пропеннитрил	1,4	0,7	3,17	0,68
анилин	аминобензол	2,4	1,5	3,09	0,77
меламин	2,4,6-триамино-s-триазин	–	0	3,04	0,29
метионин	2-амино-4-(метилтио) бутиловая кислота	–	0,4–1,4	2,07	0,40
морфолин	диэтилен имидоксид	–	0–0,2	2,6	0,55
мочевина	карбамид	0	0,1	1,06	0,20
диметилформамид (ДМФ)		–	–	1,86	0,49
Углеводороды					
— n-гексан		0,8	0,3–0	1,94	0,84
— n-декан		1,6	1,2–0,1	2,12	0,84
— n-гексадекан		2,2	0,6–0,1	2,23	0,85
— бензол		2,8	2,1–0,5	3,1	0,92
— стирол	винилбензол	2,9	1,5	3,07	0,92
— толуол	метилбензол	1,8	1,2–0,5	3,13	0,91
— о-ксилол	1,2-диметилбензол	2,6	1,6–1	3,12	0,90

Таблица 34 (окончание)

Наименование		*ХПК*	*$БПК_5$*	*ПТПК*	*ООУ*
Гетероциклические соединения					
— пиридин	бензопиридин	0,0	0–1,2	3,03	0,76
— хинолин		2,3	1,7	2,5	0,84
Отдельные соединения					
— акролеин	2-пропенал	1,7	0	2,0	0,64
— акриламид	2-пропенамид	1,3	0–1	2,35	0,51
— капролактам	2-оксоэкзаметиленимин	0,6	0,4	2,12	0,64
— эпихлоргидрин	хлорометилоксиран	1,1	0	1,21	0,39
— оксид этилена	оксиран	1,7	0,1	1,82	0,54
— оксид пропилена	метилоксиран	1,8	0,2	2,21	0,62
— фенол	гидроксибензол	2,3	1,7	2,38	0,76
Соединения серы					
— сульфиды	S^{2-}			2	
— тиоционаты	SCN			2,2	
— коллоидальная сера				1,5	
— тиосульфаты	$S_2O_3^{2-}$			0,6	
— тетратионаты	$S_4O_6^{2-}$			0,5	
— сульфиты	SO_3^{2-}			0,2	

ПТПК — полная теоретическая потребность в кислороде.

Примечание 1. Для некоторых соединений значение БПК (биохимическая потребность в кислороде), может чрезвычайно сильно зависеть либо от условий обсеменения или акклиматизации (кетоны, SCN и т. п.), либо от исходного уровня концентрации, повышение которого ухудшает их разрушаемость вплоть до превращения в токсические соединения (в частности, ароматические углеводороды).

Примечание 2. В случаях не полностью окисленных соединений (ароматические углеводороды, пиридин), а также в случаях особо высоколетучих соединений, избегающих окисления вследствие своей летучести, значение ХПК (химическая потребность в кислороде) может быть ниже ПТПК.

3.3. Характеристические константы газов

3.3.1. Плотность газов (табл. 35)

Если M_0 — масса 1 л газа при 0 °С, то массу 1 л этого газа при том же давлении, но при температуре t °С можно рассчитать из следующего выражения:

$$M_t = \frac{M_0}{1 + 0{,}00366t}.$$

Если M_0 — масса 1 л газа при давлении 101,3 кПа, то выражение для массы 1 л этого газа при давлении P имеет вид

$$M_p = \frac{P}{101{,}3} M_0.$$

3.3.2. Растворимость наиболее важных газов в воде

(табл. 36, рис. 30, 31 и 32)

Нижеприведенная формула позволяет, исходя из закона растворимости Генри, определить содержание газа, растворенного в жидкости:

$$Py_i = Hx_i,$$

где:

P — полное давление газа;

H — константа Генри, имеющая ту же размерность, что и P;

x_i — молярная доля газа в жидкости;

y_i — молярная доля газа в газовой смеси.

Таблица 35

Газ	*Плотность относительно воздуха*	*Масса, г, 1 л при 0 °С и давлении 101,3 кПа*
Воздух	1	1,29349
Кислород O_2	1,1052	1,4295
Азот N_2	0,967	1,2508
Водород H_2	0,06948	0,08987
Диоксид углерода CO_2	1,5287	1,978
Хлор Cl_2	2,491	3,222
Аммиак NH_3	0,5971	0,772
Диоксид серы SO_2	2,263	2,927
Сероводород H_2S	1,1895	1,539

Таблица 36

Количество литров газа, растворяемого в 1 л воды при нормальных условиях и парциальном давлении этого газа, равном 1 бар

Температура	*Газ*							
	Воздух	*O_2*	*N_2*	*CO_2*	*H_2S*	*Cl_2*	*NH_3*	*SO_2*
0	0,0288	0,0489	0,0235	1,713	4,621	4,61	1135	75,00
5	0,0255	0,0429	0,0208	1,424	3,935	3,75	1005	62,97
10	0,0227	0,038	0,0186	1,194	3,362	3,095	881	52,52
15	0,0205	0,0342	0,0168	1,019	2,913	2,635	778	43,45
20	0,0187	0,0310	0,0154	0,878	2,554	2,260	681	36,31
25	0,0172	0,0283	0,0143	0,759	2,257	1,985	595	30,50
30	0,0161	0,0261	0,0134	0,665	2,014	1,769	521	25,87
35	0,0151	0,0244	0,0125	0,592	1,811	1,570	460	22,00
40	0,0143	0,0231	0,0118	0,533	1,642	1,414	395	18,91
50	0,0131	0,0209	0,0109	0,437	1,376	1,204	294	15,02

Таблица 36 (окончание)

Температура	Газ							
	Воздух	O_2	N_2	CO_2	H_2S	Cl_2	NH_3	SO_2
60	0,0123	0,0195	0,0102	0,365	1,176	1,006	198	11,09
70	0,0118	0,0183	0,0097	0,319	1,010	0,848		8,91
80	0,0116	0,0176	0,0096	0,275	0,906	0,672		7,27
90	0,0115	0,0170	0,0095	0,246	0,835	0,380		6,16
100	0,0115	0,0169	0,0095	0,220	0,800			
110		0,0172		0,204				
120		0,0176		0,194				
130		0,0183						
140		0,0192						

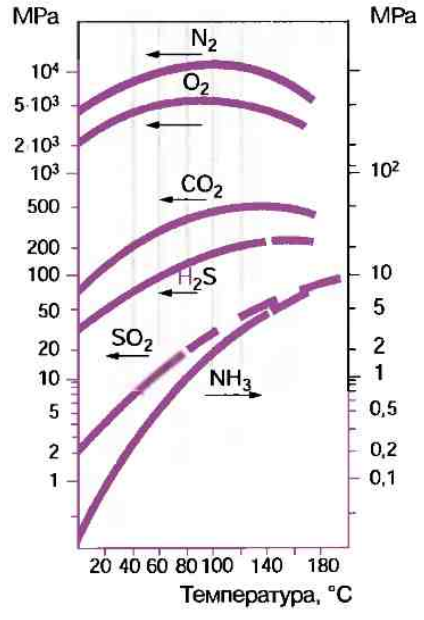
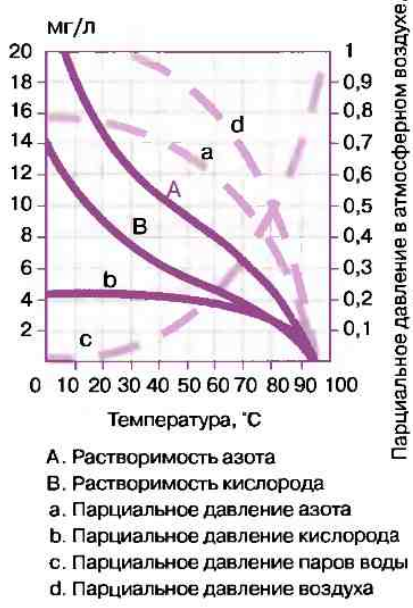


Рис. 30. Константа Генри для различных газов



A. Растворимость азота
B. Растворимость кислорода
a. Парциальное давление азота
b. Парциальное давление кислорода
c. Парциальное давление паров воды
d. Парциальное давление воздуха

Рис. 31. Растворимость газов воздуха, мг/л, в воде при атмосферном давлении

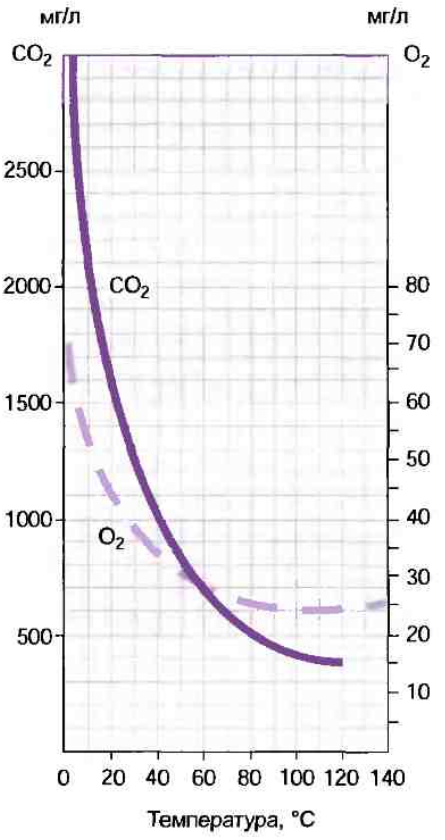


Рис. 32. Растворимость CO_2 и O_2 в воде, мг/л газа на литр воды, при атмосферном давлении в атмосфере чистого газа

3.3.3. Кинематическая вязкость обычных газов

В табл. 37 преведены значения кинематической вязкости ν, $м^2/с$, для различных температур при нормальном давлении 101,3 кРа.

В эти значения вязкости следует вносить поправку на давление в соответствии со следующим выражением (неприменимо в отношении паров воды):

$$\nu' = \nu \frac{P}{P'},$$

где:

ν' — исправленная кинематическая вязкость, $м^2/с$;

P' — реальное абсолютное давление;

P — нормальное абсолютное давление, выражаемое в тех же единицах, что и P'.

Плотность текучей среды ρ' при температуре t', °С, и абсолютном давлении истечения P', $кг/м^3$, связывается следующим выражением с плотностью этой среды ρ при нормальных условиях:

$$\rho' = \rho \frac{P'}{P} \frac{273}{273 + t'}.$$

Таблица 37
Кинематическая вязкость обычных газов, $м^2/с$ ($x10^{-6}$)

t, °C	*0*	*20*	*40*	*60*	*80*	*100*
Воздух	13,20	15,00	16,98	18,85	20,89	23,00
Пары воды	11,12	12,90	14,84	16,90	18,66	21,50
Cl_2	3,80	4,36	5,02	5,66	6,36	7,15
CH_4	14,20	16,50	18,44	20,07	22,90	25,40
CO_2	7,00	8,02	9,05	10,30	12,10	12,80
NH_3	12,00	14,00	16,00	18,10	20,35	22,70
O_2	13,40	15,36	17,13	19,05	21,16	23,40
SO_2	4,00	4,60				7,60

3.3.4. Зависимость от точки росы абсолютной влажности атмосферного воздуха при насыщении (рис. 33)

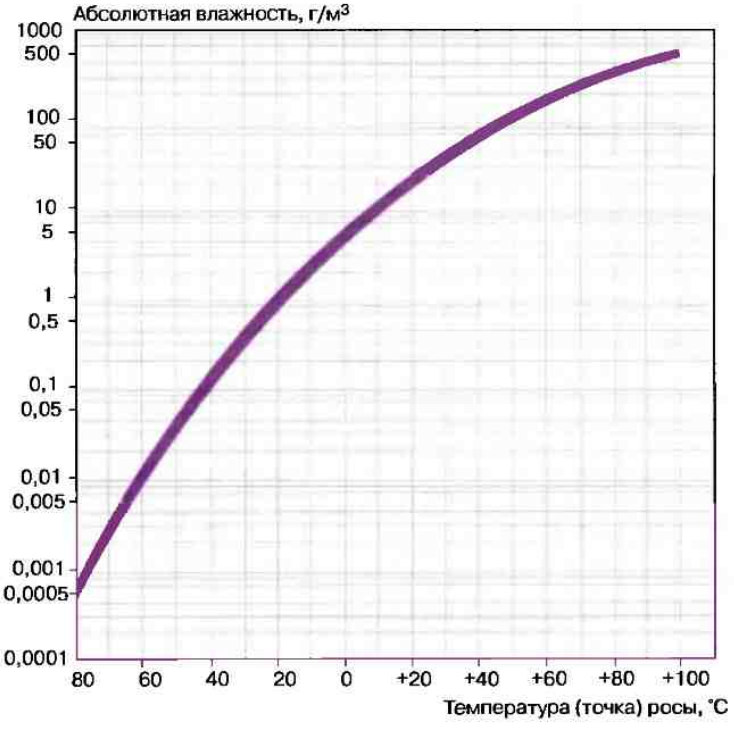


Рис. 33. Абсолютная влажность атмосферного воздуха

3.3.5. Хлор

3.3.5.1. Общие характеристики

Хлор — газ, имеющий при нормальных условиях желтовато-зеленый цвет. Его основные физические характеристики описываются в гл. 3, п. 12.4.2.

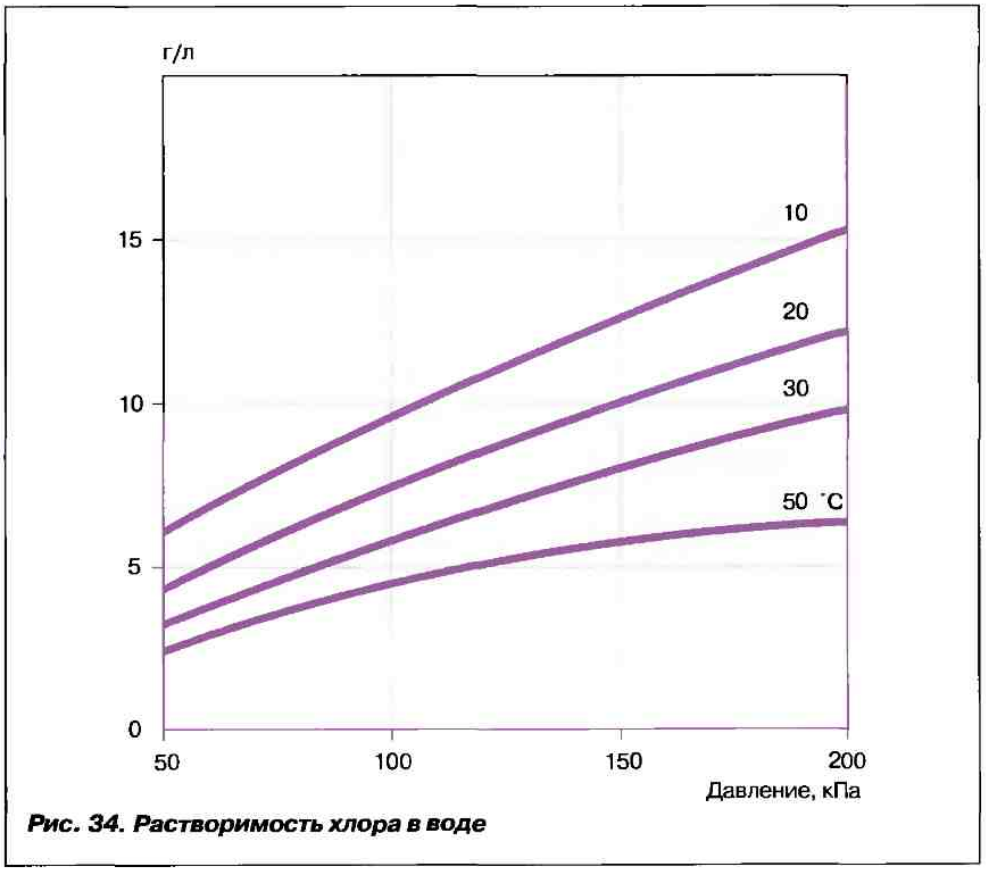


Рис. 34. Растворимость хлора в воде

При температуре 15 °С и давлении 101,3 кПа 1 кг хлора образует 314 л газа, а 1 л жидкого хлора соответствует 456 л газообразного продукта. Газообразный хлор переходит в жидкое состояние при охлаждении или под действием давления, величина которого зависит от температуры (1000 кПа при 40 °С и 500 кПа при 18 °С).

3.3.5.2. Влияние температуры и давления

Хлор является удушающим газом, обладающим раздражающим действием. Сухой чистый хлор коррозионно-неактивен. Однако в присутствии даже очень небольшой влажности он приобретает высокую коррозионную активность. Хлор характеризуется повышенной реакционной способностью в отношении большинства простых веществ, причем его реакции с аммиаком, водородом и некоторыми другими веществами протекают со взрывом.

Таблица 38
Скрытая теплота парообразования

Температура, °С	*0*	*10*	*20*	*30*	*40*	*50*	*60*
Дж/моль	17,64	17,14	16,59	16,01	15,47	14,88	14,30
кДж/кг	249,1	242	234,1	226,1	218,2	209,8	201,5
ккал/кг	56,6	58,9	56,1	54,1	52,2	50,2	49,2

Таблица 39
Упругость паров хлора

Температура, °С	–30	–20	–10	0	10	20	30	40	50	60	70
Давление, кПа	121	181	261	367	501	670	877	1127	1426	1779	2193

Изменение плотности хлора показано на рис. 35.

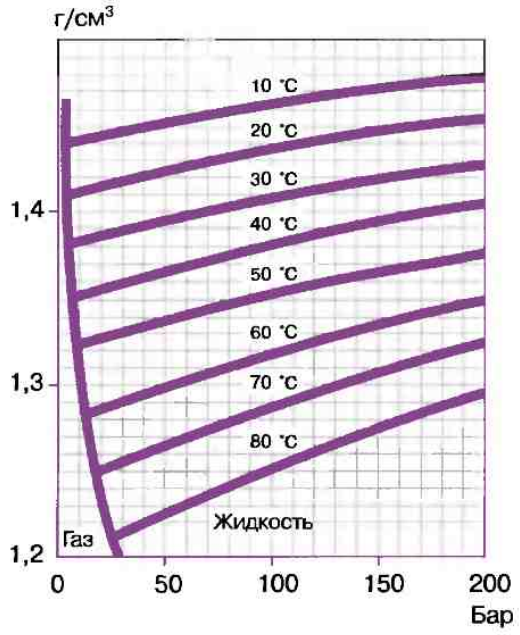


Рис. 35. Изменение плотности хлора

3.3.6. Аммиак

Таблица 40
Упругость паров жидкого аммиака

Температура, °С	*Давление, кПа*
–31	100
0	420
10	610
20	850
30	1160
40	1570
50	1960

Согласно действующему законодательству резервуары, допускаемые для хранения газа под давлением 2000 кПа, должны испытываться под давлением 3000 кПа.

3.3.7. Озон

3.3.7.1. Растворимость озона в воде (рис. 36)

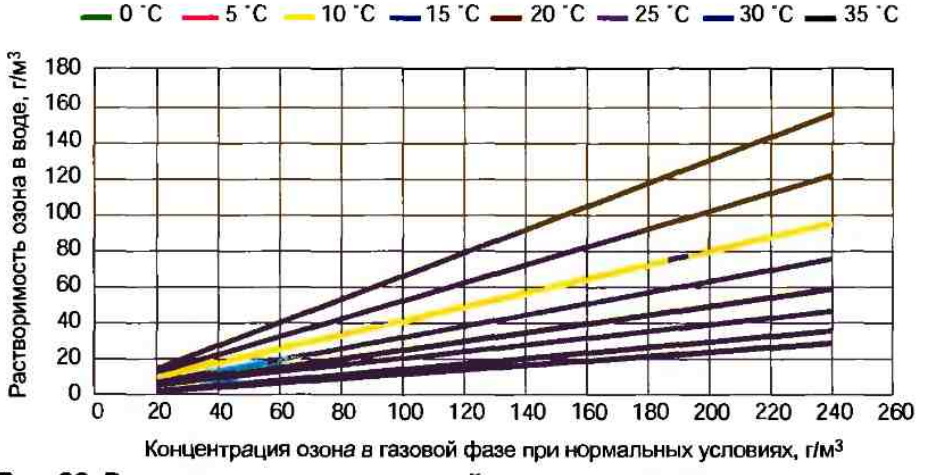


Рис. 36. Растворимость озона в чистой воде или концентрация при насыщении в зависимости от температуры воды и концентрации озона в газовой смеси при давлении 101,3 кПа (1 атм)

3.3.7.2. Разложение остаточного озона в зависимости от pH и температуры воды

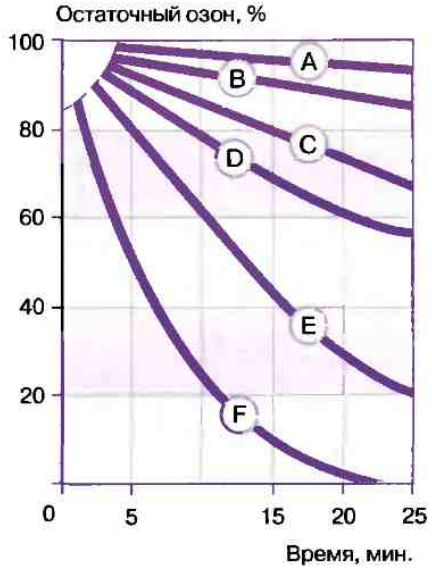


Рис. 37. Скорость разложения остаточного озона

Таблица 41

	Температура, °C	*pH*
A	1	7,6
B	10	7,6
C	15	7,6
D	20	7,6
E	15	8,5
F	15	9,2

3.4. Пределы осаждения металлов в форме гидроксидов (рис. 38)

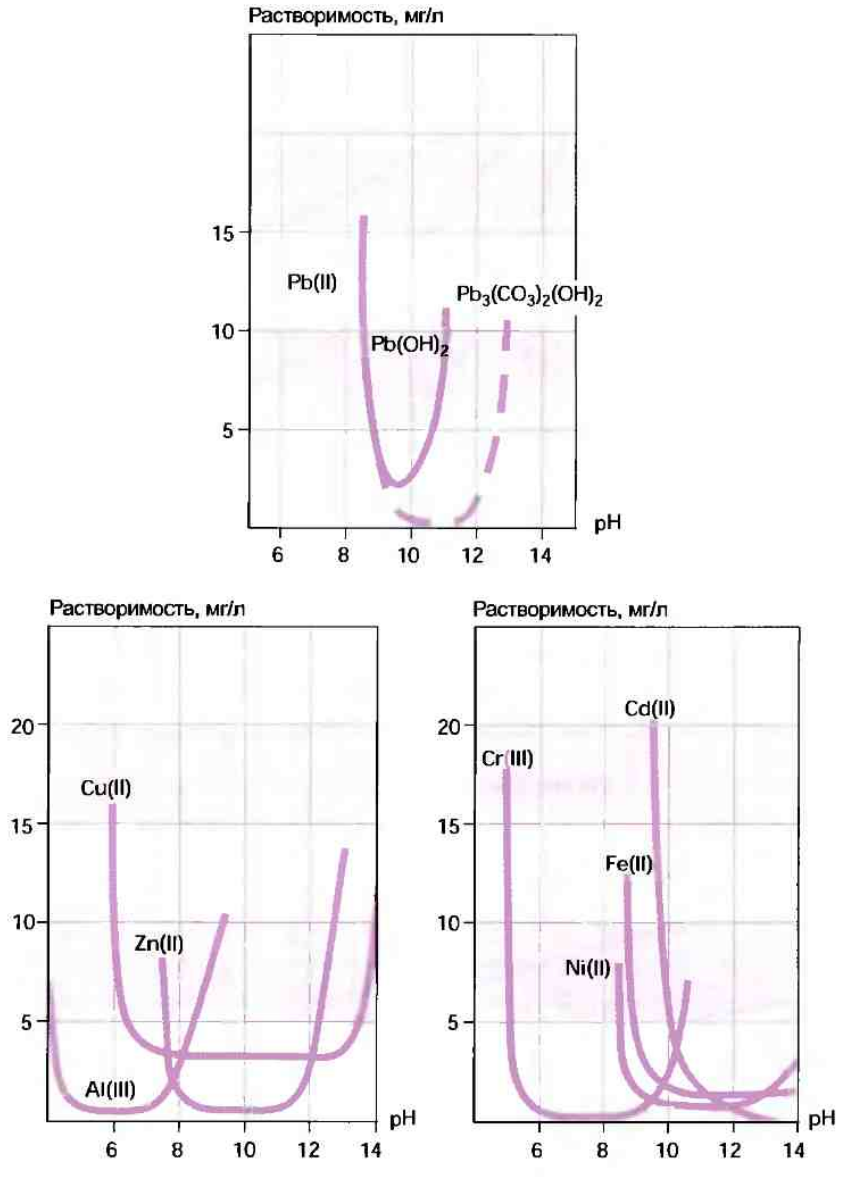


Рис. 38. Растворимость металлов в дистиллированной воде в зависимости от pH

3.5. Основные химические реагенты, используемые в процессах обработки воды

3.5.1. Осветление

Таблица 42

Наименование	Молярная масса	Назначение	Внешний вид и форма коммерческого продукта	Характеристики	Плотность	Растворимость, г/л, при 20 °С	Температура кристаллизации, °С	Примечание
Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666	Коагуляция	Гранулы размером: с лесной орех, рисовое зерно Порошок Жидкость	15,2 % Al_2O_3 7,5 — 8 % Al_2O_3 (630–650 г/л в $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)	1 1,30	660	 +3	Имеет кислую реакцию, однако опасность его невелика
Гидроксихлорсульфат алюминия $Cl_{(m)}SO_{4(n)}Al(OH)_{3-(m+2n)}$		Коагуляция	Жидкость	Al_2O_3 8–10 мас. %				Имеет кислую реакцию На рынке имеется множество продуктов этого состава
Сульфат двухвалентного железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278	Коагуляция	Порошок зеленого цвета	20 % Fe	0,9	390		Имеет кислую реакцию, однако опасность его невелика
Хлорид двухвалентного железа • $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, твердое вещество • $FeCl_3$, раствор	270 162	Коагуляция Коагуляция	Кристаллизованный Сублимированный Жидкость	60 % $FeCl_3$ 99 % $FeCl_3$ 41 % $FeCl_3$ (600 г/л)	 1,45	 1026 –	 –10	Имеет кислую реакцию, коррозионно-активен. Плавится при +34 °С
Хлорсульфат железа $FeClSO_4$	187	Коагуляция	Красно-коричневый раствор	14 % Fe (200 г/л)	1,5	–	–8	Имеет кислую реакцию; раствор, содержащий 160 г/л продукта кристаллизуется при 30 °С
Силикат натрия п SiO_2, Na_2O	122	Флокуляция (подготовка активированного кремнезема)	Жидкость	24–26 % SiO_2 26–28 % SiO_2 27–28 % SiO_2	1,35 1,38 1,4		0	Вязкие растворы
Алюминат натрия п Na_2O, $Al_2O_3H_2O$	–	Флокуляция Обескремнивание	Кристаллизованный Жидкость	20–40 % Al_2O_3 35 % Na_2O 21 % Al_2O_3 (310 г/л) 18 % Na_2O 60 % H_2O	1 1,48	1000 –	 –20	

Примечание. Плотности, указываемые для твердых веществ, являются значениями кажущейся плотности относительно плотности воды.

3.5.2. Кислоты

Таблица 43

Наименование	Молярная масса	Назначение	Внешний вид и форма коммерческого продукта	Характеристики	Плотность	Растворимость при 20 °С	Температура кристаллизации, °С	Примечание
Серная кислота H_2SO_4	98	Деминерализация Нейтрализация	Жидкость	92 % 96 % 98 %	1,83 1,84 1,84		-24 -11 0	Чрезвычайно опасная кислота. Выделение большого количества тепла при разбавлении
Соляная кислота HCl	36,5	Деминерализация Нейтрализация	Жидкость	33–35 % HCl (380–410 г/л)	1,18		-30 -40	Сильная кислота. Чрезвычайно опасна
Азотная кислота HNO_3	63	Деминерализация Нейтрализация	Бесцветная жидкость	56–58 % HNO_3 (750 г/л)	1,35		-	Сильная кислота. Чрезвычайно опасна. Очень сильный окислитель. Способна взаимодействовать с ОВ

3.5.3. Основания

Таблица 44

Наименование	Молярная масса	Назначение	Внешний вид и форма коммерческого продукта	Характеристики	Плотность	Растворимость, г/л, при 20 °С	Температура кристаллизации, °С	Примечание
Каустическая сода NaOH	40	Деминерализация Нейтрализация	Чешуйки твердого продукта Жидкость	98 % NaOH 33 % (450 г/л) 49 % (790 г/л)	 1,36 1,51	52 % (800 г/л)	 +7 +10	Продукт обладает разъедающим действием. Очень опасен
Гидратированная известь $Ca(OH)_2$	74	Флокуляция Декарбонизация Нейтрализация Реминерализация	Порошок, характеризуемый ситовым размером	92–99 % $Ca(OH)_2$	0,4 0,5	1,6		Наиболее часто применяемое сито: сито 120 (частицы от 50 до 60 мкм)
Оксид кальция (негашеная известь) CaO	56	Флокуляция Декарбонизация Нейтрализация	Порошок или гранулы	90–95 % CaO	0,8 1,2	1,3		Опасный продукт, обладает разъедающим действием, сильно гигроскопичен Экзотермическая реакция при растворении
Аммиак NH_3	17	Деминерализация Водоподготовка	Жидкость	28 % NH_3 20 % NH_3	0,92 0,95			Продукт обладает основными свойствами

3.5.4. Дезинфекция и обеззараживание — окислители

Таблица 45

Наименование	Молярная масса	Назначение	Внешний вид и форма коммерческого продукта	Характеристики	Плотность	Растворимость, г/л, при 20 °С	Температура кристаллизации, °С	Примечание
Надсерная кислота H_2SO_5	114	Окислитель Дицианизация	Жидкость	200 г/л H_2SO_5	1,3		–25	Имеет кислую реакцию. Продукт опасен (2,1 % активного кислорода). Коммерческое название: кислота Каро
Периуксусная кислота	76,1	Дезинфекция	Жидкость		1,2		–20	Сильный окислитель, слабая кислота; смесь паров продукта с воздухом взрывоопасна при температуре свыше 40,5 °С
Трихлороизоциануровая кислота	232	Дезинфекция	Гранулы, таблетки белого цвета	90 % Cl_2	1,2 (в гранулах)	12	–	Едкий запах Выделяет хлор в результате гидролиза. Реагент используется для дезинфекции воды в бассейнах и разрешен для дезинфекции питьевой воды в аварийных ситуациях
Хлорит натрия $NaClO_2$	90,5	Дезинфекция выделяющимся диоксидом хлора	Кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов	80 % $NaClO_2$	0,65	390		Продукт имеет раздражающее действие. Не допускать контакта с восстановителями и органическими материалами (например, древесина, бумага, ткани). Взрывоопасен
			Раствор	25 % $NaClO_2$	1,21		–8 –10	
Гипохлорит натрия NaClO (жавелевая вода)	74,5	Дезинфекция	Жидкость желтовато-зеленого цвета	47–50 хлорометрических градусов соответствуют содержанию активного хлора 150 г/л	1,21		–15	Один из основных окислителей Неустойчивый раствор
Гипохлорит кальция $Ca(ClO)_2$, $2H_2O$	179	Дезинфекция	Порошок	92–94 % (600 г на кг активного хлора)	1	Высокорастворим (см. примечание)		Окислитель. Вследствие наличия примесей, содержащихся в продукте, не превышать концентрацию 60 г/л
Перманганат калия $KMnO_4$	158	Дезинфекция Окислитель	Порошок, образованный чешуйками фиолетового цвета		0,8–1,2	30		Окислитель
Перекись водорода H_2O_2	34	Дезинфекция Окисление	Бесцветная жидкость	35 % H_2O_2 50 % H_2O_2 70 % H_2O_2	1,13 1,19 1,29	–33 –43 –38		Продукт обладает раздражающим действием, но не токсичен. Хранить вдали от горючих материалов

3.5.5. Реагенты, применяемые для декарбонизации и обескремнивания

Таблица 46

Наименование	Молярная масса	Назначение	Внешний вид и форма коммерческого продукта	Характеристики	Плотность	Растворимость, г/л, при 20 °С	Температура кристаллизации, °С	Примечание
Карбонат натрия Na_2CO_3, $10H_2O$	286	Флокуляция Нейтрализация Декарбонатация	Твердый продукт Белый порошок		2,53	395	–	Обладает щелочными свойствами, малоопасен
Хлорид магния $MgCl_26H_2O$	203	Декарбонатация	Кристаллизованный	19 % MgO		1,67	–	
Магнезия MgO	40	Декарбонатация Обескремнивание	Порошок	98 % MgO		Весьма слаборастворим (6 г/л)		Применять магнезию, получаемую осаждением

3.5.6. Кондиционирование воды для котлов

Таблица 47

Наименование	Молярная масса	Назначение	Внешний вид и форма коммерческого продукта	Характеристики	Плотность	Растворимость, г/л, при 20 °С	Температура кристаллизации, °С	Примечание
Вторичный фосфат натрия Na_2HPO_4, $12H_2O$	358	Водоподготовка	Кристаллизованный	20 % P_2O_5	1,52	41		Обладает щелочными свойствами, но малоопасен; растворимость при 80 °С: 874 г/л
Третичный фосфат натрия, тринатрий фосфат Na_3PO_4, $12H_2O$	380	Водоподготовка	Кристаллизованный	20 % P_2O_5	1,62	15		Растворимость при 80 °С: 157 г/л

3.5.7. Полиэлектролиты

Таблица 48

Наименование	Молярная масса	Назначение	Внешний вид и форма коммерческого продукта	Характеристики	Плотность	Растворимость, г/л, при 20 °С	Температура кристаллизации, °С	Примечание
Коагулянт типа Kemazur 4516	10^4	Осветление Фильтрация Флотация	Жидкость (раствор)	Полиамин pH = 2,5 Среднекатионный	1,06	Смешивается с водой в любых соотношениях	−2	Неустойчив при сильном разбавлении (5%-й раствор). Не требует предварительной подготовки
Коагулянт типа Kemazur 4533	$5 \cdot 10^4$	Осветление Фильтрация Флотация	То же	Полиамин pH = 5,5 Сильнокатионный	1,16	Смешивается с водой в любых соотношениях	−18	
Катионный флокулянт типа CS 245	$1{,}1 \cdot 10^7$	Дегидратация органических осадков	Порошок	Сополимер акриламида Кажущаяся плотность 0,85	1 в растворе	5	0	Вязкость 750 сП (концентрация 5 г/л)
Анионный флокулянт типа AS25 или ASP25	10^7	Осветление	То же	Сополимер акриламида Кажущаяся плотность 0,8	1 в растворе	5	0	Вязкость 120 сП (концентрация 5 г/л)
Катионный флокулянт типа PE23	$6 \cdot 10^6$	Осветление Флотация	Жидкость (эмульсия)	Эмульсия сополимера акриламида в растворителе	1,02	10	−10	Требует подготовки, сходной с подготовкой порошков
Анионный флокулянт типа PE14	$1{,}5 \cdot 10^7$	Осветление Флотация	То же	Эмульсия сополимера акриламида в растворителе	1,02	15	−10	

3.5.8. Окислители

См. п. 3.5.4

3.5.9. Восстановители

Таблица 49

Наименование	Молярная масса	Назначение	Внешний вид и форма коммерческого продукта	Характеристики	Плотность	Растворимость, г/л, при 20 °С	Температура кристаллизации, °С	Примечание
Бисульфит натрия $NaHSO_3$	84	Дезоксигенирование Дехлорирование	Жидкость	23–25 % SO_2 (300 г/л)	1,32		+3	Коррозионно-активный продукт
Гипосульфит натрия $Na_2S_2O_3$	118		Порошок		1,2	700 г/л		Щелочной восстановитель
Сульфит натрия Na_2SO_3, $7H_2O$	252		Кристаллизованный	48 % SO_2		См. примечание		Нейтральный продукт. Растворимость: 328 г/л при 0 °С и 1960 г/л при 40 °С
Безводный сульфит натрия Na_2SO_3	126		Кристаллизованный	60–62 % SO_2		То же		Растворимость: 125 г/л при 0 °С и 283 г/л при 40 °С

3.5.10. Разные реагенты

Таблица 50

Наименование	Молярная масса	Назначение	Внешний вид и форма коммерческого продукта	Характеристики	Плотность	Растворимость, г/л, при 20 °С	Температура кристаллизации, °С	Примечание
Фосфорная кислота H_3PO_4	98	Питательное вещество	Жидкость	75 % H_3PO_4 85 % H_3PO_4	1,57 1,68		–	Продукт обладает кислотными свойствами, опасен
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$	132	Питательное вещество	Порошок зеленоватого цвета	20–21 % N 23–24 % S	1,77	См. примечание		Растворимость: 706 г/л при 0 °С и 1040 г/л при 100 °С
Диаммоний фосфат $(NH_4)HPO_4$	132	Питательное вещество	Твердое вещество (порошок)	40 % N		То же		Растворимость: 575 г/л при 10 °С и 1060 г/л при 70 °С
Карбонат кальция $CaCO_3$	100	Минерализация. Нейтрализация. Обработка осадков	Кристаллизованный		2,70	14		Безвредный продукт. Применяется в суспензии
Бикарбонат натрия $NaHCO_3$	84	Корректировка титров	Кристаллический порошок	99,7 %	2,22	96		Продукт безвреден. Кажущаяся насыпная плотность: 0,9–1,4
Хлорид натрия $NaCl$ (морская соль)	58,5	Смягчение (реактивация)	Кристаллизованный (гранулы, таблетки)	97 % NaCl	2,16	300		Безвредный продукт
Фторид натрия NaF	42	Фторирование воды	Кристаллический порошок белого цвета			43		Опасный, коррозионно-активный продукт
Лимонная кислота $C_6H_8O_7$	192	Промывка мембран (осмотический процесс)	Бесцветный или белый кристаллический порошок		1,52	Сильнорастворим		Имеет кислую реакцию, однако опасность его невелика

3.5.11. Газы

Таблица 51

Наименование	Молярная масса	Назначение	Цвет	Плотность относительно воздуха	Температура сжижения при атмосферном давлении, °С	Примечание
Сернистый ангидрид SO_2	64	Дехромирование. Восстановление	Бесцветный газ	2,264	–10	Газ с сильным раздражающим действием
Аммиак NH_3	17	Водоподготовка Деминерализация	То же	0,597	–33	Газ с очень сильным раздражающим действием. Растворим в воде (33 мас.% при 20 °С)
Хлор Cl_2	70,9	Окисление Обеззараживание	Газ зеленовато-желтого цвета	2,49	–34	Газ с очень сильным раздражающим действием. Растворим в воде (7,3 г/л при 20 °С)
Углекислый газ CO_2	44	Минерализация	Бесцветный газ	1,96	–78	Для обработки питьевой воды; должен отвечать требованиям, предъявляемым к пищевым продуктам
Озон O_3	См. п. 3.5.4					

4. Гидравлика

4.1. Потери напора в трубопроводах на трение

4.1.1. Эмпирические формулы

Для расчета потерь напора по длине потока жидкости рядом авторов [Прони (Prony), Фламант (Flamant), Дарси (Darcy) и Леви (Lévi)] в свое время были предложены эмпирические формулы, полученные на основании практических испытаний, проводившихся на трубопроводах и арматуре, конструкция которых в настоящее время вышла из употребления. С другой стороны, эти формулы, имеющие ограниченное применение, не отражали физическую сущность явлений, а получаемые результаты часто оказывались весьма приблизительными, вследствие чего эти эмпирические формулы больше не используются.

