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

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 TAC 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

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 vinyldène — 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*) — Европейскй 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.

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-

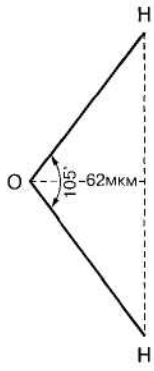


Рис. 1. Структура воды в газообразном состоянии (пар)

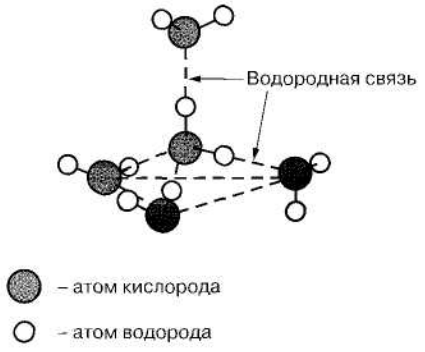


Рис. 2. Тетраэдрическая структура воды в твердом или жидком состоянии

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 T, 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

T, °C	*Вязкость динамическая μ, мПа · с*	*T, °C*	*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 °С, 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

Т, °С	*Поверхностное натяжение, мН/м*	*Т, °С*	*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.).

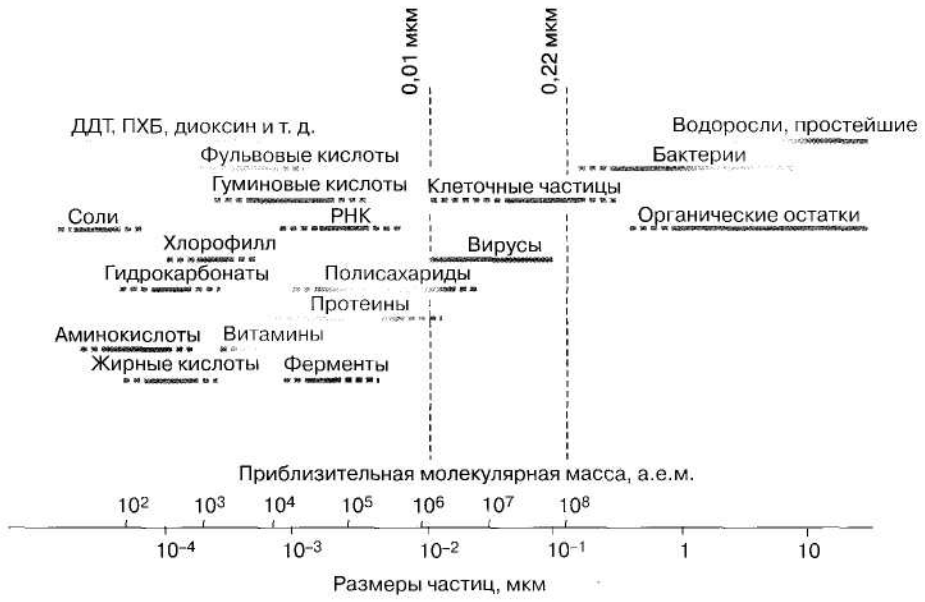


Рис. 5. Пример органических составляющих воды

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

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

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.

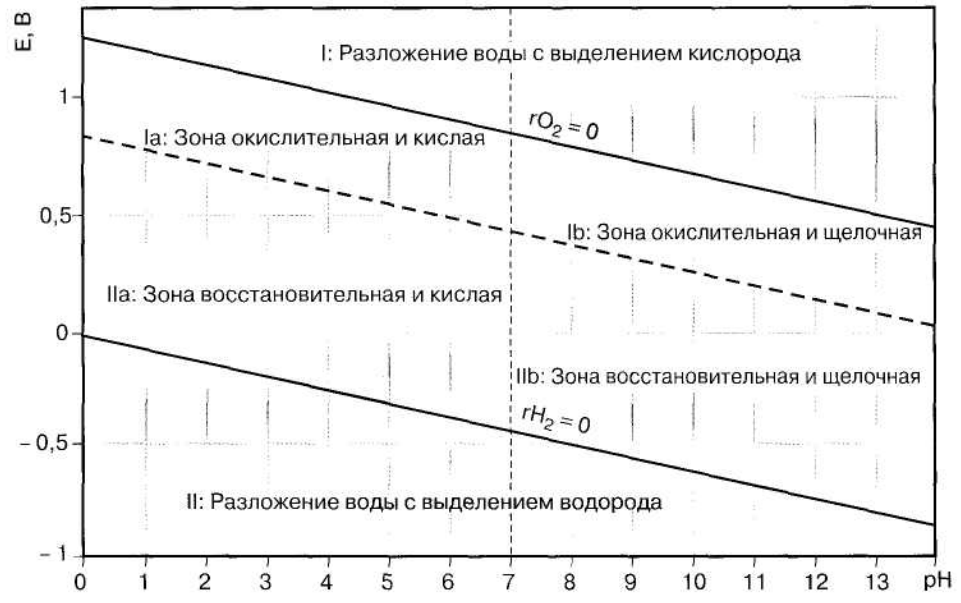


Рис. 6. Диаграмма стабильности воды (25 °C)

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.

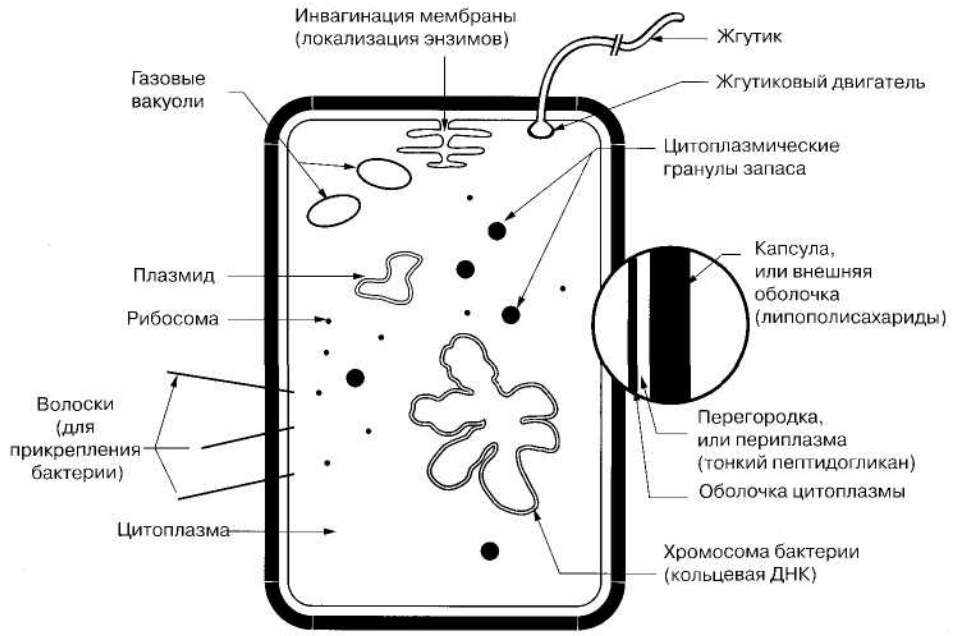


***Рис. 8.** Клетка бактерии (пример мембраны грамм-отрицательной бактерии вида Escherichia coli; у грамм-положительной бактерии вида Bacillus subtilis существует только оболочка цитоплазмы с перегородкой из плотного пептидогликана)*

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

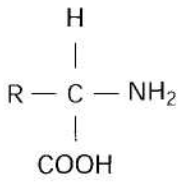
Как было отмечено, автотрофные организмы могут синтезировать свои собственные субстанции из минерального углерода, т. е. углекислого газа, HCO_3^-, а те редкие из них, что живут в анаэробной среде, — даже из метана.

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 дефферизацию). 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 millon*) — 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 °C 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.

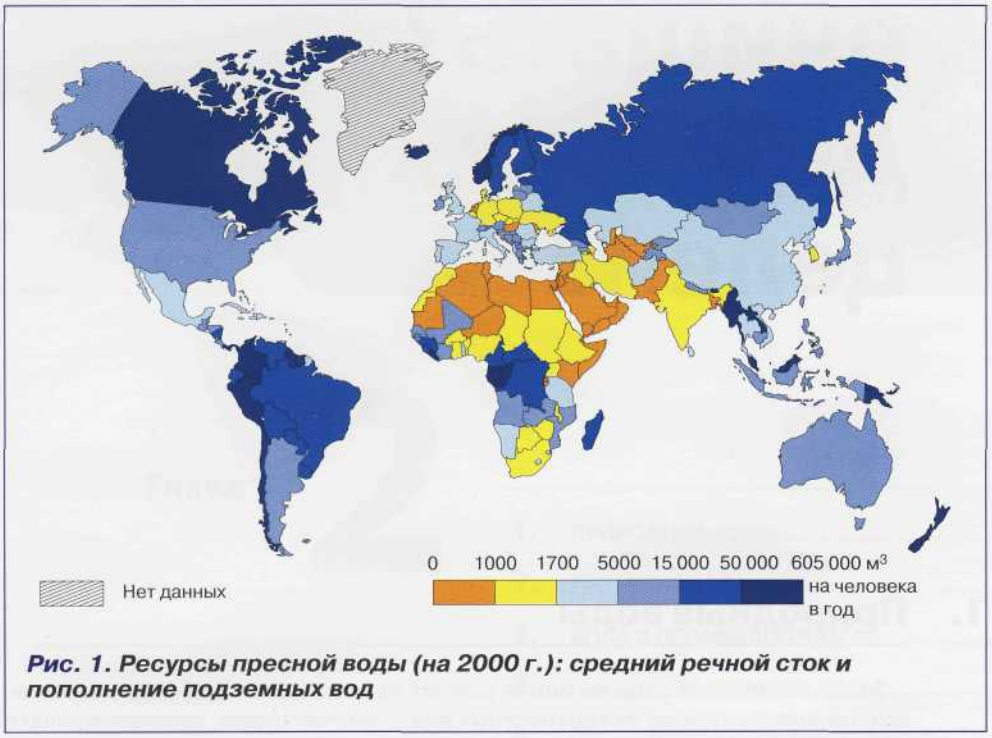


Рис. 1. Ресурсы пресной воды (на 2000 г.): средний речной сток и пополнение подземных вод

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.

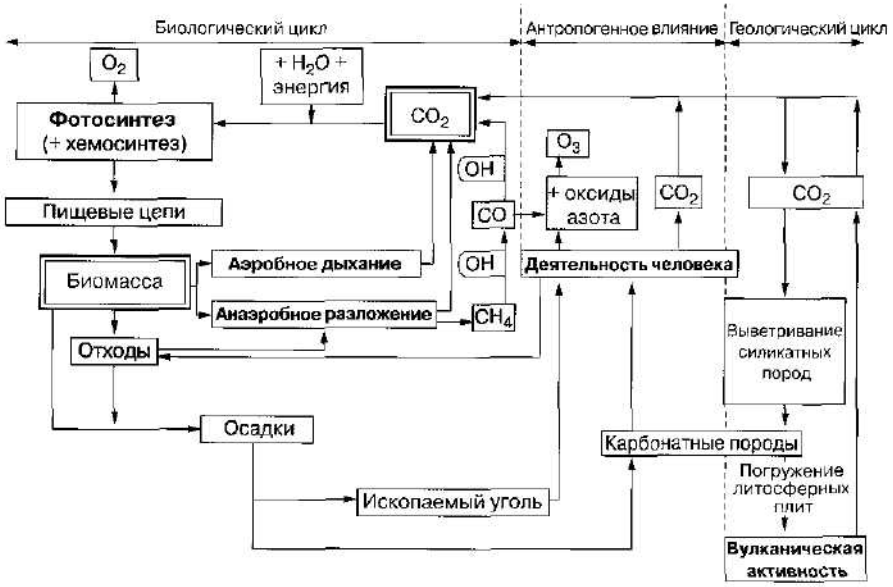


Рис. 2. Биогеохимический цикл углерода

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.

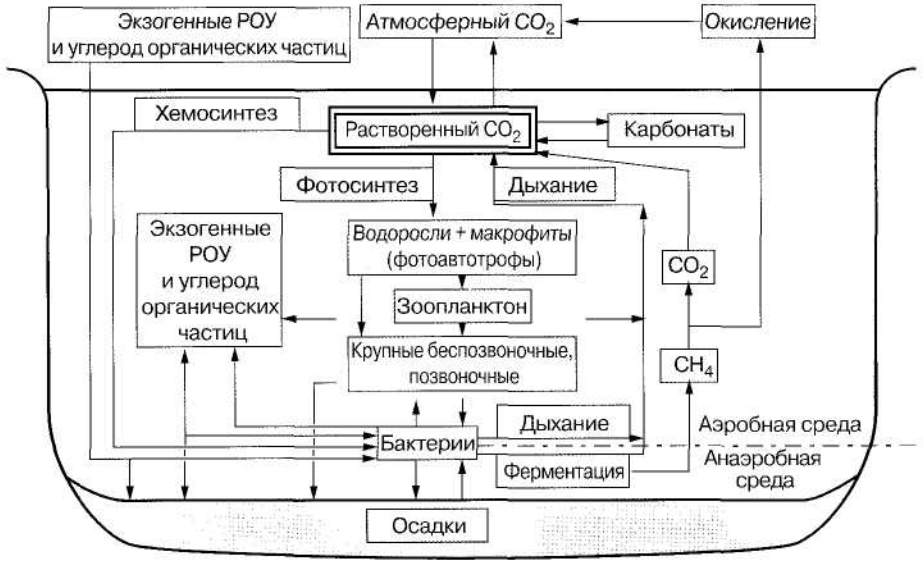


Рис. 3. Цикл углерода в воде

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.

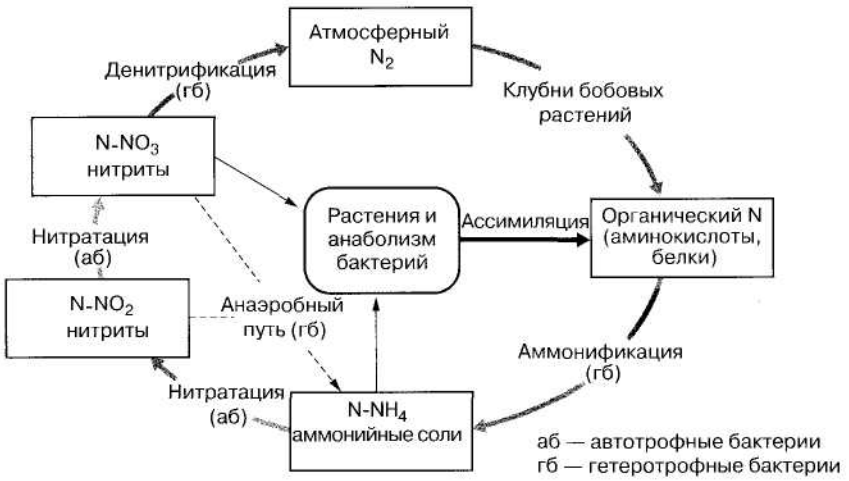


Рис. 4. Биогеохимический цикл азота

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

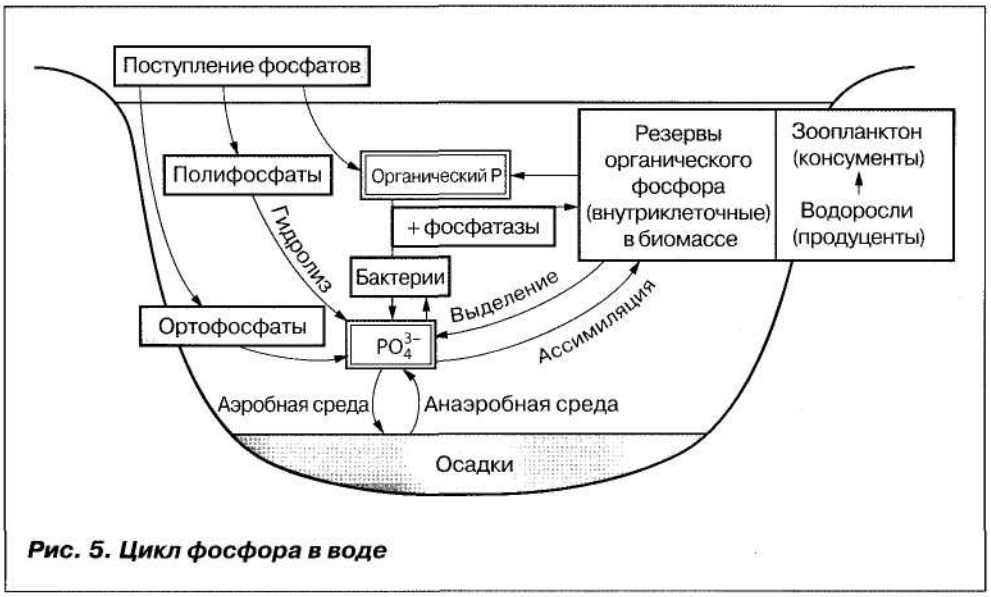


Рис. 5. Цикл фосфора в воде

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*:

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

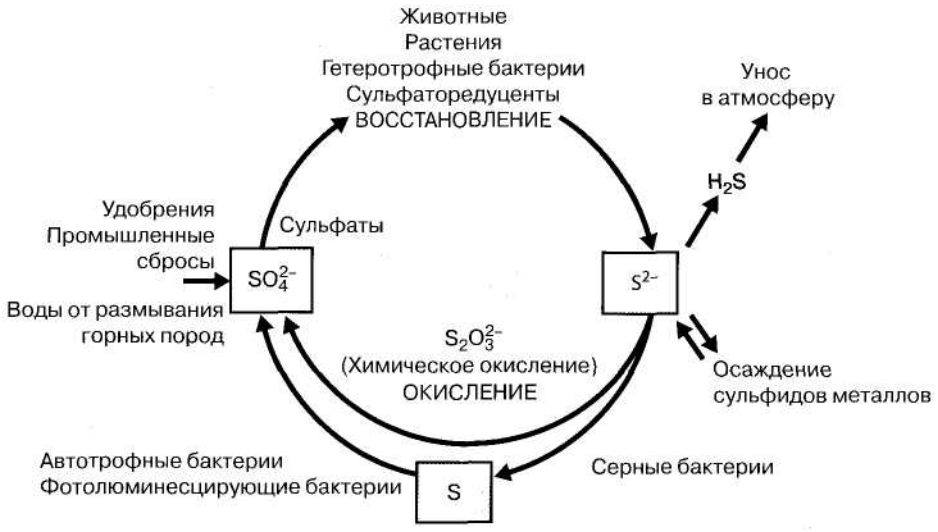


Рис. 6. Цикл серы

• 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:

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

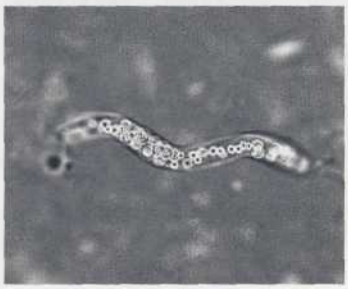


Фото 1. Thiospirillum, 1000-кратное увеличение

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 автототрофные 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

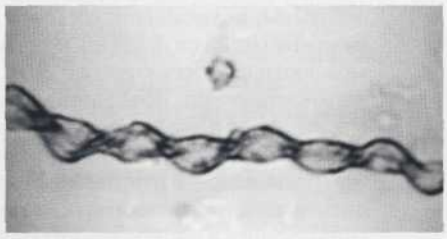


Фото 3. Gallionella ferruginea, 1000-кратное увеличение

■ **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. *systémes 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 $\approx$ 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 воды в различных условиях 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).

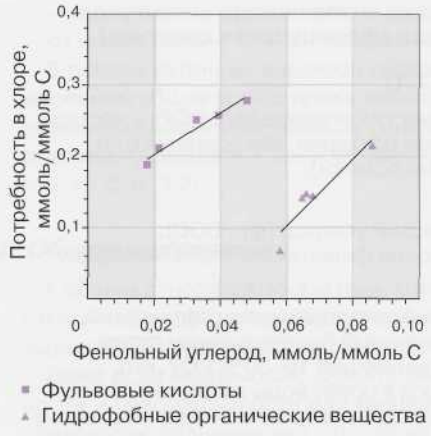


Рис. 7. Влияние фенольных органических соединений на потребность в хлоре

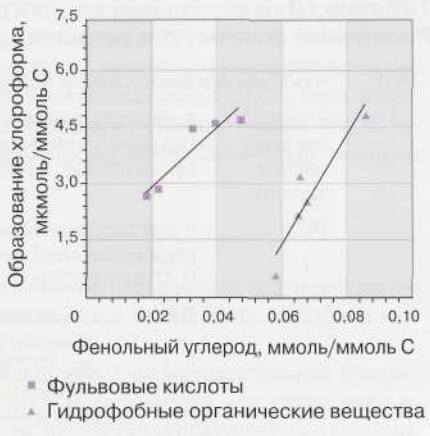


Рис. 8. Влияние фенольных органических соединений на образование хлороформа при хлорировании воды

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-

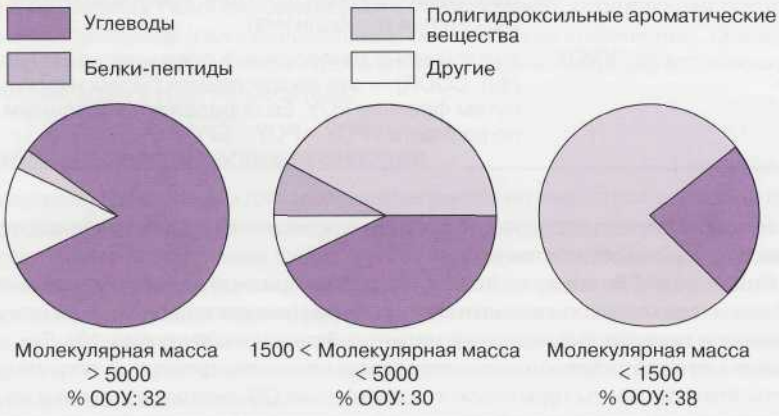


Рис. 9. Распределение фракций органического углерода в воде реки Сены (по А. Брюше)

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,l)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:

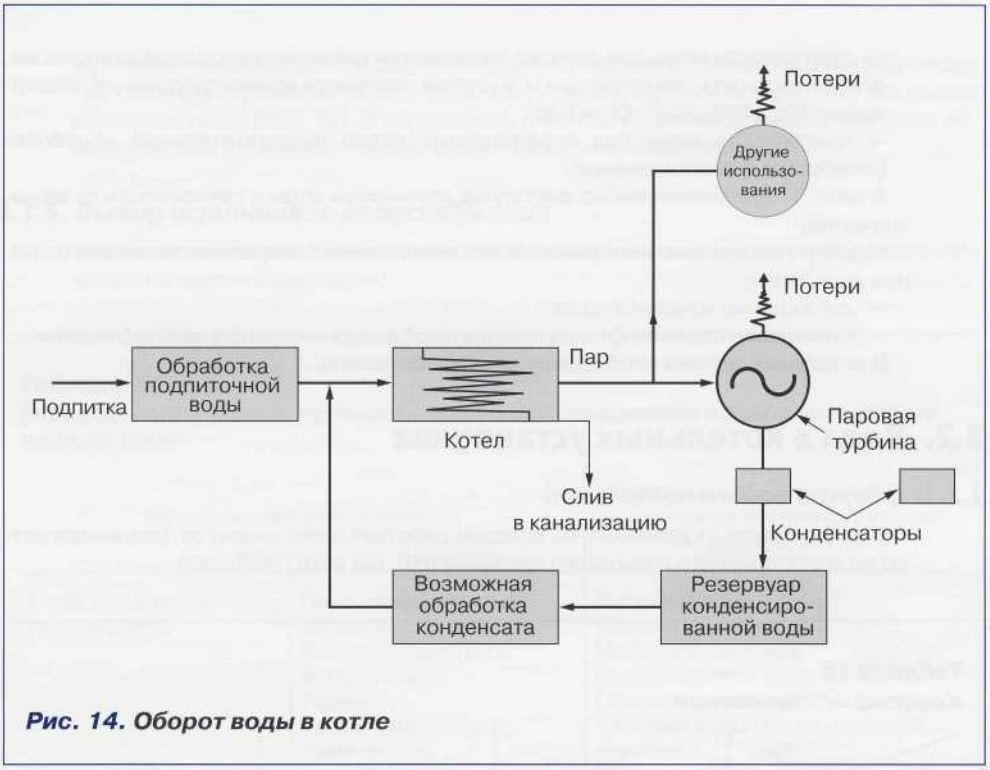


Рис. 14. Оборот воды в котле

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

Если пар уходит полностью, а мощность очистной установки выражена не массой подпиточной 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 подпиточной 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 TH (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.

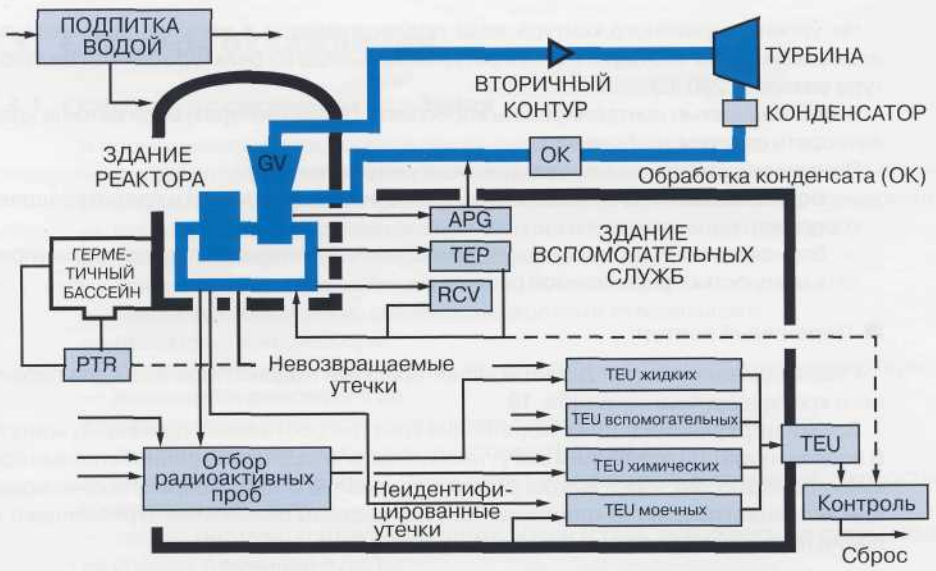
При необходимости перед возвращением в котел конденсат можно очищать (см. гл. 14 и 24).

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**;

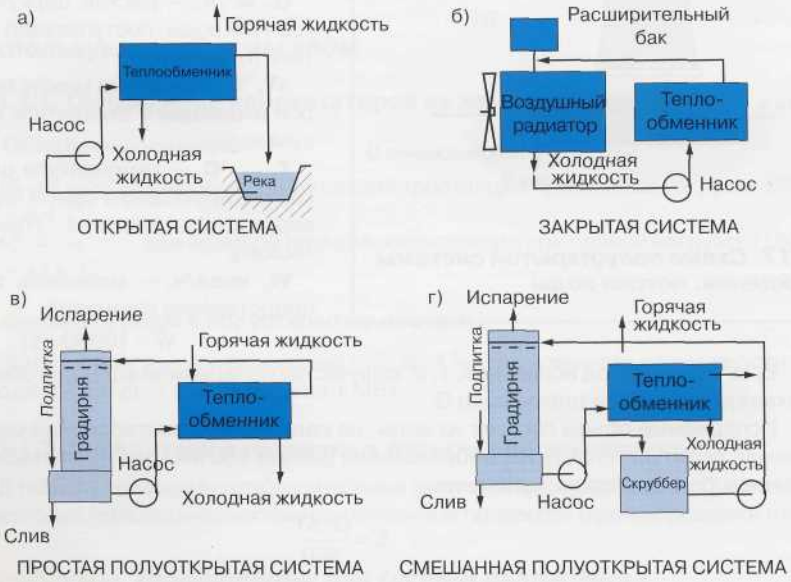


Рис. 16. Различные системы охлаждения

— 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.

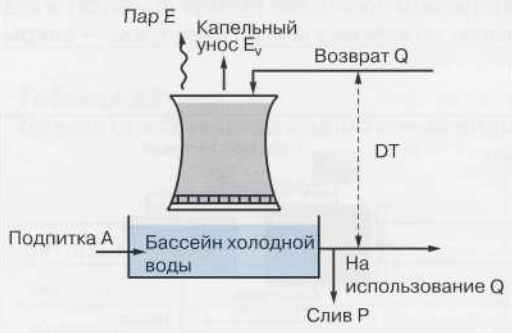


Рис. 17. Схема полуоткрытой системы охлаждения: потоки воды

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, м^3/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, м^3/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, м^3/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:

$$t = \frac{V}{D}\ln 2 \cong 0{,}7\frac{V}{D}.$$

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 м^3/с — для обычной теплоэлектростанции при полной нагрузке (500 МВт), $\Delta T = 8{,}4$ °C;

46–47 м^3/с — для атомной теплоэлектростанции при полной нагрузке (1300 МВт), $\Delta T = 12{,}6$ °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 м^3/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.

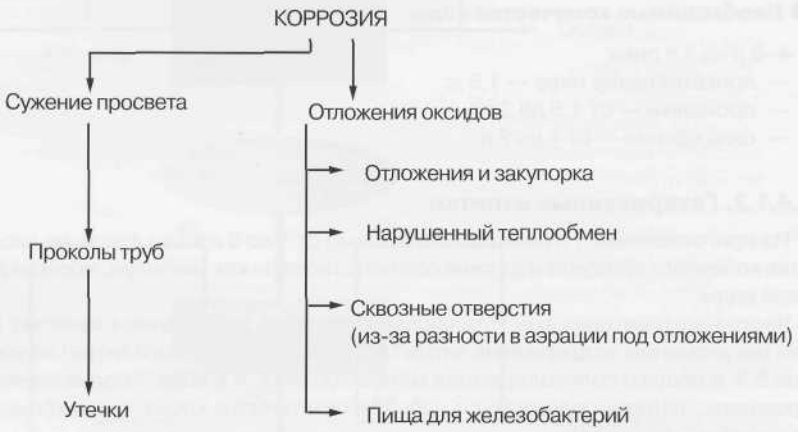
■ Опасности, вызываемые накипеобразованием



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:

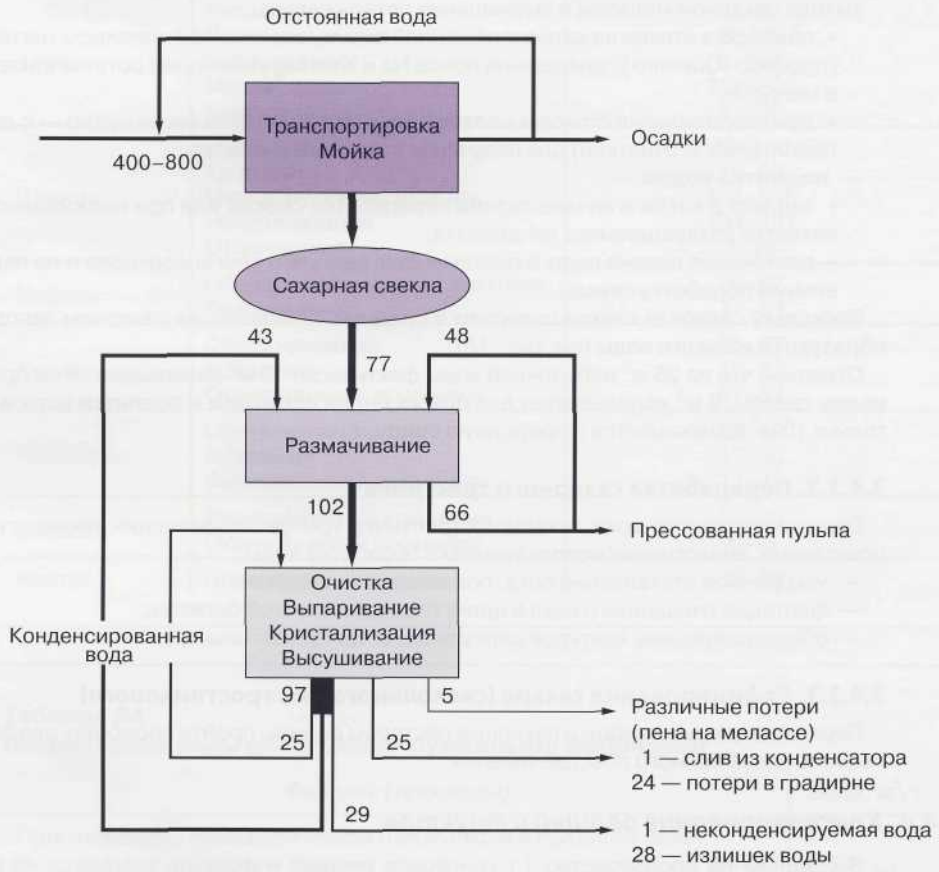


Рис. 18. Цикл воды на сахарном заводе, перерабатывающем свеклу. Баланс в м³ на 100 т сахарной свеклы

— **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 TH, °F	10	10	20	20
Титр TCa (кальциевая жесткость), °F	5	–	–	–
Титр TA (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 TH < 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.