Тем не менее эмпирическая формула Вильямса (Williams) и Хазена (Hazen), также предложенная достаточно давно, по-прежнему используется в США. Эта формула имеет следующий вид:

$$J = 6{,}815\left(\frac{V}{C_{wh}}\right)^{1{,}852} D^{-1{,}167},$$

значение коэффициента C_{wh} изменяется в зависимости от диаметра трубы и состояния ее внутренней поверхности.

4.1.2. Формула Кольбрука (Colbrook), предложенная, исходя из экспериментов Никурадзе (Nikuradzé)

$$J = \frac{\lambda V^2}{D\,2g};$$

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2\lg\left(\frac{k}{3{,}7D} + \frac{2{,}51}{Re\sqrt{\lambda}}\right),$$

где:

J — потеря напора на трение, м вод. ст. на 1 м длины трубы;

λ — коэффициент гидравлического трения;

D — диаметр трубы или гидравлический диаметр (см. п. 4.1.3) нецилиндрической трубы, м;

V — средняя скорость движения жидкости, м/с;

g — ускорение свободного падения, м/с^2 (на широте Парижа g = 9,81 м/с^2);

k — эквивалентная шероховатость внутренней стенки, м;

Re — число Рейнольдса, равное $\frac{VD}{\upsilon}$, где υ — кинематическая вязкость воды, м^2/с, при нормальном давлении принимает следующие значения (табл. 52).

Таблица 52

t, °C	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\upsilon \times 10^{-6}$	1,792	1,52	1,31	1,14	1,006	0,80	0,66	0,56	0,48	0,41	0,36	0,33	0,30

■ **Выбор значения коэффициента шероховатости**

Этот предварительно сделанный выбор определяет точность расчета потерь напора на трение. Для трубопроводов, транспортирующих воду, он зависит от материала стенок трубы и от изменения их состояния во времени, и прежде всего от физико-химических характеристик транспортируемой воды.

▶ ГЛАДКИЕ НЕКОРРОДИРУЮЩИЕ ТРУБОПРОВОДЫ С МАЛОВЕРОЯТНЫМ ФОРМИРОВАНИЕМ ОТЛОЖЕНИЙ

Эти условия выполняются для трубопроводов, транспортирующих незагрязненную воду и изготовленных из пластика, фиброцемента, центрифугированного цемента или из иного некорродирующего материала или материала, несущего гладкое покрытие. Хотя теоретически принимаемое значение k для новой, неэксплуатировавшейся трубы составляет 0,03 мм, на практике из-за неизбежных повреждений ее поверхности следует использовать значение k = 0,1 мм. Для наиболее употребительных материалов при нормальных условиях их использования (включая любые соединения) значения коэффициента k приведены в табл. 53.

▶ КОРРОДИРУЕМЫЕ ТРУБОПРОВОДЫ С ВЕРОЯТНЫМ ФОРМИРОВАНИЕМ ОТЛОЖЕНИЙ

В тех случаях, когда такие трубопроводы транспортируют относительно агрессивную, коррозионно-активную или накипеобразующую воду, считается, что средняя шероховатость может достигать значения k = 2 мм. Для необработанной нехлорированной слабоагрессивной воды, не образующей значительного количества накипи, принимают k = 1 мм. Наконец, для необработанной слабозагрязненной воды, а также для отфильтрованной неагрессивной воды, не образующей накипи и прошедшей обработку против разрастания водорослей, можно принять k = 0,5 мм.

Таблица 53

Материал	*k, мм*	*Материал*	*k, мм*
Сталь, новая	0,1	Латунь–медь–свинец, новые	0,01
Пластиковое покрытие Гладкое непористое покрытие	0,03	Алюминий, новый	0,015–0,06
Чугун, новый	0,1–1	Бетон центифугированный, новый	0,03
Битумное покрытие	0,03–0,2	Новое / гладкая опалубка	0,2–0,5
Цементное покрытие	0,03–0,1	Новое / грубая опалубка	1,0–2,0
Пластики	0,03–0,1	Фиброцемент, новый	0,03–0,1
		Глазурованная керамика	0,1–1

Для воды среднего качества значение потери напора J можно в первом приближении рассчитывать как среднее арифметическое значений J, приведенных в табл. 53.

■ **Расчет с помощью универсальной номограммы**

Эта номограмма (рис. 39), применяемая при расчетах промышленных трубопроводов, стенки которых имеют неоднородную шероховатость, дает значения величин, подставляемые в формулу Кольбрука, отвечающие различным значениям числа Рейнольдса, соответствующим реальным условиям течения жидкости и относительной шероховатости $\frac{K}{D}$ стенок.

В табл. 54 приведены значения отношения $\frac{\lambda}{D}$, полученные с помощью универсальной номограммы для некоторых типичных значений k.

Номограмма позволяет облегчить расчеты, давая в совокупности набор значений потери напора на трение по длине отрезка и местных гидравлических сопротивлений Δh, выраженных в метрах водяного столба:

$$\Delta h = JL + K\frac{V^2}{2g} = \left(\frac{\lambda}{D}L + K\right)\frac{V^2}{2g},$$

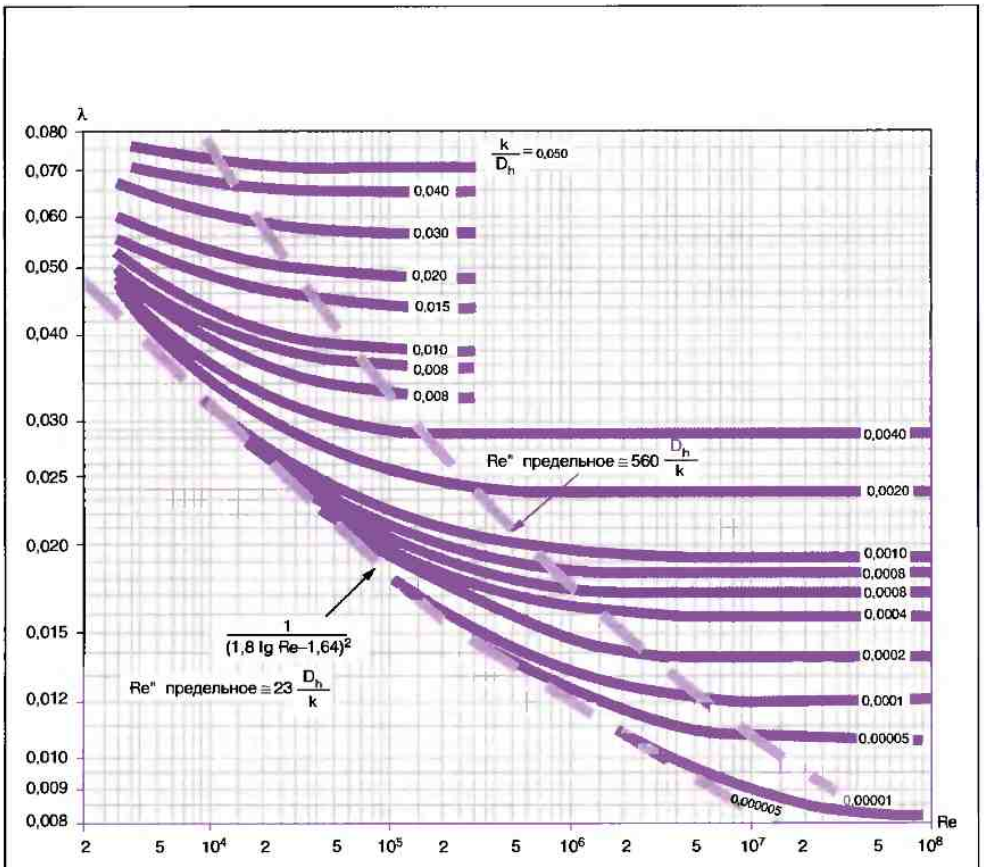


Рис. 39. Универсальная номограмма для расчета потери напора

где:

L — полная длина отрезка трубопровода;

V — средняя скорость течения жидкости, м/с;

K — сумма коэффициентов местных сопротивлений, установленных на длине отрезка L (см. п. 4.2).

Примечание. Обозначив через Le длину прямолинейной трубы, эквивалентную последовательным местным гидравлическим сопротивлениям на длине отрезка L, получаем следующие выражения:

$$Le = K\frac{D}{\lambda}; \qquad \Delta h = \frac{\lambda}{D}(L + Le)\frac{V^2}{2g}.$$

4.1.3. Трубопровод произвольной конфигурации

Для практического применения вышеприведенных формул используют понятие гидравлического диаметра D_r, который соответствует диаметру эквивалентной цилиндрической трубы.

Если S – площадь сечения трубы, а P – его периметр, то

Таблица 54

Значения отношения $\frac{\lambda}{D}$

Диаметр, м	Значения коэффициента $\frac{\lambda}{D}$ для шероховатости, равной			
	k = 0,1 мм	k = 0,5 мм	k = 1 мм	k = 2 мм
0,025	1,26	2	2,84	
0,030	1,02	1,54	2,00	2,71
0,040	0,700	1,04	1,34	1,80
0,050	0,528	0,78	0,985	1,30
0,065	0,35	0,500	0,615	0,80
0,080	0,290	0,413	0,512	0,660
0,100	0,222	0,310	0,380	0,490
0,125	0,168	0,232	0,284	0,360
0,150	0,133	0,182	0,223	0,280
0,200	0,0935	0,128	0,153	0,190
0,250	0,0710	0,096	0,114	0,141
0,300	0,0573	0,076	0,090	0,110
0,350	0,0475	0,0625	0,0735	0,0900
0,400	0,0400	0,0530	0,0625	0,0758
0,450	0,0351	0,0460	0,0538	0,0650
0,500	0,0308	0,040	0,047	0,0566
0,600	0,0245	0,0322	0,0371	0,0477
0,700	0,0206	0,0266	0,0307	0,0368
0,800	0,0175	0,0225	0,0260	0,0310
0,900	0,0151	0,0194	0,0225	0,0267
1,000	0,0134	0,0170	0,0197	0,0234
1,100	0,01163	0,015	0,01754	0,0209
1,200	0,0104	0,01358	0,01583	0,01875
1,250	0,0102	0,0130	0,0150	0,0177
1,300	0,00946	0,0123	0,0142	0,01676
1,400	0,00878	0,01128	0,01307	0,01535
1,500	0,00827	0,104	0,0120	0,0140
1,600	0,00737	0,00956	0,01106	0,0131
1,700	0,00694	0,00882	0,0103	0,01235
1,800	0,00655	0,00833	0,00966	0,0111
1,900	0,00605	0,00773	0,00894	0,0104
2,000	0,00586	0,00735	0,0084	0,00980
2,100	0,00538	0,00690	0,00785	0,00928
2,200	0,00513	0,0065	0,00740	0,00881
2,300	0,00491	0,00621	0,00708	0,00834
2,400	0,00466	0,00591	0,00675	0,00791
2,500	0,00453	0,0056	0,0064	0,00745
Диапазон скоростей с достаточно хорошим приближением, м/с	1–3	1–3	≥ 1	≥ 0,5

$$D_r = \frac{4S}{P}.$$

Для трубопровода прямоугольного сечения со сторонами a и *b* имеем

$$D_r = \frac{2ab}{a+b}.$$

4.1.4. Незаполненный трубопровод круглого сечения

Пусть:

— q, л/с — пропускная способность трубопровода диаметром D, уложенного под углом θ к горизонту $i_0 = \sin\theta$ и заполненного на X % своего диаметра;

— Q, л/с — пропускная способность трубопровода диаметром D, заполненного по всей площади сечения и транспортирующего жидкость при том же уклоне i_0.

Зная величину D и i_0 (и, следовательно, Q), искомую пропускную способность q можно найти из выражения

$$q = mQ,$$

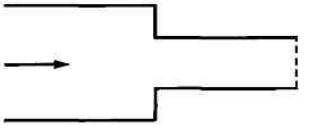
где m — коэффициент, значения которого для различных X приведены в табл. 55.

Таблица 55

X, %	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
m	0,08	0,13	0,185	0,25	0,32	0,40	0,50	0,58	0,67	0,74	0,82	0,89

4.2. Частные случаи потери напора в трубопроводах, соединительных элементах, клапанах и т. п. при транспортировке воды

4.2.1. Резкое сужение



$$\Delta h = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{D_2^2}{D_1^2}\right)\frac{V^2}{2g},$$

где:

Δh — потери напора, м вод. ст.;

V — средняя скорость за сужением, м/с;

g — ускорение свободного падения (g = 9,81 м/с^2);

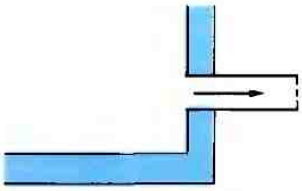
D_1 — диаметр трубы, м, перед сужением;

D_2 — диаметр трубы, м, после сужения.

Частные случаи: Отвод трубы от большого резервуара

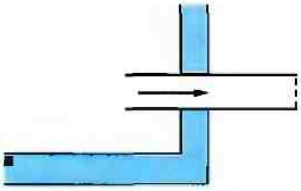
■ **Отвод трубы от большого резервуара:**

$$\Delta h = \frac{1}{2}\frac{V^2}{2g}.$$



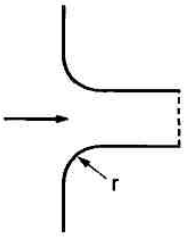
■ **С заходом трубы внутрь резервуара**
(труба выступает более, чем на ½ диаметра):

$$\Delta h = \frac{V^2}{2g}.$$



■ **С патрубком с закругленными кромками**

$$\text{если } \frac{r}{D} > 0{,}18, \qquad \Delta h = 0{,}05\frac{V^2}{2g}.$$



■ **С косым патрубком цилиндрической формы**

$$\Delta h = K\frac{V^2}{2g},$$

где $K = 0{,}5 + 0{,}3\cos\beta + 0{,}2\cos^2\beta$.

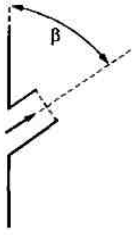
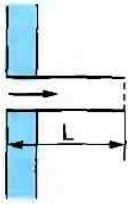


Таблица 56

β	20°	30°	45°	60°	70°	80°	90°
K	0,96	0,91	0,81	0,70	0,63	0,56	0,50



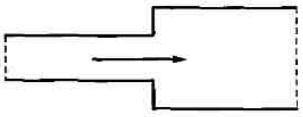
■ **С открытым подающим патрубком:**

$$\Delta h = 1{,}5\frac{V^2}{2g}$$

при условии: $2D < L < 5D$,

4.2.2. Резкое расширение

$$\Delta h = \frac{(V_1 - V_2)^2}{2g} = \frac{V_1^2}{2g}\left(1 - \frac{D_1^2}{D_2^2}\right),$$



где:

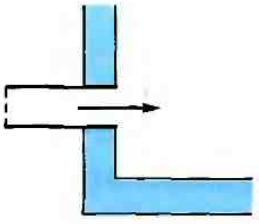
V_1 — средняя скорость перед расширением, м/с;

V_2 — средняя скорость после расширения, м/с;

D_1 — диаметр трубы, м, перед расширением;

D_2 — диаметр трубы, м, после расширения.

Частный случай подвода трубы к большому резервуару:



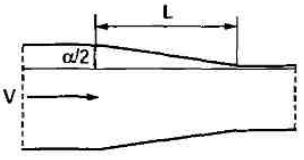
$$\Delta h = \frac{V^2}{2g}.$$

В общем случае потери напора еще выше:

$$\Delta h = \alpha\frac{V^2}{2g},$$

где $1{,}06 < \alpha < 1{,}1$.

4.2.3. Входной конус



$$\Delta h = \Delta h_1 + \Delta h_2.$$

■ **Потери под действием трения (Δh_1)**

Оценить потери напора $\Delta h_1'$ в цилиндрической трубе той же длины, имеющей сечение, равное наибольшему сечению, можно по формуле

$$\Delta h_1 = x\Delta h_1',$$

где $x=\frac{n(n^4-1)}{4(n-1)}$, $n=\frac{D}{d}$,

(D — диаметр на входе, d — диаметр на выходе).

■ **Потери на отрыв потока (Δh_2)**

$$\Delta h_2 = K\frac{V^2}{2g},$$

где V — скорость, рассчитанная для большего сечения, м/с.

Значения K приведены в табл. 57.

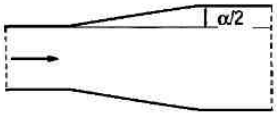
Таблица 57

$n=\frac{D}{d}$	*K*					
	1,15	*1,25*	*1,50*	*1,75*	*2*	*2,5*
Угол при вершине						
6°	0,006	0,018	0,085	0,23	0,5	1,5
8°	0,009	0,028	0,138	0,373	0,791	2,42
10°	0,012	0,04	0,2	0,53	1,05	3,4
15°	0,022	0,07	0,344	0,934	1,98	6,07
20°	0,045	0,12	0,6	1,73	3,5	11
30°	0,28	0,25	1,25	3,4	7	

4.2.4. Расширяющийся конус

■ **Формула Лоренца**

$$\Delta h = \left(\frac{4}{3}\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}\right)\frac{V_1^2}{2g},$$



где:

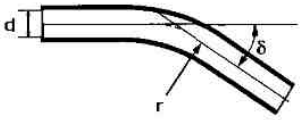
α — угол при вершине конуса;

V_1 — скорость в трубе перед коническим расширением.

4.2.5. Изгибы трубы

■ **Скругленный изгиб**

$$\Delta h = K\frac{V^2}{2g}.$$

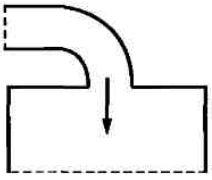


Значения K:
r — радиус кривизны изгиба, м;
d — диаметр трубы, м.

Для изгиба 3d: 2r = 3d, или $\frac{r}{d} = 1{,}5$.

Таблица 58

$\frac{r}{d}$	*1*	*1,5*	*2*	*3*	*4*
δ = 22,5°	0,11	0,10	0,09	0,08	0,08
δ = 45°	0,19	0,17	0,16	0,15	0,15
δ = 60°	0,25	0,22	0,21	0,20	0,19
δ = 90°	0,33	0,29	0,27	0,26	0,26
δ = 135°	0,41	0,36	0,35	0,35	0,35
δ = 180°	0,48	0,43	0,42	0,42	0,42



Изгиб трубы, впадающей в заполненный резервуар (K общ).

Таблица 59

δ = 90°	1,68	1,64	1,62	1,61	1,61

■ **Резкие изгибы**

$$\Delta h = \frac{V^2}{2g}.$$

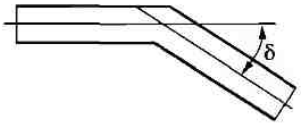


Таблица 60

δ	22,5°	30°	45°	60°	75°	90°
K	0,17	0,20	0,40	0,70	1,00	1,50

4.2.6. T-образные разветвления

Предполагается, что:
— ответвления имеют тот же диаметр, что и основная труба;
— все соединения выполнены под острым углом.

■ **Отводное ответвление**

$$\Delta h = K\frac{V_T^2}{2g},$$

Q_T — суммарный расход, м^3/с;
Q_a — расход в отводном ответвлении, м^3/с;
V_T — суммарная скорость потока, м/с;
Kb — коэффициент для ответвления;
Kr — коэффициент для прямолинейного участка.

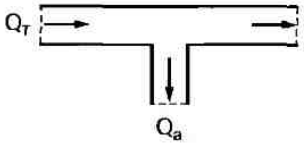
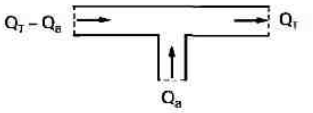


Таблица 61

$\frac{Q_a}{Q_T}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Kb	(1,0)	1,0	1,01	1,03	1,05	1,09	1,15	1,22	1,32	1,38	1,45
Kr	0	0,004	0,02	0,04	0,06	0,10	0,15	0,20	0,26	0,32	(0,40)

■ **Подводящее ответвление**



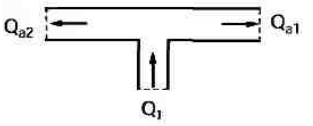
$$\Delta h = K\frac{V_T^2}{2g},$$

Q_T — суммарный расход, м^3/с;
Q_a — расход в подводящем ответвлении, м^3/с.

Таблица 62

$\frac{Q_a}{Q_T}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Kb	(–0,60)	–0,37	–0,18	–0,07	+0,26	0,46	0,62	0,78	0,94	1,08	1,20
Kr	0	0,16	0,27	0,38	0,46	0,53	0,57	0,59	0,60	0,59	0,55

■ **Т-образное симметричное разветвление, разделение потоков**
(Т-соединение из сварной стали)

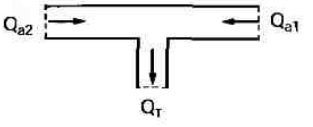


$$\Delta h_i = Kr_i\frac{V_T^2}{2g};$$

$$Kr_1 = 1 + 0{,}3\left(\frac{Q_{a_1}}{Q_T}\right)^2;$$

$$Kr_2 = 1 + 0{,}3\left(\frac{Q_{a_2}}{Q_T}\right)^2.$$

■ **Т-образное симметричное разветвление. Объединение потоков**



$$\Delta h_i = Kr_i\frac{V_T^2}{2g};$$

$$Kr_1 = 2 + 3\left[\left(\frac{Q_{a_1}}{Q_T}\right)^2 - \frac{Q_{a_2}}{Q_T}\right];$$

$$Kr_2 = 2 + 3\left[\left(\frac{Q_{a_2}}{Q_T}\right)^2 - \frac{Q_{a_1}}{Q_T}\right].$$

4.2.7. Клапаны и краны

$$\Delta h = Kr\frac{V^2}{2g}.$$

■ Поворотный, или мотыльковый, вентиль

Коэффициент сопротивления K зависит от угла открытия клапана и определяется гидродинамическим профилем клапанной заслонки. В табл. 63 в качестве примера приведены некоторые наиболее употребительные значения этого показателя. Однако в каждом конкретном случае для большей точности полезно обращаться к соответствующей таблице, составленной изготовителем клапана.

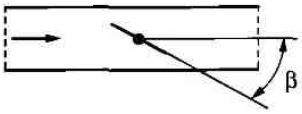


Таблица 63

β	0–5°	10°	20°	30°	40°	45°	50°	60°	70°
K	0,25–0,30	0,52	1,54	3,91	10,8	18,7	32,6	118	751

■ Задвижки

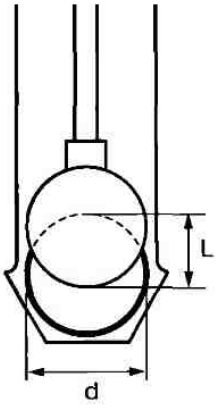


Таблица 64

Коэффициент закрытия запорного органа $\frac{L}{d}$	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{2}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{4}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{6}{8}$	$\frac{7}{8}$
K	0,12	0,15	0,26	0,81	2,06	5,52	17	98

■ **Пробковый вентиль**

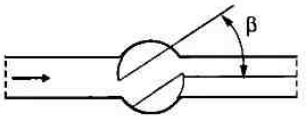


Таблица 65

β	10°	20°	30°	40°	45°	50°	55°
K	0,31	1,84	6,15	20,7	41	95,3	275

■ **Откидная (створчатая) заслонка**

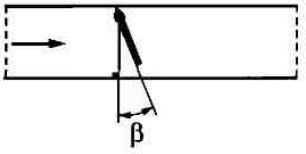


Таблица 66

β	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	60°	70°
K	90	62	42	30	20	14	9,5	6,6	3,2	1,7

4.2.8. Открытые клапаны и соединения

$$\Delta h = K\frac{V^2}{2g}.$$

■ **Коэффициент C_v вентиля**

На практике принято характеризовать эффективность работы вентиля при различной степени открытия коэффициентом расхода C_v. По определению C_v — это расход воды при 15 °С, выраженный в галлонах в минуту (галлоны США), проходящей через уменьшенное сечение трубы с падением напора 1 psi (кв. фунт на дюйм), что примерно соответствует расходу воды, выраженному в литрах в минуту, создающему потери напора 5 бар (т. е. 0,05 м вод. ст.).

Таким образом, для воды этот коэффициент записывается в виде

$$C_v = K\frac{Q}{\sqrt{\Delta h}},$$

Таблица 67

	Наиболее употребительные значения K	*Диапазон значений K*
Клапан с параллельными седлами	0,12	0,08–0,2
Клапан с наклонными седлами		0,15–0,19
Угловой клапан		2,1–3,1
Игольчатый клапан		7,2–10,3
Вентиль с проходным клапаном	6	4–10
Вентиль с угловым клапаном		2–5
Поплавковый вентиль	6	
Пробочный клапан		0,15–1,5
Створчатый отсечный клапан	2–2,5	1,3–2,9
Донный клапан (без сетчатого фильтра)	0,8	
Муфтовое подсоединение		0,02–0,07

где:

Q — расход, выраженный в галлонах в минуту (галлоны США);

Δh — потеря напора, psi (кв. фунт на дюйм).

В метрической системе единиц получаем

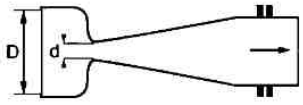
$$C_v = 13{,}3\frac{Q}{\sqrt{\Delta h}},$$

где:

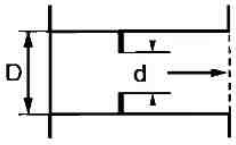
Q — расход, л/с;

Δh — потеря напора, м вод. ст.

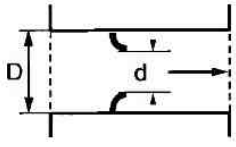
Трубки Вентури



Диафрагмы



Сопла



4.3. Расчет систем, создающих перепад давления

4.3.1. Приблизительный расчет

$$h = K\frac{\rho}{1000}\frac{V^2}{2g}(m^2 - 1),$$

или

$$\frac{D^2}{d^2} = m = \sqrt{\frac{1000 \cdot 2gh}{K\rho V^2} + 1},$$

где:

h — понижение давления, создаваемое устройством, выраженное в метрах водяного столба при 4 °С (удельная масса 1000 кг/м^3);

K — коэффициент, определяемый экспериментально (близок к 1);

ρ — удельная масса жидкости в реальных условиях течения, кг/м^3;

V — скорость течения жидкости на входе в устройство, м/с;

g — ускорение свободного падения (g = 9,81 м/с^2);

D — диаметр трубы, м;

d — диаметр потока жидкости в сечении его максимального сжатия, м;

m — отношение площади сечения трубы к площади сечения потока жидкости при максимальном сжатии.

■ **Потеря напора на диафрагме (для Re > 10^5)**

$$\Delta h = K\frac{\rho}{1000}\frac{V^2}{2g},$$

где

$$K = \left[1 + 0{,}707\sqrt{1 - \frac{d^2}{D^2}} - \frac{d^2}{D^2}\right]^2\left[\frac{D^2}{d^2}\right]^2$$

для диафрагмы с тонкими краями, диаметр отверстия в которой выражен в тех же единицах, что и диаметр трубы D.

4.3.2. Точный расчет измерительной системы, создающей перепад давления

См. международные стандарты ISO 5167-1–ISO 5167-4.

■ **Правила установки**

Диафрагмы, сопла и трубки Вентури следует устанавливать на прямолинейном участке трубопровода, длина которого перед трубкой должна составлять не менее 10 D, а после трубки — более 5 D. Эти минимальные расстояния следует увеличивать при наличии небольших сужений. Для традиционных трубок Вентури минимальная длина прямолинейного участка перед трубкой может быть еще меньшей — от 1,5 до 6 D в зависимости от степени сужения (международный стандарт ISO 5167-1).

Длина трубки Вентури определяется коэффициентом формы, нормализуемым вышеуказанным стандартом, и заданным сужением D – d.

4.4. Пропускная способность отверстий и патрубков

Расход, $м^3/с$: $Q = kS\sqrt{2gh}$.

Средняя скорость, м/с: $V = k\sqrt{2gh}$,

где:

S — площадь отверстия, измеряемая в крайнем внешнем сечении, $м^2$;

g — ускорение свободного падения (g = 9,81 м/с),

h — напор в отверстии, измеряемый от уровня подаваемой жидкости до центра тяжести отверстия, м.

Значения используемого в этих формулах коэффициента k и коэффициента K, определенного в п. 4.2, связаны между собой следующим соотношением: $k = K^{-1/2}$.

■ Упрощенная формула для случая k = 0,62

$$Q = S\sqrt{h}.$$

$(м^3/ч)\ (см^2)(м)$

■ Трубка Пито

Этот метод измерения расхода применяется всякий раз, когда изготовление или установка устройства, создающего перепад давлений, оказываются сопряженными с трудностями. Для измерений в трубопроводе изогнутый конец трубки Пито, осуществляющей измерение давления, обычно размещают вдоль оси трубопровода.

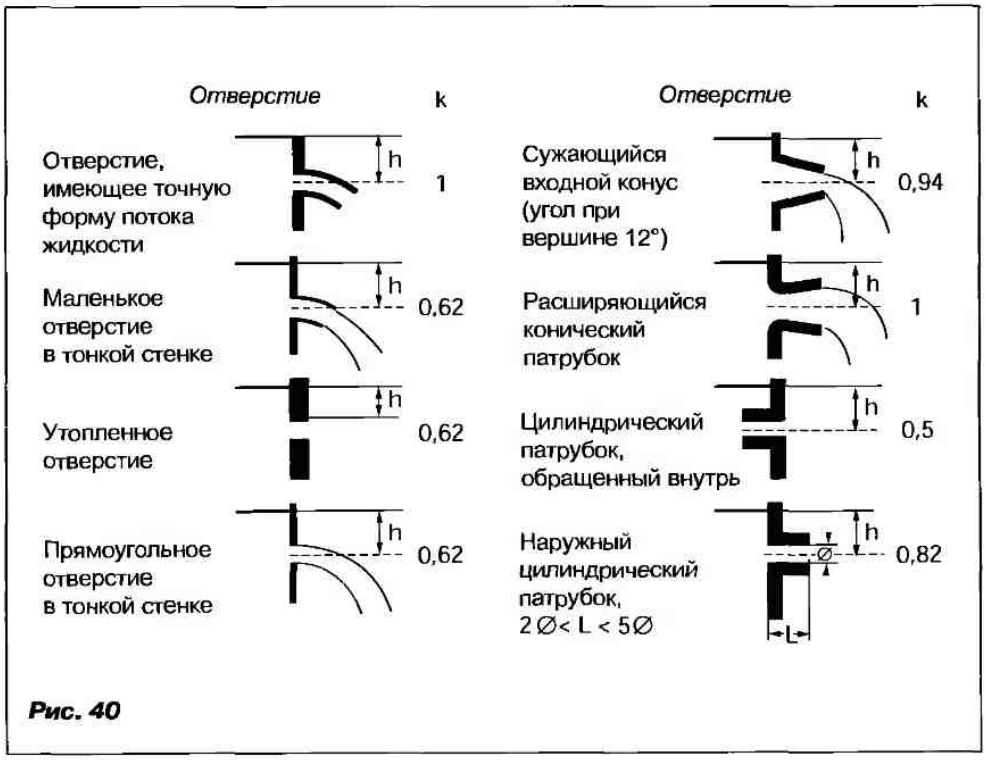


Рис. 40

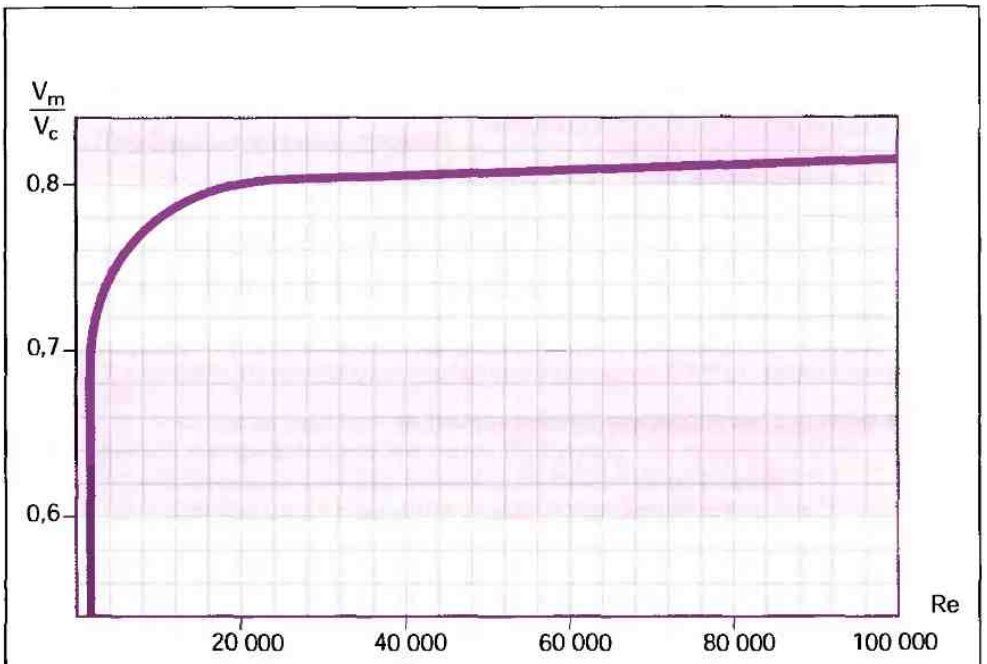


Рис. 41. Значения отношения $\frac{V_m}{V_c}$ для измерений с трубкой Пито

Полученное значение перепада давлений h_c отображает разность между статическим и полным давлением, т. е. истинное динамическое давление в точке измерения давления. Если V_c — частная скорость течения вдоль оси, м/с, а V_m — средняя скорость течения, м/с, по трубе, имеющей сечение диаметром D, м, с расходом Q, $м^3/с$, то для жидкости плотностью ρ, кг/$м^3$, величину перепада давлений (мм вод. ст.) можно определить из следующей формулы:

$$h_c = \rho \frac{V_c^2}{2g} = \rho \left[\frac{0{,}2874 \cdot Q \cdot V_c}{D^2 \cdot V_m} \right]^2,$$

где значение плотности ρ, отвечающее условиям течения (абсолютная температура и абсолютное давление), выводится из плотности ρ_0, измеренной при нормальных условиях (см. нижеследующее соотношение):

$$\rho = \rho_0 \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}.$$

Если, благодаря достаточной длине прямолинейных участков, поток симметрично распределен по сечению, то, используя диаграмму, приведенную на рис. 41, можно получить значения V_m/V_c для различных чисел Рейнольдса (Re).