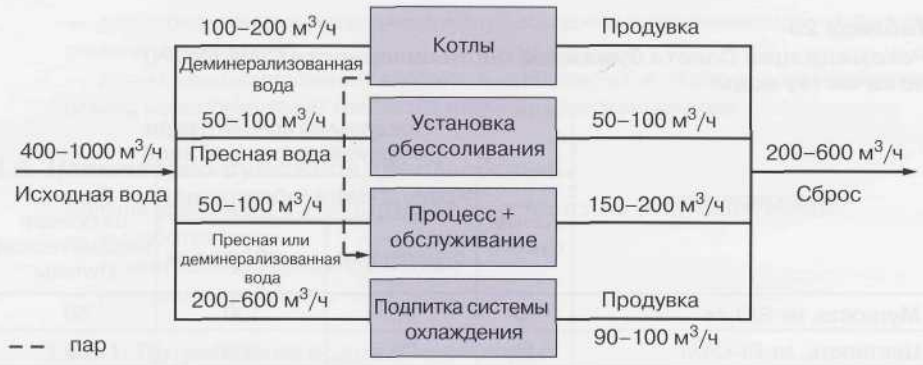


Рис. 19. Потребности в воде нефтеперегонного завода, перерабатывающего 8–10 млн т сырой нефти в год

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 подпиточной 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 в 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.

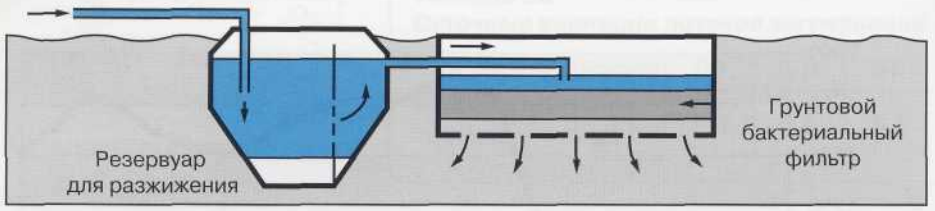


Рис. 20. Септическая яма с отведением сточных вод на фильтрующую грунтовую площадку

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

$$\frac{Q_j}{14} \text{ и } \frac{Q_j}{18}$$

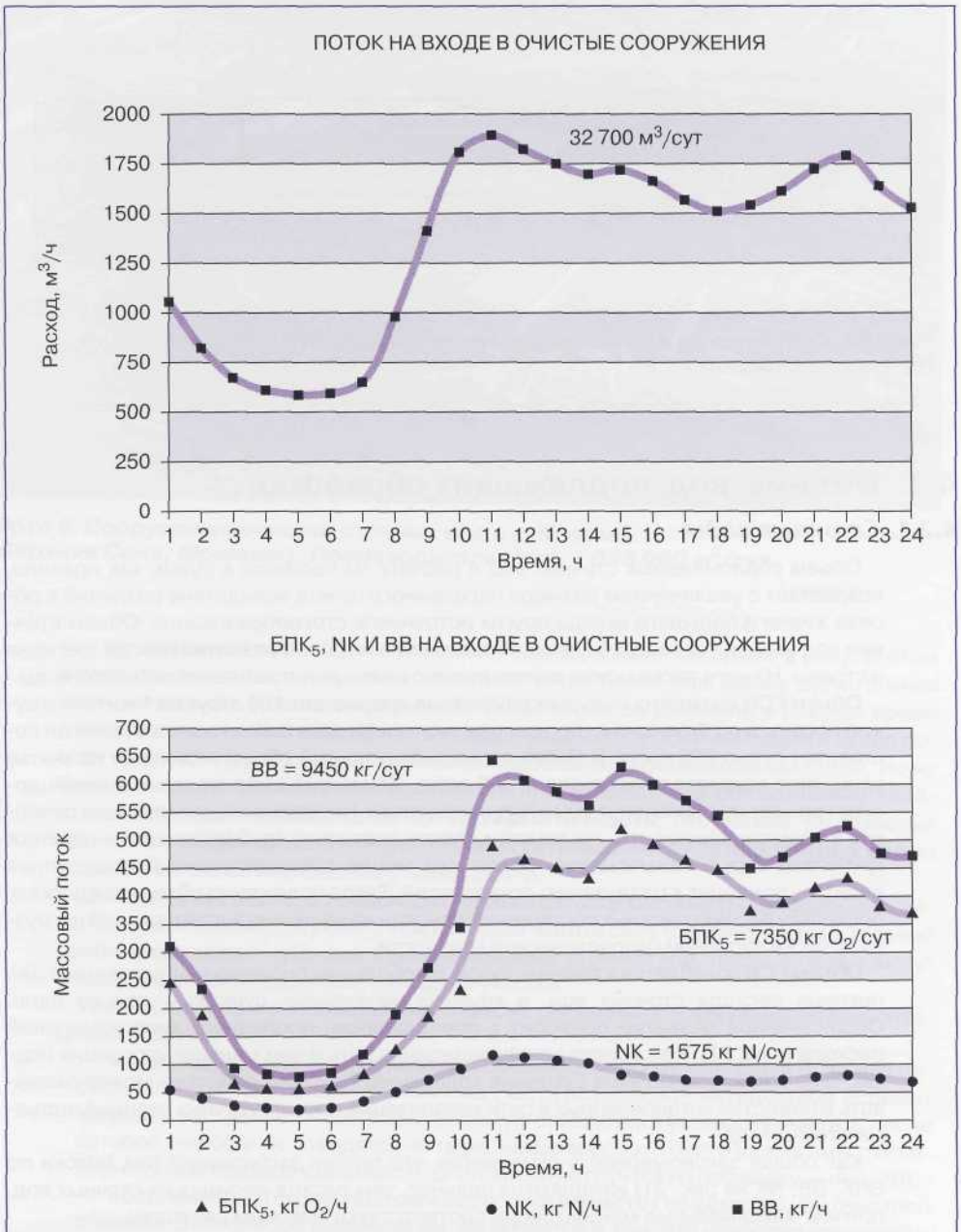


Рис. 21. Суточные вариации поступления сточных вод от населенного пункта

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-

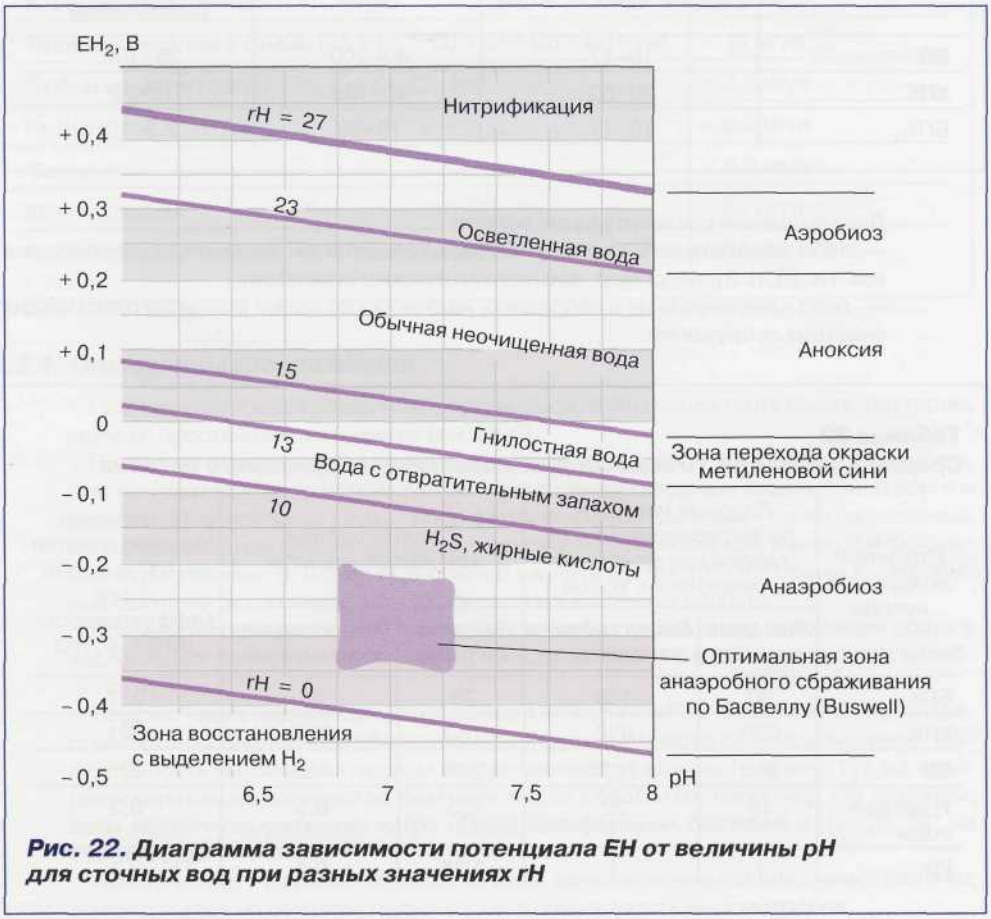


Рис. 22. Диаграмма зависимости потенциала EH от величины pH для сточных вод при разных значениях rH

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 канализации** 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
Состав 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 «Ретех» (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 транспортирующей 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.

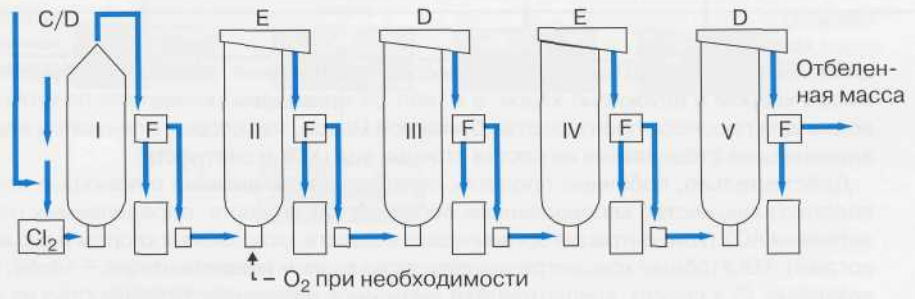
Примечание. В этом производстве во все возрастающих объемах утилизируется макулатура, но для извлечения достаточно пригодного волокна требуется ее обработка с удалением краски и даже отбеливание;

— 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, м³/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

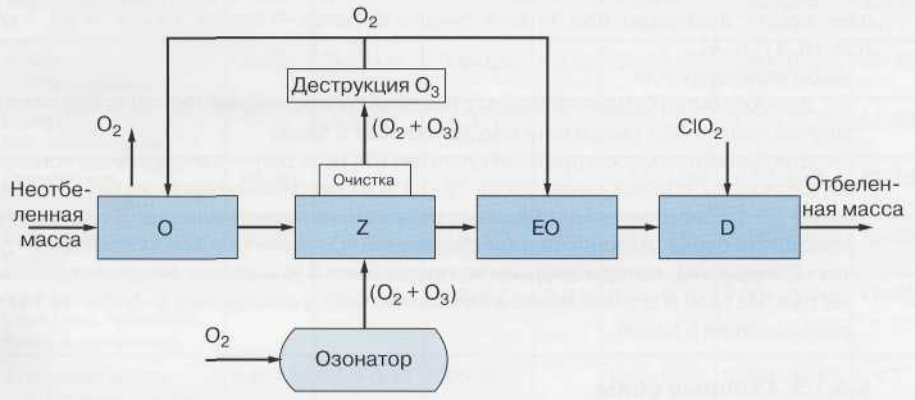
Проводимые с конца 1980-гг. многочисленные исследования показали, что возможны замена хлора озоном с получением таких же высоких характеристик конеч-

Таблица 53

Отбеливание: содержание ХПК и хлорированных производных (выраженное в АОХ на 1 ADt[1] массы)

Процесс	Крафт хвойных пород		Крафт лиственных пород	
	АОХ, кг/т	ХПК, кг/т	АОХ, 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*	*АОХ, 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 «Merox»): 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.

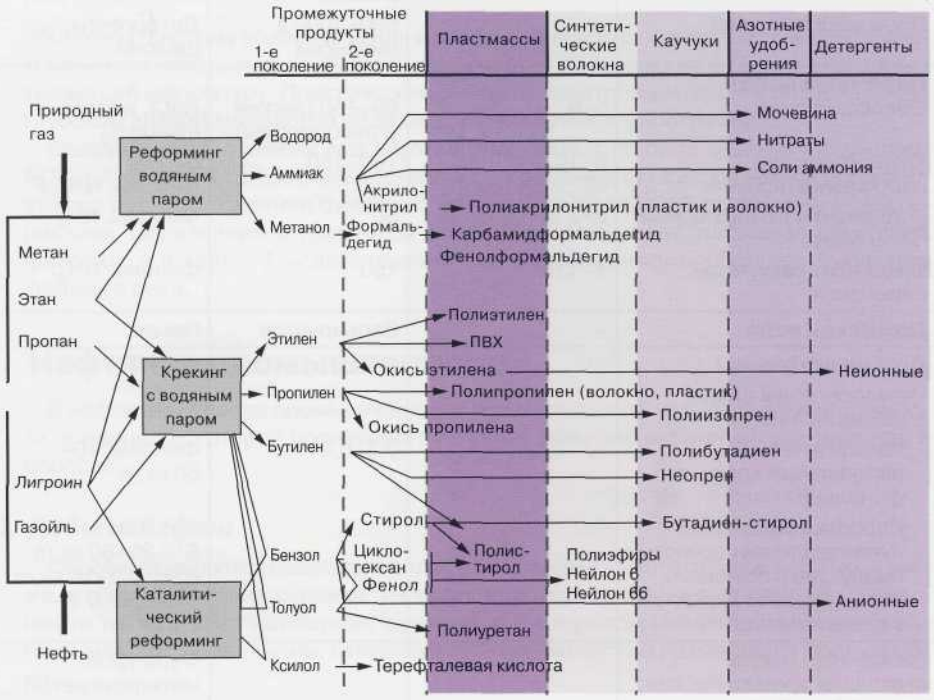


Рис. 26. Организация нефтехимического производства (схема Французского института нефти)

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, $(NH_4)_2 SO_4$
	Акрилонитрил (аммоксидирование пропилена)	CN^-, ацетонитрил	Катализаторы, $(NH_4)_2 SO_4$

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 200–1000 NH_4^+ 0–500 CN^- 0–20 Zn^{2+}, Pb^{2+} 5–20
	Грануляция шлака	200–500	S^{2-} 0–600 $S_2O_3^{2-}$ 100–400 SiO_2 (кварцевый песок)
Прямое восстановление	Промывка и охлаждение газов	500	NH_4HCO_3 500–5000 $KHCO_3$ SO_2/SO_3 Взвешенные оксиды
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 подпиточной 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;

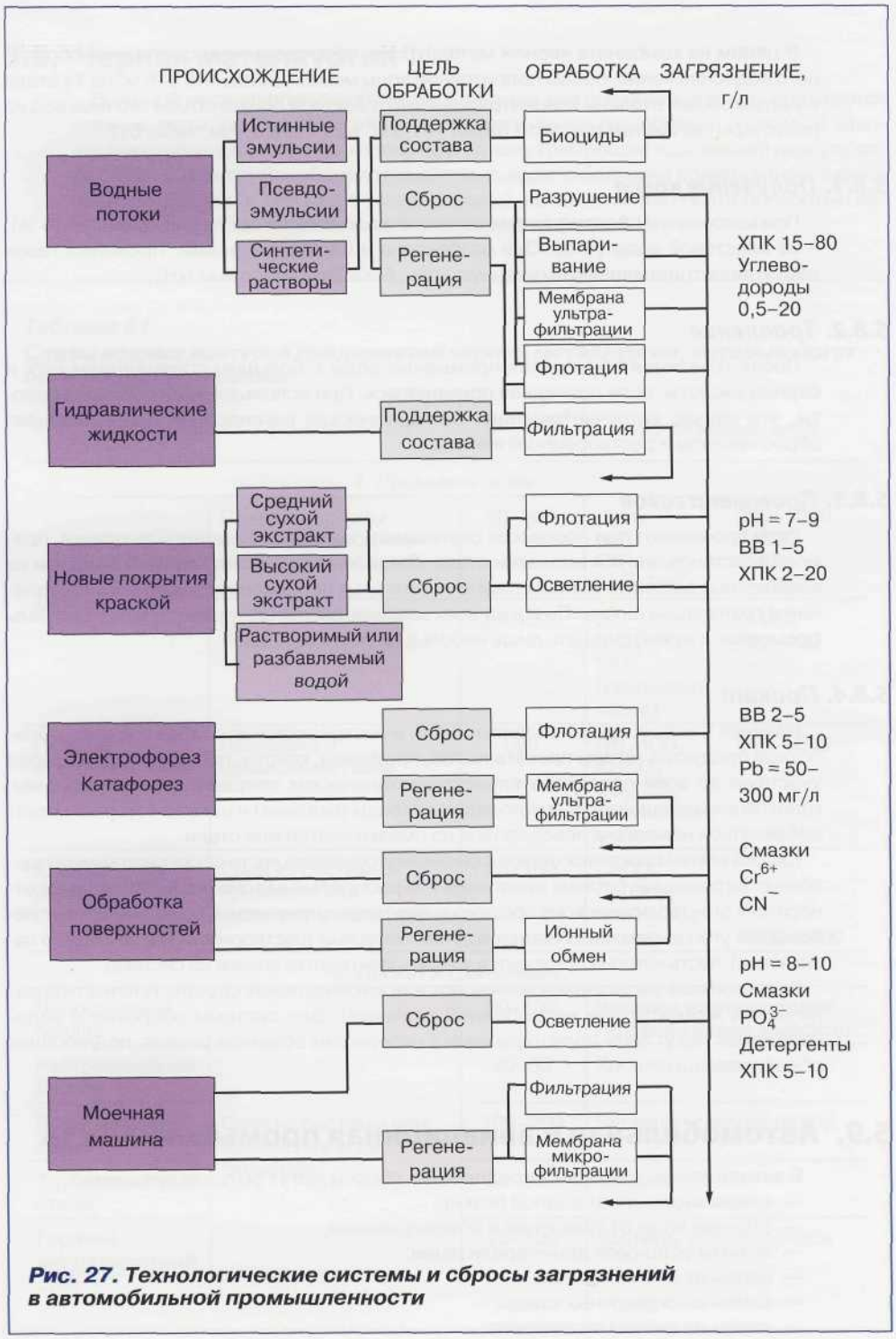


Рис. 27. Технологические системы и сбросы загрязнений в автомобильной промышленности

— 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):

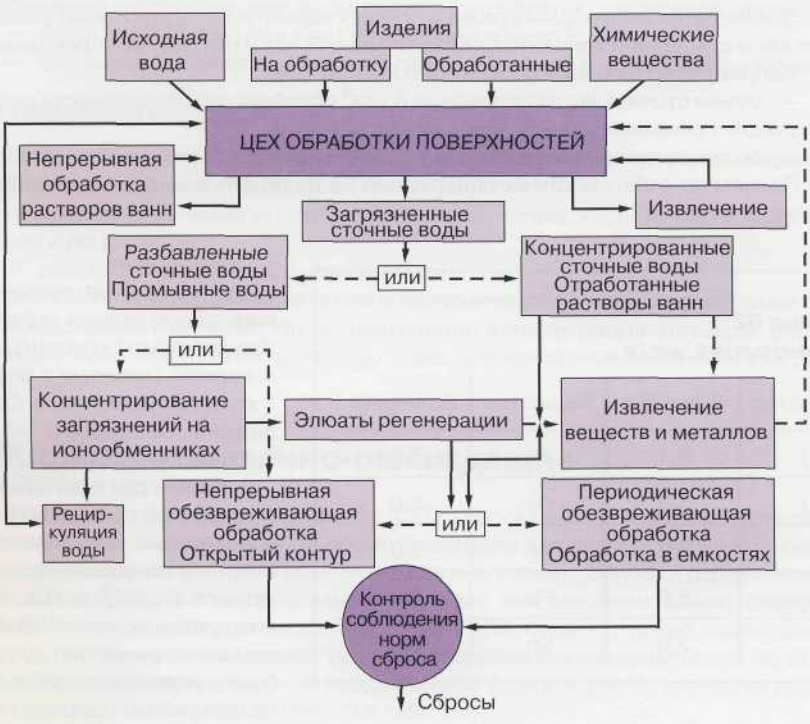


Рис. 28. Схема стокообразования при обработке поверхностей

— 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 + эмульгаторы (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

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 сбраживане (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 макромолекулами** (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);

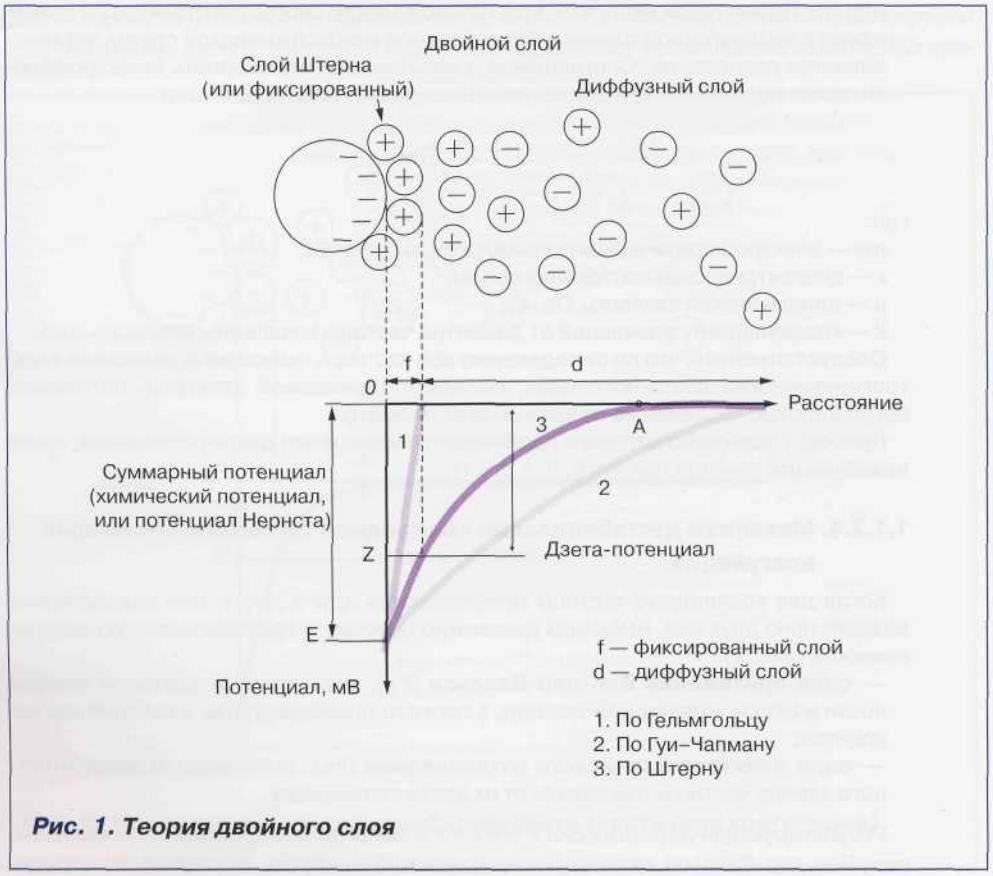


Рис. 1. Теория двойного слоя

— **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 А (**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-

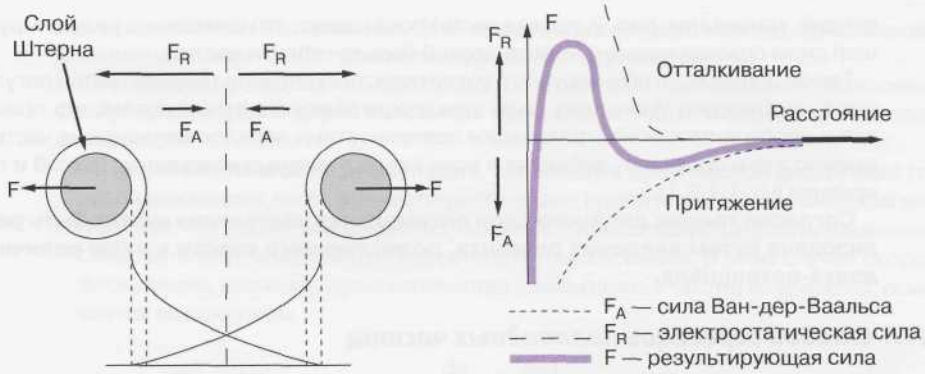


Рис. 2. Устойчивость коллоидной суспензии

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-

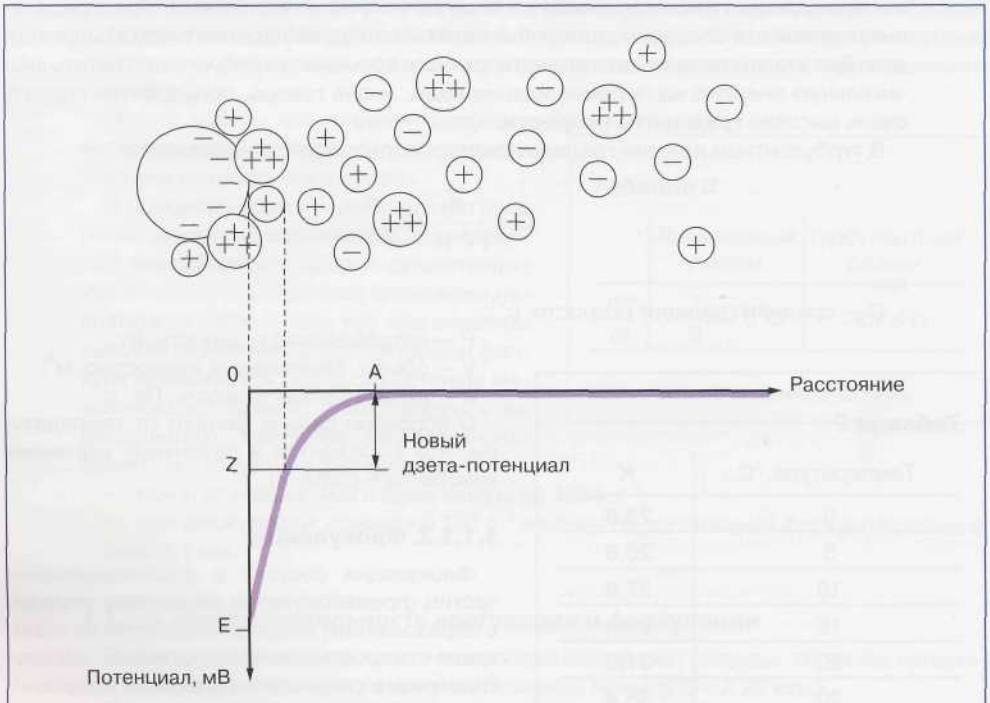


Рис. 3. Исходная вода с добавкой коагулянта (частичная коагуляция)

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		Быстрая (зависит от T, μ, pH, G)
	Связь между частицами за счет действия полимерных компонентов коагулянта	Флокуляция	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):

$$Al^{3+} + 3H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+. \quad (1)$$

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

$$Al^{3+} + 3HCO_3^- \Leftrightarrow Al(OH)_3 + 3CO_2. \quad (3)$$

Если буферная емкость исходной воды, опрелеляемая титром ТАС, недостаточна, то кислотность, повышающаяся при добавлении коагулянта, должна компенсироваться путем введения какого-либо основания (каустической соды, извести, карбоната натрия).

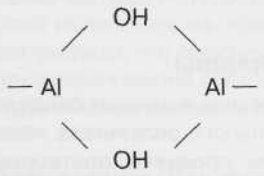
Повторимся: речь идет именно о суммарных реакциях; реальные механизмы гораздо более сложны, и в них участвуют различные промежуточные формы соединений алюминия между ионом Al^{3+} и гидроксидом $Al(OH)_3$, общую формулу которых можно записать следующим образом:

$$Al(OH)_x^{(3-x)+},$$

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.

■ Основный 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:

$$Fe^{3+} + 3HCO^{-}_{3} \rightarrow \underset{\downarrow}{Fe(OH)_3} + 3CO_2. \qquad (5)$$

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

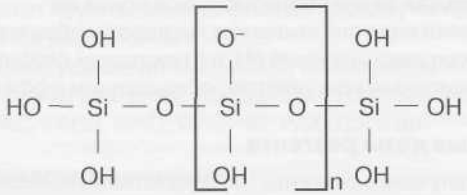
1.2.2.1. Минеральные флокулянты

■ 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 °C.

■ 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.

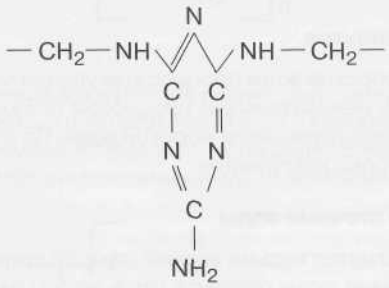
Синтетические органические коагулянты можно использовать без предварительной подготовки, и ими можно полностью или частично заменить минеральные коагулянты. Раствор после разбавления следует вводить непосредственно в трубопровод.

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.

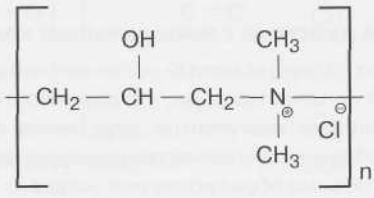
1.2.3.1. Классификация

Различают три основных семейства синтетических органических коагулянтов:

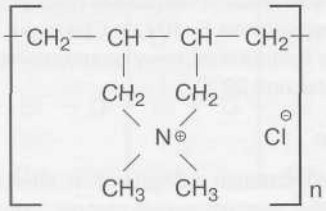
— меламинформальдегид (или меланминформол):



— 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

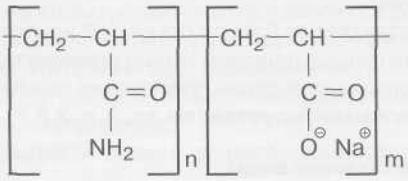
Синтетические органические флокулянты образованы **макромолекулами с очень большой длиной цепочки**; их получают путем полимеризации синтетических мономеров, часть из которых обладают электрическим зарядом или ионизирующимися группами. Они имеют очень высокую молярную массу (10^6–10^7 Da), что обеспечивает, 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.

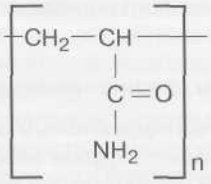
■ **Анионные**

Как правило, к ним относятся сополимеры акриламида и акриловой кислоты:



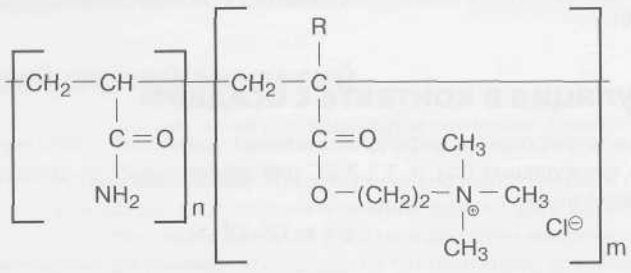
■ **Нейтральные (неионные)**

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.