При малых значениях Re среднюю скорость следует определять, перемещая трубку Пито по сечению потока.

4.5. Течение воды в каналах

4.5.1. Эмпирические формулы расчета потери напора на трение

В настоящее время для расчета потери напора на трение используют лишь приведенные ниже формулы, причем наибольшее распространение получила формула Маннинга–Стриклера (Manning–Strickler) по причине своей простоты и применимости к любым потокам в каналах и реках.

- **Формула Базена (Bazin)**

$$V = \frac{87\sqrt{RI}}{1 + \frac{\gamma}{\sqrt{R}}}.$$

- **Формула Маннинга–Стриклера**

$$V = K_s R^{2/3} I^{1/2},$$

где:

V — средняя скорость течения, м/с;

R — гидравлический радиус, м, который равен отношению сечения жидкости в канале, м^2, к периметру смоченной поверхности: $R = \frac{Sm}{Pm}$;

I — уклон канала, м/м;

γ и K_S — константы шероховатости стенок.

Периметром смоченной поверхности называют суммарную длину контакта между жидкостью и стенкой канала в данном его сечении.

Природа стенок канала и их консистенция могут ограничивать максимальную допустимую скорость течения вблизи стенок.

В канале прямоугольного сечения шириной L критический режим устанавливается для такой высоты уровня воды H_c, при которой выполняется следующее равенство: $Q^2 = gL^2H^3$ (Q – расход воды). Критическая скорость записывается в виде

$$V_c = \sqrt{gH_c}.$$

Таблица 68

Природа стенок	γ	K_s
Чрезвычайно гладкие стенки (выглаженная цементная штукатурка, струганые доски)	0,06	100
Стенки с покрытием из обычной цементной штукатурки	–	90
Гладкие стенки (кирпич, тесаный камень, необработанный бетон)	0,16	70–80
Умеренно гладкие стенки (бутовый камень)	0,46	60–70
Стенки из разнородных материалов (обтесанные или облицованные камнем склоны)	0,85	50–60
Земляные каналы (обычные склоны)	1,30	40
Земляные каналы с гравиевным дном и травяными склонами	1,75	25–35

При более высоких скоростях поток воды приобретает бурный характер (горные потоки). Такие потоки подчиняются весьма сложным закономерностям и должны являться предметом специальных исследований (математические модели, макетирование и т. п.). При меньших скоростях поток носит характер спокойного течения. При этом $H > H_c$ и $V < V_c$. В водоочистных сооружениях водоток наиболее часто носит спокойный характер. *Чтобы убедиться в этом, необходимо проверить* справедливость двух вышеуказанных неравенств.

При однородном спокойном водотоке сечение смоченной поверхности и скорость течения в последовательных сечениях вдоль потока являются постоянными, поскольку потери напора на трение в точности компенсируются уклоном канала.

Применение формулы Базена или формулы Маннинга–Стриклера, связывающих скорость, гидравлический радиус и уклон, позволяет рассчитать одну из этих величин, зная две другие величины, т. е., три из четырех следующих параметров: расход, площадь живого сечения, периметр *смоченной поверхности и уклон.*

Исходя из уточненного таким образом нормального равновесного уровня, следует рассчитать (см. п. 4.5.3) локальные превышения уровня, или прыжки, возникающие либо при сопряжении бурного потока со спокойным, либо в результате восстановления энергии вследствие местных гидравлических сопротивлений.

В водоочистных сооружениях, где прямолинейные участки имеют, как правило, небольшую длину, изменения уровня на локальных гидравлических сопротивлениях имеют большое значение.

4.5.2. Применение универсальной номограммы

Эта номограмма (рис. 39), дающая значения коэффициента гидравлического трения λ, применима также и к каналам, имеющим стенки с неоднородной шероховатостью. *Для бетонных каналов* коэффициент шероховатости в среднем может изменяться от 0,5 мм (гладкое покрытие) до 2 мм (необработанный бетон при обычных условиях). Метод расчета тот же, что и в случае трубопровода (см. п. 4.1.2) с использованием гидравлического диаметра

$$D_r = \frac{4S_m}{P_m},$$

где:

S_m — площадь живого сечения канала, заполненного водой, $м^2$;

P_m — периметр смоченной поверхности, м.

4.5.3. Расчет частных случаев потерь напора

Расчет выполняется так же, как и для трубопроводов (см. п. 4.2), вниз по течению и для скорости полученного равномерного потока в спокойном состоянии. Локальные гидравлические прыжки выше по течению отражают перепады напора на местных гидравлических сопротивлениях.

4.5.4. Потери напора на решетке

$$\Delta h = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \frac{V_2}{2g},$$

где:

V — скорость на входе в решетку в канале, м/с.

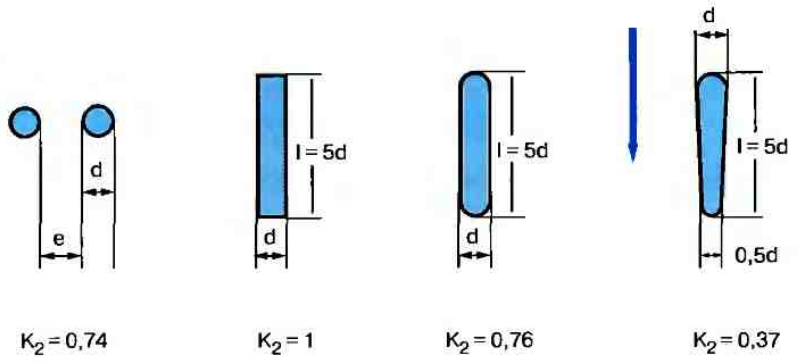


Рис. 42

Значение коэффициента K_1 (загрязнение):

- чистая решетка: $K_1 = 1$;
- загрязненная решетка: $K_1 = \left(\frac{100}{m}\right)^2$,

где m — процентная доля проходного сечения, сохраняющегося при максимально допустимом загрязнении.

Значения коэффициента K_2 (конфигурация горизонтального сечения прутьев решетки), рис. 42;

Значения коэффициента K_3 (проходное сечение между прутьями), табл. 69.

Таблица 69

$\frac{l}{4}\left(\frac{2}{e}+\frac{1}{h}\right)$	$\frac{e}{e+d}$									
	0,1	*0,2*	*0,3*	*0,4*	*0,5*	*0,6*	*0,7*	*0,8*	*0,9*	*1*
0	245	51,5	18,2	8,25	4,0	2,0	0,97	0,42	0,13	0
0,2	230	48	17,4	7,70	3,75	1,87	0,91	0,40	0,13	0,01
0,4	221	46	16,6	7,40	3,60	1,80	0,88	0,39	0,13	0,01
0,6	199	42	15	6,60	3,20	1,60	0,80	0,36	0,13	0,01
0,8	164	34	12,2	5,50	2,70	1,34	0,66	0,31	0,12	0,02
1	149	31	11,1	5,00	2,40	1,20	0,61	0,29	0,11	0,02
1,4	137	28,4	10,3	4,60	2,25	1,15	0,58	0,28	0,11	0,03
2	134	27,4	9,9	4,40	2,20	1,13	0,58	0,28	0,12	0,04
3	132	27,5	10,0	4,50	2,24	1,17	0,61	0,31	0,15	0,05

e — промежуток между прутьями.
d — ширина прутьев.
l — толщина прутье.в
h — высота погружения прутьев (наклонных или вертикальных).
Примечание: Все эти величины следует выражать в одних и тех же единицах.

4.5.5. Скорость уноса некоторых материалов

Таковая при глубине воды 1 м в канале прямоугольного сечения приведена в табл. 70.

Таблица 70

	Диаметр, мм	Средняя скорость, м/с
Ил	0,005 – 0,05	0,15 – 0,20
Тонкий песок	0,050 – 0,25	0,20 – 0,30
Песок со средним размером зерна	0,25 – 1,00	0,30 – 0,55
Неуплотненная глина	–	0,30 – 0,40
Крупный песок	1,0 – 2,5	0,55 – 0,65
Мелкий гравий	2,5 – 5,0	0,65 – 0,80
Гравий среднего размера	5 – 10	0,80 – 1,00
Крупный гравий	10 – 15	1,00 – 1,20

Поправки на иные глубины воды приведены в табл. 71.

Таблица 71

H, m	0,3	0,5	0,75	1,0	1,5	2,5
k	0,8	0,9	0,95	1,0	1,1	1,2

4.6. Водосливы

Расход воды на водосливе описывается следующей обобщенной формулой:

$$Q = \mu L_s h\sqrt{2gh},$$

где:

Q — расход, $м^3/с$ (или л/с);

μ — коэффициент расхода водослива;

L_s — ширина водосливного порога, м;

h — высота струи сливающейся воды, м (или см),

g — ускорение свободного падения, $м/с^2$ (на широте Парижа $g = 9{,}81$ $м/с^2$).

Кроме того, применяются также такие понятия, как «ковш» — высота передней стенки порога над дном канала — P и L — ширина канала перед водосливом.

4.6.1. Тонкостенный прямоугольный водослив с малой скоростью подхода

$$\mu \cong 0{,}40,$$

например, для случая слива резервуара.

■ **Частный случай кругового переливного водослива:**

$$\mu \cong 0{,}34$$

для переливного водослива, имеющего диаметр 0,20 м < ∅ < 0,70 м с раструбом, достаточным для предотвращения любой реакции ниже водослива.

4.6.2. Тонкостенный прямоугольный водослив, установленный в канале

■ **Водослив без бокового сжатия (L_s = L) с безнапорным истечением водосливной струи** (рис. 43)

В подобном режиме работают водосливы в случае выполнения следующих условий: толщина порога e меньше половины высоты струи h; водоток таков, что при водосливе между струей и нижней стенкой порога образуется свободное пространство, заполненное воздухом, находящимся при атмосферном давлении; ширина сливающейся струи в точности соответствует ширине канала.

Коэффициент расхода μ можно рассчитать по одной из следующих формул:

— по формуле Базена (1898), широко применяемой во Франции:

$$\mu_1 = \left[0{,}405 + \frac{0{,}003}{h}\right]\left[1 + 0{,}55\frac{h^2}{(h+P)^2}\right];$$

— по формуле, предложенной Швейцарским обществом инженеров и архитекторов (SIA):

$$\mu_2 = 0{,}410\left[1 + \frac{1}{1000h + 1{,}6}\right]\left[1 + 0{,}5\frac{h^2}{(h+P)^2}\right].$$

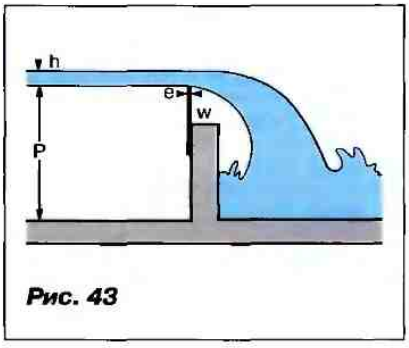


Рис. 43

Эти зависимости, где h и P выражаются в метрах, могут применяться при высоте струи h, составляющей от 0,10 до 0,60 м (формула Базена) или от 0,025 до 0,80 м (формула SIA), причем вторая из этих формул дает результаты, которые несколько занижены по сравнению с теми, что получают из формулы Базена.

Кроме того, должны быть также соблюдены следующие условия:

— для формулы Базена: значение P должно составлять от 0,20 до 2 м;

— для формулы SIA: P должно быть больше h.

Измерения h должны производиться на таком расстоянии от порога, которое, как минимум, равняется пятикратной максимальной высоте струи. Если аэрация под сливающейся струей недостаточна (сжатая струя), то расход возрастает и закономерности истечения более не выполняются, что недопустимо для измерительных водосливов.

■ **Водослив с боковым сжатием**

Обществом SIA предложена следующая формула для расчета μ:

$$\mu = \left[0{,}385 + 0{,}025\left(\frac{l}{L}\right)^2 + \frac{2{,}410 - 2\left(\frac{l}{L}\right)^2}{1000h + 1{,}6}\right]\left[1 + 0{,}5\left(\frac{l}{L}\right)^4\left(\frac{h}{h+P}\right)^2\right]$$

Таблица 72
Расход, л/с, на метр длины порога (формула Базена[1])

Высота струи h, м	*Высота «ковша» P, м*								
	0,20	*0,30*	*0,40*	*0,50*	*0,60*	*0,80*	*1,00*	*1,50*	*2,00*
0,10	64,7	63,0	62,3	61,9	61,6	61,3	61,2	61,1	61,0
0,12	85,3	82,7	81,5	80,8	80,4	79,9	79,7	79,4	79,3
0,14	108,2	104,4	102,6	101,5	100,9	100,1	99,8	99,3	99,2
0,16	133,2	128,1	125,5	124,0	123,0	122,0	121,4	120,7	120,5
0,18	160,2	153,7	150,2	148,1	146,8	145,3	144,5	143,5	143,2
0,20	189,3	181,0	176,6	173,9	172,1	170,0	168,9	167,7	167,1
0,22	220,2	210,2	204,6	201,2	198,9	196,2	194,8	193,1	192,4
0,24	253,0	241,0	234,2	230,0	227,2	223,8	221,9	219,7	218,8
0,26	287,6	273,6	265,5	260,3	256,9	252,7	250,3	247,5	246,4
0,28	323,9	307,8	298,2	292,1	288,0	282,9	280,0	276,5	275,1
0,30	361,8	343,6	332,5	325,4	320,5	314,4	310,9	306,6	304,9
0,32		380,9	368,3	360,1	345,3	347,2	343,0	337,9	335,7
0,34		419,8	405,6	396,1	389,5	381,2	376,2	370,2	367,2
0,36		460,1	444,2	433,5	426,0	416,4	410,7	403,6	400,5
0,38		502,0	484,3	472,3	463,8	452,8	446,3	438,0	434,4
0,40		545,2	525,8	512,4	502,9	490,5	483,0	473,5	469,3
0,45		659,4	635,3	618,3	606,0	589,6	579,6	566,5	560,6
0,50			752,9	732,1	716,7	696,0	682,9	665,7	657,8
0,55			878,2	853,4	834,8	809,2	792,9	770,9	760,5
0,60			1011,1	982,1	960,0	929,2	909,3	881,9	868,7

[1] Тонкостенный прямоугольный водослив без бокового сжатия.

Таблица 73
Расход, л/с, на метр длины порога (формула SIA[1])

Высота струи h, м	Высота «ковша» P, м									
	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00	2,00	3,00
0,02	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
0,04	15,5	15,1	15,0	14,9	14,9	14,9	14,9	14,9	14,9	14,9
0,06	29,0	27,8	27,5	27,4	27,3	27,2	27,2	27,2	27,1	27,1
0,08	45,7	43,3	42,5	42,2	42,0	41,9	41,8	41,7	41,6	41,6
0,10		61,2	59,8	59,2	58,8	58,6	58,3	58,2	58,1	58,0
0,12		81,5	79,2	78,1	77,5	77,2	76,8	76,5	76,2	76,2
0,14		103,9	100,6	99,0	98,1	97,5	96,9	96,5	96,0	95,9
0,16		128,5	124,0	121,7	120,4	119,5	118,6	118,1	117,3	117,1
0,18		155,1	149,2	146,2	144,3	143,2	141,8	141,1	139,9	139,7
0,20			176,3	172,3	169,9	168,3	166,5	165,5	163,9	163,5
0,22			205,1	200,1	197,0	195,0	192,6	191,3	189,2	188,7
0,24			235,6	229,5	225,7	223,1	220,1	218,4	215,6	215,0
0,26			267,7	260,4	255,8	252,7	248,9	246,3	243,3	242,4
0,28			301,5	292,9	287,4	283,7	279,1	276,5	272,0	271,0
0,30				326,9	320,4	316,0	310,5	307,4	301,9	300,6
0,32				362,3	354,9	349,7	343,2	339,4	332,9	331,3
0,34				399,2	390,7	384,7	377,1	372,1	364,9	362,9
0,36				437,5	427,8	421,0	412,3	407,1	397,9	395,6
0,38				477,1	466,3	458,6	448,6	442,7	431,9	429,2
0,40					506,0	497,4	486,1	479,3	466,9	463,7
0,45					611,0	599,9	585,0	575,9	558,7	554,1
0,50						709,8	690,9	679,1	656,2	649,9
0,55						826,9	803,6	788,8	759,3	751,0
0,60							923,0	904,8	867,9	857,1
0,65							1048,9	1027,1	981,8	968,2
0,70							1181,0	1155,4	1100,9	1084,1
0,75							1319,3	1289,5	1225,0	1204,7
0,80								1429,5	1354,1	1329,9

[1] Тонкостенный прямоугольный водослив без бокового сжатия.

при условии

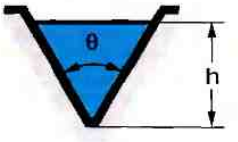
$$P \geq 0{,}30 \text{ м}; l > 0{,}31\ L; 0{,}025\frac{L}{l} \leq h \leq 0{,}80 \text{ м}; h \leq P.$$

Упомянем также упрощенную формулу Френсиса (Francis):

$$Q = 1{,}83(1-0{,}2h)h^{3/2},$$

применение которой требует выполнения следующих условий: расширение по обе стороны порога должно составлять не менее 3h, причем высота струи должна измеряться на расстоянии не менее 2 м.

4.6.3. Тонкостенный треугольный водослив



$$Q = \frac{4}{5}\mu h^2\sqrt{2gh}\ \mathrm{tg}\frac{\theta}{2},$$

где:

Q — расход, $м^3/с$;

μ — коэффициент расхода тонкостенного прямоугольного водослива без бокового сжатия, рассчитанный по формуле Базена (см. п. 4.6.2);

h — высота струи сливающейся воды, м;

θ — угол при вершине водослива.

Расход треугольного водослива можно рассчитать, зная расход прямоугольного водослива без бокового сжатия, имеющего ту же высоту струи и «ковша», для чего расход прямоугольного водослива следует умножить на

$$\frac{4}{5}h\,\mathrm{tg}\frac{\theta}{2}.$$

Для угла 90° иногда пользуются формулой Томсона (Thompson)

$$Q = 1{,}42h^{5/2}.$$

Эта формула весьма приблизительна, поскольку она не учитывает уклон «ковша» или порога.

4.7. Потери напора при движении жидкости

Обобщенное выражение, описывающее потери напора в трубопроводах любого сечения, что характерно для каналов, записывается в виде

$$\Delta h = \Delta h_0 + \Delta h_1 + \ldots .$$

Для турбулентного течения

$$\underbrace{\Delta h_0 = J_0 L_0}_{\text{Трение}} + \underbrace{K_0 \rho \frac{V_0^2}{2}}_{\substack{\text{Местные}\\ \textit{гидравлические}\\ \text{сопротивления}}},$$

где $J_0 = \dfrac{\lambda}{D_r}\dfrac{V_0^2}{2}$.

При ламинарном течении формула, описывающая Δh_0, имеет тот же вид, но

$$J_0 = \frac{64}{Re\, D_r} \rho \frac{v_0^2}{2},$$

тогда как коэффициент K_0 принимает частные значения, которые принимают на основании специальных исследований.

Значение используемых символов:

Δh — общая потеря напора, Па;

Δh_0, Δh_1,... — частные потери напора на участках, характеризуемых постоянной скоростью (v_0, v_1, ...);

J_0 — уклон трения, выраженный в паскалях на метр длины трубопровода (или канала), характеризуемого скоростью v_0;

L_0 — длина трубопровода (или канала), характеризуемого скоростью v_0, выраженная в метрах;

K_0 — сумма коэффициентов потери напора на местных гидравлических сопротивлениях при скорости v_0;

ρ — плотность жидкости при реальных условиях (температура и давление) водотока, кг/м^3;

v_0, v_1,... — скорости жидкости при реальных условиях водотока, м/с;

λ — коэффициент, получаемый с помощью универсальной номограммы (рис. 39) в зависимости от числа Рейнольдса (Re) и относительной шероховатости $\frac{k}{D_r}$ (см. пп. 3.2.3, 3.3.3 и 4.1.2).

$$Re = \frac{v_0 D_r}{\nu}$$

(ν — кинематическая вязкость жидкости, м^2/с, в данных условиях водотока;
k — шероховатость стенки, м (см. п. 4.1.2);

D_r — гидравлический диаметр трубопровода (или канала), м;

$D_r = \frac{4S}{P_m}$, где S — площадь живого сечения трубопровода (или канала), занятое жидкостью, м^2, P_m — периметр поверхности, смоченной жидкостью в данном сечении, выраженный в метрах. D_r в четыре раза превышает величину гидравлического радиуса или обычного среднего радиуса. В магистралях кругового сечения диаметром D имеем $D_r = D$. Расчет производится для потери напора под действием трения так же, как это было описано в п. 4.1.2 (трубопроводы) и п. 4.5 (каналы). О потере напора на местных гидравлических сопротивлениях см. пп. 4.2 и 4.5. Часто величину потери напора выражают в метрах водяного столба (плотность воды при 4 °С составляет 1000 кг/м). Тогда вышеприведенные формулы принимают следующий вид:

— для турбулентного течения

$$\Delta h_0 = \frac{\rho}{1000} \frac{\lambda}{D_r} \frac{v_0^2}{2g} L_0 + \frac{\rho}{1000} K_0 \frac{v_0^2}{2g} = \frac{\rho}{1000} \left(\frac{\lambda}{D_r} L_0 + K_0 \right) \frac{v_0^2}{2g};$$

— для ламинарного течения

$$\Delta h_0 = \frac{\rho}{1000} \left(\frac{64}{Re D_r} L_0 + K_0 \right) \frac{v_0^2}{2g},$$

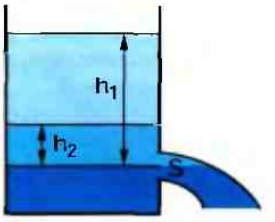
где коэффициент K_0 принимает частные значения, которые рассчитываются с помощью специальных сооружений.

4.8. Полезные сведения

■ **Время опорожнения резервуара постоянного горизонтального сечения, имеющего отверстие вблизи основания**

Время опорожнения составляет:

$$t = \frac{2S(\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2})}{ks\sqrt{2g}},$$



где:

S — площадь сечения резервуара, м^2;

s — площадь отверстия, м^2;

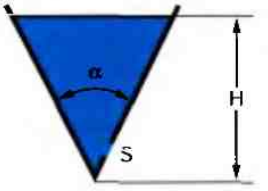
k — коэффициент сужения отверстия (см. п. 4.4);

g — ускорение свободного падения: 9,81 м/с^2;

h_1 — исходная высота уровня воды над отверстием, м;

h_2 — конечная высота уровня воды над отвер-

■ **Время опорожнения конусообразного резервуара**



$$t = \frac{2\pi}{5\ ks\sqrt{2g}} \frac{tg^2\frac{\alpha}{2}}{(H)^{5/2}}.$$

(Предполагается, что отверстие находится у вершины конуса.)



Рис. 44. Кривая производительности насоса

■ **Насосы** (рис. 44)

Мощность насоса, кВт (для воды), определяется по формуле

$$P = \frac{Q(H + \Delta h)}{\eta \cdot 366},$$

где:

Q — производительность, м^3/ч;

H — полная высота статического подъема, м вод. ст.;

Δh — потери напора в трубопроводе, м вод. ст.;

η — КПД насоса (от 0,6 до 0,9).

Когда скорость вращения n станет равной n' = kn, характеристики центробежного насоса изменятся следующим образом:

$$Q' = kQ;\ H' = k^2H;\ P' = k^3P.$$

■ **Гидравлические двигатели**

Подводимая мощность, кВт, определяется по формуле

$$P = \frac{QH\eta}{366},$$

где:

Q — расход, $м^3/ч$;

H — падение напора воды, м;

η — КПД турбины.

Значения η:

Гидравлическое колесо 0,70–0,75

Турбина Френсиса 0,70–0,88

Турбины Каплана (Kaplan)

и Пельтона (Pelton).....0,70–0,92

5. Электричество

5.1. Единицы, обозначения

Таблица 74

I	Сила тока	Ампер	А
u	Напряжение постоянного или однофазного переменного тока (простое напряжение)	Вольт	В
U	Напряжение между двумя фазами трехфазного тока	Вольт	В
P	Активная мощность	Ватт	Вт
Pa	Полная (кажущаяся) мощность	Вольт-ампер	В · А
R	(Активное) сопротивление	Ом	Ом
X	Реактивное сопротивление	Ом	Ом
Z	Полное сопротивление (импеданс)	Ом	Ом
cosφ	Коэффициент мощности (или tgφ)		
ρ	Коэффициент полезного действия		
C	Емкость	Фарада	Ф
L	Индуктивность	Генри	Гн

5.2. Определения и наиболее употребительные формулы

5.2.1. Постоянный ток

■ **Сила тока**

$$I = \frac{P}{U}.$$

■ **Сопротивление**

$$R = r\frac{l}{s}10^{-2},$$

где:

r — удельное электрическое сопротивление, мкОм · см;

l — длина, м;

s — сечение, мм^2.

5.2.2. Переменный ток

■ **Коэффициент мощности или cosφ**



Рис. 45. Случай цепи, содержащей самоиндуктивность

Сила тока и напряжение переменного тока редко находятся в одной фазе. Коэффициентом мощности называют косинус угла, образованного векторами силы тока и напряжения.

Включение в электрическую цепь самоиндукции смещает назад интенсивность относительно силы тока, а включение емкости смещает ее вперед.

В обоих случаях мощность уменьшается (рис. 45).

Для промышленного тока синусоидальной формы (общий случай):

— $I_a = I\cos\varphi$ — активный ток;

— $I_r = I\sin\varphi$ — реактивный ток.

■ **Полная, активная и реактивная мощность**

I — сила тока, показываемая амперметром, U — напряжение между фазами в трехфазной сети.

u — напряжение в однофазной сети между фазой и нейтралью. Выражения для мощности приведены в табл. 75.

Полная мощность выражается в вольт-амперах (В · А).

Активная мощность выражается в ваттах (Вт).

Реактивная мощность выражается в реактивных вольт-амперах (В · $А_р$).

Ненадлежащие значения cosθ наносят ущерб как потребителю, так и производителю энергии. Они вынуждают использовать в электрических линиях провода большего сечения и повышать полную мощность генераторов и трансформаторов переменного тока.

■ **Полное сопротивление цепи**

Полное сопротивление является результирующей омического и реактивного сопротивления цепи:

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2},$$

где:

R — омическое сопротивление;

X — реактивное сопротивление (индуктивность, емкость).

Таблица 75

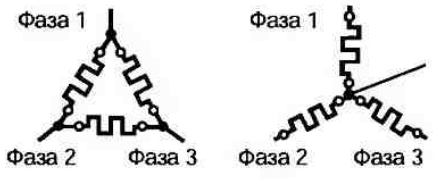
	Однофазная сеть	*Трехфазная сеть*
Полная (кажущаяся) мощность	UI	$\sqrt{3}\,UI$
Активная мощность	$UI\cos\varphi$	$\sqrt{3}\,UI\cos\varphi$
Реактивная мощность	$UI\sin\varphi$	$\sqrt{3}\,UI\sin\varphi$

Количество теплоты, выделяемой в течение одной секунды электрической цепью, имеющей сопротивление R при прохождении тока I, описывается следующим выражением:

$$W, \text{Дж} = Pt = RI^2.$$

■ **Соединение треугольником — соединение звездой**

Сопротивления обмотки двигателя могут подключаться треугольником или звездой. На рис. 46 показаны эти способы подключения.



Соединение треугольником — Соединение звездой

Рис. 46

5.3. Промышленное применение

5.3.1. Оборудование общего назначения

■ **Определение среднего cosφ оборудования**

Пусть Q_a — потребление активной энергии за данный период времени, измеренное с помощью счетчика активной энергии, а Q_r — потребление реактивной энергии за тот же период времени, измеренное с помощью счетчика реактивной энергии. Тогда средний cosφ оборудования можно рассчитать по формуле

$$\cos\varphi = \frac{Q_a}{\sqrt{Q_a^2 + Q_r^2}}.$$

■ **Повышение cosφ**

Поскольку потери в электрической сети за счет эффекта Джоуля пропорциональны I^2, тогда как потребляемая электрическая энергия пропорциональна лишь I cosφ, администрация электрических сетей штрафует потребителей, пользующихся об-

орудованием, коэффициент мощности которого имеет меньшее значение, чем величина, установленная поставщиком (для французских сетей эта величина $\cos\varphi$ составляет 0,93, что соответствует $\operatorname{tg}\varphi = 0{,}4$).

В тех случаях, когда снижение $\cos\varphi$ происходит в результате индуктивной реакции, его значение повышают путем установки батареи конденсаторов. Мощность батареи конденсаторов (выраженная в киловаттах), которая необходима для достижения требующегося значения $\cos\varphi$, с достаточной точностью можно рассчитать лишь после 4–6 месяцев эксплуатации водоочистной станции.

Однако для того, чтобы скомпенсировать заниженный коэффициент мощности в течение этого переходного периода, рекомендуется устанавливать батарею конденсаторов, мощность которой составляет около 10 % суммарной установленной мощности станции.

5.3.2. Асинхронные двигатели

В промышленности наиболее часто применяются асинхронные двигатели. Вся представленная ниже информация относится к двигателям именно этого типа.

■ Номинальная мощность. Потребляемая мощность

Номинальной считается мощность, указываемая в каталоге или на фирменной табличке, установленной на двигателе. Она соответствует **механической мощности**, развиваемой на валу двигателя, и выражается в киловаттах.

Потребляемая электрическая мощность рассчитывается из соотношения

$$P_{\text{потребляемая}} = \frac{\text{Подводимая механическая мощность}}{\text{КПД}}$$

Она также выражается в киловаттах, и именно ее следует учитывать при составлении баланса мощности комплекса оборудования.

Двигатель должен эксплуатироваться при частоте тока, предусмотренной изготовителем. Двигатель, рассчитывавшийся для эксплуатации на частоте 50 Гц, будет вырабатывать меньший вращающий момент при подключении к сети с частотой 60 Гц.

■ Коэффициент полезного действия

У обычных двигателей КПД (ρ), как правило, возрастает при увеличении их мощности.

Пример:

— двигатель мощностью 50 кВт: $\rho = 0{,}85$;

— двигатель мощностью 1 кВт: $\rho = 0{,}70$.

Для данного двигателя значение КПД, установленное изготовителем, соответствует эксплуатации при полной нагрузке и слегка снижается при ее уменьшении.

Пример для двигателя мощностью 50 кВт:

— $\rho = 0{,}85$ при $^4/_4$ нагрузки;

— $\rho = 0{,}82$ при $^3/_4$ нагрузки;

— $\rho = 0{,}80$ при $^1/_2$ нагрузки.

■ Определение мощности двигателя

При определении номинальной мощности двигателя рекомендуется устанавливать следующий запас мощности по отношению к механической мощности, погло-

щаемой оборудованием, которое он приводит в действие (за исключением некоторых особых видов оборудования: дробилки, мельницы):

— 10–15 % в случае прямого привода;

— 20 % при использовании ременной передачи.

■ Напряжение питания

— Поскольку мощность находится практически в квадратичной зависимости от напряжения, необходимо следить за тем, чтобы двигатель в точности соответствовал напряжению в сети питания.

Например, двигатель, который при напряжении питания 380 В вырабатывает на валу мощность 15 кВт, снижает свою мощность до 12,5 кВт при уменьшении напряжения до 350 В.

— Большинство производителей двигателей устанавливает на них распределительные коробки с шестью выводами (рис. 47), что позволяет осуществлять их подсоединение звездой (рис. 48) или треугольником (рис. 49) путем простого перемещения соединительных перемычек: например, первая из них используется при напряжении питания 380 В трехфазного тока, вторая — при напряжении 220 В трехфазного тока.

Если пуск двигателя производится при подсоединении треугольником, необходимо, чтобы каждому из шести выводов распределительной коробки соответствовало определенное напряжение (табл. 76).

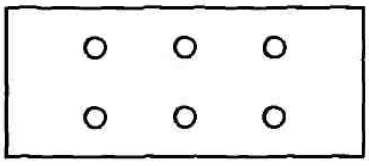


Рис. 47. Распределительная коробка с 6 выводами

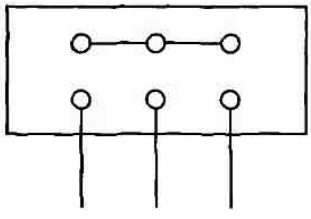


Рис. 48. Соединение звездой. Двигатель 220/380, напряжение питания 380 В

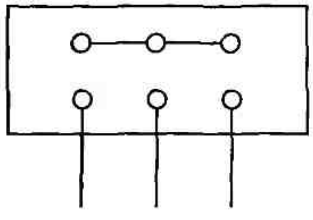


Рис. 49. Соединение треугольником. Двигатель 220/380, напряжение питания 220 В

Таблица 76

Напряжение в сети питания, В	*Напряжение на двигателе, В*
220	220/380
380	380/660
440	440/762

При таком режиме пуска не требуется устанавливать соединительных перемычек на распределительной коробке.

■ Скорость асинхронных двигателей при холостом ходе

Асинхронные двигатели однофазного или трехфазного тока при холостом ходе имеют скорость, которая практически равняется синхронной скорости, описываемой следующим выражением:

$$N = \frac{60 \cdot F}{n},$$

где:

N — число оборотов в минуту (об/мин);

F — частота, выраженная в периодах в секунду;

n — число пар полюсов.

В табл. 77 показана зависимость скорости от частоты и количества полюсов двигателя.

Таблица 77

	Количество полюсов	*Частота, Гц*	*Скорость, об/мин*
Двигатель	2	50	3000
	4	50	1500
	6	50	1000
	2	60	3600
	4	60	1800
	6	60	1200

При нагрузке скорость несколько ниже скорости вращения при холостом ходе. Различие между этими величинами соответствует величине сдвига, описываемого следующим соотношением:

$$g = \frac{\text{Синхронная скорость} - \text{Скорость при нагрузке}}{\text{Синхронная скорость}},$$

g составляет 2–8 % синхронной скорости.

■ Выбор двигателя и режима пуска

Этот выбор определяется характеристиками оборудования, которое двигатель должен приводить в действие, а также параметрами сети электрического питания.

Что касается приводимого в движение оборудования, то, независимо от режима пуска, необходимо, чтобы ускоряющий момент вращения (разность между вращающим моментом на валу и тормозящим моментом) был достаточен для установления групповой скорости. Выполнение этого условия зависит от двух основных факторов:

— махового момента Gd², выражаемого в ньютонах на квадратный метр;

— вращающего момента, необходимого для пуска машины.

Некоторые машины запускают практически на холостом ходе (например, вентиляторы), однако масса и диаметр вращающихся деталей (т. е. элементов, определяющих величину Gd²) таковы, что приведение их во вращение требует довольно большой энергии, которая практически полностью превращается в кинетическую.

В других машинах (насосы-растиратели, компрессоры) двигатель сразу после подачи напряжения должен обеспечивать возможность выполнения механической

работы при одновременном увеличении скорости. Таким образом, величина пускового момента является очень важным фактором.

Обычно рекомендуется режим «прямого» пуска, обладающий следующими преимуществами:

— более быстрое приведение во вращение;

— пониженное суммарное нагревание.

Этот режим возможен в следующих случаях:

— если достаточна пропускная способность электрической сети;

— если машина, приводимая во вращение, способна механически выдержать пусковой момент.

В резервных (аварийных) схемах установленная мощность ограничена, так что в большинстве случаев приходится использовать режимы последовательного пуска.

В табл. 78 приведены характеристики различных режимов пуска при постоянном токе (k — выбранное значение коэффициента пускового момента).

Таблица 78

Режим пуска	*Пусковой момент*	*Скачок тока*
Прямой	Cd	Id
Звезда, треугольник	0,3 Cd	0,3 Id
Сопротивление статора	kCd	$\sqrt{k}$Id
Автотрансформатор	kCd	kId

В табл. 79 приводятся значения отношений реального пускового тока и пускового момента к номинальным для двигателей различного типа (приближенные значения).

Таблица 79

Тип двигателя	$\frac{Id}{In}$	$\frac{Cd}{Cn}$
Короткозамкнутый ротор (прямой пуск)	6	1,6
Короткозамкнутый ротор (прямой пуск)	2	0,6
Фазный ротор с контактными кольцами	1,33	0,8–2,0

Id — пусковой ток;

In — номинальный ток при полной нагрузке;

Cd — пусковой момент;

Cn — номинальный момент вращения;

Cn выражается в ньютон-метрах.

Если N — скорость, выраженная в оборотах в минуту, а P — номинальная мощность в киловаттах, то

$$Cn = \frac{9564P}{N}$$

(раньше в качестве единицы измерения использовался килограмм-сила-метр, причем 1 кгс = 9,81 Н).

■ **Потребляемый ток**

Постоянный ток: $I = \frac{Pn10^3}{u\rho}$.

Однофазный ток: $I = \frac{Pn10^3}{u\rho\cos\varphi}$.

Трехфазный ток: $I = \frac{Pn10^3}{u\sqrt{3}\rho\cos\varphi}$.

Pn — номинальная мощность двигателя, кВт.

■ **Приблизительные значения потребляемого тока** (двигатель мощностью от 1 до 10 кВт)

Таблица 80

Ток	*1500 об/мин*	*3000 об/мин*
Однофазный 220 В	5,5 А на 1 кВт	5 А на 1 кВт
Трехфазный 220 В	4,3 А на 1 кВт	3,8 А на 1 кВт
Трехфазный 380 В	2,5 А на 1 кВт	2,2 А на 1 кВт

Для данной мощности величина КПД и cosθ уменьшаются с увеличением числа полюсов, а поглощаемый ток возрастает с уменьшением номинальной скорости.

Таким образом, двигатель, вращающийся со скоростью 750 об/мин, поглощает тока примерно на 20 % больше, чем двигатель той же мощности при скорости 3000 об/мин, и на 10 % — при скорости вращения 1500 об/мин.

■ **Кабели питания**

Поскольку допустимое падение напряжения на клеммах двигателя, работающего при полной нагрузке, составляет 5 %, сечение кабелей питания должно рассчитываться исходя из этого ограничения с учетом тока, поглощаемого при полной нагрузке, и длины кабеля.

В табл. 81 в качестве примера приведены характеристики кабеля питания трехфазным током напряжением 380 В, имеющего максимальную длину 25 м, а также диаметр кабельного ввода распределительной коробки.

Предполагается, что четвертый провод используется для заземления двигателя, что обычно выполняется внутри распределительной коробки. Использование с этой целью анкерных болтов запрещается.

Следует помнить, что в случае пуска двигателя, подсоединенного по схеме звезда — треугольник, следует использовать два кабеля (сечение проводов может быть тем же самым). В одном из этих кабелей находится провод заземления.

■ **Допустимое падение напряжения в электрической цепи**

Французский стандарт NF C 15.100 устанавливает следующие значения падения напряжения, выраженные в процентах от величины напряжения в сети:

— 3 % для осветительных сетей;

— 5 % для силовых линий.

Таблица 81

Мощность двигателя, кВт	*Количество медных проводов и их сечение, мм²*	*Диаметр кабельного ввода, мм*
До 8	4 x 2,5	13
От 8 до 14	4 x 4	16
От 14 до 18	4 x 6	16
От 18 до 25	4 x 10	21

При пуске двигателей в общем случае допускается 10%-е падение напряжения в силовых линиях.

5.3.3. Абонирование услуг электрической сети — контракт на поставку электроэнергии

При составлении договора на поставку электроэнергии следует исходить из суммарной мощности, потребляемой одновременно из распределительной сети и, при необходимости, оптимизированной, исходя из внутрисуточного тарифа, установленного поставщиком.

Дело в том, что в зависимости от сезона поставщики устанавливают различные внутрисуточные тарифы на потребление энергии, которые могут различаться по стоимости в один-три и даже в четыре раза!

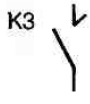
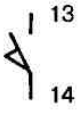
Таким образом, прежде всего необходимо ознакомиться с местными тарифами на электроэнергию и составить эксплуатационный баланс.

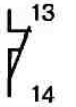
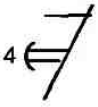
5.4. Графические символы на электрических схемах (в соответствии со стандартами CEN)

5.4.1. Контакты и прерыватели

	Размыкающий контакт и прерыватель
	Размыкающий контакт
Q1	Разъединитель
KM1	Контактор
	Прерыватель тока
Q2	Выключатель
Q3	Выключатель-разъединитель

	Автоматический выключатель-разъединитель
Q5	Плавкий разъединитель (предохранитель)
	Отключающий контактор с автоматическим расцеплением
	Плавкий прерыватель
K1	Переключающий контакт с размыканием цепи
	Переключающий контакт без размыкания
	Замыкающий контакт с автоматическим возвратом
	Размыкающий контакт с автоматическим возвратом

	Контакт (контактного узла) с опережением замыкания по отношению к замыканию всего узла
	Контакт (контактного узла) с опережением размыкания по отношению к размыканию всего узла
	Импульсный контакт с мгновенным замыканием при воздействии соответствующего управляющего органа
	Импульсный контакт с мгновенным замыканием при освобождении соответствующего управляющего органа
	Конечный выключатель, замыкающий контакт

	Конечный выключатель, размыкающий контакт
	Замыкающий контакт с замедлением при включении устройства, содержащего контакт
	Замыкающий контакт с замедлением при выключении устройства, содержащего контакт
	Размыкающий контакт с замедлением при включении устройства, содержащего контакт
	Размыкающий контакт с замедлением при выключении устройства, содержащего контакт

5.4.2. Переключатели

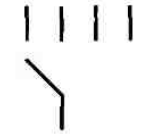
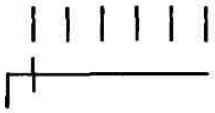
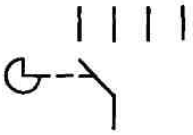
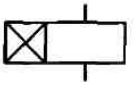
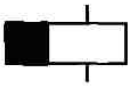
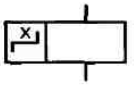
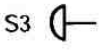
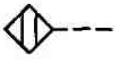
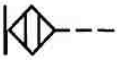
	Многопозиционный переключатель. Применять для небольшого числа позиций
	Многопозиционный переключатель

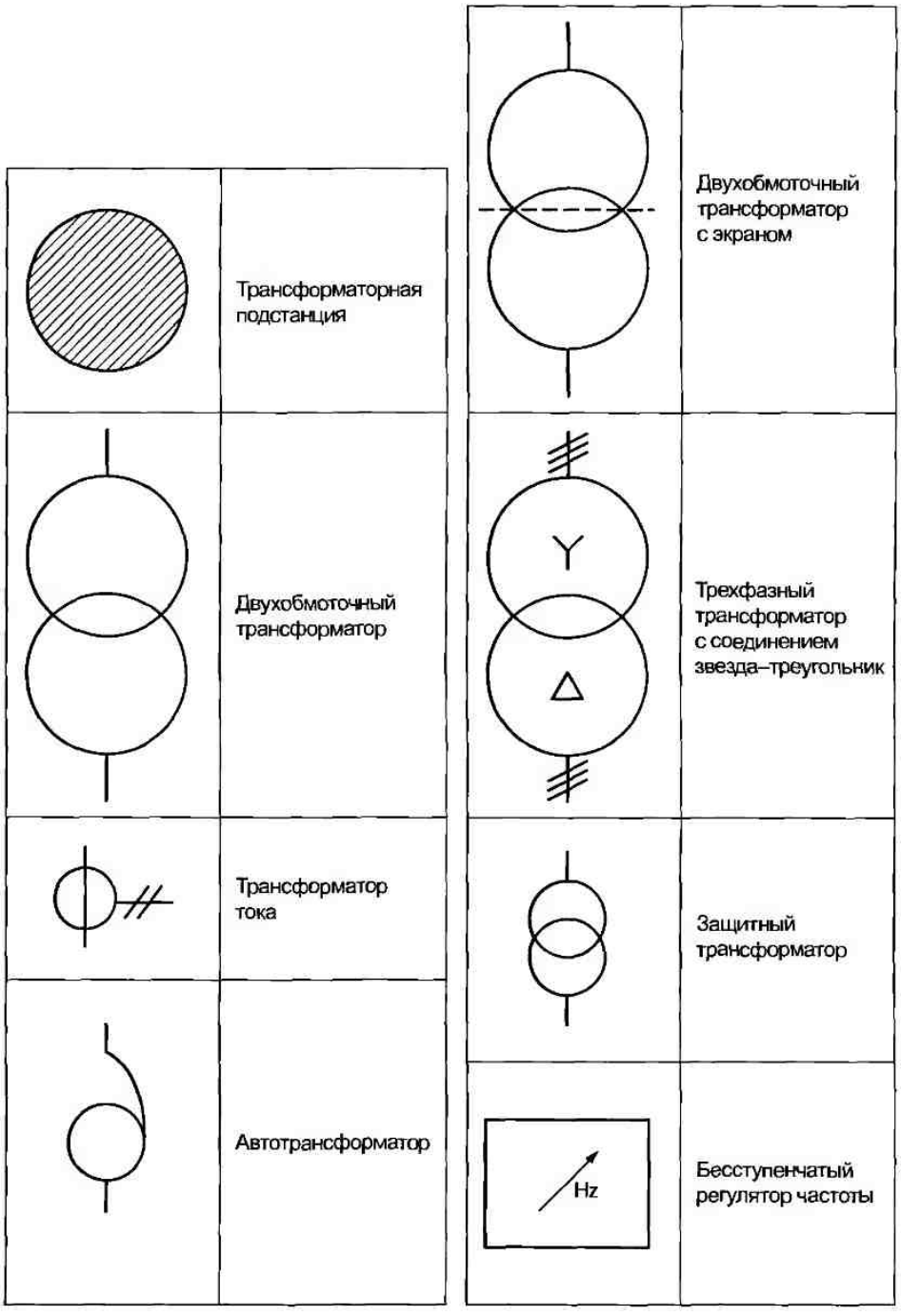
	Схема позиций
	Кулачковый переключатель

5.4.3. Управляющие органы

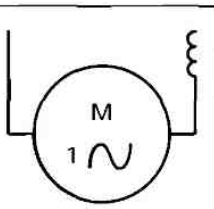
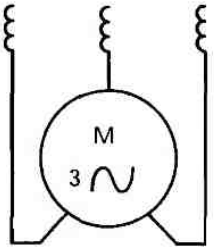
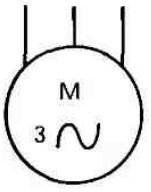
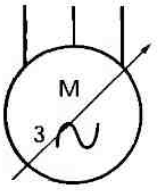
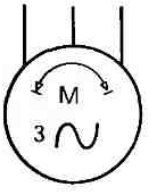
	Управляющий орган, катушка реле
	Управляющий орган пускового реле с задержкой времени
	Управляющий орган реле с задержкой выключения
	Управляющий орган шагового реле (число шагов – x)
	Контактные часы
	Исполнительный орган немедленного действия типа ладонного кнопочного выключателя
	Кнопочное управление
	Привод с вращательным движением

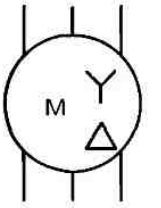
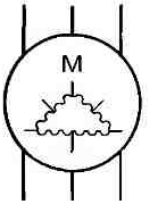
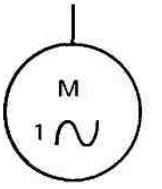
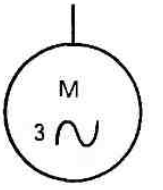
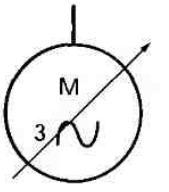
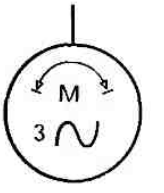
	Ступенчатый привод
	Механическая блокировка между двумя аппаратами
	Управление ключом
	Устройство с установленным зацеплением
	Устройство с разъединенным зацеплением
	Управление с помощью электрических часов
	Исполнительный орган немедленного действия со ступенчатым приводом
	Управление посредством «эффекта близости»
	Управление посредством прикосновения

5.4.4. Трансформаторы

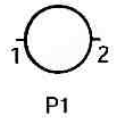
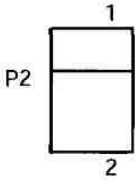
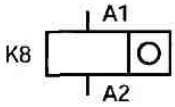
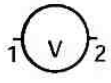
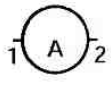
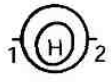


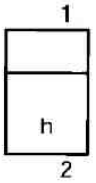
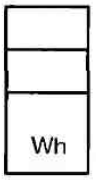
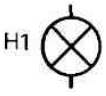
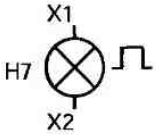
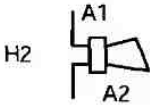
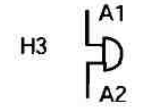
5.4.5. Двигатели

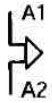
	Однофазный двигатель последовательного возбуждения
	Трехфазный двигатель последовательного возбуждения
	Трехфазный асинхронный двигатель с короткозамкнутым ротором
	Двигатель с изменяющейся частотой вращения
	Двигатель с двумя направлениями вращения

	Двигатель звезда – треугольник
	Двигатель Dahlander
	Однофазный двигатель последовательного возбуждения
	Трехфазный двигатель последовательного возбуждения
	Двигатель с изменяющейся частотой вращения
	Двигатель с двумя направлениями вращения

5.4.6. Показывающие электроизмерительные приборы и аппараты

	Показывающий прибор
	Регистрирующий прибор
	Интегрирующий измерительный прибор
	Счетчик электрических импульсов
	Вольтметр
	Амперметр
	Термометр

	Счетчик отработанных часов
	Счетчик активной энергии
	Счетчик энергии по нескольким тарифам (представлен счетчик для случая двух тарифов)
	Лампочка
	Мигающая сигнальная лампочка
	Звуковой сигнализатор
	Звонок

H4 	Зуммер
H5 	Сирена

5.4.7. Стандартизация в области электротехники

В различных странах электротехническое оборудование стандартизуется в соответствии с национальными и международными стандартами, в числе которых можно указать:

— стандарты UTE (Технический союз инженеров-электриков), Франция;
— стандарты CEN (Европейский комитет по стандартизации);
— стандарты IEC или CEI (Международная электротехническая комиссия);
— стандарты VDE (Союз немецких электротехников), Германия;
— стандарты BSI (Британская организация по стандартизации), Великобритания;
— стандарты CEI (Итальянский электротехнический комитет), Италия;
— стандарты NEMA (Национальная ассоциация производителей электрооборудования), США;
— стандарты ANSI (Национальный институт стандартизации), США.

5.5. Различные численные значения

■ **Удельное сопротивление (проводимость) основных металлов и электропроводящих сплавов**

Удельное сопротивление при t °C

$$r_t = r_o(1 + at^\circ),$$

где:

r_o — удельное сопротивление при 0 °C;
a — температурный коэффициент;
t ° — температура в градусах Цельсия.

■ **Напряжение свинцового аккумулятора**

2 В на элемент.

■ **Минимальное сопротивление изоляции низковольтного двигателя в расчете на 1 вольт рабочего напряжения**

1000 Ом.

5.6. Индивидуальная безопасность

Принято считать неопасными следующие напряжения:

— 50 В для постоянного тока;
— 24 В для однофазного тока;

Таблица 82

Материал проводника	*Сопротивление, мкОм · см (удельное сопротивление) при 0 °С*	*Температурный коэффициент*
Электролитическая медь	1,593	0,00388
Отожженная медь	1,538	0,0045
Алюминий	2,9	0,0039
Серебро	1,505	0,0039
Чистое железо	9,065	0,00625
Железная проволока	13,9	0,00426
Стальная проволока	15,8	0,0039
Телефонный провод из кремнеземистой бронзы	3,84	0,0023
Ферроникель	78,3	0,00093
Мельхиор	30	0,00036
Константан	50	0
Ртуть	95	0,00099
Цинк	6	0,0037

— 42 В для трехфазного тока с заземленной нейтралью.

Допустимое предельное значение силы тока, не представляющей опасности для здоровья, равняется 25 мА для переменного тока и 50 мА для постоянного тока.

Принимая, что электрическое сопротивление тела человека составляет от 1000 до 2000 Ом, получаем

$$I = \frac{U}{1000} = 0{,}05A,$$

откуда: u = 50 В постоянного тока и U = 25 В переменного тока.

6. Контрольно-измерительная аппаратура

Размещение приборного оборудования отображается на технологических схемах, которые обычно носят следующие названия:

— P&I, *Piping and Instrumentation* (трубопроводы и контрольно-измерительное оборудование);

— PID, *Piping Instrumentation Diagram* (схема размещения контрольно-измерительного оборудования на трубопроводах).

Приборы и их функции обозначаются символами, в верхней части которых указана информация для их функциональной идентификации (см. рис. 50).

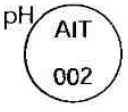


Примечания.
[1] Если приборы или аппаратура установлены за щитом или недоступны для оператора, употребляются те же символы, но горизонтальные линии заменяются пунктирными.
[2] Место размещения аббревиатур, идентифицирующих тип анализа.

Рис. 50. Базовые символы, используемые для обозначения контрольно-измерительной аппаратуры

В табл. 83 приведены различные измеряемые величины (переменные) и функции приборов (согласно стандартам AFNOR E.04.203 и ISA.5S.1).

Пример: AIT — анализатор данных датчика pH, установленный в помещении:



6.1. Принцип кодификации

Функциональная идентификация осуществляется 2–4 буквенными символами (прописные буквы). Этот буквенный код состоит из двух частей:

— 1-я часть: первая буква (переменная) со своим модификатором, общая для всей аппаратуры одного контура;

— 2-я часть: последующие буквы, обозначающие функции прибора (табл. 83).

Таблица 83
Идентификационная таблица элементов кода, используемого для кодироаания функции или отдельного прибора

	Первая буква		*Последующие буквы*		
	Измеряемая переменная или процесс	*Модификатор*	*Пассивная или информационная функция*	*Выходная функция*	*Качественное определение*
A	Анализ		Аварийный сигнал		
B	Горение		На выбор	На выбор	На выбор
C	Удельная проводимость			Регулирование	

Таблица 83 (окончание)

	Первая буква		Последующие буквы		
	Измеряемая переменная или процесс	*Модификатор*	*Пассивная или информационная функция*	*Выходная функция*	*Качественное определение*
D	Плотность Концентрация[1] Мутность	Дифференциальный	Отказ[1]		
E	Электрическое напряжение		Первичный элемент		
F	Расход	Расход–доля			
G	На выбор		Смотровое стекло		
H	Ручное управление				Высокое (очень высокое)
I	Сила тока		Индикация		
J	Мощность	Опрос измерительных каналов			
K	Время	Выдержка времени		Выбор режима ручной/автоматический	
L	Уровень		Световая сигнализация		Низкий (очень низкий)
M	Влажность				Средняя промежуточная
N	Вязкость[1] На выбор		Питание датчиков	На выбор	На выбор
O	На выбор		Калиброванное отверстие		
P	Давление Разрежение		Испытательная точка Точка пробоотбора		
Q	Количество	Интегрирование Суммирование	Интегрирование. Суммирование		
R	Излучение		Самопишущий прибор Печатное устройство		
S	Скорость. Частота	Безопасность		Контакт Переключение	
T	Температура			Датчик	
U	Кратная переменная		Многофункциональность	Многофункциональность	Многофункциональность
V	Колебания			Регулирующее устройство Регулировочный клапан	
W	Масса Сила. Момент		Труба Измерительные колодцы		
X	На выбор		Гальваническая изоляция[1]	На выбор	На выбор
Y	Событие			Реле–преобразователь	
Z	Положение Длина			Исполнительный орган	

[1] Не нормируется стандартами AFNOR и ISA.

Примечание. На выбор: оставляется на усмотрение потребителя.

6.2. Сочетания буквенных символов

В табл. 84 представлены наиболее употребительные функциональные обозначения — идентификаторы.

Можно привести несколько примеров кодов, которые могут использоваться и в обратном порядке:

FE — первичный элемент измерения расхода. Пример: диафрагма, трубка Вентури и т. п.;

FO — калиброванное отверстие, ограничивающее расход;

PCV — автономный регулятор давления. Пример: редуктор;

PSV — автономное устройство безопасности в отношении давления. Пример: предохранительный клапан;

PC — регулятор давления;

PV — регулирующий вентиль.

Таблица 84
Примеры буквенных кодов, определяющих функцию или оборудование

Первые буквы			Последующие буквы											
Измеряемая переменная			Первичный элемент	Функциональное устройство						Регулирующее устройство			Сигнализация	
				I	T	R	C	S	Y				L	A
Начальная буква	Значение	Модификатор	Датчик	Индикатор	Датчик	Регистрирующее или печатное устройство	Регулятор	Контакты	Различные реле	Клапан, вентиль	Орган управления и пр.	Автономность	Контрольная лампа	Аварийный сигнал
	Обычная комбинация следующих букв	-D, -F -J -Q -S	-E, -P -O, -W	-I -IS -G	-I -IT	-R -RS	-C -IC -RC	-SH (H) -S M -SL (L)	-Y	-V	-Z	-CV -SV	-LH (H) -LM -LL (L)	-AH (H) -AM -AL (L)
A	Анализ		AE AP	AI AIS	AT, AIS	AR	AC, AIC, ARC	ASH...	AY	AV	AZ		ALH...	AAH...
B	Горение (детектирование пламени)		BE		BT			BSL...			BZ		BLH BLL	BAL L
C	Удельная проводимость		CE	CI CIS	CIT CT	CR	CC, CIC, CRC	CSH...	CY	CV	CZ		CLH... CLL...	CAH...
D	Плотность Концентрация Мутность		DE DP	DI	DT, DIT	DR	DC, DIC, DRC	DSH...	DY	DV	DZ		DLH...	DAH...
E	Электрическое напряжение			EI	ET, EIT	ER	EC, EIC, ERC	ESH, ESL	EY	EV	EZ		ELLL... ELH	EAH ... EALL
F	Расход Доля расхода Суммарный расход Визуализированный расход	FF FQ	FE, FO FQ	FI, FIS FFI FQI FG	FT, FIT FFT	FR FFR FQR	FC, FIC, FFC, FFIC,	FSH... FFS H	FY FFY	FV FFV	FZ FFZ	FCV	FLH... FFLH...	FAH... FFA H
G	На выбор потребителя													
H	Ручное управление						HC, HIC	HSH ...		HV	HZ	HCV		
I	Ток		IE	II IIS	IT	IR IRS	IC, IRC, IIC	ISH... ISHH ...	IY		IZ			IAH... IAHH
J	Мощность		JE	JI JIS		JR JRS	JC, JIC, JRC	JSHH...						
K	Время	KQ		KI		KR		KQS						
L	Уровень		LE	LI, LIS LG	LT, LIT	LR	LC, LIC, LRC	LSH, LSL	LY	LV	LZ	LCV	LLH...	LAH...
M	Влажность		ME	MI	MT, MIT	MR	MC, MIC, MRC	MSL MSHH ...	MY	MV	MZ	MCV MSV	MLH...	MAH ...

Таблица 84 (окончание)

Первые буквы			Последующие буквы											
Измеряемая переменная			Первичный элемент	Функциональное устройство						Регулирующее устройство			Сигнализация	
				I	T	R	C	S	Y				L	A
Начальная буква	Значение	Модификатор	Датчик	Индикатор	Датчик	Регистрирующее или печатное устройство	Регулятор	Контакты	Различные реле	Клапан, вентиль	Орган управления и пр.	Автономность	Контрольная лампа	Аварийный сигнал
	Обычная комбинация следующих букв	-D, -F -J -Q -S	-E, -P -O, -W	-I -IS -G	-I -IT	-R -RS	-C -IC -RC	-SH (H) -S M -SL (L)	-Y	-V	-Z	-CV -SV	-LH (H) -LM -LL (L)	-AH (H) -AM -AL (L)
N	Вязкость		NE	NI	NT, NIT	NR	NC, NIC, NRC	NSL L, NSH ...	NY	NV	NZ		NLH H,	NAL L
O	На выбор потребителя													
P	Перепад давлений		PP	PI, PIS	PT, PIT	PR	PC, PIC,	PSH	PY	PV	PZ	PCV	PLH	PAH
	абс./отн.	PD		PDI	PDT	PDR	PDC	PDS H	PDY	PDV	PDZ	PDC V	PDL H	PDA H
	Относительное давление для безопасности	PS	PSE								PSZ	PSV		
Q	Количество Подсчет		QE	QI QIS	QT QIT	QR QRS		QSH/ HH QSL/L L...	QY	QV	QZ		QLL...	QAL...
R	Излучение		RE	RI RIS	RT	RR							RLH...	RAH...
S	Скорость		SE	SI SIS	ST SIT	SR	SC, SIC, SRC	SSH/ HH, SSL/ LL...	SY		SZ		SLH ...	SAL... SAH...
T	Температура	TD TJ	TE TDE TW	TI, TIS TDI	TT, TIT TDT	TR TDR	TC, TIC, TDC	TSH ... TDSH	TY TDY	TV TDV	TZ TDZ	TCV	TLH... TDLH	TAH... TDAH
	для безопасности	TS	TSE									TSV		
U	Кратная переменная			UI		UR								
V	Механические величины (например, колебания)		VE	VI VIS	VT VIT	VR VRS		VSH... VSHH ...	VY		VZ		VLH... VLHH	VAH... VAHH
W	Масса или момент силы		WE	WI	WT, WIT	WR	WC, WIC	WSH	WY	WV	WZ		WLH	WAH
	Суммарная масса	WQ		WQI										
X	На выбор потребителя													
Y	Событие							YSH...					YL YLH...	YA YAH...
Z	Положение, длина		ZE	ZI	ZT, ZIT			ZSH, ZSL					ZLH...	ZAH...

Примечание. В таблицу внесены не все буквосочетания, а лишь наиболее важные из них.

7. Теплота

7.1. Некоторые понятия физики газообразного состояния и термодинамики

7.1.1. Идеальные газы

Идеальный газ подчиняется закону Мариотта (при изотермическом процессе произведение объема на давление есть величина постоянная) и закону Гей-Люссака (при постоянном объеме давление идеального газа пропорционально абсолютной температуре).

7.1.1.1. Закон Мариотта

$$PV_m = RT,$$

где:

P — давление газа, Па;

V_m — молярный объем, $м^3$/моль;

T — абсолютная температура, K;

R — универсальная газовая постоянная идеального газа: 8,314 Дж/(моль · K).

7.1.1.2. Закон Гей-Люссака

$$\frac{\rho(1+\alpha t)}{P} = \frac{\rho_1(1+\alpha t_1)}{P_1},$$

где ρ, ρ_1 — плотности газа при давлениях P, P_1 и температурах t и t_1, выраженных в градусах Цельсия;

$$\alpha = \frac{1}{273} = 0{,}00367.$$

7.1.1.3. Закон Дальтона

Этот закон описывает смесь идеальных газов: «Давление, внутренняя энергия, энтальпия и энтропия смеси идеальных газов равны соответственно сумме парциальных давлений, парциальных внутренних энергий, парциальных энтальпий и парциальных энтропий, которые имели бы эти газы, если бы каждый из них в одиночку заполнял весь объем, занимаемый смесью этих газов, и находился при температуре смеси», т. е.:

$$p_i \cdot V = n_i RT,$$

где:

$P = \Sigma p_i$;

p_i — парциальное давление i-го компонента в смеси;

n_i — число молей i-го компонента в смеси.

7.1.1.4. Закон Авогадро–Ампера

$$M = 29d.$$

Это соотношение, связывающее молярную массу газа M, выраженную в граммах на моль, с плотностью этого газа по отношению к воздуху при нормальных условиях температуры и давления.

7.1.1.5. Удельная теплоемкость

По определению удельная теплоемкость равняется отношению теплоемкости к массе. Теплоемкостью называют количество теплоты dQ, которое необходимо подвести к системе для повышения ее температуры на 1 °С.

Для газов различают удельную теплоемкость при постоянном давлении c_p и удельную теплоемкость при постоянном объеме c_v.

В табл. 85 приведены удельные теплоемкости некоторых газов при постоянном давлении, кДж/(кг · °С), измеренные при 0 °С и давлении 760 мм рт. ст.

Таблица 85

Воздух	1	Диоксид углерода	0,88
Кислород	0,92	Хлор	0,48
Азот	1,06	Диоксид серы	0,63
Аммиак	2,09		

Величина отношения $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ имеет следующие приблизительные значения:

— для одноатомных газов 1,67;
— для двухатомных газов 1,4;
— для многоатомных газов 1,3.

7.1.2. Водяной пар

7.1.2.1. Пар насыщения, или насыщенный пар

Насыщенным называют пар, находящийся в контакте с испаряющейся жидкой фазой. Пар является сухим, если он не содержит капель воды.

Энтальпия пара — это полное количество теплоты, необходимое для превращения 1 кг воды, находящейся при 0 °С, в насыщенный пар, находящийся при температуре t °С. Эта величина равняется сумме теплоты, требующейся для нагревания воды от 0 до t °С (энтальпия воды), и теплоты парообразования при t °С, соответствующей энергии, необходимой для превращения 1 кг воды в 1 кг пара при температуре t °С.

Для температурного интервала 30–190 °С в первом приближении можно применять формулу Регнаулта (Regnault), дающую значения энтальпии в зависимости от температуры, выраженной в градусах Цельсия:

— в кДж/кг 2538 + 1,276t;
— в ккал/кг 606,5 + 0,305t.

7.1.2.2. Влажный пар

Пар, содержащий капельки воды, характеризуется титром X, равным массе пара, кг, содержащегося в 1 кг смеси.

7.1.2.3. Перегретый пар

Это пар, температура которого превышает температуру насыщенного пара при данном давлении. В первом приближении такой пар ведет себя как идеальный газ.

Энтальпию перегретого пара можно рассчитать по формуле:

— в кДж/кг $2538 + 1{,}276t + c_p(t - t_1)$;

— в ккал/кг $606{,}5 + 0{,}305\,t + c_p(t - t_1)$,

где $(t - t_1)$ — разность температур насыщенного и перегретого пара при постоянном давлении. В первом приближении можно принять c_p = 2,1 кДж/кг. Эта формула позволяет, в частности, определить энтальпию воды, испаряющейся в печи сжигания, которую покидает газ, находящийся при температуре t. В этом случае t_1 равняется 100 °С.

7.1.2.4. Диаграмма водяного пара

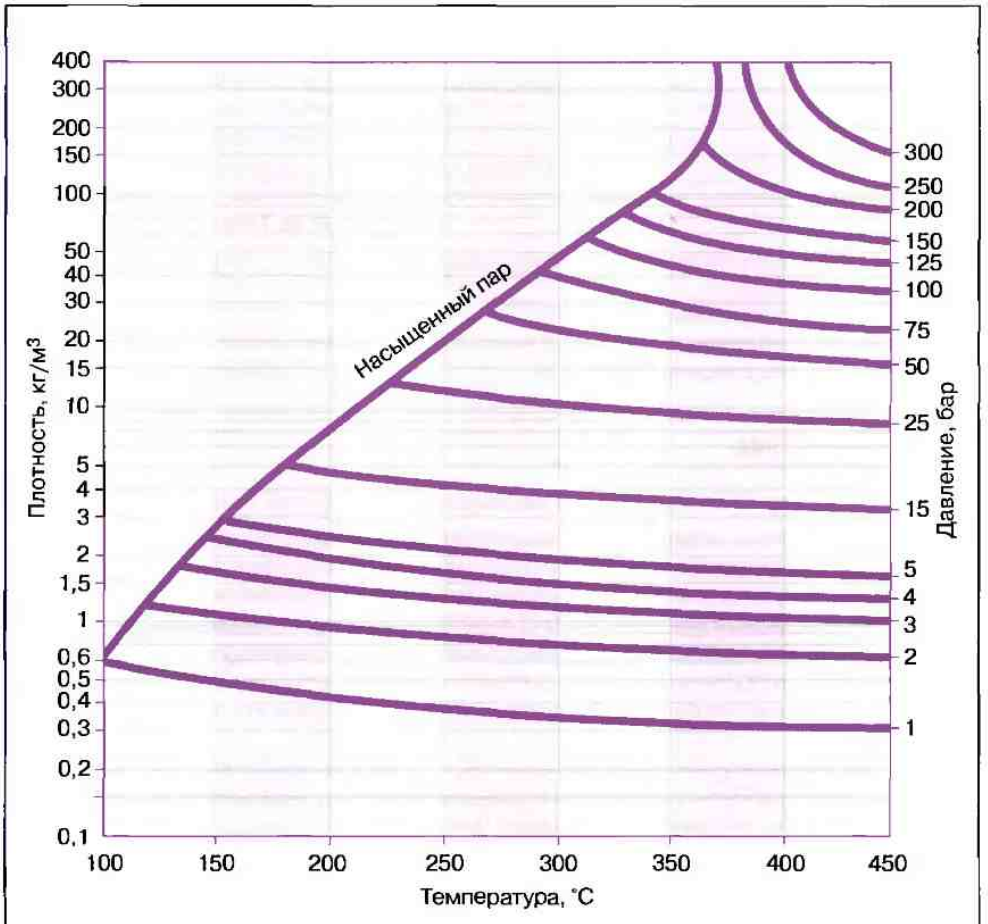


Рис. 51. Плотность паров воды в зависимости от температуры и давления (выдержка из французского стандарта NF X. 10.101)

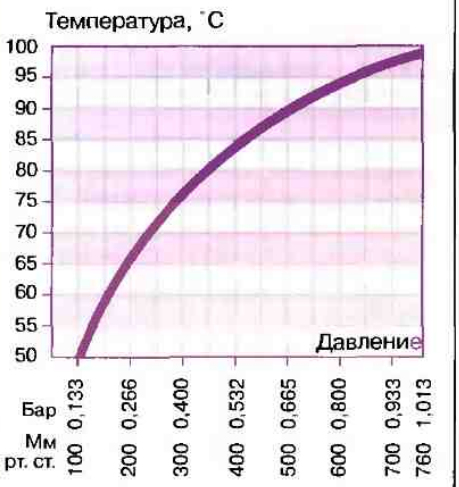


Рис. 52. Температура кипения воды под вакуумом

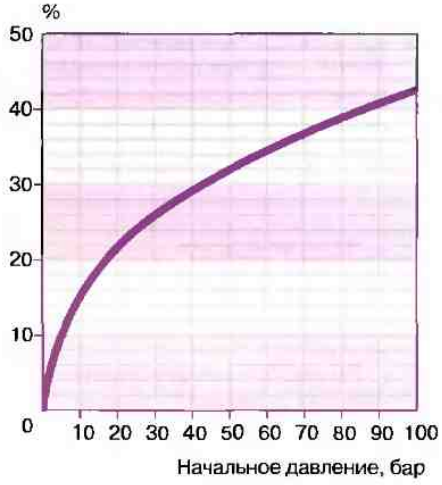


Рис. 53. Процентная доля воды, испаряющейся в результате адиабатического расширения насыщенного пара при атмосферном давлении

7.1.3. Влажные газы

7.1.3.1. Определения

■ Температура по сухому термометру

Температура ненасыщенного влажного газа, измеренная сухим термометром (температура в общепринятом смысле этого слова).