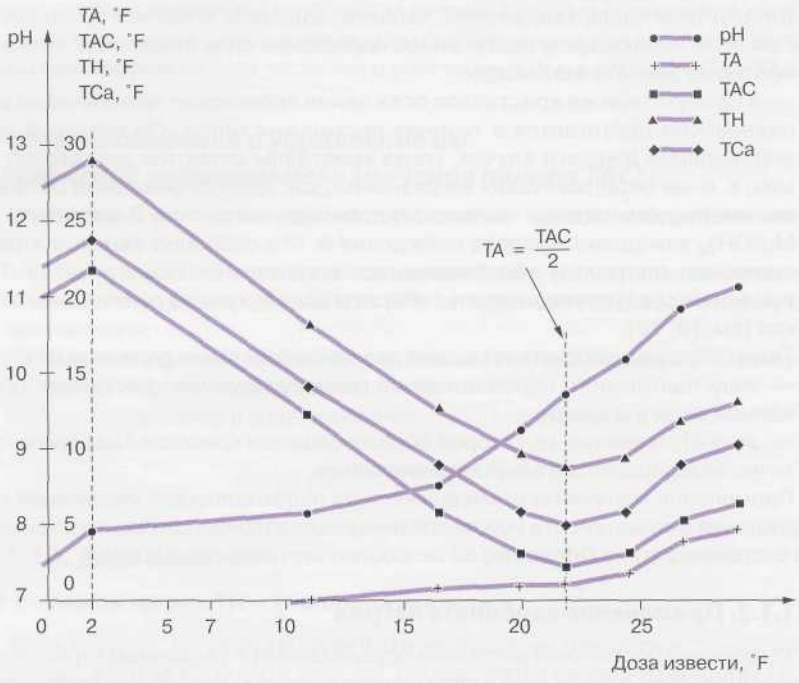


Рис. 5. Изменение титров воды в зависимости от количества введенной извести

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

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + \underline{CaCO_3}\downarrow; \qquad (5)$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + \underline{CaCO_3}\downarrow. \quad (6)$$

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:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow \underline{CaCO_3}\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O. \quad (7)$$

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:

$$CaO: 5{,}6(2TAC - TCa + C),\ г/м^3,$$

или

$$Ca(OH)_2: 7{,}4(2TAC - TCa + C),\ г/м^3.$$

■ **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.

$$CaO: 5{,}6(TCa + C),\ г/м^3;$$
$$Ca(OH)_2: 7{,}4(TCa + C),\ г/м^3.$$

■ **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

$$TA = \frac{TAC}{2} \pm 0{,}5,\ °F,$$

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

$$TA = \frac{TAC}{2} \pm (0{,}5 \div 1),\ °F,$$

где значения ТА настолько малы, насколько это возможно.

2.1.2.2. Доза карбоната натрия

Необходимая доза карбоната натрия в пересчете на чистый продукт:

$$10{,}6(TH - TAC),\ г/м^3.$$

■ **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;

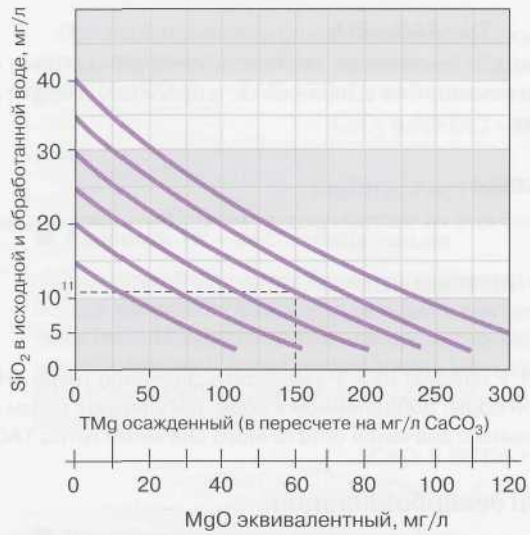


Рис. 6. Обескремнивание с помощью окиси магния при температуре 25 °С

— 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.

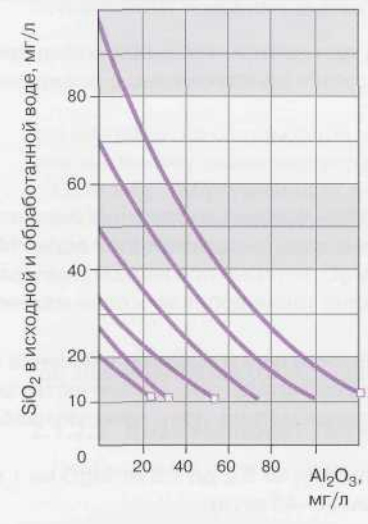


Рис. 7. Обескремнивание с помощью алюмината

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:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow \underset{\downarrow}{Ca_3(PO_4)_2} + 4H_2O.$$

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.

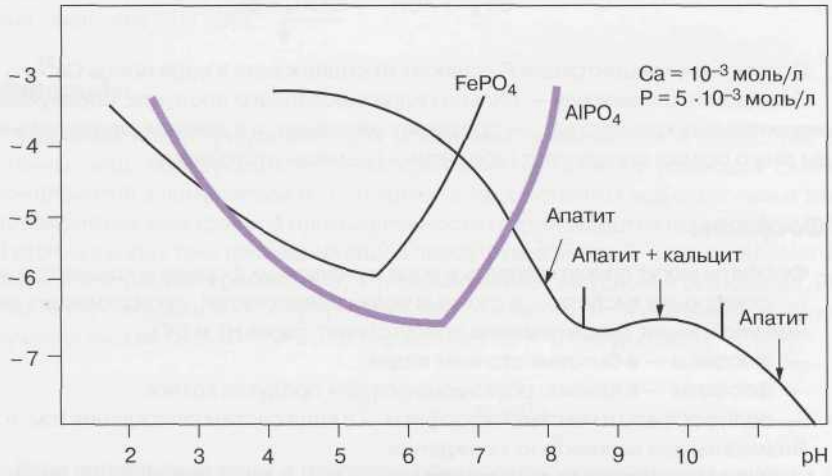


Рис. 9. Диаграмма растворимости фосфатов Fe, Al и Ca

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).

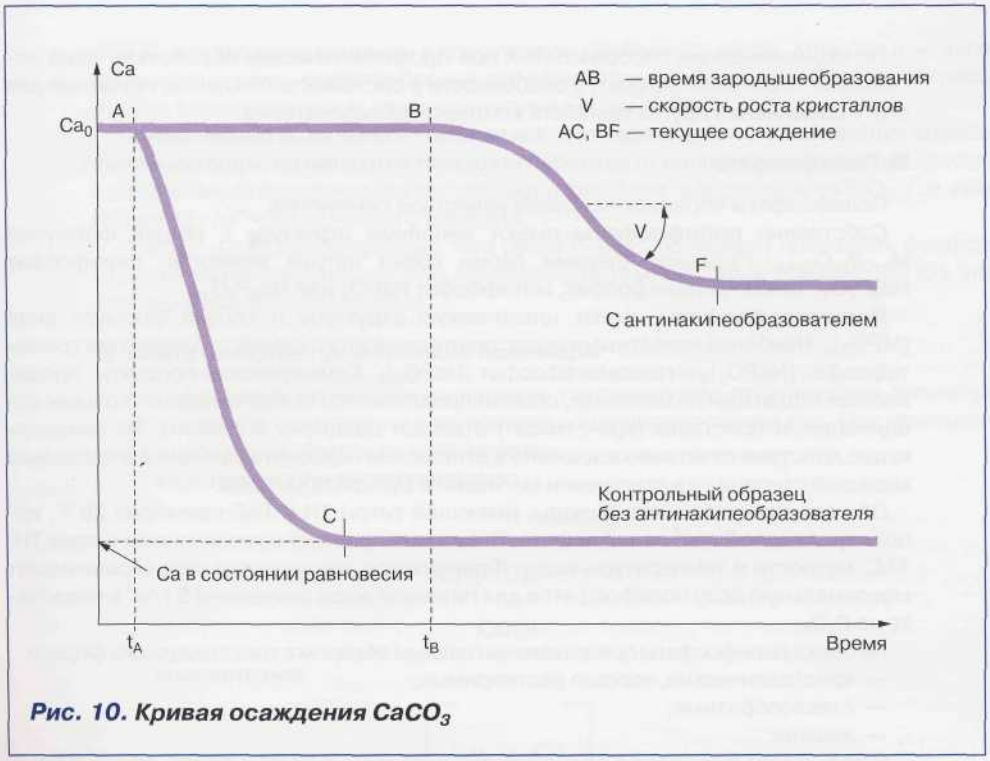


Рис. 10. Кривая осаждения $CaCO_3$

Некоторые ингибиторы, используемые в больших дозах, способны переводить в раствор или в суспензию соли, ранее осажденные на стенках (частичная чистка или содействие удалению накипи).

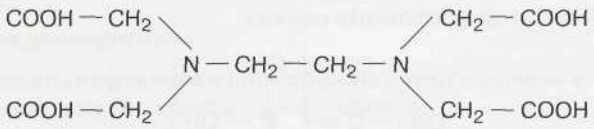
■ **Комплексообразующая (хелатообразующая) способность**

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 TH и TAC примерно 20 °F, используют около 2 г/м^3 полифосфата. Эта доза возрастает с увеличением титров TH, TAC, 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;

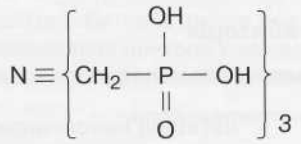
— стеклообразные;

— жидкие.

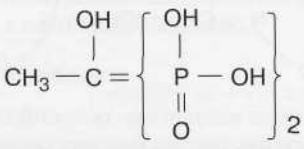
В результате **гидролиза** полифосфаты постепенно разрушаются, образуя ионы ортофосфата PO_4^{3-}. Скорость гидролиза возрастает с повышением температуры и кислотности среды, причем в этом случае нельзя говорить о пороговых значениях, при превышении которых полифосфаты разрушаются. При температуре среды свыше 60 °C 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.

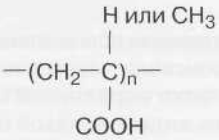
Применяемые дозы зависят прежде всего от характеристик и назначения обрабатываемой воды, но меняются также при переходе от одного коммерческого продукта к другому. В среднем дозы составляют около 1 г/м^3 в пересчете на P_2O_5, т. е. примерно 10 г/м^3 коммерческого продукта.

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.

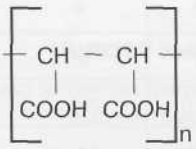
■ Синтетические органические полимеры

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

$$V_0^2 = \frac{4}{3} g \frac{d\,\Delta\rho}{C\,\rho L}.$$

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.

$$\frac{H}{V_0} < \frac{L \cdot S}{Q} \text{ или } V_0 > \frac{H \cdot Q}{L \cdot S} = \frac{H \cdot Q}{L \cdot l \cdot H} = \frac{Q}{S_H} = V_H.$$

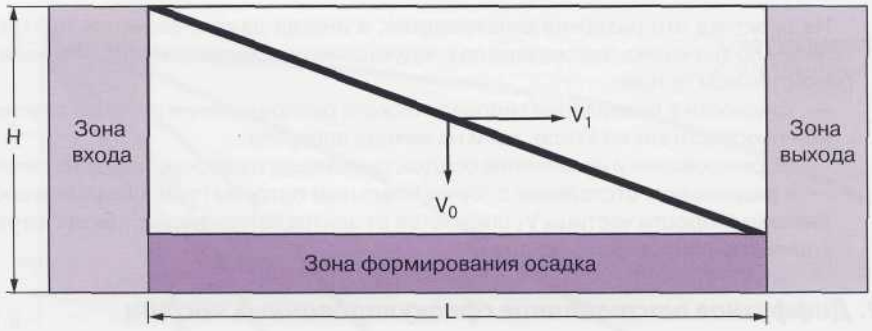


Рис. 11. Схема отстаивания в горизонтальном потоке (зернистые частицы)

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).

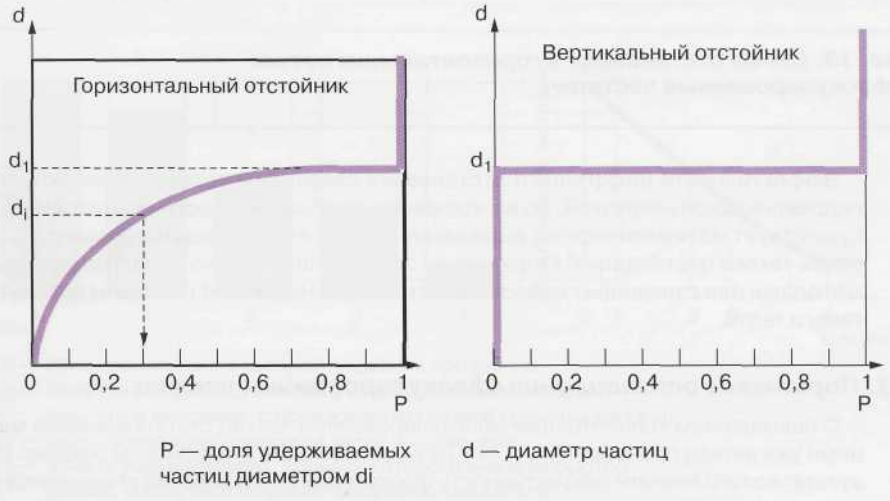


Рис. 12. Сравнительная эффективность горизонтального и вертикального отстойников (по зернистым частицам)

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.

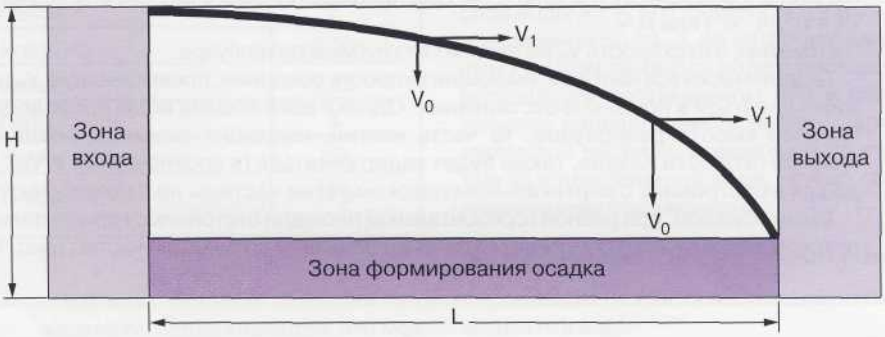


Рис. 13. Схема отстаивания в горизонтальном потоке (сфлокулированные частицы)

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.

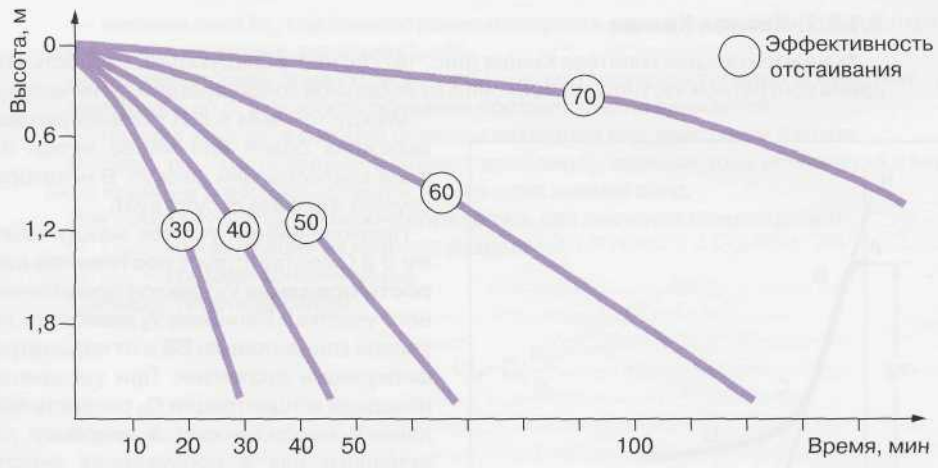
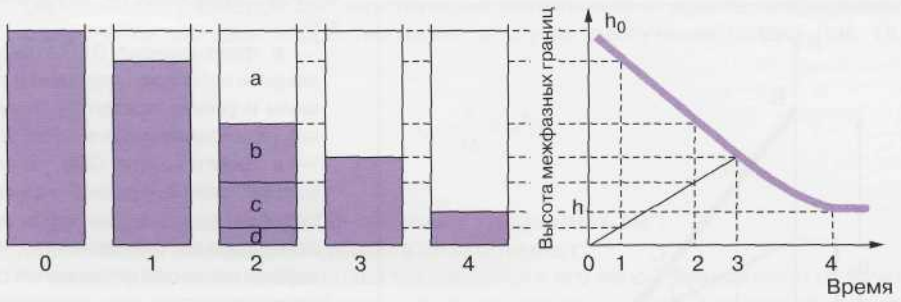


Рис. 14. Удаление сфлокулированных частиц при диффузном отстаивании: взаимосвязь между временем, эффективной высотой и эффективностью отстаивания

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 выраженная)
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.

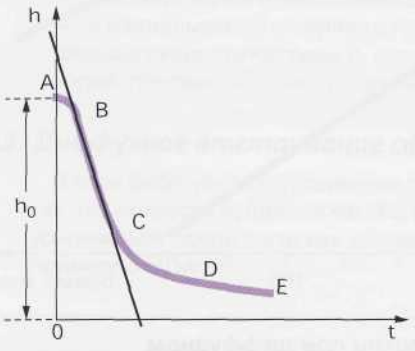


Рис. 16. Кривая Кинша

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 BB 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 BB 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:

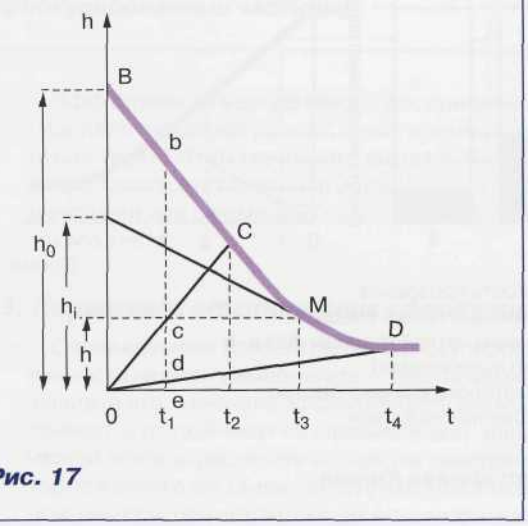


Рис. 17

— 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 осадков** 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: $F = C_i \cdot V_i + C_i \cdot V_S$.

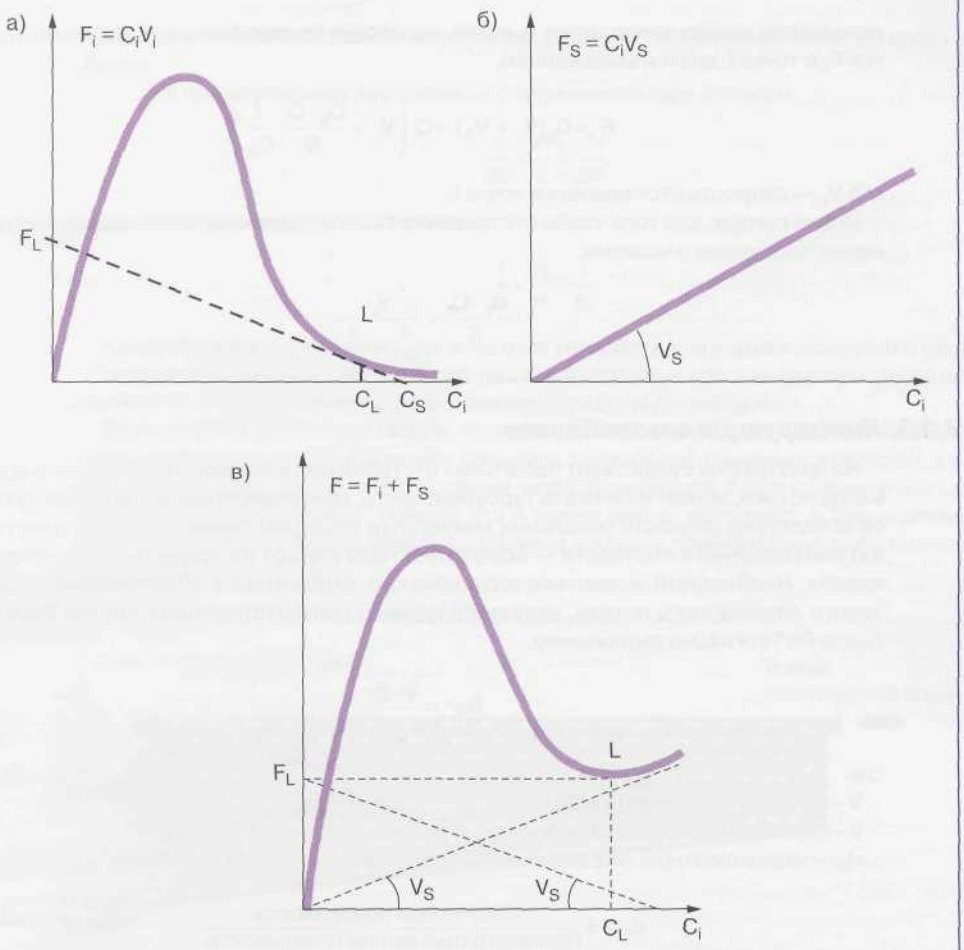


Рис. 18. Кривые массового потока

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).

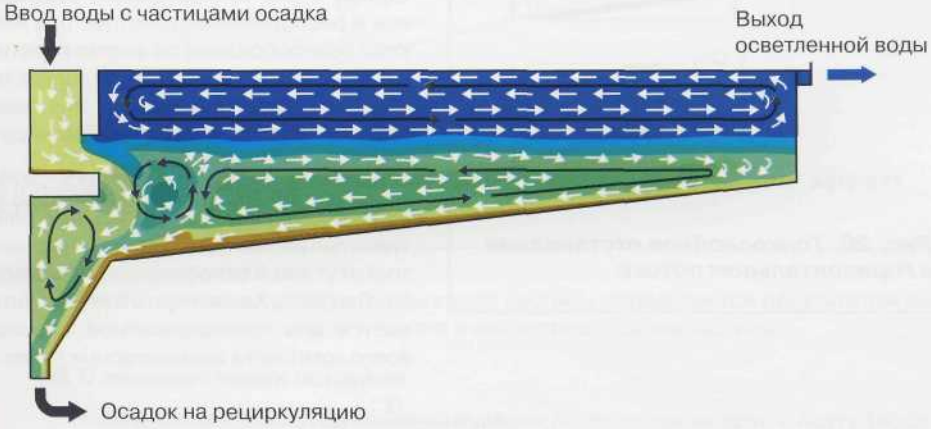


Рис. 19. Плотностные потоки в отстойнике (исследование выполнено методом математического моделирования)

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.

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.

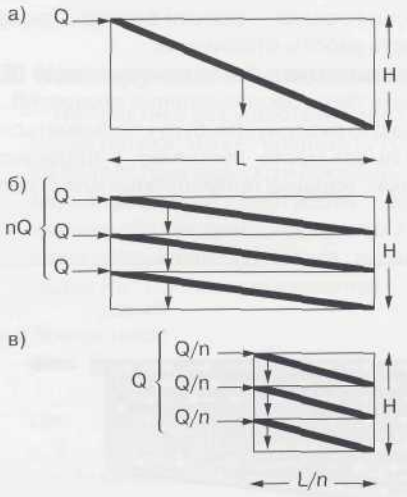


Рис. 20. Тонкослойное отстаивание в горизонтальном потоке

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

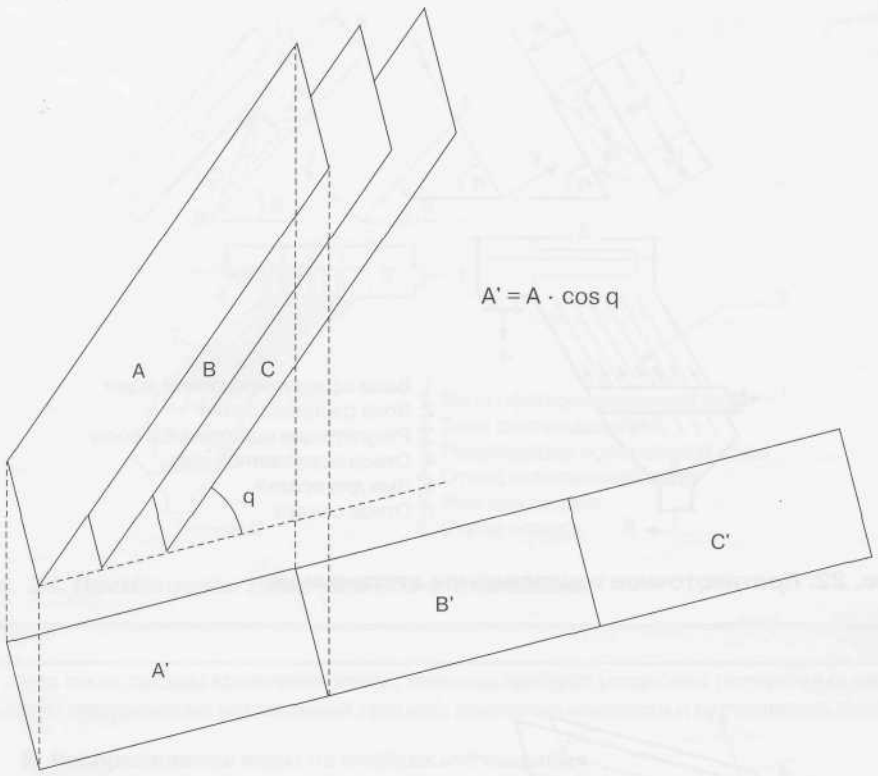


Рис. 21. Ячейки, образованные набором параллельных пластин: эффект суммирования единичных площадей

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).

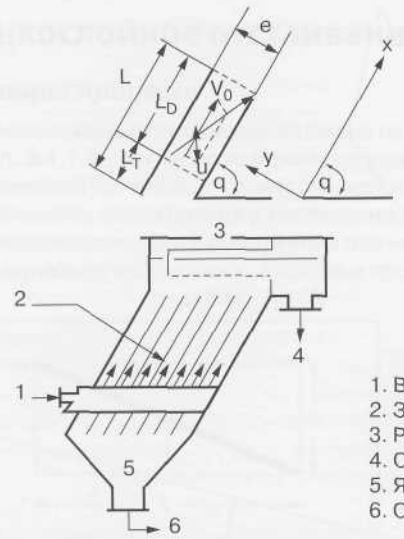
■ **Прямоточные**

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.

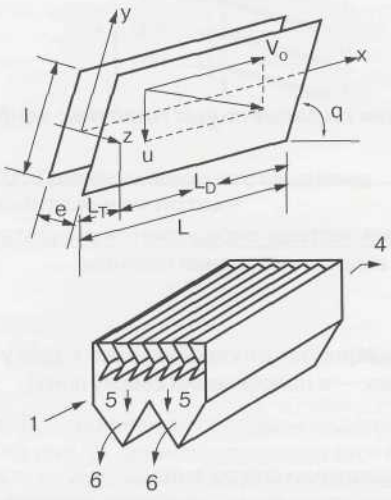
3.3.3. Выбор типа модуля ячеек тонкослойного отстойника

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 (не*посредственно в ячейках — зона L_D). Вследствие этого следует избегать примене-

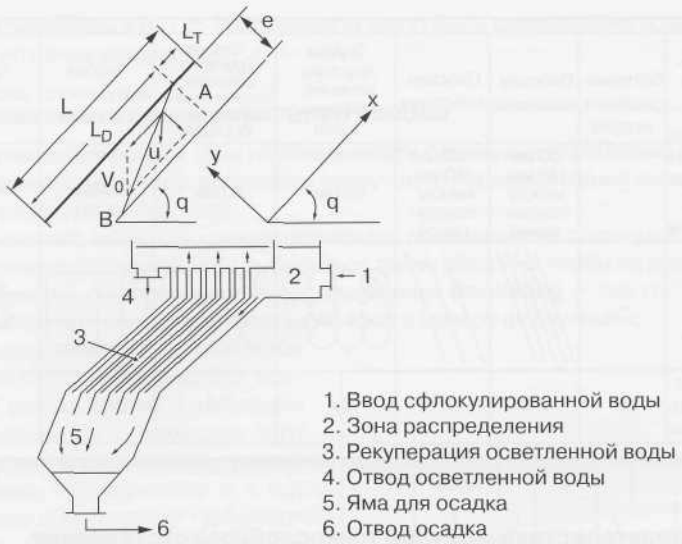


Рис. 24. Прямоточное тонкослойное отстаивание

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).

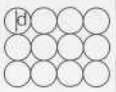
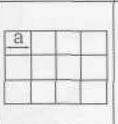
Тип тонкослойного модуля отстойника	Без тонкослойного модуля	Плоские пластины	Плоские пластины	Трубки круглого сечения, уложенные в ряд	Трубки круглого сечения, уложенные в шахматном порядке	Трубки квадратного сечения	Трубки шестигранного сечения
Эквивалентный гидравлический диаметр, мм	–	80 мм (40 мм 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, гидроэжектор 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

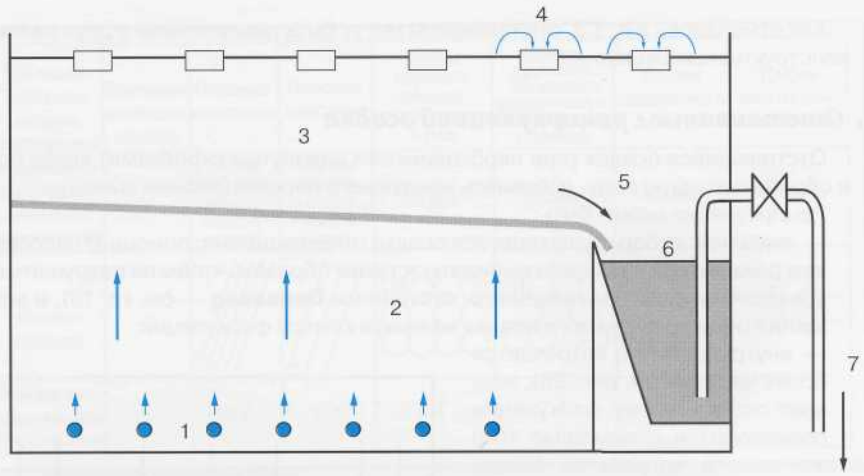
3.4.2. Отстаивание со взвешенным слоем осадка

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).