■ Температура по влажному термометру

Температура влажного газа, насыщающегося при контакте с поверхностью жидкости.

■ Точка, или температура, росы

Температура, при которой пары, содержащиеся в газе, начинают конденсироваться в результате охлаждения при данной температуре.

■ Давление насыщенного пара

Парциальное давление паров газа в точке росы.

■ Относительная влажность

Отношение парциального давления паров воды, содержащихся в газе, к давлению насыщенного пара, соответствующему температуре сухого термометра. Обычно эта величина выражается в процентах.

7.1.3.2. Содержание паров воды в газе, m

Эту величину называют также «удельная влажность, или «абсолютная влажность». Если P — *полное* давление молярной массы M и p_v — парциальное давление пара, то содержание паров воды в газе, выраженное в килограммах на 1 кг сухого газа, можно получить из формулы:

$$m = \frac{18}{M}\frac{p_v}{P - p_v}.$$

В случае воздуха

$$m = 0{,}622\frac{p_v}{P - p_v}.$$

Таким образом, для воздуха, насыщенного влагой при 20 °C и нормальном атмосферном давлении P, равном 1,013 бар, получаем p_v = 0,023 бар и m = 0,0147 кг на 1 кг сухого газа.

7.1.3.3. Энтальпия влажного газа

Считая теплоту смешения пренебрежимо малой величиной, можно утверждать, что энтальпия влажного газа равняется сумме энтальпий сухого газа и водяного пара.

Для **воздуха** энтальпия дается следующими формулами:

— в кДж/кг сухого газа (2538 + 1,276 t)m + 1,003 t;

— в ккал/кг сухого газа (606,5 + 0,605 t)m + 0,24 t.

На рис. 33 гл. 19 приведены значения энтальпии влажного воздуха в зависимости от его температуры и содержания влаги.

7.2. Некоторые понятия теплотехники

Пределы негорючести: смесь вещества, поддерживающего горение, и топлива имеет определенную область негорючести, заключенную между нижним пределом L_i (ниже которого смесь является слишком бедной для горения) и верхним пределом L_s (свыше которого недостаток воздуха препятствует горению).

В табл. 86 приведены пределы негорючести для смесей водорода или мета

Таблица 86

Смесь	*H_2/ воздух*	*H_2/O_2*	*CH_4/ воздух*	*CH_4/O_2*	*Метанол/ воздух*	*Этанол/ воздух*	*NH_4/ воздух*
L_i	4	4	4,4	4,4	5,5	3,3	15
L_s	77	94	17	60	38	19	33
Температура воспламенения	560		537		386	363	630

Примечание. См. стандарт BSEN 60079.

на с воздухом или чистым кислородом: L_i и L_s выражаются в процентах $\frac{\text{Объем горючего газа}}{\text{Объем смеси}}$; в этой же таблице приведены данные для смесей метанол/этанол или NH_4 с воздухом.

Температурой воспламенения является (даже при условии ее жесткой локализованности) самая низкая температура, при которой способна воспламениться (или взорваться) смесь, находящаяся в интервале между пределами L_i и L_s.

Теплотой сгорания называют количество теплоты, выделяющееся при сгорании какого-либо вещества, доведенного до полного окисления. Для сложного вещества эта теплота равняется сумме теплоты его образования и теплоты, выделяющейся при сгорании каждого его компонента.

7.2.1. Теплотворная способность

Теплотворной способностью называют теплоту сгорания, отнесенную к единице массы или объема горючего (выражается в килоджоулях на 1 кг, или килоджоулях на 1 м, или же в миллитермиях на килограмм). Следует различать:

- **теплотаорную способность чистого топлива**: это количество теплоты, выделяющееся при сгорании единицы массы или объема топлива, не содержащего влаги, минеральных примесей или негорючих газов;
- **теплотворная способность сухого топлива**: эта величина относится к единице массы или объема топлива, не содержащего влаги;
- **теплотворная способность неочищенного (рабочего) топлиаа**: эта величина учитывает присутствие всех горючих компонентов в единице массы или объема продукта.

Если топливо содержит водород или соединения водорода, они будут обнаружены в продуктах сгорания в форме воды. В зависимости от физического состояния этой воды (жидкое или газообразное) в продуктах сгорания различают также низшую и высшую теплотворную способность топлива.

■ Низшая теплотворная способность (НТС)

Она не учитывает теплоту испарения воды, содержащейся в продуктах сгорания (считается, что эта вода остается в форме пара).

■ Высшая теплотворная способность (ВТС)

Она включает в себя теплоту испарения воды, образующейся в процессе сгорания. Таким образом, определение ВТС предполагает, что вся вода — как образующаяся из влаги, содержащейся в топливе, так и возникающая при сгорании топлива — находится в продуктах сгорания в конденсированном состоянии. При этом предполагается, что вода, привнесенная веществом, поддерживающим горение (влажный воздух), остается в парообразном состоянии.

Разность между НТС и ВТС соответствует скрытой теплоте парообразования воды. Величина НТС, которая только и используется при расчетах оборудования, выводится из ВТС после определения содержания водорода и влаги в топливе. В табл. 87 приведены некоторые средние значения НТС.

Разность между ВТС и НТС при расчете, исходящем только из сухих органических продуктов, составляет 10–15 %; для бытового топлива она составляет 5–9 %.

Примечание. В экономических расчетах обычно используется понятие **тонна в пересчете на нефть (tep)**. 1 tep эквивалентна по энергетической ценности 1 т сжиженного газа или 1000 $м^3$ природного газа ($36 \cdot 10^3$ кДж).

Таблица 87
Примеры средних значений НТС

Наименование	НТС			
	кДж/кг	миллитермия/кг	кДж/м³	миллитермия/м³
Жирный уголь (неочищенный)	31 000	7400		
Осадки городских сточных вод (на 1 кг летучих веществ)	21 000	5000		
Бытовой мазут	43 000	10 000		
Бытовые отходы	5000–8000	1200–1900		
Коммерческий пропан			45 800	11 000
Коммерческий бутан			44 600	10 700
Газ коксохимического завода			26 000–33 000	6200–7900
Природный газ			49 300	11 800
Газ, образующийся при биологическом разложении			22 000	5300

7.2.2. Горение

Среди различных типов горения, поддерживаемых атмосферным воздухом, различают:

■ Теоретическое сгорание

Количество потребляемого воздуха равняется способности топлива к окислению (см. ниже). Сгорание этого типа является неполным.

■ Окислительное и полуокислительное сгорание

Количество потребляемого воздуха превышает способность топлива к окислению. Подобное сгорание в присутствии избытка воздуха является полным в случае окислительного сгорания и неполным в случае полуокислительного сгорания.

■ Восстановительное и полувосстановительное сгорание

Количество воздуха, взаимодействующего с топливом, меньше способности этого топлива к окислению, причем оно полностью расходуется в первом случае (восстановительное сгорание) и лишь частично — во втором (полувосстановительное сгорание).

■ **Смешанное сгорание**

При сгорании этого типа образуются дымовые газы, содержащие неиспользованный кислород и несгоревшие частицы топлива. Подобное сгорание часто встречается на практике вследствие различных трудностей технологического порядка.

Нейтральное сгорание. Сгорание называют нейтральным, если оно осуществляется полностью и происходит в присутствии необходимого и в точности достаточного для этого количества вещества, поддерживающего горение. Подобное сгорание соответствует теоретическим (идеальным) условиям и редко реализуется на практике. Тем не менее оно позволяет определить целый ряд параметров, характеризующих процесс горения.

Способность топлива к окислению. Это количество воздуха, в точности необходимое для осуществления нейтрального сгорания единицы топлива.

Для жидкого и твердого топлива в первом приближении можно принять, что эта величина при НТС, равной 4000 кДж/кг, составляет около 1 $Нм^3$ воздуха на 1 кг.

Для газообразного топлива эта величина имеет то же значение, но приводится не к килограмму, а к кубическому метру топлива при нормальных условиях: для газообразного топлива, имеющего НТС 4000 кДж/кг — 1 $Нм^3$ воздуха на 1 $Нм^3$ газа.

Для осадков городских стоков эта величина составляет 6,5 $Нм^3$ на килограмм летучих веществ.

Выход дымовых газов. Выходом дымовых газов на единицу топлива называют количество дымовых газов, образующихся при нейтральном сгорании этого топлива. На практике обычно пользуются понятием **выход влажных дымовых газов**. В этом случае считается, что водяной пар не сконденсирован. В первом приближении эту величину можно определить по формуле Верона (Véron), согласно которой получаем:

— для твердого топлива: 1 $Нм^3$/кг при НТС, равной 3500 кДж/кг;
— для жидкого топлива: 1 $Нм^3$/кг при НТС, равной 3800 кДж/кг;
— для газообразного топлива: 1 $Нм^3/Нм^3$ при НТС, равной 3500 кДж/Нм (неприменимо для бедных газов, имеющих НТС ниже 8000 кДж/$Нм^3$).

7.3. Понятия теплообмена

7.3.1. Определения

Явление **теплопроводности** заключается в переносе тепла между двумя телами, находящимися при разных температурах, или между двумя частями одного тела, имеющими различную температуру.

Величина теплового потока $\varnothing$, переносимого путем теплопроводности на длине x через поверхность площадью S, перпендикулярную по отношению к этому потоку, подчиняется закону Фурье:

$$\varnothing = \lambda S \frac{(\theta_1 - \theta_2)}{x},$$

где $(\theta_1 - \theta_2)$ — падение температуры на расстоянии x; λ — коэффициент теплопроводности материала, выражаемый на практике в ваттах на метр-кельвин [Вт/(м · К)].

Для большинства твердых тел λ является практически линейной функцией температуры: $\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha\theta)$; коэффициент λ обычно положителен для изоляторов и отрицателен для металлов (за исключением алюминия и латуни). Однако изменения коэффициента теплопроводности при изменении температуры сравнительно невелики.

Таблица 88

	Вт/(м · К)
Мягкая сталь, содержащая 1 % углерода	45
Нержавеющая сталь (72 CN 18-10)	15
Чистая медь	384
Алюминий	200
Латунь, содержащая 30 % цинка	99
Стекловата	0,038
Экспандированная пробка	0,040
Пенополистирол	0,035

В температурном интервале 0–100°С в первом приближении можно использовать следующие значения, приведенные в табл. 88.

При комнатной температуре можно принять следующие значения:

— для спокойной воды 0,58 Вт/(м · К);

— для спокойного воздуха а = 0,027 Вт/(м · К).

Уравнение Фурье можно переписать в следующем виде:

$$\varnothing = \frac{\Delta\theta}{R},$$

где $R = \frac{x}{\lambda S}$.

Для теплопроводности через несколько последовательно расположенных материалов в выражение теплового потока вводится суммарное падение температуры $\Delta\theta$:

$$\varnothing = \frac{\Delta\theta}{\Sigma R}.$$

Конвекцией называют перенос внутри текучей среды тепла, отдаваемого твердым телом. Этот теплоперенос осуществляется в результате перемешивания среды, возникающего либо вследствие разности плотностей (свободная конвекция), либо под действием каких-либо механических средств (принудительная конвекция).

На практике механизм теплопереноса между твердым телом, находящимся при температуре θ, и текучей средой, имеющей температуру θ_1, реализуется посредством двух процессов, что делает это явление чрезвычайно сложным. Вследствие этого принято использовать **суммарный коэффициент теплопередачи** k, удовлетворяющий следующему выражению:

$$\varnothing = kS(\theta - \theta_1).$$

Таблица 89

	Вт/(м² · К)
Кипящая вода	1700–24 000
Пленка конденсированных паров воды	5800–15 000
Нагревание или охлаждение воды	300–1700
Нагревание или охлаждение воздуха	1,2–45

При использовании одной системы единиц измерения величина k зависит от некоторых физических свойств среды, от скорости ее движения, а также от геометрии твердого тела. Значения k могут чрезвычайно сильно отличаться друг от друга. В табл. 89 приводится несколько примеров величины k для различных сред.

За дополнительной информацией читатель может обратиться к следующим изданиям:

— «Краткий справочник теплотехника», раздел «Теплоперенос» (*Aide-mémoire du thermicien*, изд. «Elsevier»);

— «Инженерные технологии», том BE_1, раздел «Энергетические технологии» (*Techniques de l'Ingénieur*).

Излучение соответствует переносу тепла в виде лучистой энергии. Это явление, не требующее материальной среды для своей реализации, может осуществляться в вакууме.

Поток тепла, передающегося путем излучения, описывается законом Стефана–Больцмана:

$$\varnothing = k\varepsilon ST^4,$$

где:

T — абсолютная температура излучающего тела;

ε — коэффициент излучения, равный 0 для идеального отражателя и 1 для черного тела;

k — константа размерности.

7.3.2. Теплообменники

Количество тепла, проходящего через стенку сосуда, можно представить в следующем виде:

$$Q = kSd_m,$$

где:

S — поверхность теплообмена, $м^2$;

d_m — средняя разность температур по обе стороны стенки, характеризующаяся средним логарифмическим температур на входе и выходе текучей среды;

k — полный коэффициент теплопереноса, $Вт/(м^2 \cdot K)$, или в миллитермиях $\cdot м^{-2} \cdot ч^{-1} \cdot °C$; зависит от природы среды и условий ее истечения, а также от характеристик стенки;

в зависимости от принятой системы единиц Q выражается в ваттах или миллитермиях на час.

Для сред сложного состава, например для осадков, коэффициент теплопереноса, как правило, определяется экспериментально. Например, для трубчатых теплообменников:

— при биологическом разложении осадков коэффициент теплообмена может принимать значения, достигающие 1300 $Вт/(м^2 \cdot K)$ (1100 миллитермий $\cdot м^{-2} \cdot ч^{-1} \cdot °C$) при скорости истечения 1–2 м/с;

— при термическом разложении осадков с использованием теплообменников типа осадок–осадок коэффициент теплообмена может достигать значения 350 $Вт/(м^2 \cdot K)$ (300 миллитермий $\cdot м^{-2} \cdot ч^{-1} \cdot °C$) при скорости истечения 0,5–1 м/с.

■ Определение среднего логарифмического температур

Пусть мы имеем противоточный теплообменник, в котором циркулируют две жидкости:

Горячая жидкость

T_0 → T_1

Холодная жидкость

t_1 ← t_0

Среднее логарифмическое получают из выражения:

$$d_m = \frac{d_1 - d_2}{\ln \frac{d_1}{d_2}},$$

где:

$d_1 = T_0 - t_1$;

$d_2 = T_1 - t_0$.

Таблица Хаусбанда (Hausband) (табл. 90) упрощает процедуру расчета d_m, представляя значения $\frac{d_m}{d_1}$ в зависимости от $\frac{d_2}{d_1}$ при $d_1 > d_2$.

Таблица 90
Таблица Хаусбанда

$\frac{d_2}{d_1}$	$\frac{d_m}{d_1}$	$\frac{d_2}{d_1}$	$\frac{d_m}{d_1}$	$\frac{d_2}{d_1}$	$\frac{d_m}{d_1}$
0,01	0,215	0,16	0,458	0,70	0,843
0,02	0,251	0,18	0,478	0,75	0,872
0,03	0,277	0,20	0,500	0,80	0,897
0,04	0,298	0,22	0,518	0,85	0,921
0,05	0,317	0,24	0,535	0,90	0,953
0,06	0,335	0,26	0,557	0,95	0,982
0,07	0,352	0,30	0,583	1,00	1,000
0,08	0,368	0,35	0,624		
0,09	0,378	0,40	0,658		
0,10	0,391	0,45	0,693		
0,11	0,405	0,50	0,724		
0,12	0,418	0,55	0,756		
0,13	0,430	0,60	0,786		
0,14	0,440	0,65	0,815		

Примечание. *Математически доказано, что при* $0,5 < \frac{d_2}{d_1} < 2$ *различие между средним* логарифмическим и средним арифметическим составляет менее 5 %. Это примечание приводится в оправдание того факта, что при расчете большинства теплообменников, используемых в обработке осадков, применяют именно среднее арифметическое.

7.4. Охлаждающие системы

Охлаждение горячей воды производится воздухом с использованием охлаждающих устройств следующих трех типов (рис. 17 в гл. 2, п. 3.3.1): мокрые, сухие охладители и охладители смешанного типа.

Для расчета охладителя требуется знать следующие характеристики:

— количество тепла Q, Дж/ч, которое необходимо отводить ежечасно, или мощность охладителя;

— расход охлаждаемой воды q_v, $м^3$/ч;

— перепад или понижение температуры воды T (обычно эта величина составляет от 8 до 12 °С). Отсюда получают $Pr = q_v \Delta T Cp$.

Выбор температуры охлажденной воды требует особо тщательного подхода. Эту температуру следует определять, задавая себе следующие вопросы:

— какова максимальная температура охлажденной воды, которая совместима с нормальным функционированием оборудования;

— возможно ли допустить кратковременное повышение этой температуры;

— достижима ли эта максимальная температура применительно к климатическим условиям, зная, что «подход», т. е. разность между температурой охлажденной воды и температурой холодного влажного воздуха (обычно составляющей 5–6 °С, «мокрый» охладитель) или сухого воздуха («сухой» охладитель), должна составлять не менее 5 °С.

7.4.1. Мокрые охладители, или градирни

Охлаждаемая вода находится в контакте с воздухом, и перенос тепла осуществляется главным образом за счет частичного испарения воды и обогащения воздуха влагой (85–90 % обмена), а также путем прямого нагревания воздуха или за счет конвекции. Таким образом, этот теплообмен в первую очередь зависит от влажности окружающего воздуха.

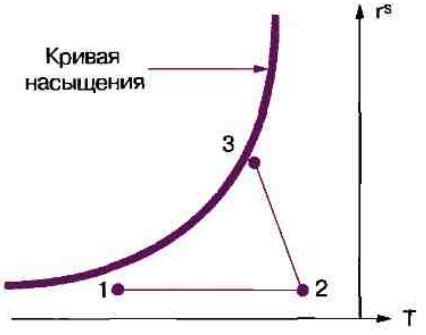
Промышленные охладители традиционного типа изготавливают согласно схеме, показанной на рис. 18 гл. 2 (п. 3.3.2).

Известны следующие типы таких охладителей:

— с естественной тягой — циркуляция воздуха обеспечена за счет меньшей плотности воздуха, находящегося внутри градирни;

— с противоточной циркуляцией воздуха и воды;

— с пленочной или капельной поверхностью обмена в соответствии с природой воды (минимальный объем набивки);



1. Исходное состояние воздуха
1 → 2. Увеличение температуры при постоянной удельной влажности
2 → 3. Увеличение влажности при постоянной энтальпии (изэнтальпийный процесс)

Рис. 54

— с принудительной тягой: в случае традиционных растворов циркуляция воздуха обеспечивается вытяжным вентилятором, а в некоторых особых ситуациях — нагнетательным вентилятором.

В ходе этой операции воздух увлажняется и нагревается.

На рис. 54 показана диаграмма влажного воздуха.

Примечание. Предполагается, что воздух, исходящий из охладителя, насыщен влагой.

Зная расход воды и T, можно определить мощность охладителя Pr и, следовательно, точку 2 диаграммы:

$$Pr = m_{as} \cdot (H_3^S - H_1^S) = m_{as} \cdot (H_2^S - H_1^S).$$

Для получения точки 3 достаточно перемещаться по кривой изэнтальпии через точку 2 вплоть до пересечения с кривой насыщения.

Причем:

H_3^S — удельная энтальпия воздуха в точке 3 (кДж/кг);

H_2^S — удельная энтальпия воздуха в точке 2 (кДж/кг);

H_1^S — удельная энтальпия воздуха в точке 1 (кДж/кг);

m_{as} — расход сухого воздуха (кг/ч).

7.4.2. Сухие охладители

Вода циркулирует по трубам, имеющим ребра охлаждения, и не вступает в контакт с воздухом.

В ходе этой операции перенос тепла осуществляется исключительно путем нагревания воздуха.

На рис. 55 показана соответствующая диаграмма влажного воздуха.



Рис. 55

Зная количество тепла, которое следует отвести (или мощность охладителя), можно определить точку 2:

$$Pr = (H_2^S - H_1^S) \cdot m_{as} = q_v C p \Delta T_{воды}.$$

7.4.3. Охладители смешанного типа (мокрое-сухое охлаждение): «колонна без клубов пара»

Эта технология заключается в объединении комплекта охладителей сухого и мокрого типа с пересекающимися и противоточными потоками.

Комбинации сухой и мокрой зон весьма многочисленны. Рассмотрим, например, случай, когда вода вначале проходит через трубчатые пучки теплообменника, а затем поступает в мокрую зону (большая часть тепловой мощности отводится именно в этой зоне).

Потоки воздуха, исходящие из обеих зон, перемешиваются для того, чтобы воздух, покидающий систему, не был насыщен влагой. При этом не образуются клубы пара, обычно ассоциируемые с охладительными системами.

На рис. 56 показана соответствующая диаграмма влажного воздуха.

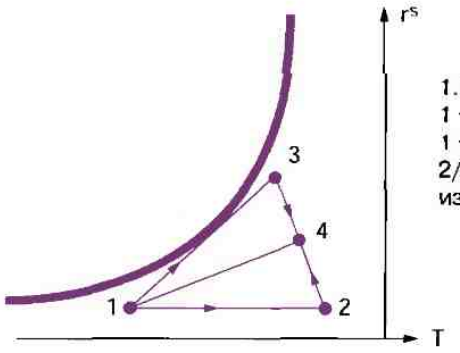


Рис. 56

Примечания:

— точки 2 и 3 не лежат на одной изэнтальпе;

— определение точек 2 и 3 требует осведомленности об используемом охладителе (что в данном случае не имеет места);

— точка 4 определяется графически с помощью соотношения

$$\frac{\text{Отрезок } 3-4}{\text{Отрезок } 2-4} = \frac{m_{as}2}{m_{as}3},$$

где:

$m_{as}2$ — расход сухого воздуха, проходящего в сухую зону;

$m_{as}3$ — расход сухого воздуха, проходящего в сухую зону.

7.4.4. Охлаждение загрязненной воды

При осуществлении циркуляции воды, использующейся для промывки газа, или при охлаждении сточных вод перед их очисткой охладители могут подвергаться воздействию таких процессов, как накипеобразование, загрязнение, а в крайних случаях — и коррозия. Эти осложнения можно ограничивать, формируя поверхность теплообмена не из тонких струек, стекающих по набивке, а из капелек воды, разбрызгиваемых на решетчатые перегородки, изготовленные из пластических материалов.

7.5. Расширение материалов

Таблица 91
Коэффициенты линейного расширения некоторых твердых тел

Наименование	*Плотность, кг/дм^3*	*Коэффициент линейного расширения в интервале 20–100 °С, (мм/°С) · 10^6*
Металлы		
Обычная углеродистая сталь	7,85	12,4
Аустенитная нержавеющая сталь	7,9	16,5
Ферритная нержавеющая сталь	7,7	10,5
Жаропрочная сталь	7,9	15,5
Алюминий	2,70	23,8
Бронза	8,9	15,5
Медь	8,9	16,8
Олово	7,28	27
Железо	7,87	11,4
Серый чугун	7,2	11–12
Легированный чугун со сферическими включениями графита	7,4	17,5–19,5
Латунь, содержащая 35 % цинка	8,45	20,3
Свинец	11,4	28,6
Титан	4,50	8,35
Цинк	7,14	30
Пластики		
Ацеталь (смола, дельрин)	1,4	130
Эпоксидная смола, армированная стеклотканью (40 % смолы)	1,7–1,8	10
Полиэфир, армированный стеклотканью (40 % смолы)	1,8	30
Полиамид 6 (нейлон)	1,12–1,15	70–140
Полиамид 11 (рильсан)	1,04	110–150
Поликарбонат (макролон)	1,20	60–70
Поливинилхлорид	1,35–1,45	50–180
Поливинилхлорид хлорированный	1,50–1,55	60–80

Таблица 91 (окончание)

Наименование	*Плотность, кг/дм^3*	*Коэффициент линейного расширения в интервале 20–100 °С, (мм/°С) · 10^6*
Полиэтилен с высокой плотностью	0,95	110–140
Полиметакрилат (плексиглас)	1,17–1,20	50–90
Полипропилен	0,9	70–150
Политетрафторэтилен (PTFE, тефлон)	2,1–2,3	80–120
Полистирол ударопрочный	1–1,1	35–210

Алфавитный указатель

Алфавитный указатель включает в себя основные понятия, о которых идет речь в «*Справочнике*», а также названия технологий и установок, разработанных компанией «Дегремон». Номера страниц соответствуют началу главы или пункта, в которых описывается или упоминается понятие.

Технологии и установки компании «Дегремон» выделены прописными буквами.

A

ABW, 1000
ACCELATOR, 233, 845
ACTIROTOR, 889. *См. также* Аэраторы
ANAFLUX, 968, 1629. *См. также* Метанизация
ANALIFT, 963, 965. *См. также* Метанизация
ANAPULSE, 452, 964, 1638
AQUACALC, 1412
AQUAMAINT, 1416
AQUARAY 40, 1161
AQUARAY 40 HO, 1161
AQUARAY H2O, 1160
AQUASOURCE, 1047
AQUAVEIL, 1416
AQUAZUR T, 990, 1464
AQUAZUR V, 985, 1398, 1434, 1435, 1467, 1555
AQUAZUR высокоскоростные, 988, 1430
ARENIS, 800, 1562
AZURFLOOR, 978, 1526
AZURION, 1492

B

BIOFOR, 440, 927, 1638, 1655
- BIOFOR C, N, C + N (аэрируемый), 927, 1404, 1537, 1558, 1567, 1620, 1627, 1635

BIOFOR (*продолжение*)
- BIOFOR DN (неаэрируемый), 933, 1630

BIOLITE, 440, 928, 1489, 1494
BIOLYSIS E, 946, 948, 1533, 1622
- характеристики, 950

BIOLYSIS O, 946, 951, 1533, 1622
- характеристики, 952

BIOMASTER, 811, 1567
BIO-S, 941
Bulking (= вспухание), 589, 922

C

CALCOGRAPH, метод, 381, 1514
CARBAZUR DF, G, GH, V, 993, 994, 1444, 1490, 1518
CENTRIDEG, 829
CENTRIDRY, 1276, 1287
Chlorophyceae, 560, 566
CIRCULATOR, 233, 845, 1601
CO_2, 42, 693, 1376. *См. также* Кальций-углеродное равновесие, Реминерализация
- агрессивный, 373, 378, 380
- в биогазе, 1206
- источник углерода, 397
- равновесный, 373, 379
- различные формы CO_2 в воде, 368
- свободный, 368, 373, 379, 381
- свойства, 711

CO_2 (*продолжение*)
– установки для удаления CO_2, 1071, 1104, 1508
– хранение и введение, 1384
COLEXER, 1002
CRISTAL — CRISTAL ETENDU, 1052, 1452, 1453
Cryptosporidium, 359, 584, 1110, 1112, 1113, 1137, 1138, 1139, 1441, 1449, 1450, 1458, 1462
CT, параметр при обеззараживании, 343, 1109, 1137, 1449
CYCLOR, 911, 1559, 1620, 1625

D

DENSADEG 2D, 4D, 233, 387, 824, 847, 1210, 1371, 1449, 1459, 1466, 1490, 1517, 1537, 1555, 1562, 1567, 1583, 1601, 1655, 1675, 1677, 1691, 1693, 1695
DIPAIR, 885
DSVI, 223, 897. *См. также* Забивание, Иловый индекс

E

EFA, 853
Enterobacteriaceae, 581
Escherichia coli, E. coli, 358, 582, 1110, 1112, 1113, 1137, 1152, 1449, 1450

F

FAB (производство), 1587
FE, 872
FECB, 984, 1599
FECM, 982, 1599
FERAZUR, 1476, 1487, 1488
FES, 872
FH, тип FH-L, 985
FH, тип FH-S, 982
FILTRAZUR, 995, 1490
FLEXAZUR, 882, 1557
FLOTAZUR, 867, 1676
FV2B, 981

G

GDD, GDE, 534, 1184, 1222, 1224, 1555, 1564
GDPRESS, 1222, 1227
Giardia, 584, 1110, 1112, 1113, 1137, 1441, 1449, 1450
GMAO, 1415
GREENLEAF, 998, 1655, 1693, 1696
GYRAZUR, 858, 1475, 1517

H

H_2S
– в биогазе, 451
– коррозия вызываемая, 605
– удаление из подземных вод, 1495
HELIANTIS, 1276, 1288
HYDRAZUR, 980

I

INNODRY (INNOPLANA), 1276, 1279, 1286, 1559
ISAH, 907, 1557

M

MANGAZUR, 472, 1483, 1485
MEDIAFLO, 268, 995
MEDIAZUR B и BV, 992, 1510
Metazoa *см.* Многоклеточные
METEOR, 937, 1620, 1635
MINERALIS, 1334, 1337, 1342
MSC, 819

N

NARATHERM, 1276, 1557, 1560, 1666. *См. также* Сушка и сушильные установки (осадков)
Neutralite, 1512. *См. также* Реминерализация
NFU, 28. *См.* Мутность
NH_4 *см.* Аммоний
NITRAZUR N, DN, 475, 1464, 1490, 1494
NK, азот по Кьельдалю, 31, 488, 520
NT, общий азот, 32
NTU, 28, 494, 652. *См.* Мутность

O

OCO, 907
ONDEOR, 954

OXAZUR, 886
Oxifa, Bigox, щетки, 890

P

pH, 14, 16, 187, 368, 1606
pH_s (равновесное pH), 368
– методы определения, 370
pK, 14, 370, 692
ppb, 28
ppm, 28
ppt, 28
Protozoa *см.* Простейшие
PULSAPAK, 1521
PULSATOR, 234, 837, 1398, 1436, 1442, 1445, 1447, 1456, 1459, 1464, 1466, 1475, 1482, 1493, 1517, 1523
PULSATOR S *см.* SUPERPULSATOR
PULSATOR U *см.* ULTRAPULSATOR
PULSATUBE, или PULSATOR T, 234, 840, 1434, 1454, 1456, 1467

R

RACSUC, 857
RADIALMIX, 819
REGULAZUR, 1007
rH, 20. *См. также* Окислительно-восстановительный потенциал
RHIZOPUR, 945
RICTOR AQUADAF, 869, 1063, 1439, 1459, 1641
ROCEDIS, 1597

S

S&P, 943
SD, осветлитель, 854
SEDIFLOTAZUR, 867, 1643
SEDIPAC
– D и 3D, 832, 1537, 1558
– FD, 836
SLG, осветлитель, 857
SO_2, бисульфит, 363, 710
SUCCIR, 854, 856
SUPERPRESS HP, 1224
SUPERPRESS LP, 1222, 1552
SUPERPULSATOR, или PULSATOR S, 235, 840, 1445, 1458
SV, осветлитель, 854

T

TA, щелочной титр, свободная щелочность воды, 30, 201
TAC, полный щелочной титр, общая щелочность воды, 30, 201, 368, 487, 493, 520, 527, 693, 1606. *См. также* Кальций-углеродное равновесие (изменение)
TCa, кальциевый титр, кальциевая жесткость воды, 30, 201
TH, гидротиметрический титр, общая жесткость воды, 29, 202, 367, 487, 493
THERMOCIRCULATOR, 847
THERMOPOSTAGE, 1270
THERMYLIS-HTFB, 1299, 1328, 1562
– сжигание–пиролиз, 1328
TOCCATA, 1144
TURBACTOR, 820
TURBOCIRCULATOR, 233, 845, 1436, 1601, 1637, 1638

U

U-образный реактор, или контактная камера для обеззараживания озоном, 1132
UCD, 1519
UEP, 1521
UFD, 1017
ULTRAFOR, 454, 915, 1053, 1537, 1563, 1619, 1620, 1626, 1628, 1635, 1662
ULTRAPULSATOR, или PULSATOR U, 235, 842
ULTRASOURCE, 1522
ULTRAZUR (100, 300, 450), 1047, 1399, 1522. *См. также* Мембраны осветления

V

VIBRAIR, 884, 1552

A

Автоматический контроль и управление
– AQUACALC, программа, 1412
– AQUAMAINT, программа, 1416
– AQUAVEIL, программа, 1416
– Ethernet, 1410
– GMAO, 1415

Автоматический контроль и управление (*продолжение*)
- измерение в процессе работы, 1402
- измерение расходов, 1390
- измерение уровня, 1391
- местные сети, 1407
- обработка осадков (пример структуры), 1406
- оперативное управление, 1396
- простые клиенты, 1408
- сетевые технологии, 1407
- станция питьевой воды (пример структуры), 1398
- управление в отложенном времени, 1412
- управление компьютерным техническим обслуживанием, 1415

Автотермичность, 1304
Автотрофность, 21
Адсорбция, 306. *См. также* Обработка питьевой воды, Обработка промышленных сточных вод
- биологическая регенерация, 315
- гранулированный активированный уголь (ГАУ), 311. *См. также* ГАУ
- емкость активированного угля, 311
- изотерма Фрейндлиха, 306, 547
- микрозагрязнений, 1442
- порошковый активированный уголь (ПАУ), 310. *См. также* ПАУ
- применение активированного угля, 310
- термическая регенерация, 314
- удаление органических веществ, 1505
- удаление цветности, 1505

Азот, 26, 45, 60, 108, 113, 416, 472, 486, 520. *См. также* денитрификация, нитрификация
- общий NT, 32
- по Кьельдалю NK, 31, 488, 520
- цикл в природе, 45

Активированный уголь, 307
- адсобционная способность, 547
- адсорбция, 306
- гранулированный (ГАУ), 311, 469, 1441. *См. также* ГАУ
- дехлорирующая способность, 550
- изотермы адсорбции (Фрейндлиха), 306, 547

Активированный уголь (*продолжение*)
- йодный индекс, 550
- полезная емкость, 311
- порошковый (ПАУ), 310, 547, 843, 1442. *См. также* ПАУ
- применение, 310, 1385, 1621
- регенерация, 314

Активность биомассы, 396. *См. также* Биология обработки воды
Активный ил (основы)
- аммонификация, 417
- ассимиляция, 417
- биологическая дефосфатация, 422
- биомасса микроорганизмов, участвующих в очистке сточных вод, 587
- биореактор, 398, 408
- возраст ила, 414
- денитрификация, 409. *См. также* Денитрификация
- культуры свободные, 398, 875
- нагрузка массовая и объемная, 412
- нарушение функций, 921
- нитрификация, 417
- отстаивание ила, 414
- потребность в кислороде, 410
- производство ила в избытке, 410, 412, 452
- технические характеристики, 876