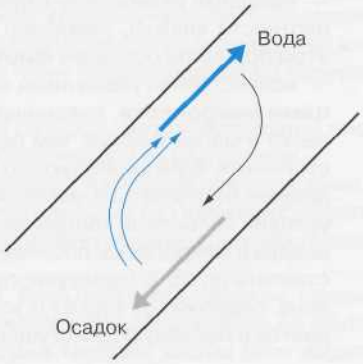


Рис. 28. Распределение потоков в ячейке тонкослойного отстойника

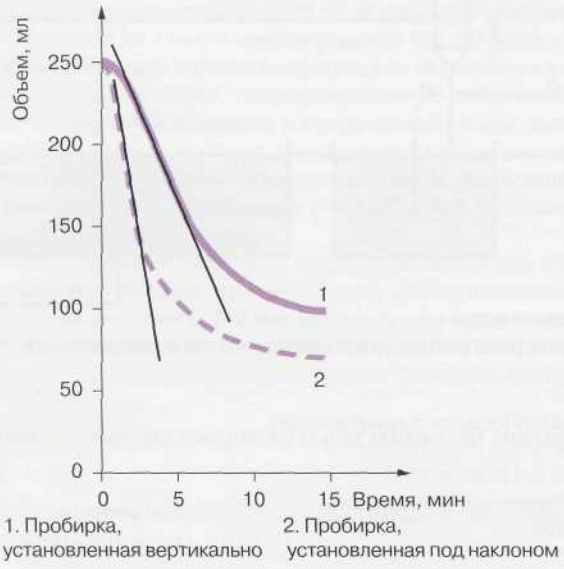


Рис. 29. Кривые Кинша, полученные при отстаивании двух различных типов

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:

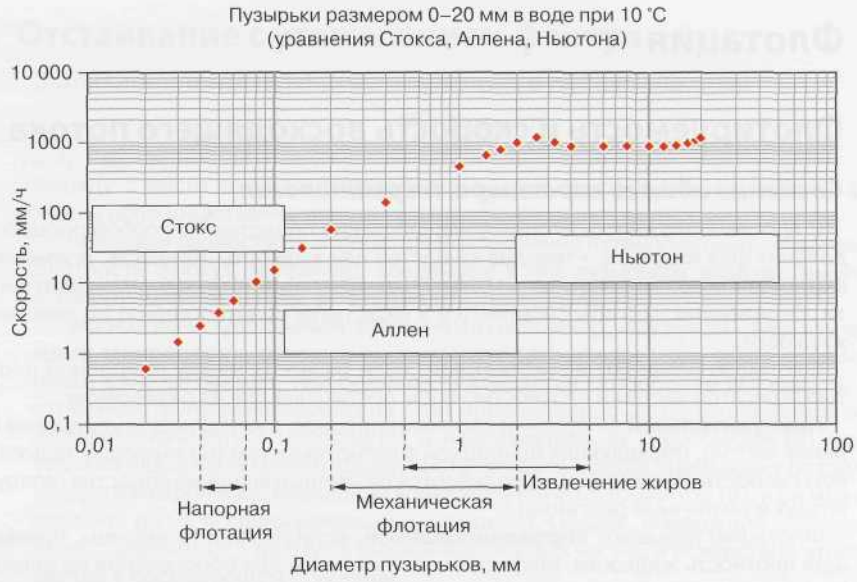


Рис. 31. Восходящая скорость пузырьков воздуха в воде

g — ускорение свободного падения;
d — диаметр пузырька;
ρ_g — плотность газа;
ρ_L — плотность жидкости;
μ — динамическая вязкость жидкости.

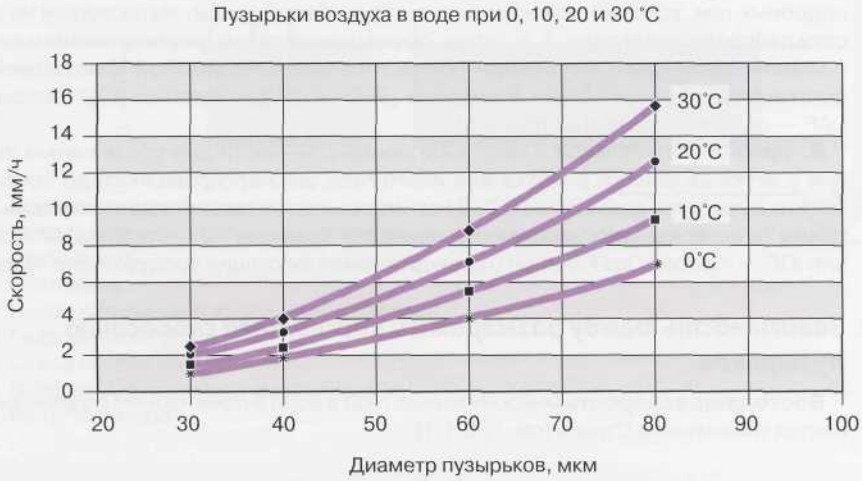


Рис. 32. Восходящая скорость микропузырьков воздуха в воде

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.

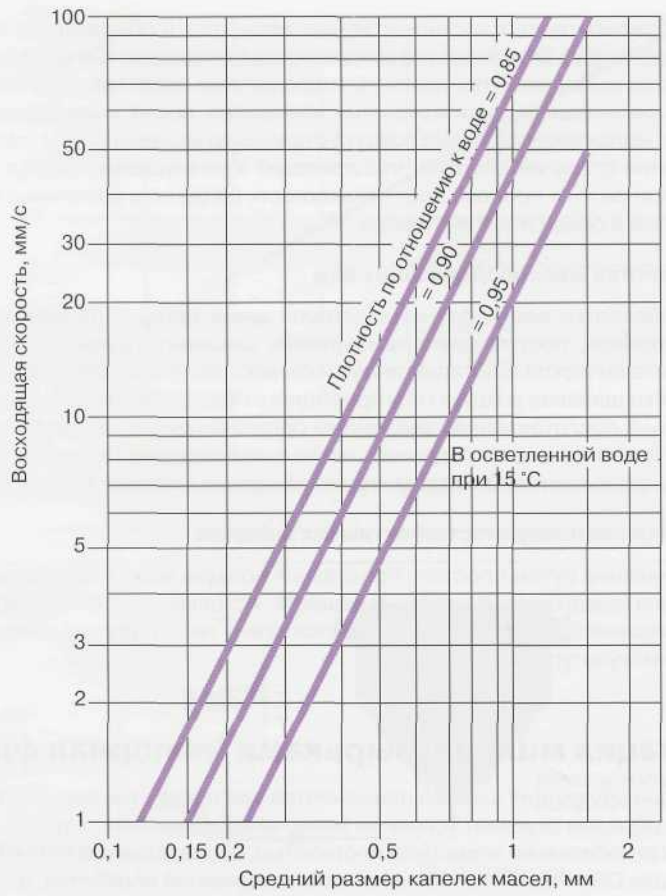


Рис. 33. Восходящая скорость капелек масел в воде

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).

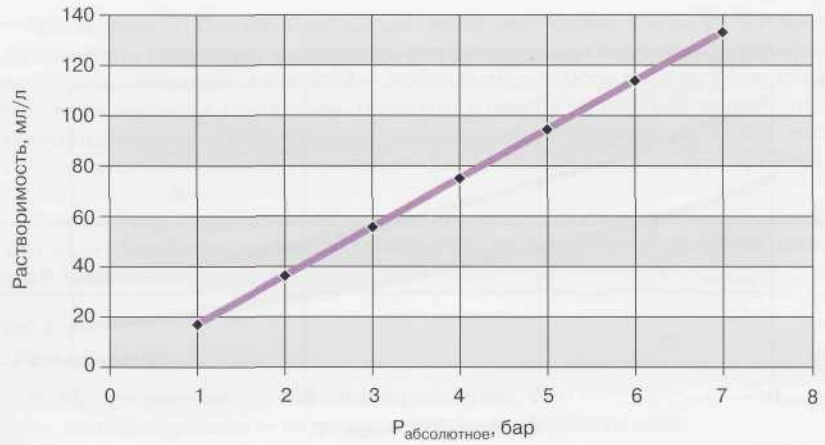


Рис. 34. Растворимость воздуха в воде при 20 °С

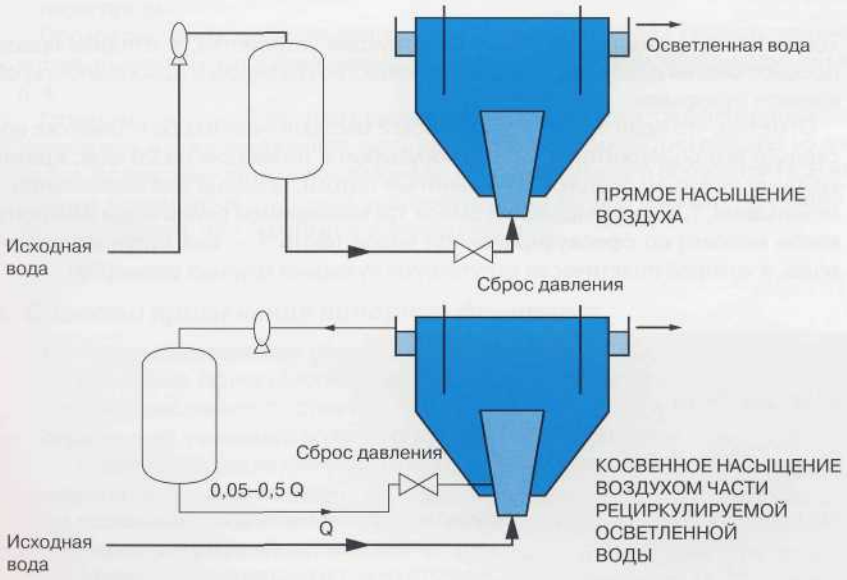


Рис. 35. Различные типы напорной флотации

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-

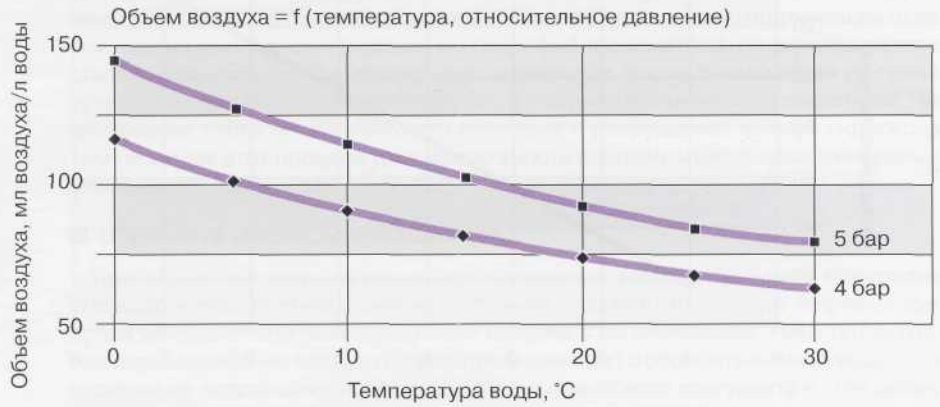


Рис. 36. Объем воздуха, образующегося после насыщения под давлением и после снятия давления (при 100%-м насыщении под давлением)

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:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{k \cdot \mu}{\rho \cdot g} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{a}{v}\right)^2 V,$$

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:

$$\frac{\Delta P}{H} = k'(TE)^{-1,8} \frac{\mu_t}{\mu_{10°C}} (V)^{1,2},$$

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.

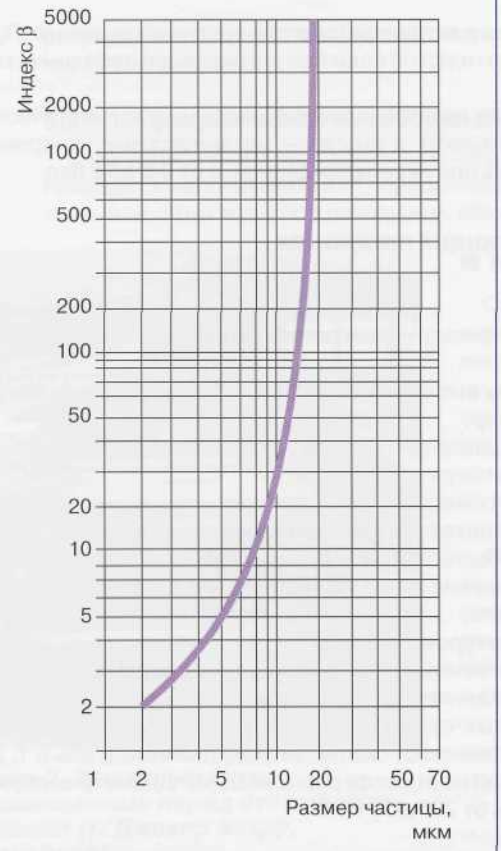


Рис. 37. Пример измерения индекса β

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,

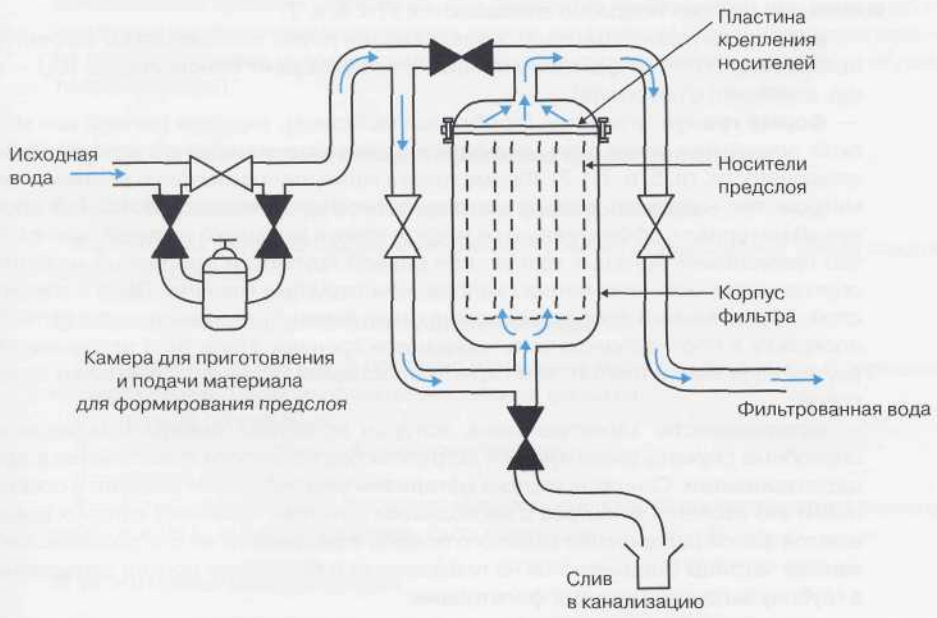


Рис. 38. Фильтр с предслоем

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.