Активный ил (процессы)
- BIOLYSIS E, 946, 948, 1533, 1622
- BIOLYSIS O, 946, 951, 1533, 1622
- BIO-S, 941
- CYCLOR, 911, 1559, 1620, 1625
- ISAH, 907, 1557
- METEOR, 937, 1620, 1635
- OCO, 907
- ULTRAFOR, 454, 915, 1053, 1537, 1563, 1619, 1620, 1626, 1628, 1635, 1662
- биореакторы последовательного действия, 429, 909, 941, 1559, 1561
- вспенивание, 923
- вспухание, 589, 922
- двухзонная технология, 903
- канал нитрификации–денитрификации, 904
- канал циркуляционный, 902
- мембранные биореакторы, 454, 1053

Активный ил (процессы) (*продолжение*)
– многоступенчатая технология, 905
– перемешивание, 881
– применение при очистке городских сточных вод, 1541, 1547, 1555
– применение при очистке промышленных сточных вод, 1620
– проблемы при эксплуатации, 921
– расчет сооружений, 430, 954
– реактор с активным илом, 899, 1620
– реактор с полным перемешиванием, 900
– реактор с поршневым потоком, 900
– реактор со ступенчатой подачей, 901
– системы обработки, 876
– селектор для подавления нитчатых микроорганизмов, 902
– трехзонная технология, 904
– характеристики, 950, 952
Актиномицеты, 559, 565, 589
Алгебра — арифметика, 652
Альгинаты, 194
Альгологический анализ, 503
Алюминат, 190
Алюминий, 613, 1674. *См. также* Коррозия, Металлургия и гидрометаллургия (цветные металлы), Обработка питьевой воды
Амебы, 583, 590, 1137
Аммиак (NH_3 или NH_4), 352, 689, 702, 1379. *См. также* Реагенты
Аммоний, 32, 59, 346, 352, 416, 472, 488, 523, 631, 1488. *См. также* Активный ил (основы), Вода природная (поверхностная), Биологическая обработка питьевой воды, Коррозия бетона
Аммонийный азот. *См.* Аммоний
Аммонификация, 417. *См. также* Активный ил (основы)
Амперометрия, 494
Анаболизм, 20
Анализ, 477
– NT, общий азот, 520
– ТА , 487, 493. *См. также* ТА
– ТАС, 487, 493, 520, 527. *См. также* ТАС
– ТН, 487, 493. *См. также* ТН
– азот, 520
Анализ (*продолжение*)
– азот по Кьельдалю, 488, 520
– аммоний, 485, 520
– амперометрия, 494
– анализ вкуса, 485
– бактериологический, 1548
– БПК, 517
– весовой анализ, 493
– взвешенные вещества, 486, 518
– вкус, 485
– гидротиметрический титр ТН, общая жесткость, 487, 493. *См. также* ТН
– жесткость, 486
– измерение радиоактивности, 499, 651
– индекс забивания мембран (Фоулинга), 514
– ионометрия, 494
– консервация образцов, 481
– масс-спектрометрия, 499
– металлы, 486
– микробиологический, 500
– мутность, 493
– нефелометрия, 493
– общий азот, NT, 520
– объемный анализ, 493
– ООУ, 486. *См. также* ООУ
– органолептический, 1078
– полный щелочной титр ТАС, 487, 493, 520, 527. *См. также* ТАС
– полярография, 498
– пробоотбор, 478, 1548
– сводная таблица методов и стандартов, 486
– сера, 486, 520
– спектрофотометрия, 495
– титр ТА, 487, 493. *См. также* ТА
– титр ТАС, 487, 493, 520, 527. *См. также* ТАС
– тяжелые металлы, 486, 520
– углеводороды, 519
– флуоресценция, 497
– фосфор, 486, 520
– французский градус, 666
– ХПК, 518
– хроматография, 497
– цветность, 486, 651
– щелочной титр ТА, 487, 493
– язык аналитиков воды, 27

Анатоксин, 568
Анаэробность (бактерии, культуры), 21, 396
Археобактерии, 558
Ассимиляция, 417
Атом, 660
Атразин, 65, 1442
Аэраторы, 877, 1103, 1105. *См. также* Активный ил (процессы)
– ACTIROTOR, 889
– DIPAIR, 885
– FLEXAZUR, 882, 1490, 1557
– OXAZUR, 886
– Oxifa, Bigox, щетки, 890
– VIBRAIR, 884, 1552
– аэраторы механические погруженные, 886
– аэрация сжатым воздухом, 880
– аэрация сильно сжатым воздухом, 1106
– каскад, 1104, 1474. *См. также* Каскад
– мощность и эффективность, 895
– поверхностная аэрация, 889
– пористые диски, 883
– производство сжатого воздуха, 891
– разбрызгивание, 1105. *См. также* Разбрызгивание
– сжатый воздух, 891
– сравнение аэраторов, 879, 895
– стекание, 1104
– характеристики систем аэрации, 895
Аэрация, 415, 877. *См.* Активный ил (процессы)
– диффузия газа, 1105
– критерии эффективности, 878
– окислительная способность, 415
– поверхностная, 889
– применение, 1102, 1427, 1552, 1554
– растворение газов, 388
– сильно сжатым воздухом, 1106. *См. также* Башня окислительная
– сжатым воздухом, 880. *См. также* Аэраторы, Башня окислительная
– способность к насыщению кислородом, 877
– эффективность насыщения кислородом, 878
Аэробность (бактерии, культуры), 21, 396
Аэрозоль, 889

Б

Базен (формула), 529
Бактерии, 23, 24, 58, 393, 558, 565, 581, 587. *См. также* Обеззараживание
– автотрофность, 21
– азотные, 45, 416, 472
– анаэробные, 396
– археобактерии, 558
– аэробные, 396
– бактериальная коррозия, 605
– бактериальные культуры (применение), 394, 406, 875
– бактериология, 501, 1548
– в городских сточных водах, 1548
– взаимосвязь со средой, 24, 58
– волокнообразующие, 589, 922
– гетеротрофность, 22, 416
– денитрификаторы, 416, 475
– железобактерии, 48, 471
– значение бактерий, 564
– классификация (царство бактерий), 558
– клетка бактерии, 23, 566
– марганцевые, 50, 471
– метаногенные, 450, 558, 962, 967
– морфология, 566
– нитрификаторы, 416, 472
– от фосфора, 422
– очищающие, 3, 587
– патогенные, 57, 577, 581, 1447
– питание, 21, 25, 400
– роль бактерий, 23
– рост, 395
– серные, 47
– токсичные вещества (бактерицидные), 26
– экология бактерий, 24
Бактериология, 501, 1548. *См. также* Бактерии
Баланс мембранных процессов, 287. *См. также* Мембраны обессоливания (процессы)
Барботажная колонна, 1129. *См. также* Озон
Барий, 60, 1504
Бассейн плавательный
– обеззараживание воды, 1111, 1142
– фильтр HYDRAZUR, 980
Башня окисления, 1106, 1473

Бентонит, 1373
Бильгарциоз, 586. *См. также* Черви
Биогаз, 451, 961
Биоиндикаторы загрязнения, 50
Биологическая деферризация и деманганизация, 471, 1476, 1483, 1486, 1491
Биологическая дефосфатация, 422
Биологическая обработка *см. также* Станции обработки питьевой воды, Сооружения очистки городских сточных вод, Сооружения очистки промышленных сточных вод
- лагуны, 458
- питьевая вода, 466, 1421, 1476
- расчет параметров, 954
- сточные воды, 393, 875, 1541, 1547, 1620, 1625, 1632, 1634, 1664

Биологическая пленка, 434
Биологически активный уголь, 469, 1444
Биологически окисляемые компоненты, 121
Биологические диски, 447, 943
Биологический реактор *см.* Биореактор
Биологическое моделирование
- динамическое, 430
- средства расчета параметров (программы), 954

Биологическое обрастание (мембран), 1042. *См. также* Индекс забивания, Мембраны обессоливания
Биологическое удаление аммония, 472, 1489. *См. также* Активный ил (основы)
Биология воды, 20. *См. также* Биология природных вод
Биология обработки воды *см. также* Биология обработки питьевой воды
- азот, 108, 416
- активность биомассы, 396
- денитрификация, 420
- дефосфатация, 422
- биомасса микроорганизмов, 587
- биоразлагаемые компоненты, 121
- ингибирование нитрификации, 419
- ингибирование, токсичность, 26, 397, 419
- микрофауна активного ила, 589
- нитрификация, 417
- применение бактерий, 394
- ХПК, $БПК_5$, ПТПК, 31, 694

Биология обработки питьевой воды
- NITRAZUR N, DN, 475, 1464, 1490, 1494
- биологическая деферризация и деманганизация, 471, 1476, 1483
- биологически активный уголь, 469, 1443
- денитрификация, 475, 1492
- медленная фильтрация, 467
- нитрификация, 472, 1443, 1489
- фильтр с загрузкой BIOLITE, 1489

Биология природных вод, 20
- автотрофность, гетеротрофность, 21
- вода и клеточный метаболизм, 20

Биомасса микроорганизмов, 587
Биопроба, 1153. *См. также* Ультрафиолет
Биореакторы, 398, 408, 899
- мембранные, 454, 1053. *См. также* ULTRAFOR
- последовательного действия, 429, 909, 941, 1559, 1561. *См. также* Активный ил (процессы)

Биофильтры, 269, 440, 472, 926, 1404. *См. также* Фиксированные культуры
- BIOFOR, 440, 927, 1638, 1655
- BIOFOR C, N, C + N (аэрируемый), 927, 1404, 1537, 1558, 1567, 1620, 1627, 1635
- BIOFOR DN (неаэрируемый), 933, 1630
- FLOPAC, 926
- NITRAZUR N, DN, 475, 1464, 1490, 1494
- аноксидные, 444
- аэробные, 441
- орошаемые, 435, 924, 1476
- применения и характеристики, 444, 934

Бойни, 125, 1630. *См. также* Промышленность аграрно-пищевая
Бор, бораты, 60, 486, 693, 1066, 1502
БПК (биохимическая потребность в кислороде), 31, 401, 517, 694
Бром, броматы, 348, 352, 1139, 1149, 1502. *См. также* Окислители
БРОУ, биоразлагаемый растворенный органический углерод, 63, 1444
Бумага и картон, 96, 140, 1583, 1632. *См. также* Промышленность целлюлозно-бумажная

Бумажная масса, 96, 134, 136, 1631. *См. также* Промышленность целлюлозно-бумажная
Бытовые отходы (совместное сжигание с высушенными осадками), 1291

В

Варбург (респирометрия), 521
ВВ *см.* Взвешенные вещества
Вентиляция *см. также* Дезодорация
– изолирование, 1081
– механическая вентиляция, 1082
– нормативно-правовое регулирование, 1083
– приточно-вытяжная вентиляция, 1082
Весовой анализ, 493
Взвешенные вещества (ВВ), 9, 28, 179, 518, 526, 1434, 1437, 1440
Вирусы, 58, 1109, 1137, 1152
Вкус и запах, 485, 565, 1460. *См. также* Водоросли
– анализ, 485
– удаление при обработке питьевой воды, 1506
– удаление при очистке промышленных сточных вод, 1622, 1627, 1632, 1665
Влажные газы, 763. *См. также* Системы охлаждения
Внутренние системы рециркуляции (промышленные), 1619, 1673
Вода, 3. *См. также* Свойства и характеристики воды, Биология воды, Биология обработки воды
– бытовое потребление, 54
– вода как растворитель, 10
– водные ресурсы Земли, 37, 38
– потребность в воде, 4, 25
– ресурсы воды на земном шаре, 3
– структура льда, 4
– физические свойства, 5
Вода агрессивная, 368, 374
– нейтрализация агрессивности, 383
Вода морская
– в системах охлаждения, 1614
– для закачивания в нефтяной пласт, 1599, 1640
– коррозия, 620
Вода морская (*продолжение*)
– обессоливание *см.* Обессоливание
– состав, 39
Вода накипеобразующая, 373
Вода питьевая (вода для потребления), 54
– выбор источника, 58
– доочистка *см.* Доочистка питьевой воды
– количество необходимое, 54
– нормы качества, 56
– обработка, 1419. *См. также* Кальций-углеродное равновесие (изменение), Обработка поверхностных вод, Обработка подземных вод, Станции обработки питьевой воды
– устраняемые примеси, 58. *См. также* Вода природная (примеси)
Вода природная (поверхностные и подземные воды), 35, 366
– в бутылках (минеральная, родниковая, столовая), 38, 92, 1584
– выбор ресурса, 57
– карстовые воды, 1430
– мягкая вода, жесткая вода, 366
– поверхностные воды, 38, 1419
– подземные воды, 37, 52, 1419, 1466
– примеси биологические, 58
– примеси минеральные, 58
– примеси органические, 61
– природные органические вещества, 62
Вода промышленная (для производств), 72, 1569. *См. также* Промышленность
– в котельных установках, 77, 1569. *См. также* Котлы
– для систем охлаждения, 85, 1602
– добыча нефти, 1599
– конденсаты, 1577
– кондиционирование воды, 1576
– нефтеперерабатывающего предприятия, 1583
– производство бумаги, 1583
– производство крахмала и глюкозы, 1584
– производство пива и газированных напитков, 1583
– производство полупроводников, 1585

Вода промышленная (для производств) (*продолжение*)
– фармацевтическая промышленность, 1595
– экономия воды, 1611
Вода сверхчистая, 102
Вода солоноватая, 39. *См. также* Мембраны обессоливания
Вода сточная *см.* Городские сточные воды, Промышленные сточные воды
Вода ультрачистая, 1585
– для фармацевтической промышленности, 1596
– доочистка, 1589
– обработка подпиточной воды, 1588
– обратный осмос, 1588, 1597
– производство полупроводников, 1585
– распределение, 1590
– требования по качеству, 1587
– технические требования, 1590
– технологическая линия, 1586, 1597
Водные организмы
– биомасса микроорганизмов, 587
– значение при обработке воды, 564
– патогенные, 577, 581
Водные ресурсы Земли, 37, 38
Водоносные горизонты *см.* Вода подземная
– подпитка, 1462
Водоросли, 560, 565, 1434, 1458. *См. также* Анализ микробиологический, Микроорганизмы
– вызывающие привкус и запах, 565, 1460, 1506
– идентификация и подсчет, 503
– определение и подсчет, 568
– токсины, 568
– удаление фитопланктона, 1440, 1459
Водосливы (расчет), 732
Водяной пар, 761
Возраст ила, 414. *См. также* Активный ил (основы)
Восстановление, 338,
– восстановители, 363, 710
– остаточные окислители, 363
– химическое восстановление кислорода, 363
– шестивалентного хрома, 363
Восходящая скорость
– в отстойнике (Хазена), 219
– газовых пузырьков в воде, 237
– капелек нефтепродуктов в воде, 241
Вращающаяся печь, 1296. *См. также* Сжигание–пиролиз
Время капиллярного всасывания, 533
Вспенивание, 923. *См. также* Нарушение функций активного ила
Вспухание (активный ил), 589, 922
Вторичные отстойники *см.* Отстойники вторичные
Вывод шахт из эксплуатации, 1694. *См. также* Промышленность горнодобывающая
Вывоз осадков с очистных сооружений, 166. *См. также* Конечное назначение осадков
Выпаривание
– концентрированных сточных вод, 1684
– смазочно-охлаждающих жидкостей, 1687
Выпариватели морской воды, 1092. *См. также* Обессоливание
Выпариватель-кристаллизатор, 1098. *См. также* Обессоливание
Выход фильтрата при обратном осмосе, 288, 1033, 1039
Вязкость жидкостей, 6, 679

Г

Газ
– дымовые *см.* Очистка дымовых газов
– плотность, 695
– растворимость в воде, 388, 695
Галлопо (метод и диаграмма), 375. *См. также* Кальций-углеродное равновесие
Галогенуксусная кислота, 62, 71
Галоформы, 66, 1427, 1448, 1451. *См. также* Обеззараживание
– тригалогенметаны, 71
Гальванические цеха *см.* Обработка поверхностей (промышленная)
ГАУ, 311, 469, 1441, 1442, 1445, 1447. *См. также* CARBAZUR, Исследования материалов
– емкость, 311

ГАУ (*продолжение*)
– применение, 311
– термическая регенерация, 314
Гей-Люссак (закон), 760
Гельминты, 585, 1550
Генри (закон и константа), 387, 390, 1126
Геометрические формулы, 653
Гетеротрофность, 22, 416
Гидравлика (основные понятия), 711
Гидроксиды металлов
– в осадках, 162
– осаждение металлов, 207
Гидрометаллургия, 100, 1679, 1680. *См. также* Металлургия и гидрометаллургия
– сточные воды, 156, 1679
Гидротиметрический титр ТН *см.* ТН
Гидроциклон, 798
Гипохлорит, 345, 1107
Горизонты подземные *см.* Вода природная (подземная)
Городские сточные воды *см. также* Сооружения очистки городских сточных вод
– в сухую погоду, 107
– использование в сельском хозяйстве, 1555
– качество очистки, 1532
– классификация, 1532
– колиформы, 1547
– обработка (очистка), 1531
– при дождливой погоде, 111
– сбор (канализация), 103
– содержимое выгребных ям, 113
– состав, 103, 1543
Градиент скорости, 184, 817, 821
Гранулирование ила, 452, 964. *См. также* Метанизация
Гранулированные фильтрующие среды (характеристики, природа), 256, 539. *См. также* Фильтрация
Гранулированный активированный уголь *см.* ГАУ
Гранулометрический анализ, 539
Грязеудаление, грязеотделители, 778, 825, 1426, 1435, 1437, 1440

Д

Давление осмотическое, 282. *См. также* Мембраны обессоливания
Дальтон (закон), 662, 760
Двигатели асинхронные, 742
Двойная фильтрация, 1433
Двойная флокуляция, 1438
Двухзонная технология, 903. *См. также* Активный ил (процессы)
Двухслойные фильтры *см.* Фильтры двухслойные
Дегазаторы, 1071. *См. также* Дегазация и отгонка
– вакуумные, 1090, 1585
– воздушные, 1072
– с насадкой, 1090, 1585
Дегазация и отгонка
– дегазаторы, 1071. *См.* Дегазаторы
– дегазационный резервуар, 1090
– морской воды при добыче нефти, 1600
– обмен газ–жидкость, 387, 389
– отгонка (десорбция), 389
– установки дегазации, 1575
– установки для удаления CO_2, 1072, 1508
Дезинфектанты *см.* Средства обеззараживания
Дезинфекция *см.* Обеззараживание
Дезодорирование *см. также* Вентиляция
– AZURAIR A, 1087
– AZURAIR B, 1088
– AZURAIR C, 1084
– активированным углем (AZURAIR A), 1087
– биологическая (AZURAIR B), 1088
– измерение запахов, 1075
– источники эмиссии пахучих соединений, 1075
– минимизация запахов на очистительных сооружениях, 1075, 1537
– озоном, 1142
– органолептический анализ, 1078
– промывочная колонна (AZURAIR C), 1084
– типичные результаты, 1089
– химический анализ, 1077
Действующие массы, закон, 14
Декарбонатация, 200, 329, 386. *См. также* Кальций-углеродное равновесие (изменение)
– питьевой воды, 1475, 1516

Декарбонатация (*продолжение*)
– подпиточной воды для котлов, 1570
– воды для систем охлаждения, 1610
Деманганизация, 1479
– MANGAZUR, 472, 1483, 1485
– биологическая, 471, 1483
– случаи воды, содержащей железо и марганец, 471, 1468, 1486
– физико-химическая (окисление), 344, 1480
• MnO_2, 1481
• диоксидом хлора, 350, 1481
• кислородом, 1480
• озоном, 352, 1483
• перманганатом калия, 354, 1481
• хлором, 348, 1481
Деминерализация, 330. *См. также* Ионный обмен, Ионообменники, Мембраны обессоливания
– в аграрно-пищевой промышленности, 1584
– контроль и обслуживание, 336
– линия деминерализации, 335, 1572
– полная, 1572
– первичная, 1573
– предварительная обработка, 1572
– скоростная (конденсатов), 1577, 1580
– расчет деминерализации, 335
Денитрификация городских сточных вод, 1541, 1547
Денитрификация питьевой воды, 420, 475, 523. *См. также* Активный ил, Фиксированные культуры
– биологическая, NITRAZUR DN, 1494
– физико-химическая, AZURION, 1492
Десорбция, 389. *См. также* Дегазация и отгонка
Десульфатация, 208, 682, 1505
Деферризация, 1107, 1468
– FERAZUR, 1476, 1487, 1488
– биологическая, 471, 1476, 1483
– природной воды, 1585
– случаи воды, содержащей железо и марганец, 1486
– стекание по контактной массе, 1471
– физико-химическая, 513, 1471
Дефосфатация
– биологическая, 422
– физико-химическая, 209
Дефторирование, 208, 1498
Дехлорирование, 364, 550
Дзета-потенциал, дзетаметр, 182, 504, 1459
Диаграмма Галлопо и Дюбена, 375, 377
Диаграмма Ланжелье, 374
Диаграмма стабильности, 18, 342, 1470, 1477, 1480. *См.* pH, Окисление
Диализ, 281, 299
Диатомеи, 560, 566
Диатомит (фильтрование), 255
Динамическое моделирование (биологические методы), 430
Диоксид кремния, растворимость, 684
Диоксид хлора, 349, 1112, 1113, 1383, 1427, 1449, 1481
Директивы ЕС
– городские сточные воды, 1532
– конечное назначение осадков, 166, 167
– обработка обезвоженных осадков, 1318
– питьевая вода, 56
– рамочная директива, 50
Диски биологические, 943
Дистилляция, 1092. *См. также* Выпариватели морской воды, Обессоливание
– на мембране, 298
Диффузия газа, 1105. *См. также* Аэрация
Добавки
– для флокуляции *см.* Флокулянты
– к моющим средствам, 67
Добыча нефти, 142, 1639. *См. также* Промышленность нефтяная
Доза суточная допустимая (токсичность), 61, 65
Доза УФИ, 1156. *См. также* Ультрафиолет
Дозирование реагентов, 1349
– в порошке и в гранулах, 1356
– газообразных, 1373
– жидкостей, 1356
Дозирующие насосы, 1356
Доменные печи, 98, 1668. *См. также* Промышленность металлургическая
Доочистка питьевой воды, 1441. *См. также* Станции обработки питьевой воды
– CRISTAL — CRISTAL ETENDU, 1052, 1452, 1453

Доочистка питьевой воды (*продолжение*)
- адсорбция микрозагрязнений, 1442
- биологическая доочистка, 1443
- метаболиты водорослей, 1460. *См. также* Вкус и запах
- нанофильтрация, 1056, 1451
- обеззараживание питьевой воды, 1447
  - озоном, 1449. *См. также* Озон
  - ультрафиолетовым облучением, 1450. *См. также* Ультрафиолет
  - хлором, 1449
  - хлораминами, 1450
- окисление микрозагрязнений, 1442
- применение мембран, 1429, 1451, 1456
- проблемы, связанные с водорослями и зоопланктоном, 1458
- удаление микроводорослей, 1459
- удаление микроорганизмов (цист и микробеспозвоночных), 1462

Доочистка сточных вод, 1685
Дренируемость, 534
Дуплексная сталь, 609. *См. также* Коррозия
Дымовые газы, 1650. *См. также* Очистка дымовых газов

Е

Европейские директивы см. Директивы ЕС
Единицы измерения
- англосаксонские, 643
- Международная система СИ, 636
- разные величины, 651

Ж

Жар-тест (тест на флокуляцию), 188, 505
Железо *см. также* Деферризация, Обработка подземных вод
- диаграмма стабильности, 342, 1470, 1477
- комплексные соединения, 1468
- коррозия, 595
- окисление
  - другими окислителями, 348, 350, 352, 354
  - кислородом, 344, 1471

Железо (*продолжение*)
- природное состояние, 1468
- удаление см. Деферризация
- цикл в природе, 48

Жесткость воды, 29, 60. *См. также* ТН, ТАС, ТСа
Жидкофазное окисление, 1332. *См. также* Обработка осадков
Жироловки-маслоотделители, 804
- технические данные, 807

Жиры и масла, 528. *См. также* Удаление жиров и масел

З

Забивание *см. также* Индекс забивания
- мембран, 293, 1041
- обратная промывка мембран, 293, 1041
- фильтрующие материалы, 250

Загрязнение
- биоиндикаторы, 50
- внешнее, питьевой воды, 72
- возникающее при обработке питьевой воды, 70
- ионообменные смолы, 551
- общие понятия, 50
- озера, 51
- оценка городских сточных вод, 107, 111, 400
- оценка промышленных сточных вод, 120. *См. также* Промышленность
- подземных вод, 52
- реки, 51
- ресурсы питьевых вод, 57

Закон Гей-Люссака, 760
Закон Генри, 387
Закон Дарси, 258
Закон действующих масс, 14
Закон Стокса, 217
Законодательство см. Нормативно-правовое регулирование
Запах, 485, 565, 1460, 1506, 1536
- измерение, 1075
- удаление при очистке промышленных сточных вод, 1622, 1626, 1632, 1636, 1665

Засорение
- мембран см. Забивание
- систем охлаждения, 88, 1603

Защита катодная, 625
Зоопланктон, 58, 1458, 1461

И

Известковая вода, 1369, 1508
Известковое молоко, 1368. *См. также* Известь
Известь, 70, 1366
– известковая вода (сатуратор), 1369, 1508
– известковое молоко, 1368
– негашеная известь, 1366
– сатуратор извести, 1370
Излучение ультрафиолетовое см. Ультрафиолет
Изотермы Фрейндлиха, 306, 547. *См. также* Адсорбция
Иловый индекс $I_в$, 223, 415, 521, 897
Иловый слой (при метанизации), 964
Ингибирование
– биологическое, 26, 396, 418
– осаждения, 211
Ингибиторы см. *также* Кондиционирование воды
– коррозии, 622, 1608
– образования отложений, 212, 1607
Индекс забивания мембран, 28, 514
Индекс иловый см. Иловый индекс
Индекс Ланжелье, 374, 384
Индекс Ларсона, 369, 384
Индекс Мольмана, 223, 521. *См.* Иловый индекс
Индекс Ризнера, 384, 598, 618
Индексы загрязнения биологические, 52
Ионизация, 13
Иониты см. Смолы ионообменные
Ионный обмен, 316, 550
– адсорбирующие смолы и смолы специального назначения, 325
– анализ и исследование смол, 550
– аниониты, 323
– емкость ионообменника, 324
– иониты, 316, 550
– катиониты, 323
– обеззараживание смол, 336
– противоточная регенерация, 320, 328, 1013
– прямоточная регенерация, 320
– смолы ионообменные, 316, 550
Ионный обмен (*продолжение*)
– терминология, 321
– хранение смол, 337
Ионометрия, 494
Ионообменники
– AZURION, 1492
– UFD, 1017
– возможные компоновочные схемы, 334
– декарбонатация, 329, 1570
– деминерализация, 330, 1572, 1577
– доочистка сточных вод от обработки поверхностей, 1686
– непрерывного действия (ECI), 1018
– применение в обработке промышленных вод, 1569
• конденсаты котлов высокого давления, 1577
• подпиточная вода для котлов, 1569
– противоточная линия, 328, 1013
– прямоточная линия, 327
– с восходящей фильтрацией регенеранта, 1017
– смешанные слои, 272, 333, 1018, 1574, 1577, 1580
– умягчение воды, 329, 1519, 1570
– характеристики ионообменников, 1018, 1572
Ирригация (качество воды), 115. *См. также* Повторное использование воды
Исследование осадков, 526
Исследования гранулированных и порошковых материалов, 539
– изотерма Фрейндлиха, 306, 547
– коэффициент однородности, 540
– механическая прочность, 545
– ПАУ, 547
– смолы, 550
– хрупкость, 545
– эффективный размер, 540
Источник ультрафиолета (лампа УФИ), 1153. *См. также* Ультрафиолет
Источники эмиссии пахучих соединений, 1075. *См. также* Дезодорация

Й

Йодный индекс (активированный уголь), 550

К

Кальциевый титр TCa см. TCa
Кальций-углеродное равновесие, 59, 366, 1507
– pH, титр TAC, свободный CO_2, 372, 693
– pH_s, или равновесное pH, или pH Ланжелье, или pH насыщения, 368
– вода агрессивная, 368, 374
– вода мягкая, жесткая, 366
– вода накипеобразующая, 368, 374
– диаграмма Ланжелье, 368, 374
– метод Галлопо и Дюбена, 375
– метод компании «Дегремон» CALCOGRAPH, 381
– метод Леграна и Пуарье, 379
– нейтрализация, 365, 379
– равновесное pH, или pH Ланжелье, или pH насыщения, 368
– реминерализация, 365
– удаление карбонатов из жесткой воды, 1475
Кальций-углеродное равновесие (изменение), 383, 1507
– CO_2 + известняк, 1512
– CO_2 + известь, 1508
– в системах охлаждения, 1606
– декарбонатация, 386, 1475, 1516
– локальная коррозия, 619
– нейтрализация агрессивной углекислоты, 384, 1508
– нейтрализация карбонатной агрессивности, 365
– реминерализация, 365, 379, 1508, 1510, 1515
– умягчение, 1516
Камера озонирования, 1129, 1140. *См.* Озон
Канал циркуляционный, 902. *См. также* Активный ил (процессы)
Канцерогены (действие), 61
Карбоксильные смолы, 323
Карбонаты Ca, Na, 1512. *См. также* Реагенты
Каскад, 1104, 1474, 1478, 1488, 1495
Катаболизм, 20
Катализ окисления, 49, 1144. *См. также* Окисление
Катодная защита, 625
Качество воды
– для фармацевтической промышленности, 1595
– обработанных городских сточных вод, примеры, 1542, 1549
– питающей, для генераторов пара, 79
– питьевой (нормы), 56, 1524
– ультрачистой, 1587
Кинш (кривая), 222
Кислород, 344. *См. также* Окисление
Кислотность активная (свободная), 31
Кислоты разные
– анализ, 486, 493, 494
– свойства, 687, 706
– хранение, дозирование, 1349
Классификация организмов, 556
– археобактерии, 558
– бактерии, 558, 565, 581
– царство животных, 562
– царство растений, 560
Клеточный метаболизм, 20
Коагулянты, 186. *См. также* Флокулянты
– выбор коагулянта, 1438
– интенсивность обработки, 187, 193
– минеральные, 70, 189
– неорганические, 186
– органические, 188, 195, 1379
– полиакриламиды, полихлориды алюминия, полиэлектролиты, полифосфаты, 1380
– соли алюминия, 190
– соли железа, 192
Коагуляция, 182, 1430. *См. также* Флокуляция
– взвешенные вещества и коллоиды, 179
– дзета-потенциал, 182
– механизм, 182
– на фильтре, 1430, 1437, 1465
– роль коагуляции-флокуляции, 180
– теория двойного слоя, 181
– третичная очистка сточных вод, 1621
– устойчивость коллоидных суспензий, 180
– факторы, влияющие на коагуляцию, 184
Когезия (слипаемость) осадка, 507
Когенерация энергии, 1291, 1653

Коксохимическое производство, 98, 149, 1668. *См. также* Промышленность металлургическая
Коллоиды, 9, 179
Коловратки, 569, 576, 588
Колориметрия, 493, 495
Компактная установка компании «Дегремон» UCD, 1519
Компактные стандартные установки обработки питьевой воды и городских сточных вод
- BIO-S, 941
- PULSAPAK, 1521
- RHIZOPUR, 945
- S&P, 943
- UCD, 1519
- UEP, 1521
- ULTRASOURCE, 1522

Компенсация забивания загрузки фильтров, 1004
Комплексообразователь
- комплексообразование, 212. *См. также* Кондиционирование воды
- коррозия, 601

Компостирование осадков, 1266. *См. также* THERMOPOSTAGE
Конвертеры (сталелитейное производство), 99, 1669
Конденсаты (обработка), 1577, 1581
- деминерализация, 1577
- повторное использование, 1612
- фильтрация, 1577

Кондиционирование воды, 1576
- ингибиторы коррозии, 1608
- ингибиторы образования отложений, 212, 1607
- конденсаты высокого и низкого давления, 1580, 1582
- котловая вода, 1576
- реагенты, 1576. *См. также* Реагенты
  - биоциды, 1604
  - диспергаторы, 215, 1604
  - окисляющие, 1604
  - полифосфаты, 214
  - поверхностно-активные вещества, 1604
- системы охлаждения, 1602
- химическое, 1575

Кондиционирование осадков, 1190
- минеральные реагенты, 1192

Кондиционирование осадков (*продолжение*)
- синтетические полиэлектролиты (применение), 1194
- термическое кондиционирование, 1196
- химическое кондиционирование, 1192

Конечное назначение осадков, 165
- влияние на выбор оборудования обработки воды и осадков, 1170, 1533
- вывоз на захоронение, 166
- использование в сельском хозяйстве, 165, 528, 1534
- нормативно-правовое регулирование, 166
- от очистки городских сточных вод, 1533
- получение энергии, 1295, 1653
- условия для применения в сельском хозяйстве или для вывоза на захоронение, 165, 166
- утилизация *см.* Утилизация осадков

Консервация образцов, 481
Консервные заводы, 94, 1628
Контакт с осадком, 198, 232, 836, 1437. *См. также* Отстаивание, Флокуляция
Контрольно-измерительная аппаратура *см.* Приборы
Концентрация объемная, 28, 666
Коррозия, 595. *См. также* Кондиционирование воды, Ингибиторы, Системы охлаждения
- алюминий, 613
- аммоний, 631
- бактериальная, 632
- дифференциальная аэрация, 601
- дуплексная сталь, 609
- железо, 595
- ингибиторы коррозии, 622
- катодная защита, 625
- медь, 613
- микробиологическая, 605
- модель локального элемента, 593
- морфология, 600
- нержавеющая сталь, 608
- оцинкованная сталь, 614
- пассивация, 596
- программа по борьбе с коррозией, 628

Коррозия (*продолжение*)
- разрушение бетона, 629
- свинец, 614
- система охлаждения, 91
- скорость (измерение), 626
- сульфаты, 631
- точечная, 603, 610, 613
- углеродистая сталь, 598
- чугун, 607
- электрохимическая, 602

Котлы
- блоки декарбонатации и умягчения воды, 1570
- дегазация, 1575
- качество питающей воды для генераторов пара, 79
- конденсаты котлов высокого давления, 1577
- конденсаты котлов низкого давления, 1581
- кондиционирование конденсатов, 1580
- кондиционирование котловой воды, 1576
- контроль состава воды, 81
- обработка подпиточной воды, 1569
  - декарбонатация, 1570
  - полная деминерализация, 1572
  - умягчение, 1570
- парогенераторы атомных электростанций, 81
- повторное использование воды, 1611
- фильтрация с помощью картриджей, 1577

Коэффициент однородности, 540

Кремнезем
- активированный, 193
- активный, 188
- удаление *см.* Обескремнивание

Кривая Кинша, 222

Критическая точка
- водяного пара, 1332
- потребность в хлоре, 346

Круглые черви, или нематоды, 585, 588. *См. также* Яйца гельминтов

Культуры свободные, 398, 875, 1544. *См. также* Активный ил (основы и процессы)

Культуры смешанные
- METEOR N, C, 937, 1620, 1635

Культуры смешанные (*продолжение*)
- биологические диски, 447
- в очистке городских сточных вод, 1544

Культуры фиксированные *см.* Фиксированные культуры

Л

Лагуны, 458
- анаэробная лагуна, 462
- аэрируемая лагуна, 460, 463
- лагуна с макрофитами, 460
- лагуна созревания, 460, 462
- проектирование и обслуживание, 463
- свойства, 463
- факультативная лагуна, 458, 462

Лагуны обезвоживания осадков, иловые пруды, 1257

Ланжелье (диаграмма), 374

Легионелла, 582. *См. также* Микроорганизмы

Легран и Пуарье (метод), 379

Ленточные фильтры, 1220. *См. также* Обезвоживание осадков
- GDPRESS, 1222, 1227
- SUPERPRESS, 1222, 1552
- показатели работы фильтров SUPERPRESS, 1225
- решетки GDD или GDE + SUPERPRESS, 1223

Летучие вещества, 527

Летучие жирные кислоты, 527. *См. также* Осадки

Линии обработки
- городских сточных вод, 1531, 1541
  - выбор технологий, 1540
  - ограничения, 1531
  - примеры типичных линий, 1550
  - характеристики, 1544
- питьевой воды
  - поверхностных вод, 1420, 1423
  - подземных вод, 1466
- промышленных вод, 1569
- промышленных сточных вод, 1617

М

Макропроцеживание, 251, 786, 1426

Марганец *см. также* Обработка подземных вод
– диаграмма стабильности, 1477, 1480
– природное состояние, 1479
– удаление марганца *см.* Деманганизация
– химическое окисление, 348, 350, 352, 354
– цикл в природе, 48
Мариотт (закон), 760
Масла и углеводороды, 528. *См. также* Промышленность нефтяная
– анализ, 519
– загрязнение, 66
– удаление, 108, 270, 803, 1649
Массовая нагрузка, 412. *См. также* Активный ил (основы)
Массовый поток, 224. *См. также* Отстаивание
Масс-спектрометрия, 499
Математика (полезные формулы), 652
Материалы, извлекаемые при чистке сетей канализации, 800
Медь, 613
– сточные воды при производстве, 1679
Международная система единиц, СИ, 636
Мезофилы (бактерии и ферментация), 25. *См. также* Стабилизация осадков
Мембранные биореакторы, 454, 1053. *См. также* ULTRAFOR
Мембраны (общие понятия)
– биореакторы мембранные, 454, 1053
– дегазация, 297, 1575, 1589, 1597
– диализ, 281, 299
– перенос через мембраны, 280
– проникание газов, 281, 297
– рабочие модули, 1027, 1046
– структура, 278
– химическая чистка, 295
– электродеионизация, 303, 1022. *См. также* Электродеионизация
– электродиализ, 300
Мембраны обессоливания (мембранные технологии), 281, 1038
– баланс мембранных процессов, 287
– биологическое обрастание, 1042
– давление осмотическое, 282
Мембраны обессоливания (мембранные технологии) (*продолжение*)
– забивание, 1041
– многоступенчатая система, 1037, 1588
– монтаж последовательной системы обработки концентрата, 1035
– нанофильтрации, 281, 289, 1056, 1451, 1584, 1621
– обессоливание морской воды, 1058
– обессоливание солоноватых вод, 1056
– обратный осмос, 121, 281, 288, 1038, 1574, 1582, 1587, 1588, 1595, 1597, 1648, 1655, 1673, 1691, 1694
– перенос через мембраны, 282
– применение, 1056
– проектирование установки обессоливания, 1060
– рекуперация энергии, 1066
– соединение модулей, 1035, 1039
– сравнение методов дистилляции и обратного осмоса, 1058
– удаление бора, 1065
– химическая чистка, 1046
Мембраны осветления (мембранные технологии), 281, 289, 1046
– CRISTAL — CRISTAL ETENDU, 1052, 1452, 1453
– ULTRAFOR, 454, 915, 1053, 1537, 1563, 1619, 1620, 1626, 1628, 1635, 1662
– ULTRASOURCE, 1522
– ULTRAZUR (100, 300, 450), 1047, 1399, 1522
– биологическая обработка, 454
– забивание, 293
– мембранные биореакторы, 454, 1053. *См.* ULTRAFOR
– микрофильтрации, 282, 291, 1046
– модули и блоки AQUASOURCE, 1047
– обратная промывка, 293, 1050
– погружные мембраны, 1049
– применение для обработки питьевой воды, 1052, 1429, 1451, 1456
– удельная производительность, 1044
– ультрафильтрации (УФ), 282, 289, 1047, 1399, 1429, 1452, 1590, 1621
– фронтальный и касательный режимы, 296

Менделеев (классификация), 662
Метаболиты водорослей, 565, 1460, 1506. *См. также* Вкус и запах
Металлургия и гидрометаллургия (цветные металлы)
– алюминий, 1674
• производство из вторичного сырья, 1675
• прокатка, 1675
• фторсодержащие сточные воды, 1675
– гидрометаллургические процессы, 100, 1679, 1680
– медь, 100, 1679
• схема обработки сточных вод, 1680
– обезвреживание токсичных соединений, 1684
– сточные воды, 1674, 1677
– цинк и свинец, 1677
Металлы в воде
– проблема свинца, 1504
– тяжелые металлы, 59, 520, 1503
Металлы в осадках, 164
Метанизация (процессы и реакторы), 959, 1620
– ANAFLUX, 968, 1629
– ANALIFT, 963, 965
– ANAPULSE, 452, 964, 1638
– биогаз, 451
– взвешенные слои, 454
– грануляция ила, 452
– запуск и контроль работы, 969, 971, 1215
– метаногенез, 449
– подкисление, 960
– применение и характеристики, 964, 968, 1552
– хранение газа, 961
Метантенки осадков
– «Digeco», 1214
– аппараты CANNON-MIXER, 1211
– запуск и работа установки для сбраживания, 969, 1215
– нагрев, 1213
– перемешивание в метантенках, 1211
– расчет параметров — примеры, 969, 1211, 1559
Метод Галлопо и Дюбена, 375, 377
Метод компании «Дегремон» CALCOGRAPH, 381, 1513
Метод Леграна и Пуарье, 379
Механическая компрессия пара, 1097. *См. также* Обессоливание
Механическая прочность, 545
Микробеспозвоночные в водопроводных сетях, 1461
Микробиологический анализ, 500
– альгологический, 503
– бактериологический, 501
– вирусологический, 502
– паразитологический, 502
Микробы, 23. *См. также* Микроорганизмы
Микроводоросли, 1459. *См. также* Альгологический анализ, Водоросли, Фитопланктон
Микрозагрязнения органические, 64, 69, 1441, 1506. *См. также* Примеси органические
– галоформы (или тригалогенметаны) *см.* Галоформы
– моющие средства, 67
– поверхностно-активные вещества, 108
– полихлорбифенилы, 67
– полициклические ароматические углеводороды, 67
– средства для борьбы с вредителями и болезнями растений, 64
– углеводороды, 66, 519
– фенолы, 66
– хлорированные растворители, 66, 1506
– эндокринные нарушения, 69
Микроорганизмы, 23, 58, 564
– Cryptosporidium *см.* Cryptosporidium
– Giardia *см.* Giardia
– бактерии *см.* Бактерии, Escherichia coli
– биомасса, 587
– вирусы, 58, 556, 578. *См. также* Вирусы
– патогенные, 577, 581
– простейшие, 583
– удаление из систем охлаждения, 1605
– царство бактерий, 558, 565, 581
– царство животных, 562
– черви, 585

Микроорганизмы (*продолжение*)
– яйца гельминтов, 585, 1550
Микропроцеживание, 251, 786, 1459
Микрофауна в очистке сточных вод, 587, 589
Микрофильтрация 282, 291. *См. также* Мембраны осветления
Микроцистин, 569, 963, 966, 967
Миллиграмм-эквивалент (мг-экв), 29, 666
Минерализация воды, 59
Минимальная скорость флюидизации (псевдоожижения), 248
Многоклеточные, 563
Многослойные фильтры, 263
Моделирование динамическое (биологические методы), 430
Модернизация существующих сооружений
– городские сточные воды, 1539
– станций обработки питьевой воды, 1523
Модули мембран, 1027, 1046
Модули ячеек тонкослойного отстойника, 229, 232, 831. *См. также* Отстаивание
Мокрый способ, 1321, 1668. *См. также* Очистка дымовых газов
Молоко, производство, 92, 128, 1628
Молярная масса, 9, 662
Морская вода, 39, 620, 1614, 1640
Мостовые скребковые механизмы, 827, 830
Моющие средства, 67
Мутагенность, 61
Мутность, 27, 58, 652. *См. также* Нефелометрия
Мышьяк, 60, 486, 1499

Н

Надуксусная кислота, 357, 1150. *См. также* Окислители, Средства обеззараживания
Накипь, 90, 368. *См. также* Кондиционирование воды
Нанофильтрация, 281, 289, 1056, 1451, 1584, 1621. *См. также* Мембраны обессоливания
Напорная флотация, 242, 245. *См. также* Флотаторы
Напорные баки, 865
Насадочная колонна, 1132. *См.* Озон, Реакторы озонирования
Насыщение кислородом (мощность и эффективность аэраторов), 877. *См. также* Аэрация
Нейтрализация, 365, 377, 382, 383, 1507
Необходимая доза (ультрафиолет), 1152
Нержавеющая сталь, 608. *См. также* Коррозия
Нернст (закон), 18
Нефелометрическая единица мутности NTU, 28, 494, 652
Нефелометрия, 493
Нефтеперегонные заводы, 143, 1641. *См. также* Промышленность нефтяная
Нефтехимия, 144, 1657. *См. также* Промышленность химическая
Нижние слои (фильтры), 978
Никель, 59. *См. также* Тяжелые металлы, Металлургия
Нитраты, 60, 348, 350, 352, 1492. *См. также* Азот, Аммоний, Денитрификация, Нитрификация
Нитрификация
– питьевой воды, 472, 1489
– сточных вод, 417, 523, 903, 912, 920, 924, 954, 1541, 1547
Нитрифицирующий фильтрующий слой, 1447, 1490
Нормативно-правовое регулирование *см. также* Директивы ЕС
– выбросы в атмосферу, 1344
– вывоз осадков с очистных сооружений, 166
– запах, вентиляция, 1083
– захоронение, 168
– конечное назначение отходов, 166
– нормы качества, 56, 1503, 1524
– обеззараживание осадков, 171
– организация работы сооружений ICPE, 1342
– повторное использование городских сточных вод, 116
– сброса городских сточных вод, 114, 1532
– сброса промышленных сточных вод, 122, 140
– сжигание и выброс дымовых газов, 1343
– сжигание осадков, 168

О

Обезвоживание жидких осадков. *См. также* Кондиционирование осадков, Сушка осадков
– вакуумная фильтрация, 1258
– лагуны обезвоживания, иловые пруды, 1257
– ленточные фильтр-прессы, 1220
– сушка осадков на слое песка, 1257
– фильтр-прессы, 1242
– центрифугирование, 1228
– шнековые прессы, 1258
Обезвреживание
– осадков, 1201
– промышленных сточных вод, 1684
Обеззараживание, 342, 1103, 1447. *См. также* Окисление, Средства обеззараживания
– CT, параметр при обеззараживании, 343, 1109, 1137, 1449
– бактерицидное, бактериостатическое и остаточное действие, 1448
– бассейнов, 980, 1111, 1142
– городских сточных вод, 1546
– озоном, 1114, 1449
– осадков, 171, 1171. *См. также* Сжигание–пиролиз, Стабилизация осадков, Сушка осадков
– питьевой воды, 1109, 1447
Обеззараживающие средства см. Средства обеззараживания
Обескремнивание, 205, 708, 1610
Обессоливание
– выпариватели морской воды, 1092
• дистилляционный аппарат многоступенчатого мгновенного вскипания MSF, 1096
• дистилляция с термокомпрессией, 1096
• механическая компрессия пара, 1097
• многоступенчатая дистилляция MED, 1094
– выпариватель-кристаллизатор, 1098
– линия, пример, 1575
– морской воды, 1058, 1092
– с помощью мембран см. *также* Мембраны обессоливания
• морской воды, 1058
• солоноватых вод, 1056
– соловатых вод, 1056
Обмен газ–жидкость, 387
Обогащение руд, 1692
Оборотное водоснабжение, 74, 75, 123, 1612, 1619. *См. также* Повторное использование воды, Рециркуляция
Обработка городских сточных вод, 1531. *См.* Сооружения очистки городских сточных вод
Обработка осадков, 1169, 1265. *См. также* Конечное назначение осадков, Нормативно-правовое регулирование, Осадки
– влияние на выбор оборудования обработки воды, 1533
– жидкофазное окисление, 1332. *См. также* Жидкофазное окиление
– компостирование, 1266
– кондиционирование, 1190. *См. также* Кондиционирование осадков
– обезвоживание, 1220. *См. также* Обезвоживание осадков
– общие технологические линии обработки осадков, 1170, 1171
– от обработки городских сточных вод, 1533, 1551
– от обработки питьевой воды, 1465
– от обработки промышленных сточных вод, 1622, 1626, 1632, 1665
– сжигание–пиролиз, 1299, 1310. *См. также* Сжигание–пиролиз
– снижение объема, 1622
– стабилизация, 1201. *См. также* Стабилизация осадков
– сушка, 1274. *См. также* Сушка осадков
– термическая обработка, 1272, 1296
– технологические линии, 1170, 1567
– транспортировка и складирование осадков, 1259
– уплотнение, 1173. *См. также* Уплотнение осадков
– фильтр-прессы, 1242. *См. также* Фильтр-прессы
– центрифугирование, 1228. *См. также* Центрифугирование

Обработка питьевой воды *см. также* Обработка поверхностных и подземных вод, Станции обработки питьевой воды
- бактерицидное и остаточное действие, 1448
- доочистка *см.* Доочистка питьевой воды
- забор воды, 1425
- линии обработки *см.* Линии обработки, Станции обработки питьевой воды
- обеззараживание питьевой воды
  - диоксид хлора, 1449
- окисление микрозагрязнений, 1135
- удаление микроорганизмов (цисты и микробеспозвоночные), 1461

Обработка поверхностей (промышленная)
- выпаривание, 1684
- доочистка сточных вод, 1685
- обезвреживание токсичных соединений, 1684
- обезжиривающие растворы, сохранение активности, 1683
- рециркуляция промывных вод, 1682
- сточные воды, 151, 1681

Обработка поверхностных вод, 1420. *См. также* Кальций-углеродное равновесие (изменение), Станции обработки питьевой воды
- водоросли, зоопланктон, 1458. *См. также* Водоросли, Зоопланктон, Простейшие
- возможные процессы, 1422, 1437, 1441, 1444
- грязеудаление, грязеотделители, 778, 825, 830, 832
- декарбонатация, 200, 329, 386, 1516, 1570
- доочистка (озон и ГАУ), 1441
- карстовые воды, 1430
- коагуляция на фильтре, 1430
- мембранные технологии, 1428, 1451. *См. также* Мембраны обессоливания или осветления
- обеззараживание, 1109, 1137, 1437, 1440, 1447
  - возможные процессы, 1459
- осветление, 1428, 1440
- полное осветление (примеры), 1433

Обработка поверхностных вод (*продолжение*)
- предварительная обработка, 1422
- предварительное окисление, 1426
  - другими окислителями, 1427
  - озоном, 1428
  - хлором, 1427
- прямая фильтрация, 1432, 1434
- технологическая линия, 1423
- хранение исходной воды, 1424

Обработка подземных вод, 1466. *См. также* Кальций-углеродное равновесие (изменение), Станции обработки питьевой воды
- AZURION, 1492
- FERAZUR, 1476
- MANGAZUR, 472, 1483, 1485
- NITRAZUR N *см.* NITRAZUR N, DN
- вода, содержащая аммоний, железо и марганец, 1491
- вода, содержащая железо и марганец, 1486
- декарбонатация, 200, 329, 386, 1516, 1570, 1584
- деманганизация
  - биологическая, 471, 1483
  - физико-химическая, 1480
- денитрификация, 475, 1492
- деферризация
  - биологическая, 471, 1476
  - физико-химическая, 1468
- карстовые воды, 1420
- минеральная вода, 1584
- нитрификация, 473, 1489
- радиоактивность, 1505
- свинец, 1504
- способ GEH, 1500
- удаление H_2S, 1495
- удаление органических веществ, 1505, 1506
- удаление селена, 1502
- цветность, 1505

Обработка промышленных сточных вод *см.* Сооружения очистки промышленных сточных вод

Обработка серосодержащих сточных вод, 1650

Образование отложений, 1040, 1606. *См. также* Кондиционирование воды

Обратная промывка мембран, 293, 1050

Обратный осмос, 121, 281, 288, 1038
– в обработке промышленных вод, 1574, 1582, 1587, 1588, 1595, 1597
– в обработке промышленных сточных вод, 1648, 1655, 1673, 1691, 1694
Общая щелочность (ТАС) см. ТАС
Общий азот NT, 32, 486
Общий органический углерод (ООУ), 31, 486
Объемная нагрузка биореактора, 412
Объемный анализ, 493
Однородность (коэффициент), 540
Озон, 351, 1114, 1133. *См. также* Озонаторы
– дезодорирование, 1142
– обработка городских сточных вод, 1140
– обработка питьевой воды, 1135, 1428, 1431, 1442, 1445, 1447, 1449, 1460, 1474, 1483
– образование броматов, 1139
– окисление и обеззараживание озоном, 351, 702, 1114, 1428, 1449, 1483
– отбеливание бумажной массы, 136
– очистка промышленных сточных вод, 1143, 1621, 1664
– разложение озона, 365
– растворение озона, 1124
– растворимость озона, 702
– реакторы озонирования
• барботажная колонна и камера озонирования, 1129, 1140
• выбор реакторов, 1129
• насадочная колонна, 1132
• перенос озона, 1124, 1420
• радиальный диффузор, 1130
• статический смеситель, 1133
Озонаторы (генераторы озона), 1115
– кислород или воздух (питание газом), 1119
– коронный разряд, 1115
– озонаторы компании «Озония», 1120
– рабочие характеристики, 1119, 1120
– средняя частота, 1115
– электропитание, 1123
Окатывание, 1283. См. *также* Сушка и сушильные установки осадков
Окисление, 338, 1103, 1442. *См. также* Окислители
– TOCCATA, 1144
– аммиака, 352
– галогенидов, 352
– глубокое окисление, 359
– диаграмма стабильности, 18, 342, 1470, 1477, 1480
– железа, 352
– жидкофазное, 1332
– каскад, 1104, 1474
– катализ, 49, 1144
– мокрым способом, 344
– нитритов, 352
– окислительно-восстановительная пара, 17, 338
– окислительно-восстановительный потенциал, 17, 112, 341
– органических веществ, 347
– по радикальному механизму, 352, 360
– побочные продукты окисления, 71
– предварительное, 189, 1421, 1426, 1459
– промежуточные продукты окисления, 66
– разбрызгивание, 1105, 1483
– стекание по контактной массе, 1471, 1472
– сульфидов, 352, 356
– углубленное окисление, 1144
– удаление остаточных окислителей, 363
– цветность, 1505
– цианидов, 348, 350, 352, 356, 1111
Окислители, 344, 707, 709, 1103. *См. также* Средства обеззараживания
– воздух, 1103, 1105
– выбор окислителя, 361, 1165
– гипохлорит, 345, 1107
– диоксид хлора, 349, 1113. *См. также* Диоксид хлора
– кислород, 344, 1103, 1480
– надуксусная кислота, 357, 1150
– озон. *См.* озон
– окисление (катализ) MnO_2, 1481
– перекись водорода, 355, 1150
– перманганат калия, 354, 1149, 1481
– ультрафиолетовое излучение, 358, 1588. *См. также* Ультрафиолет

Окислители (*продолжение*)
– хлор, 345, 1107, 1604. *См. также* Хлор
Окислительная башня, 1106, 1473
Окислительная способность, 415
Окислительно-восстановительная пара, 17, 338
Окислительно-восстановительный потенциал, или редокс-потенциал, 17, 112, 341
– зависимость от pH, 341
Окисляемость перманганатная, 31, 62
Окрасочная камера, 1689
Оксид кальция, 691
– негашеная известь, 691
Оксиды, свойства, 15
ООУ, 31, 62, 486
Организация потоков (промышленные сточные воды), 1617
Органические вещества, 61, 1505
Осадки (изучение и способность к обработке) *см. также* Конечное назначение осадков, Обработка осадков
– взвешенные вещества, 526
– время капиллярного всасывания, 533
– дренируемость, 534, 535
– жиры и масла, 528
– когезия (слипаемость), 507
– летучие вещества, 527
– летучие жирные кислоты, 527
– степень обезвоживания на центрифуге, 537
– сухие вещества, 526
– удельное сопротивление фильтрации, 530, 1242
– фильтруемость, 249, 529, 531, 1242
– характеристики, 159
Осаждение химическое см. Химическое осаждение
Осветление первичное (сточных вод), 827
Осветление питьевой воды, 1428
– выбор процесса, 1437, 1440
– полное, 1433
– с помощью мембран см. Мембраны осветления
– удаление грязи, 1436, 1437. *См. также* Очистка от грязи, грязеотделители
Осветление питьевой воды (*продолжение*)
– удаление органических веществ, 1505
Осветлители см. Отстойники вторичные
Осмос обратный *см.* Обратный осмос
Осмотическое давление, 282
Основный полихлорид алюминия, 192
Отбеливание бумажной массы, 135
Отбор проб для анализов, 478, 1548
Отгонка газов, 121, 389
Отделка текстильной продукции, 132, 1663, 1666
Откачиваемые шахтные воды, 1690
– производство питьевой воды, 1691
Отстаивание, 216
– активного ила, 414
– в контакте с осадком, 232, 1437
• комбинация с тонкослойным отстаиванием, 234, 839, 848
• с рециркуляцией осадка, 198, 233, 845, 848
• со слоем осадка, 233
– вторичное, 407, 852, 896
– диффузное, 220
– зернистых частиц, 216
– зонное, 220
– иловый индекс $I_в$ (Мольмана), 223, 897. *См.* Иловый индекс
– исследование скорости, 504
– кривая Кинша, 222
– массовый поток, 224
– модули тонкослойного отстаивания, 229, 232, 831
– первичное (сточные воды), 832, 845, 1541, 1547
– поверхностная гидравлическая нагрузка, 224
– с утяжелением флокул, 236
– скорость Хазена, 219
– тонкослойное, 228, 234, 839, 848
Отстойники, 224, 410, 825. *См. также* Отстойники вторичные
– ACCELATOR, 232, 845
– CENTRIDEG, 830
– CIRCULATOR, 233, 845, 1601
– DENSADEG 2D, 4D см. DENSADEG 2D, 4D
– GYRAZUR, 858, 1475, 1517
– PULSATOR см. PULSATOR

Отстойники (*продолжение*)
- PULSATUBE, или PULSATOR T *см.* PULSATUBE
- SEDIPAC D и 3D, 832, 1537, 1558
- SEDIPAC FD, 836
- SUPERPULSATOR, или PULSATOR S, 235, 840, 1445, 1458
- THERMOCIRCULATOR, 847
- TURBOCIRCULATOR, 233, 845, 1436, 1601, 1637, 1638
- ULTRAPULSATOR, или PULSATOR U, 235, 842
- грязеудаление, 778, 825, 830
- мостовые скребковые мехнизмы, 827, 830
- осветлители *см.* Отстойники вторичные
- продольный со скребковым механизмом, 830, 833
- радиальные FA, P2R, 827
- расчет, 224
- с рециркуляцией осадка, 845
- со слоем осадка, 836
- статические, 825
- статические тонкослойные, 831, 1520. *См. также* SEDIPAC
- тонкослойные, 831
- удаление грязи, 1437

Отстойники вторичные, 407, 410, 414, 424, 852, 896
- выбор осветлителя, 853
- осветлитель EFA, 853, 854
- осветлитель RACSUC, 857
- осветлитель SD, 854
- осветлитель SLG, 857
- осветлитель SUCCIR, 854, 856
- осветлитель SV, 854
- радиальные осветлители, 852
- расчет, 896
- технологические аспекты, 899

Оцинкованная сталь, 614. *См. также* Коррозия

Очистка биологическая *см.* Биологическая обработка

Очистка городских сточных вод, 1531. *См.* Сооружения очистки городских сточных вод

Очистка дымовых газов, 1318. *См. также* Сжигание–пиролиз
- загрязняющие вещества, 1318

Очистка дымовых газов (*продолжение*)
- мокрый способ, 1321, 1668
- нормативно-правовое регулирование
  - организация работы сооружений ICPE, 1342
  - стандарты и нормативные документы, 1344
- обработка газов с оксидами азота, 1331, 1651
- обработка сточных вод, 1650
- полумокрый способ, 1329
- сухой способ, 1326

Очистка от грязи, грязеотделители, 778, 825, 1426, 1435, 1437, 1440

Очистка промышленных сточных вод *см.* Сооружения очистки промышленных сточных вод

Очистка рассолов, 1601

П

Пара окислитель–восстановитель, 15

Парогенераторы атомных злектростанций, 81

Пассивация (коррозия), 596, 597, 599

Патогены, 577, 581. *См. также* Бактерии, Микроорганизмы

ПАУ, 310, 547, 843, 1385, 1442, 1452. *См. также* Исследования материалов

Пена, 589. *См. также* Активный ил, нарушение функций

Перекись водорода H_2O_2, 355, 1150

Переменный ток, 740

Перенос, или растворение, озона, 1124

Перенос через мембраны, 280

Переход газ–жидкость, 1071

Перифитон, 565

Перманганат калия, 354, 1149, 1372, 1427, 1481

Песколовки, 795

Песколовки-жироловки, 804

Песок
- ARENIS, 800, 1562
- исследование песка, 539
- количество в сточных водах, 792
- обработка песка, 792
- удаление песка, 108, 791

Пестициды, 64, 1136, 1442

Печеночный сосальщик, 586

Печь THERMYLIS-HTFB *см.* THERMYLIS-HTFB
Печь с псевдоожиженным слоем, 1298, 1328
Печь с решеткой, 1297
Печь ярусная, 1297
Пивоварение, 91, 128, 1583, 1629
Пиролиз в ярусных печах, 1312. *См. также* Сжигание–пиролиз
Пиролиз и термолиз, 1310. *См. также* Сжигание–пиролиз
Питьевая вода *см.* Вода питьевая
Планктон и фитопланктон, 58, 565, 568, 1440, 1458, 1461
Пластовая вода (нефть), 1639
Плотность
– воды, 5
– газов, 695
– растворов, 670
Побочные продукты окисления, 71, 1108, 1112, 1113, 1150, 1427, 1448
Поверхностная аэрация 889. *См.* Аэраторы,
Поверхностная гидравлическая нагрузка (отстаивание), 224
Поверхностное натяжение, 7
Поверхностные воды *см.* Вода природная, Обработка поверхностных вод
Повторное использование воды *см. также* Рециркуляция
– внутренние оборотные системы в промышленности, 55, 123, 1612, 1619
– городских сточных вод, 115
• в качестве питьевой воды (непрямое) 117
• в промышленности, 117, 1564, 1611, 1653
• в сельском хозяйстве, 115, 1555
• нормы, 116
• подпитка водоносных горизонтов, 1462
– промышленных сточных вод
• для закачки в нефтяной пласт, 1640
• конденсатов, 1611
• на электростанциях когенерации, 1653
• нефтеперабатывающего предприятия, 1610, 1643, 1648
Повторное использование воды (*продолжение*)
• производство полупроводников, 1586, 1593
– технологии, 1053
Поглощение озона (проба), 512
Подкисление, 960. *См. также* Метанизация
Подпитка воды в системы охлаждения, 87, 1569, 1602. *См. также* Кондиционирование воды
Показатель Ризнера, 384, 598, 618
Полихлорбифенилы, 67
Полный щелочной титр TAC, общая щелочность *см.* TAC
Полумокрый способ, 1329. *См. также* Очистка дымовых газов
Полупроводники *см.* Производство полупроводников
Полярография, 498
Понятия теплообмена, 767
Понятия теплотехники, 764
Порошковый активированный уголь (ПАУ) *см.* ПАУ
Последовательная система обработки концентрата (соединение мембран), 1035
Потенциал дзета — дзетаметр, 182, 504, 1459
Потенциал окислительно-восстановительный, или редокс-потециал, 17, 112
Потери напора и снижение давления (гидравлический расчет)
– водосливы, 732
– клапаны и краны, 722
– отверстия и патрубки, 727
– при фильтрации, 251
– системы с перепадом давления, 726
– течение воды в каналах, 729
– Т-образные элементы, 721
– трубопроводы, 711
– частные случаи падения напора, 716
Потеря (падение) напора при фильтрации, 247, 257
Потребление промывной воды (фильтр), 266
Потребность в воде, 4, 35
– бытовое потребление, 54

Потребность в кислороде, 410. *См. также* Активный ил (основы)
Потребность в окислителе, 511
Предварительная обработка вод, 777
– ARENIS, 800, 1562
– BIOMASTER, 811, 1567
– PREPAZUR, 786
– гидроциклон, 798
– городских сточных вод, 1542, 1552
– жироловки, 804
– макропроцеживание, 251, 786, 1426
– материалы, извлекаемые при чистке сетей канализации, 800
– микропроцеживание, 251, 786
– песколовка-жироловка, 804
– природных вод, 1422, 1426
– производство ультрачистой воды, 1587, 1597
– промышленных сточных вод, 1619, 1624, 1631, 1659, 1663
– процеживание, 107, 251
– решетки, 780
• изогнутые типа DC, 781
• плоские типа GDC, 783
• с зубчато-реечным приводом, 783
– сита, 784
– сороудаление, 778
– технические характеристики жироловок, 808
– удаление жиров и масел, 108, 803
– удаление песка, 108, 791
Предварительное озонирование, 1428
Предварительное окисление, 189, 1426, 1459
Предельное содержание сухих веществ в кеке (при фильтрации), 1245
Предшественники тригалогенметанов, 62. *См.* Тригалогенметаны
Приборы
– измерение давления, 1392
– измерение расхода, 1390
– измерение уровня, 1391
– кодификация, 755
– примеры использования
• при обработке осадков, 1396
• при обработке питьевой воды, 1395
• при обработке сточных вод, 1394
– принципы измерения обычных параметров, 1390
Приборы (*продолжение*)
– специальные измерения при обработке воды (примеры), 1392
Привкус и запах, 485, 565. *См. также* Водоросли
– устранение, 1460, 1506, 1622, 1626, 1632, 1665
Примеси, 8
– биологические, 58
– вносимые с реагентом, 70
– минеральные, 58
– органические, 61
Природная вода (поверхностная или подземная) см. Вода природная
Природные органические вещества, 62
– окисление, 350, 353, 355, 356
Программы для технического обслуживания
– AQUACALC, 1412
– AQUAMAINT, 1416
– AQUAVEIL, 1416
Программы расчета параметров биологических процессов ONDEOR, 954
Проектирование
– линий обработки питьевой воды, 1419
– линий очистки городских сточных вод, 1533, 1539
– мембранных установок обессоливания, 1060
– систем охлаждения, 1611
– сооружений очистки промышленных сточных вод, 1617
Произведение растворимостей, 16, 371, 1468
Производство ила в избытке, 410, 412, 452. *См. также* Активный ил (основы)
Производство полупроводников, 101, 1585
– водоснабжение цеха по производству FAB, 1594
– обработка сточных вод, 1591
– рециркуляция сточных вод, 1586, 1593
• требования, 1593
– сверхчистая вода, 102
– ультрачистая вода, 1585. *См. также* Вода ультрачистая
Производство сжатого воздуха, 891. *См. также* Азраторы

Производство соли, 1601
Производство щелочей и хлора, 1601
Прокатка, 99, 149, 1670, 1672. *См. также* Промышленность металлургическая
Промежуточные продукты окисления, 66
Промывка фильтрующей загрузки, 250, 263, 975, 987
Промышленная вода *см.* Вода для производства, *см. также* Установки обработки промышленных вод
Промышленность аграрно-пищевая, 124, 1583, 1623
– бутилированная вода (минеральная), 1584
– вода для производства, 1583
– конденсаты, 1581, 1611
– консервные заводы, 94, 1628
– примеры технологических линий, 1627
– производство крахмала, 130, 1584, 1627
– производство лимонада, 1629
– производство молока, 92, 128, 1628
– производство пива, 91, 128, 1583, 1629
– сахарные заводы, 92
– свинофермы, 125
– скотобойни и мясокомбинаты, 125, 1630
– сточные воды, 125, 1623
• биологическая обработка, 1625
• предварительная обработка, 1624
• третичная очистка, 1626
• удаление запахов, 1627
Промышленность горнодобывающая
– вывод шахт из эксплуатации, 1694
– откачиваемые шахтные воды, 1690
– питьевая вода из шахтных вод, 1691
– рециркуляция, 1693
– рудообогатительные предприятия, 1692
– сточные воды, 1690
Промышленность металлообрабатывающая — автомобильная и авиационная
– вода для производства, 101
– обезвреживание токсичных соединений, 1684
– обработка поверхностей, 1681. *См. также* Обработка поверхностей
Промышленность металлообрабатывающая — автомобильная и авиационная (*продолжение*)
– окрасочная камера, 1689
– смазочно-охлаждающие жидкости, 153, 1686. *См. также* Смазочно-охлаждающие жидкости
– сточные воды, 149, 1681, 1686
– фосфатирование, 1689
Промышленность металлургическая (черная металлургия), 98, 1667
– аммиачная вода коксохимического завода, 1671
– доменные печи, 98, 1668
– коксохимическое производство, 98, 149, 1668
– непрерывная разливка, 1670
– примеры технологических линий, 1672, 1673
– прокатка, 99, 149, 1670, 1672
– промывка газов, 149
– рециркуляция, 1673
– сталелитейное производство, 99, 1669
– сточные воды, 148, 1667
• специфические, 1671
– травление, 149, 1672
Промышленность нефтяная и нефтедобывающая, 96, 1599, 1639
– вода балластная, 1641
– вода, закачиваемая в пласт, 1640
– вода, нагнетаемая при вторичном извлечении нефти, 96
– вода пластовая, 1639
– воды, нагнетаемые в пласт, 1599
– воды нефтесодержащие, ливневые, 1642
– добыча нефти, 142. 1639
– конденсаты в нефтехранилищах, 1581
– нефтепереработка, 143, 1641
– нефтепереработка, пример водоснабжения, 1583, 1610, 1612
– нефтехимия, 144, 1657
– осадки и отходы, 1649
– отработанные содовые растворы, 1649
– очистка сточных вод (три типовых примера), 1644

Промышленность нефтяная и нефтедобывающая (*продолжение*)
– повторное использование сточных вод, 1612, 1643, 1648
– потребность в воде, 97
– рециркуляция, 1643
– снижение водозабора, 1647
– сточные воды, 142, 1639
– удаление масел, 1649
Промышленность текстильная 132, 1585, 1663
– вода для производства, 94, 132, 1585
– очистка смеси производственных и городских сточных вод, 1666
– пример технологической линии, 1666
– сточные воды, 132, 1663
• биологическая обработка, 1664
• обработка осадков, 1665
• предварительная обработка, 1663
• третичная очистка, 1664
• удаление запахов, 1665
Промышленность фармацевтическая, 101, 157, 1585
– вода для инъекций, 1596
– вода для производства, 1595
– качество воды для производства, 1595
– очистка сточных вод (пример), 1662
– разделение на ионообменниках, 1024
Промышленность химическая, 1657
– очистка сточных вод, 1658
• заключительная, 1660
• предварительная, 1659
– разделение потоков, 1658
– сточные воды, 157, 1657
– технологические линии, 1661
– тонкая химия, 1663
– химия чистых веществ, 157
Промышленность целлюлозно-бумажная, 96, 1583, 1631
– бумага и картон, 140, 1632
– бумажная масса химическая и полухимическая, 1631
– вода для производства, 1583
– обработка осадков, 1632, 1635
– оптимизация линии обработки сточных вод, 1634
Промышленность целлюлозно-бумажная (*продолжение*)
– отбеливание, 135
– примеры технологических линий, 1635
– производство бумаги и картона, 1632
– рециркуляция, 1633
– сточные воды, 134, 1631
• биологическая обработка, 1632, 1634
• первичная обработка, 1634
• предварительная обработка, 1631, 1633
• третичная очистка, 1632, 1634
• удаление запахов, 1632, 1636
Промышленность электронная, 101, 1585. *См. также* Производство полупроводников
Промышленность энергетическая
– дымовые газы, 1650
– когенерация, 1291, 1653
– повторное использование сточных вод, 1653
– сточные воды, 155
• серосодержащие, 1650
– теплоэлектростанции, 1649
Промышленные сточные воды *см. также* Промышленность
– биотехнологии, 404
– нормы сброса, 122
– обработка, 1591, 1617. *См. также* Сооружения очистки промышленных сточных вод
– общие характеристики, 120
– организация потоков, 1617
– от производственных процессов, 119, 1591
– очистка, 1591, 1617. *См. также* Сооружения очистки промышленных сточных вод
– происхождение, 118
– системы водоотведения, 1618
– случайные выбросы, 120
– типология, 402
– цветность, 121
Проникание газов через мембрану, 281, 297
Пропускная способность отверстий и патрубков, 727

Простейшие, 58, 562, 576, 583, 590, 1461
– в активном иле, 590
– паразитические, 583, 1462
Противоточная линия, 328, 1013. *См. также* Ионный обмен
Противоточная регенерация, 320, 328, 1013. *См. также* Ионный обмен
Прохождение, проницаемость, 282, 291
Прохождение соли (при обратном осмосе), 282
Процеживание, 107, 251
Прямоточная линия, 327. *См. также* Ионный обмен
Прямоточная регенерация, 320. *См. также* Ионный обмен
Псевдоожиженный слой, 1328
ПТПК, 694

Р

Радиальный диффузор, 1130
Радиоактивность, 69, 499, 1505
– единицы и измерение, 499, 651
– искусственная радиоактивность, 53
– природная радиоактивность, 52, 69
– устранение радиоактивности, 1505
Разбрызгивание, 1105, 1474, 1483
Разделение в циклоне, 271
Разделение маслянистых суспензий, 270
Разрушение бетона, 629
Ракообразные, 576
Растворение газов, 388
Растворимость, 10
– буферные растворы, 17
– газов в воде, 695
– особо важные растворы, 680
– произведение, 16
Расчет
– биологических процессов, 954
– вторичного отстойника, 896
– параметров обеззараживания городских сточных вод, 1546
– сооружений с активным илом, 430
– фильтр-пресса, 1250
Реагенты (свойства, хранение, дозирование), 660, 1349. *См. также* Коагулянты, Окислители, Средства обеззараживания
– CO_2, 693. *См. также* CO_2
– аммиак, 689, 695, 702, 1379
Реагенты (свойства, хранение, дозирование) (*продолжение*)
– биоциды, 1604
– дозирование жидких реагентов, 1356
– известь, 1366. *См. также* Известь
– карбонат кальция, 1372
– карбонаты, 202, 708
– каустическая сода, 203
– кислоты разные, 687, 706
– основания разные, 706
– перманганат калия, 1372
– полиэлектролиты, 70, 709, 1380
– примеси, вносимые с реагентом, 70
– сульфат алюминия, 1363
– сульфат железа (II), 1373
– физические и химические свойства, 670, 692, 705
– хлорид натрия, 1363
– хлорное железо, 690, 1365
– хранение и дозирование сыпучих реагентов, 1356
Реакторы
– биологические см. Биореакторы
– с полным перемешиванием, 900
– с поршневым потоком, 900
– со ступенчатой подачей, 901
Регенерация противоточная, 320, 328, 1013. *См. также* Ионный обмен
Регулирование фильтров, 1003, 1006
Рейнольдс (число), 217
Реконструкция существующих сооружений *см. также* Модернизация
– обработки городских сточных вод, 1539
– обработки питьевой воды, 1523
Рекуперация энергии, 1066
Реминерализация, 365, 1508. *См. также* Кальций-углеродное равновесие (изменение)
Респирометрия, 396, 521
Ресурсы воды на земном шаре, 3
Рециркуляция
– внутренняя в промышленности, 1586, 1594, 1619, 1643, 1673, 1693
• конденсатов, пример, 1581
• промывных вод, 1682
– осадка (при флокуляции–отстаивании), 198, 233, 845, 848

Решетки GDD, GDE, 534, 1184, 1222, 1224, 1555, 1564
Ризнер (индекс), 384, 598, 618

С

Сахарные заводы, 92. *См. также* Промышленность аграрно-пищевая
Сбраживание осадков, 1202. *См. также* Стабилизация осадков
- анаэробное, 1202
- анаэробное двухфазное, 1208
- анаэробное, производительность 1203
- аэробное термофильное, 1218
- запуск установок, 1215
- мезофильное (30–40 °C), 1207
- метантенки, 1211. *См. также* Метантенки
- применение, 1552
- результаты и преимущества сбраживания, 1205
- термофильное (50–60 °C), 1208
- утилизация биогаза, 1206, 1557

Свинец, 59, 72, 614, 1504
- производство, сточные воды, 1677

Свойства и характеристики воды
- pH, 14, 16, 187, 368
- pK, 14, 370, 692
- агрессивная вода, 368
- БПК, 31
- буферный раствор и буферная емкость, 17
- взвешенные вещества, 28
- вкус и запах, 485
- водяной пар, 761
- вязкость, 6
- жесткость, 29, 366. *См. также* TCa, TH
- закон действующих масс, 14
- индекс забивания, 28, 514
- ионизация, 13
- кислотность, 31
- мутность, 27
- мягкая вода, 366
- накипеобразующая вода, 368
- объемная концентрация, 28
- окислительно-восстановительный процесс, 17
- окисляемость перманганатная, 31

Свойства и характеристики воды (*продолжение*)
- оптические свойства, 8
- плотность, 5
- поверхностное натяжение, 7
- потребность в окислителе, 511
- потребность в перманганате, 31. *См. также* Окисляемость перманганатная
- растворение газов, 388, 694
- растворимость солей, произведение K_s, 16
- растворимость химических веществ, 10
- солесодержание, 31, 1505
- способность к обработке *см.* Способность к обработке (воды)
- структура, 4
- удельная теплоемкость, 6
- ХПК, 31
- цветность, 28
- щелочность, 30. *См. также* TA, TAC
- электрические свойства, 8
- энтальпия (или скрытая теплота), 6

Селектор для подавления нитчатых микроорганизмов, 902
Селен, 60, 1502
Сера, 47, 520
Сжигание бытовых отходов с вязкими осадками (совместное): IC 850, 1316
Сжигание–пиролиз *см. также* Очистка дымовых газов
- IC 850, 1316
- MINERALIS, 1334
  - пара температура–давление, 1334
  - результаты, 1342
  - удаление аммиака, 1339
  - функционирование, 1337
- THERMYLIS-HTFB, 1299, 1328, 1562
  - встраивание печи в цех, 1305
  - конструкция печи, 1302
- вращающаяся печь, 1296
- дым от сжигания *см.* Очистка дымовых газов
- нормативно-правовое регулирование о захоронениях, 168
- остекловывание зол, 1314
- печь с псевдоожиженным слоем, 1298, 1328

Сжигание–пиролиз (*продолжение*)
– печь с решеткой, 1297
– пиролиз в ярусных печах, 1312
– пиролиз, термолиз, газификация, 1310
– подкритическое жидкофазное окисление, 1333
– поиск автотермичности, 1304
– рекуперация энергии, 1308
– совместное сжигание обезвоженных осадков, 1315
– совместное сжигание предварительно высушенных осадков, 1318
– тепловой баланс, 1273, 1299, 1314, 1315
– термолиз со сжижением во вращающейся печи, 1315
– ярусная печь, 1297
Сжимаемость (осадков), 1244
СИ, Международная система единиц измерения, 636
Силикат натрия, 705
Системы контроля и управления, 1396
Системы охлаждения, 85, 1602
– биологические обрастания, 89, 1603
– градирни, 771
– закрытые системы, 85, 1614
– засорение, 88, 1603
– контроль, 1615
– концентрирование воды, 1609
– коррозия, 88, 1606
• ингибиторы коррозии, 1608
– микроорганизмы, удаление, 1604
– накипь, 90
– образование отложений, 1606
• ингибиторы отложений, 1607
– открытые системы, 85, 1613
– охлаждающая вода, 1602
• морская, 1614
• обработка в обводной линии, 1609
– повторное использование воды, 1612
– подготовка систем, 1603, 1615
• pH, 1609
• биоциды, 1604
• окислители, 1604
• органические диспергаторы, 1604
• поверхностно-активные вещества, 1604
Системы *охлаждения* (*продолжение*)
– подпитка воды, 87, 1603
– полуоткрытые системы, 86, 771, 1614
– проектирование, 1611
– сточные воды, нормы, 1610
– сухие, мокрые или смешанного типа, 772
– экономия воды, 1611
Сита, 541, 784
Сифоны (регулирование фильтров), 1006
Скорость переноса-отстаивания песка, 791
Слив балластных вод, 1641
Слой осадка (при флокуляции–отстаивании), 199, 233, 836
Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), 153, 1686
– на водной основе, 1687
– обработка, 1686
– полусинтетические, 1688
– синтетические, 1688
Смесители реагентов, 817
– MSC, 819
– RADIALMIX, 819
– TURBACTOR, 820
– коагуляторы, 817
– приготовление реагентов в растворах и в суспензиях, 1360
– пропеллерные смесители, 817
– статические смесители, 818, 820
– статические смесители для озона, 1133
Смешанные культуры, 446
– METEOR N, C, 937, 1620, 1635
– биологические диски, 447
Смешанные слои, 333, 1018, 1574, 1577, 1580. *См. также* Ионообменники
Смолы ионообменные, или иониты, 316, 550. *См. также* Ионный обмен, Ионообменники
– tough gel, 1578
– адсорбирующие, 325
– анионообменные, 323
– декарбонатация, 329
– катионообменные, 323
– специфические анализы, 550
– умягчение воды, 329, 1519, 1570
– хранение, 337
Совместное сжигание густых осадков, 1315

Совместное сжигание предварительно высушенных осадков, 1318
Содержимое выгребных ям, 113
Созревание осадков, 1269
Солесодержание, 31, 1505
Солоноватые воды, 39. *См. также* Мембраны обессоливания
Сооружения обработки осадков, 1170. *См. также* Обработка осадков
Сооружения очистки городских сточных вод *см. также* Активный ил (процессы)
– денитрификация *см.* Денитрификация
– дефосфатация *см.* Дефосфатация
– длительное устойчивое развитие, 1539
– запахи, 1536
– качество очистки, 1532
– компактность, 1536
– конечное назначение отходов, 1533. *См. также* Конечное назначение осадков
– контроль и управление, 1402
– лагуны, 458. *См. также* Лагуны
– модернизация, 1539
– обеззараживание, 1546. *См. также* Обеззараживание
– ограничения, 1531
– окружающая среда, 1536
– проектирование, 1533, 1539
– прозрачность городских сточных вод, 1547
– реконструкция, 1539
– состав городских сточных вод, 1543
– технологии, выбор, 1540
– технологические линии, 1531, 1541
• примеры, 1550
• характеристики, 1544
– удаление колиформ, 1547
– удаление яиц гельминтов, 1550
– утилизация осадков, 1533. *См. также* Утилизация осадков
– шум, 1536
– эффективность, 1544
Сооружения очистки промышленных сточных вод, 1617. *См. также* Промышленность
– биологическая обработка, 1620
• аграрно-пищевая промышленность, 1625
Сооружения очистки промышленных сточных вод (*продолжение*)
• текстильная промышленность, 1664
• целлюлозно-бумажная промышленность, 1632, 1634
– внутренние системы рециркуляции, 1619, 1643, 1673, 1682, 1693
– выпаривание, 1684
– горнодобывающая промышленность, 1690
– доочистка, 1685
– металлообработка, 1686
– металлургия цветная, 1674
– металлургия черная, 1667
– нефтеперерабатывающие предприятия, 1642
– нефтяная промышленность, 1639
– обезвреживание токсичных соединений, 1684
– обработка осадков, 1622
• аграрно-пищевая промышленность, 1626
• нефтяная промышленность, 1649
• текстильная промышленность, 1665
• целлюлозно-бумажная промышленность, 1632
– обработка поверхностей, 1681
– обработка сточных вод от очистки дымовых газов, 1650, 1667
– организация потоков, 1617
– первичная обработка, 1619, 1634
– предварительная обработка, 1619
• аграрно-пищевая промышленность, 1626
• текстильная промышленность, 1663
• химическая промышленность, 1659
• целлюлозно-бумажная промышленность, 1631
– проектирование, 1617
– системы водоотведения, 1618
– смазочно-охлаждающих жидкостей, 1686
– снижение цветности, 121, 1621, 1632, 1663
– теплоэлектростанции, 1649
– третичная очистка, 1620

Сооружения очистки промышленных сточных вод (*продолжение*)
• аграрно-пищевая промышленность, 1626
• текстильная промышленность, 1664
• целлюлозно-бумажная промышленность, 1632, 1634
– удаление запахов, 1622
• аграрно-пищевая промышленность, 1627
• текстильная промышленность, 1665
• целлюлозно-бумажная промышленность, 1632, 1636
– химическая промышленность, 1657
Сопряжение модулей, 1039. *См. также* Мембраны обессоливания
Сороудаление, 778
Спектрофотометрия, 495
Способ GEH, 1500
Способ IC 850, 1316. *См. также* Сжигание–пиролиз
Способность к насыщению кислородом, 877
Способность к обработке (воды), 504
– денитрификация, 523
– жар-тест (тест на флокуляцию), 188, 505
– иловый индекс (Мольмана), 223, 415, 521, 597
– индекс забивания мембран, 28, 514
– коэффициент когезии осадка, 507
– нитрификация, 523
– поглощение озона, 512
– потребность в окислителях, 511
– потребность в хлоре, 511
– проба с мрамором, 515
– респирометрия, 521
– седиментация, 507
– тест на флотируемость, 509
– физико-химическое удаление железа, 513. *См. также* Дефферризация
– электрофорез, 504
Способность осадков к обработке, 504. *См. также* Осадки
Средства обеззараживания, 344, 707, 1103, 1449. *См. также* Окислители
– бром, 1149
– выбор, 1165
Средства обеззараживания (*продолжение*)
– диоксид хлора, 349, 1112. *См. также* Диоксид хлора
– надуксусная кислота, 357, 1150
– озон, 351, 1114, 1133. *См. также* Озон, Озонаторы
– перекись водорода, 355, 1150
– перманганат, 354, 1149
– удаление остаточных дезинфектантов, 365
– удаление остаточных окислителей, 363
– ультрафиолетовое излучение, 358, 1151, 1153, 1161, 1448, 1450, 1546, 1554, 1555. *См. также* Ультрафиолет
– хлор и гипохлорит, 345, 1107. *См. также* Хлор
– хлорамины, 1111
Стабилизация осадков, 1201
– анаэробное сбраживание, 1202. *См.* Метантенки, Сбраживание осадков
– аэробная мезофильная стабилизация, 1217
– аэробное термофильное сбраживание, 1218
– известкование жидких осадков, 1219
– известкование обезвоженных осадков, 1220
– компостирование осадков, 1266
• THERMOPOSTAGE, 1270
• выбор углеродного носителя, 1268
• созревание, 1269
– сбраживание см. Сбраживание
Сталелитейное производство, 1669. *См. также* Промышленность металлургическая
Сталь, 598. *См. также* Коррозия
Стандартные установки обработки питьевой и городской сточной воды, 1519
Станции обработки питьевой воды, 1419. *См. также* Обработка питьевой воды
– кальций-углеродное равновесие (изменение), 1507
– мембранные технологии, 1451
– нейтрализация агрессивной углекислоты, 383, 1508

Станции обработки питьевой воды (*продолжение*)
- производство из шахтных вод, 1691
- реконструкция/модернизация, 1523
- реминерализация, 385, 1508
- свинец, 1504
- снижение жесткости, 200, 386, 1516
- снижение солесодержания, 1505
- стандартные установки обработки питьевой и городской сточной воды, 1519
- технологические линии, 1421
- удаление других металлоидов, 1501
- удаление мышьяка, 1499
  - способ GEH, 1500
- удаление органических веществ, 1441, 1451, 1505
- удаление органических микрозагрязнений, 1441, 1452, 1453, 1506
- удаление тяжелых металлов, 1503
- удаление фтора, 1498
- удаление цветности, 1505
- устранение привкуса и запаха, 1442, 1443, 1460
- устранение радиоактивности, 1505

Статистика, 657
Стекание (аэрирование), 1104
Степень обезвоживания на центрифуге, 537
Стокс (закон), 217
Сточные воды. *См.* Городские сточные воды, Промышленные сточные воды
Сульфаты
- алюминия, 191, 1363
- воздействие на бетон, 631
- десульфатация, 208, 1505
- железа (II), 1373. *См. также* Коагулянты
- растворимость сульфата кальция, 682

Сульфиды (окисление), 348, 352, 356, 1111
Сурьма, 60, 486, 1501
Суспензии коллоидные (устойчивость), 180
Сухие вещества (в осадках), 526
Сухой способ, 1326. *См. также* Очистка дымовых газов
Сушка и сушильные установки (осадков), 1274. *См. также* Обработка осадков
- CENTRIDRY, 1276, 1287
- INNODRY (INNOPLANA), 1276, 1279, 1286, 1559
- NARATHERM, 1276, 1557, 1560, 1666
- автоматизация цехов, 1407, 1415
- барабанные сушильные установки, 1276
- безопасность цехов сушки осадков, 1292
- интенсивная внутренняя рециркуляция, 1275
- контур теплоносителя, 1281
- окатывание, 1283
- свойства осадков, 1274
- солнечные сушильные установки HELIANTIS, 1276, 1288
- сушильные установки с тонким слоем, 1278
- сушка и когенерация, 1291
- тепловой баланс, 1273, 1285
- цех сушки осадков, 1280
- цех сушки осадков, работа, 1286

Сушка осадка на слое песка, 1257

Т

Тепловой баланс, 1273, 1285, 1299, 1315
Теплоноситель, 1281
Теплотехника
- влажные газы, 763
- закон Гей-Люссака, 760
- закон Мариотта, 760
- понятия теплообмена, 767
- понятия теплотехники, 764
- теплота, 760

Теплоэлектростанции, 155, 1649. *См. также* Котлы, Системы охлаждения
- атомные электростанции, 82
- дымовые газы, 1650
- когенерация, 1653
- обработка серосодержащих сточных вод, 1650
- охлаждение конденсаторов, 87
- повторное использование сточных вод, 1653

Термическая обработка осадков
- сжигание–пиролиз *см.* Сжигание–пиролиз

Термическая обработка осадков (*продолжение*)
– сушка. *См.* Сушка
– тепловой баланс, 1273
Термолиз, 1315. *См. также* Сжигание–пиролиз
Термофильная (бактериальная) обработка, 25. *См. также* Стабилизация осадков
– анаэробное сбраживание, 1208
– аэробное сбраживание, 1218
– двухфазное сбраживание, 1209
– компостирование, 1266
Тесты
– воды на способность к обработке, 521, 551
– осадков на способность к обработке, 529
Технологические воды
– для систем охлаждения см. Системы охлаждения
– подготовка *см.* Установки обработки промышленных вод
– ультрачистая вода см. Вода ультрачистая
Технологические линии обработки
– городских сточных вод, 1531, 1541
– питьевой воды
• поверхностных вод, 1420
• подземных вод, 1466
– промышленных вод, 1569
– промышленных сточных вод, 1617
Течение воды в каналах (расчет), 729
Тилман (защитный слой), 619
Титр ТА см. ТА
Титр ТАС *см.* ТАС
Титр ТСа *см.* ТСа
Титр ТН см. ТН
Токсины водорослей (цианобактерий), 568, 1460
Токсичность, 26, 61, 397, 419
– детоксикация, 1684
Точка росы (влажные газы), 763
– при получении озона, 1116
Травление, 149, 1672. *См.* Промышленность металлургическая
Транспортировка и складирование осадков, 1259
Третичная очистка (городские сточные воды), 1551
Третичная очистка (промышленные сточные воды), 1620
– аграрно-пищевая промышленность, 1626
– текстильная промышленность, 1664
– целлюлозно-бумажная промышленнность, 1632, 1634
Трехзонная технология, 904. *См. также* Активный ил (процессы)
Тригалогенметаны или галоформы, 71, 1427, 1448. *См. также* Хлор, Окисление
Тритий, 54, 69, 1505
Тяжелые металлы
– в воде, 59, 520, 1503
– в осадках, 164

У

Углерод
– CO_2 *см.* CO_2
– БРОУ, 63, 1444
– ООУ, 31, 486
– УОУ, 63
– цикл в природе, 42
Уголь
– активированный см. Активированный уголь
– биологически активный, 469
Удаление
– H_2S, 1495
– бора, 1065
– железа *см.* Деферризация
– жиров и масел (из сточных вод), 108, 270, 808, 1649
– карбонатов см. Декарбонатация
– кремния *см.* Обескремнивание
– марганца см. Деманганизация
– нитратов см. Денитрификация
– органических веществ (питьевая вода), 1505
– песка, 108, 791. *См.* Песок
Удельная проводимость воды и растворов, 673
Удельная производительность мембран, 1044
Удельная теплоемкость воды, 6
Удельное сопротивление осадков к фильтрации, 249, 530, 1242
Ультрафильтрация см. Мембраны осветления

Ультрафиолет, 358, 1150. *См. также* Окислители, Средства обеззараживания
- AQUARAY 40, 1161
- AQUARAY 40 HO, 1161
- AQUARAY H2O, 1160
- Биопроба, 1153
- действие УФИ, 1151
- дозы, необходимая доза, 1152
- использование при обработке
  - питьевой воды, 1159, 1448, 1450
  - промышленных вод, 1164
  - сточных вод, 1161, 1542, 1546, 1554, 1555, 1588, 1621
- источники (лампы) УФИ, 1153
- контроль и регулирование, 1164
- расчет, 1156
- терминология, 1151
- УФИ-реакторы, 1158

Ультрафиолетовое излучение (УФИ) *см.* Ультрафиолет
Ультрачистая вода *см.* Вода ультрачистая
Умягчение воды, 1516. *См. также* Кальций-углеродное равновесие (изменение), Котлы, Смолы ионообменные
- известью, 200
- ионный обмен, 329, 1519
- карбонатом натрия, 202
- каустической содой, 203
- нанофильтрация, 1505
- подпиточной воды для котлов, 1570

УОУ, усваиваемый органический углерод, 63
Уплотнение осадков, 1173
- GDD, GDE, 534, 1183, 1222, 1224, 1555, 1564
- динамическое уплотнение, 1178
- статический уплотнитель, 1174
- флотационная установка с системой прямого нагнетания, 1180, 1182
- флотация, 1179
- центрифугирование, 1189

Управление
- в отложенном времени, 1412
- компьютерным техническим обслуживанием, 1415
- оперативное, 1396
- рабочим циклом фильтрования, 257

Управление (*продолжение*)
- станциями обработки воды, 1412

Уран, 53, 1692. *См. также* Радиоактивность
Установка для удаления пестицидов, 1521
Установки для удаления CO_2, 1072, 1508
Установки обработки промышленных вод, 1569. *См. также* Промышленность
- вода для обслуживания котлов, 1569. *См. также* Котлы
- вода для систем охлаждения, 1602
- вода, нагнетаемая в нефтяной пласт, 1599
- конденсаты, 1577
- очистка рассолов, 1601
- производство бумаги, 1583
- производство пива, 1583
- ультрачистая вода, 1585

Утилизация биогаза, 1206
Утилизация обработанной воды (непрямо), 1564, 1567
Утилизация осадков *см. также* Конечное назначение осадков
- ограничения на использование в сельском хозяйстве или на вывоз на захоронение, 528, 1533
- получение энергии, 1295
- сельское хозяйство, 1219, 1554
- энергетика, 1554, 1560

УФИ *см.* Ультрафиолет
УФИ-реакторы, 1158
- для обработки питьевой и сточной воды, 1159
- для обработки сточных вод, 1161

Ф

Фармацевтика *см.* Промышленность фармацевтическая
Фенолы (в питьевой воде), 66
Физико-химическая обработка
- H_2S, 1495
- NH_4, 346, 1111, 1488
- анионы, 208, 1498
- городских сточных вод, 1541, 1545
- железо, 513, 1471
- жесткость, 200, 386, 1516
- металлы, 207, 704, 1503
- нитраты, 1074, 1492
- удаление кремния, 205, 708

Физико-химическая обработка (*продолжение*)
– удаление марганца , 344, 1480
– фосфор, 209
Фиксированные культуры, 398, 434, 924. *См. также* Биофильтры
– BIOLITE, 440, 928, 1489, 1494
– аноксийные биофильтры, 444
– аэробные биофильтры, 441
– биологическая пленка, 434
– орошаемые биофильтры, 435, 924
– применение и характеристики, 924, 1545
– свойства биофильтров, 444
Фильтрация, 246, 1430. *См. также* Фильтры
– в обводной линии, 1603, 1609
– выбор способа фильтрования, 251
– выбор фильтрующего слоя, 262
– закономерности (Дарси, Козени), 247
– конденсатов, 1577
– медленная, 467
– на гранулированном слое, 247, 256, 973, 1430, 1437
• биологическая, 269, 434, 466. *См. также* Биофильтры
• быстрая, 1431
• в глубину слоя, 247, 257, 260
• выбор фильтрующего слоя, 262
• высокоскоростная, 266, 988
• двойная, 1433
• двухслойная, многослойная, 263. *См. также* Фильтры MEDIAZUR и двухслойные
• забивание, 248, 250, 260
• задерживающая способность, 261
• контроль цикла фильтрации, 257, 973
• минимальная скорость флюидизации, 248, 272
• нисходящим потоком, 266
• оптимизация функционирования, 257, 260
• потребление промывной воды, 266, 977
• применение, 266
• промывка фильтрующей загрузки, 250, 263, 975
• прямая, 1429, 1434, 1440, 1459
Фильтрация (*продолжение*)
• с восходящим потоком, 267
• с плавающей загрузкой, 268
• с убывающим потоком, 1009, 1435
• управление рабочим циклом фильтрования, 257, 973
– на основе с предслоем, 255
– на фильтрующих патронах, 253
– потеря (падение) напора, 247, 527
– применение в очистке городских сточных вод, 1541, 1547
– процеживание, 252
– с образованием слоя осадка, 249, 529, 1242
– скоростная (конденсатов), 1577
– теория, 249
Фильтр-прессы, 1242. *См. также* Обезвоживание осадков
– автоматические, 1256
– камерные, 1245
– расчет размеров, 1250
– с мембранными плитами, 1252
– сжимаемость, 1244
– удельное сопротивление фильтрованию, 530, 1242
– характеристики, примеры, 1250, 1252, 1467, 1555
Фильтруемость, 249, 529, 531, 1242
Фильтрующие патроны, 253
Фильтрующий бактериальный слой, 474
Фильтры *см. также* Фильтрация
– ABW, 1000
– AQUAZUR T, 990, 1464
– AQUAZUR V, 985, 1398, 1434, 1435, 1466, 1555
– AQUAZUR высокоскоростные, 988, 1430
– AZURFLOOR, 978, 1526, 1528
– CARBAZUR, 1444, 1490, 1518
– CARBAZUR DF, 994
– CARBAZUR G, V, GH, 993
– COLEXER, 1002
– FECB, 984
– FECM, 982
– FH, тип FH-L, 985
– FH, тип FH-S, 982
– FILTRAZUR, 995, 1490
– FV2B, 981
– GREENLEAF, 998, 1655, 1693, 1696
– HYDRAZUR, 980

Фильтры (*продолжение*)
- INFLICO ABW, 1000
- MEDIAZUR B и BV, 992, 1510
- REGULAZUR, 1007
- биофильтры *см.* Биофильтры
- двухслойные, 263, 992, 1434, 1455, 1474, 1475, 1476. *См. также* MEDIAZUR
- картриджи одноразовые, 1577
- колпачок дренажный, 975
- ленточные, 1220
- многослойные, 263
- напорные фильтры, 980
- нижние слои, 978
- орошаемые биофильтры, 435
- потребление промывной воды, 266
- регулирование, регуляторы, 1003, 1006
- с загрузкой BIOLITE (питьевая вода), 475, 1489
- с загрузкой MEDIAFLO, 268, 995
- с загрязнением, 1004
- с компенсацией забивания загрузки, 1004
- с убывающим потоком, 1009, 1435
- сводная таблица, 974

Фитопланктон, 58, 565, 568, 1440, 1459

Флокулы (хлопья), 184

Флокулянты, 188. *См. также* Коагулянты
- активированный кремнезем, 193
- активный кремнезем, 188
- минеральные, 193
- органические природные, 188, 194
- полиакриламиды, полихлориды алюминия, полиэлектролиты, полифосфаты, 1380
- приготовление и дозирование, 1379
- применение, 198
- синтетические органические, 70, 197

Флокуляторы, 820
- DENSADEG, 824. *См. также* DENSADEG 2D, 4D
- зонные, 849
- поршневые, 824
- с лопастными мешалками, 822
- с перемешиванием, 822, 824
- с пропеллерными мешалками, 822
- статические, 823

Флокуляция, 820. *См. также* Флокуляторы
- MSC, смеситель, 819

Флокуляция (*продолжение*)
- TURBACTOR, смеситель, 820
- в контакте с осадком, 198, 232
- влияние предварительного окисления, 189
- двойная, 1438
- жар-тест, или тест на флокуляцию, 188, 505
- механизмы, 180
- реализация, 824
- тест на флокуляцию, или жар-тест, 188
- третичная очистка сточных вод, 1621

Флотаторы, 863, 1466
- FE и FES, 872
- FLOTAZUR B, P, 868, 1676
- RICTOR AQUADAF, 869, 1063, 1439, 1459, 1641
- SEDIFLOTAZUR, 867, 1643
- напорные баки, 865
- прямоугольные, 868
- радиальные, 867
- флотатор-фильтр, 870
- флотаторы-уплотнители, 871, 1552, 1557
- флотопродукты (удаление, отвод), 866

Флотация, 237, 863, 1179, 1439, 1459
- естественная, 240
- комплексы частица – пузырьки газа, 239
- механическая, 241
- микропузырьками (напорная флотация), 242
- применение, 1440, 1552, 1557
- применение напорной флотации, 245
- принудительная, 240
- размер и скорость пузырьков, 237, 239
- тест на флотируемость, 509
- технология, 245
- флотируемость, 237, 509

Флотопродукты, 866

Флюидизация (псевдоожижение), 272, 273

Формазин, 28, 493

Фосфаты, 26, 51, 209, 1575. *См. также* Кондиционирование воды

Фосфаты (*продолжение*)
- причины эвтрофикации, 50
- цикл фосфора, 46

Фосфор, 46, 108, 402, 520
Фотосинтез, 21
Французский градус, 29, 666
Фрейндлих (изотерма), 306, 547
Фронтальный или касательный режим (мембраны), 296
Фтор, фториды, 60, 208, 1498

Х

Хазен (скорость), 219
Химиотрофность, 22
Химическое осаждение, 200
- анионы, 208
- ингибирование осаждения, 211
- ингибирование отложений, 1607
- металлы, 207, 704, 1503
- обескремнивание, 205, 708
- препятствия осаждению, 1497
- снижение жесткости, 200, 288, 1516
- сульфаты, 208
- третичная очистка сточных вод, 1621
- фосфаты, 209
- фториды, 208

Химия и реагенты (данные, константы и свойства), 660
Химия чистых веществ, 157. *См. также* Промышленность химическая
Хлор, 70, 345, 700, 1109, 1111, 1373,
- действие на аммонийный азот, 346
- дозирование и распределение, 1374
- компактный хлоратор, 1374
- критическая точка, 346, 511
- обеззараживание хлором, 349, 1447
- обработка воды, 1107, 1427, 1449, 1481, 1546, 1552, 1564
  - для систем охлаждения, 1604
- побочные продукты хлорирования, 71, 347
- проба на поглощение, 511
- свойства, 345, 700
- содержание примесей, 70
- удаление остаточного хлора, 364
- утечки (детектирование и нейтрализация), 1375

Хлор (*продолжение*)
- хлораторы с очень большим расходом, 1375
- хлорирование воды, 1448
- хранение, 383

Хлорамины, 345, 1111, 1427, 1450
Хлорид натрия (хранение), 710, 1363. *См. также* Реагенты
Хлорированные растворители, 66, 1507
Хлористое железо, 690, 1365. *См. также* Коагулянты
Хлорит натрия, 707, 1112
Хлорноватистая кислота, 345. *См. также* Окислители, Средства обеззараживания
ХПК, химическая потребность в кислороде, 31, 401, 518, 694
Хранение и дозирование сыпучих реагентов, 1356, 1357, 1359
Хранение исходной воды, 1424
Хром, 363, 1503
Хроматография, 497
Хрупкость, 545

Ц

Царство бактерий, 558
Царство животных, 562
Царство растений, 560
Цветная металлургия *см.* Металлургия и гидрометаллургия
Цветность, 28, 59, 121, 1420, 1434, 1440, 1505, 1632, 1663. *См. также* Третичная очистка
Центрифуга, 1229
- высокого давления, 1234
- геометрические параметры, 1231
- параметры, влияющие на повышение содержания сухих веществ, 1234
- рабочие переменные параметры, 1235
- схема контроля и управления цеха центрифугирования, 1406
- характеристики, примеры, 1236, 1485, 1557, 1560, 1562, 1563, 1567

Центрифугирование, 269
- обезвоживание осадков, 537, 1228
- преимущества и недостатки, 1240
- применение в обработке вод, 270

Центрифугирование (*продолжение*)
– разделение в циклоне, 271
– разделение маслянистых суспензий, 270
– разделение осадков, 1228
– уплотнение осадков, 1189
– центробежная сила, 270
Центробежная сила, 270
Цех сушки осадков, 1280
– безопасность, 1292
– работа, 1286
Цианиды, 348, 350, 352, 356, 1111. *См. также* Окисление, Окислители
Цианобактерии (= синезеленые водоросли), 51, 58
Цикл азота, 45
Цикл железа и марганца, 48
Цикл серы, 47
Цикл углерода, 42
Цикл фосфора, 46
Цинк, 1607, 1677. *См. также* Кондиционирование воды
– сточные воды от производства цинка, 1677
– удаление из питьевой воды, 1503
Цисты простейших, 583, 1448, 1462. *См. также* Giardia и Cryptosporidium

Ч

Частицы (размеры), 8
Частицы микропеска, 236
Часть на миллион (ppm), часть на биллион (ppb), часть на триллион (ppt), 28
Черви, 576, 585
Черная металлургия см. Промышленность металлургическая
Чугун, 607, 1668

Ш

Шнековый пресс, 1258

Э

Эвтрофикация
– озера, 50
– реки, 51
Электрическая проводимость воды и растворов, 8
Электричество (основные понятия), 739
– асинхронные двигатели, 742
– графические символы для электрических схем, 748
– переменный ток, 740
– постоянный ток, 740
Электродеионизация, 303, 1022, 1574, 1597
Электродиализ, 302
Электролиз, 274, 275, 277
– извлечение металлов, 277
– электрохлорирование, 276
Электроника
– производство полупроводников *см.* Производство полупроводников
– ультрачистая вода, 1585
Электропитание, 1123. *См. также* Озонаторы
Электрофорез, 504
Эмергенты (загрязнения)
– микрозагрязнители, 69
– патогенные микроорганизмы, 577, 583
– эндокринные нарушения, 69
Эмульсии, 199
– смазочно-охлаждающие жидкости, 153, 1686. *См. также* Смазочно-охлаждающие жидкости
– приготовление эмульсий полимеров, 1382
– флокуляция эмульсий, 199
Эндокринная система (нарушения), 68
Энергетика см. Промышленность энергетическая, Теплоэлектростанции
Энтальпия, 6, 1273
Энтеровирусы, 578
Эффективность насыщения кислородом (активного ила), 881
Эффективный размер, 540

Я

Яйца гельминтов, 585, 1550
Ярусная печь, 1297

Справочное издание

ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО ОБРАБОТКЕ ВОДЫ

Том 1

Редакторы
Г. Д. Бакастова, М. В. Волгина,
Л. Л. Решетникова, К. М. Успенская

Художественный редактор
А. Е. Нечаев

Корректоры
О. В. Махрова,
Т. В. Пивоварова

Компьютерная верстка
Д. А. Кокорев

Подписано в печать 20.02.2007.
Формат 70 x 100 $^{1}/_{16}$. Бумага мелованная. Печать офсетная.
Печ. л. 55,0. Тираж 3000 экз. Заказ № 3080

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ООО «Типография Правда 1906».
195299, Санкт-Петербург, Киришская ул., д. 2.
Тел.: (812) 531-20-00

Подготовлено к изданию ООО «Новый журнал».
191104, Санкт-Петербург, ул. Белинского, д. 13.
Тел.: (812) 906-42-66