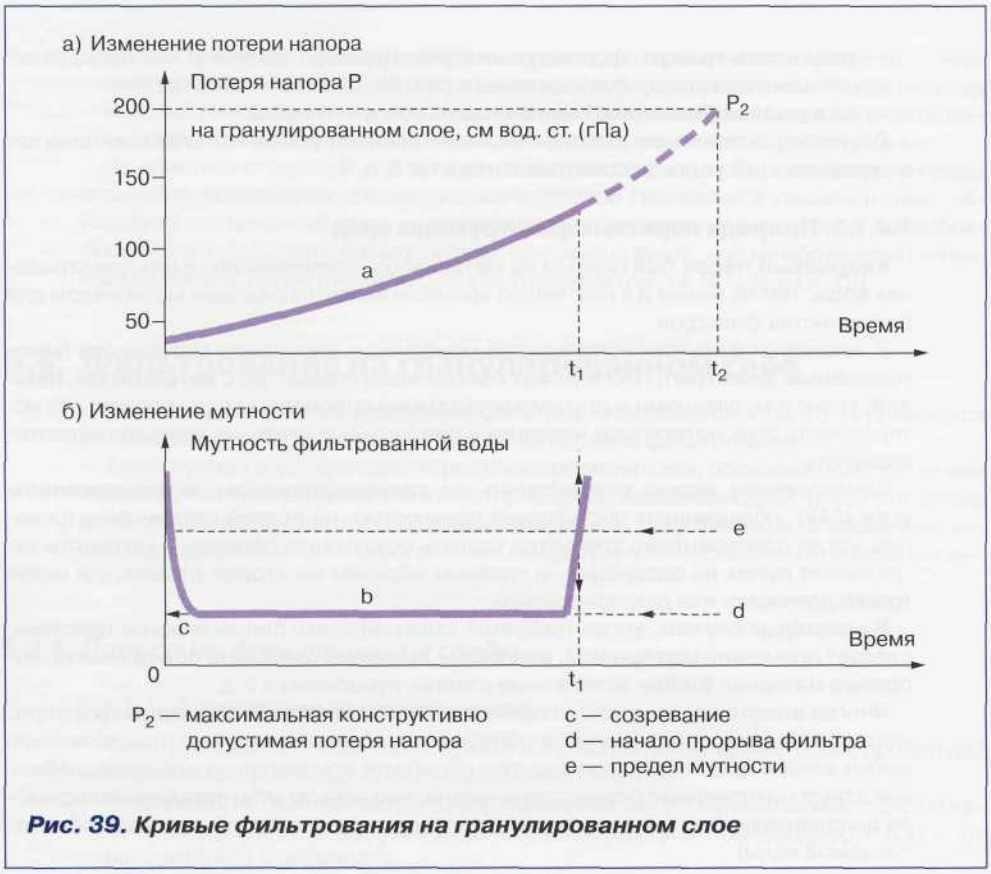


Рис. 39. Кривые фильтрования на гранулированном слое

■ 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-

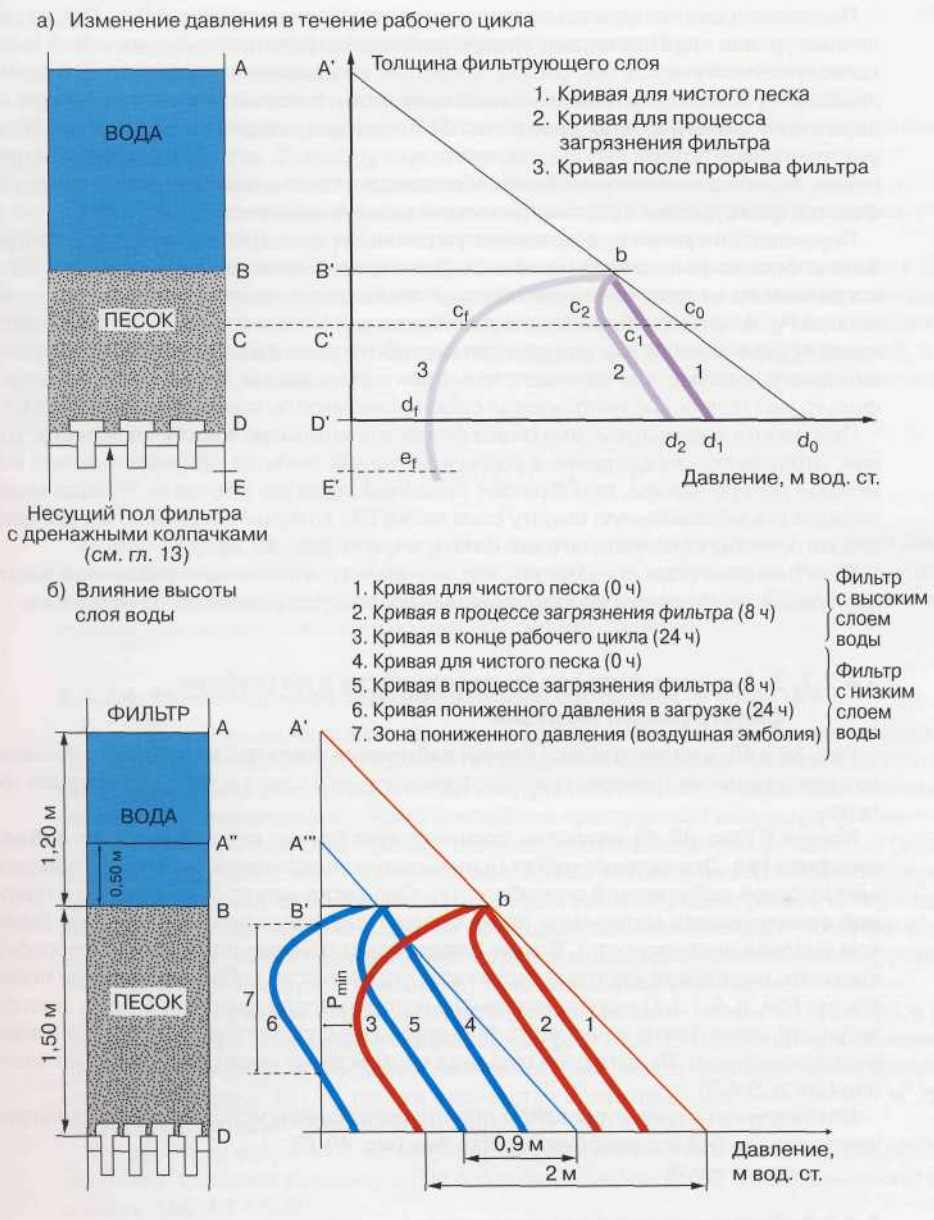


Рис. 40. Кривые давления в гранулированном слое (см. пп. 5.4.2.2 и 5.4.3)

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.

В ·есте 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.

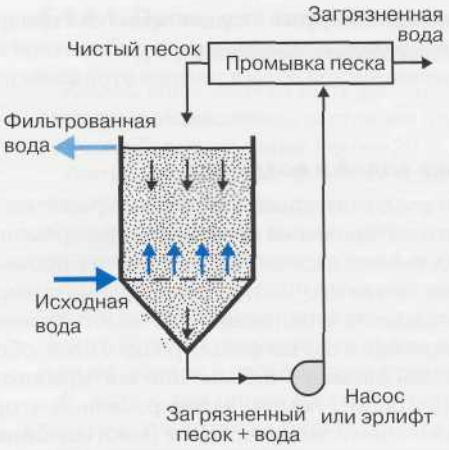


Рис. 41. Принципиальная схема фильтра непрерывного действия (пример фильтра с внешней циркуляцией песка)

■ **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 · 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 $м^3/м^2$).

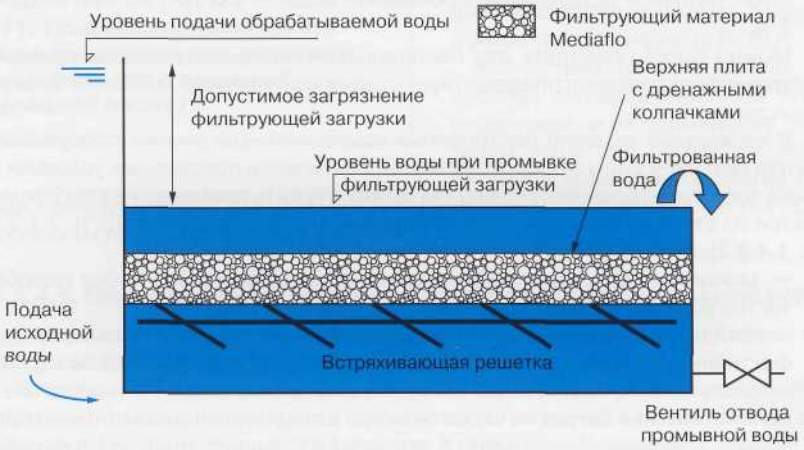


Рис. 42. Принципиальная схема фильтра с плавающей загрузкой

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 (деферризация) 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.

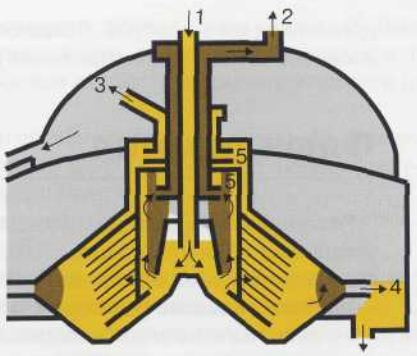
6.3. Применение центрифугирования в обработке вод

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-

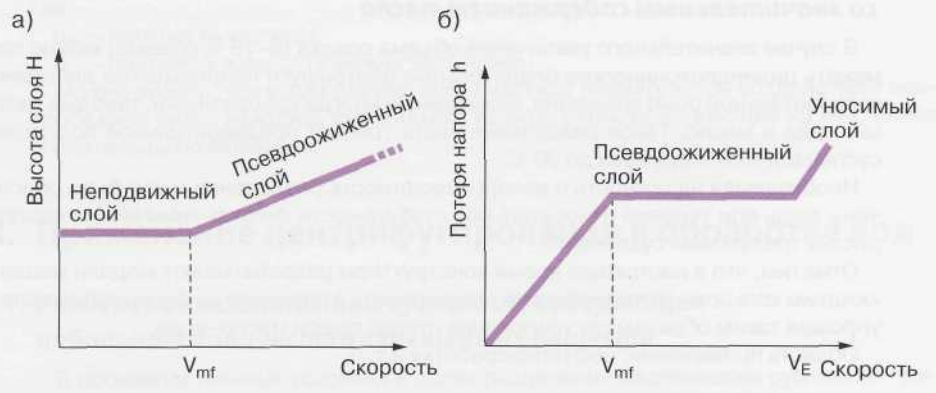


Рис. 45. Поведение слоя частиц, находящихся под воздействием восходящего потока

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

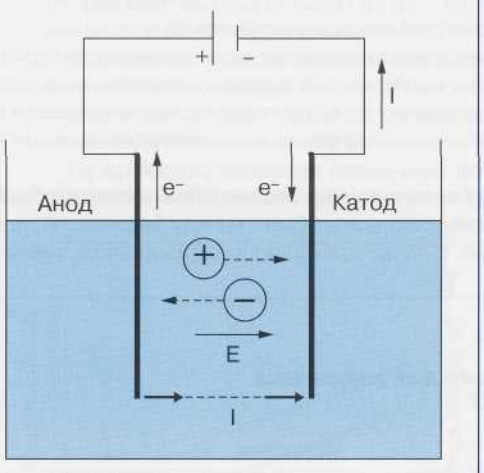


Рис. 46. Механизм электролиза

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

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow \underline{Mg(OH)_2}\downarrow.$$

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).

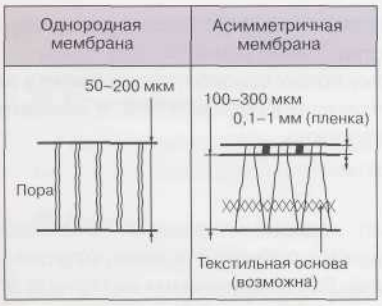


Рис. 47. Принципиальная схема структуры однородных и асимметричных мембран

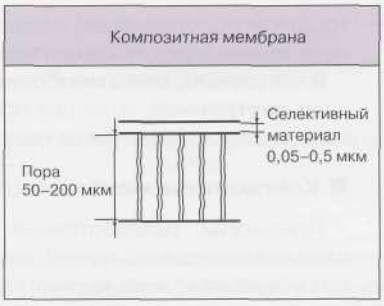


Рис. 48. Принципиальная схема структуры композитных мембран

■ 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,

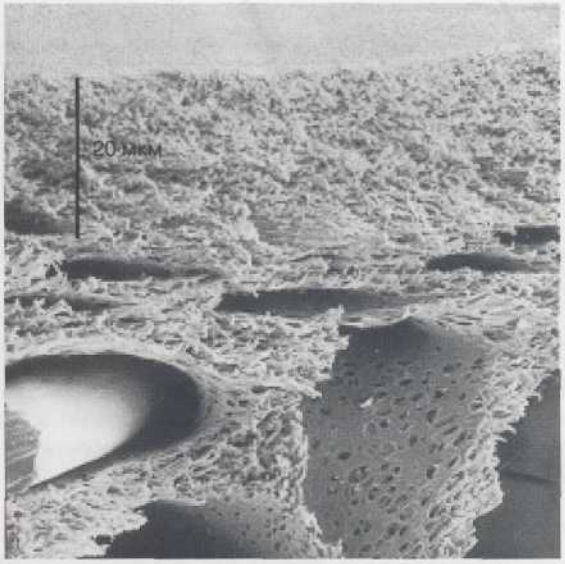


Фото 3. Разрез асимметричной мембраны

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;

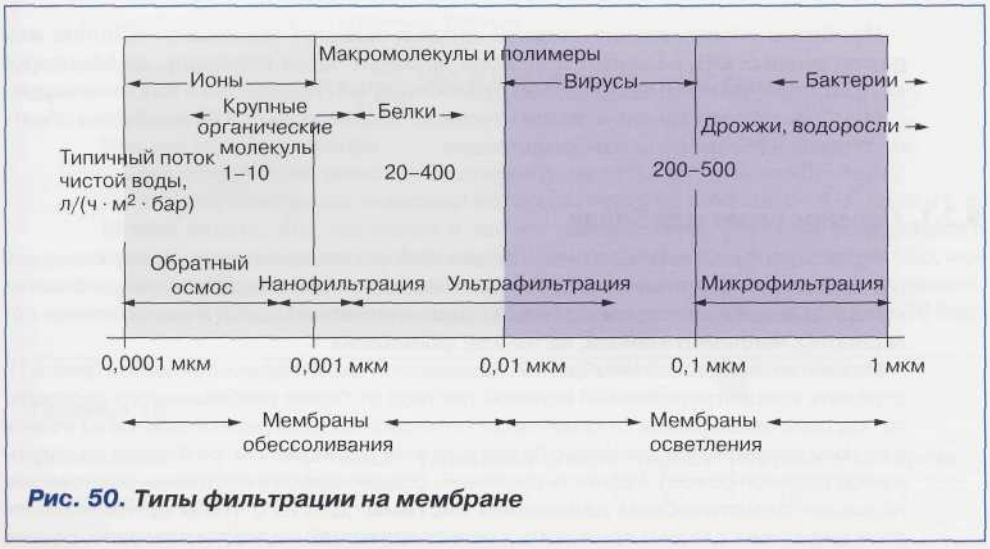


Рис. 50. Типы фильтрации на мембране

— 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

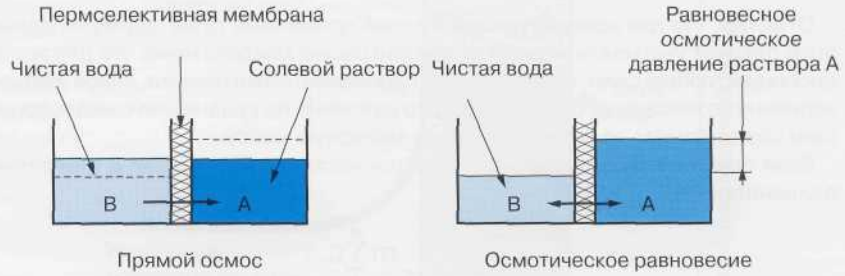


Рис. 51. Осмотический процесс

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 K 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.

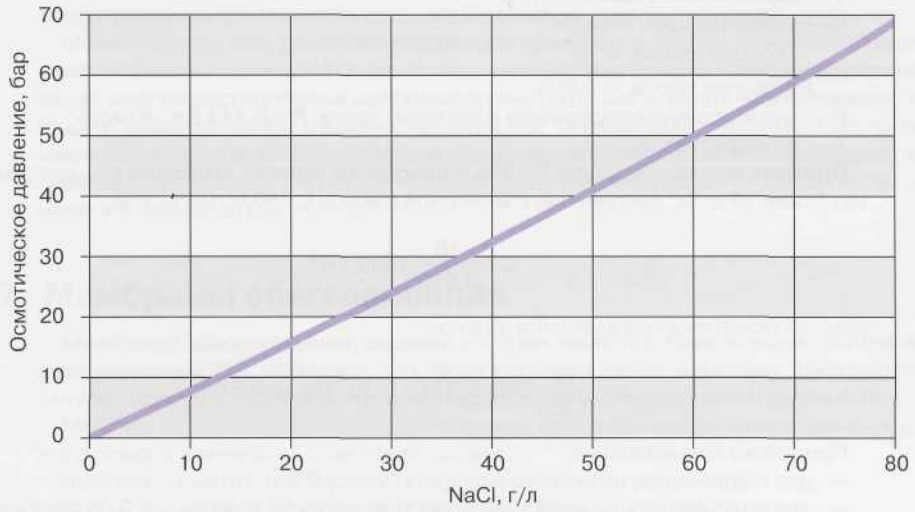


Рис. 52. Осмотическое давление раствора NaCl при 25 °С

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-

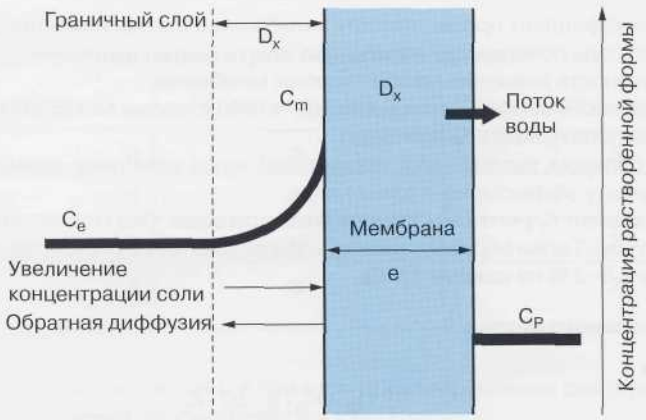


Рис. 53. Концентрационная поляризация

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:

$$C_P = \frac{Q_S}{Q_P} = \frac{K_S}{K_P}\frac{C_m - C_P}{\Delta P - \Delta\pi},$$

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.

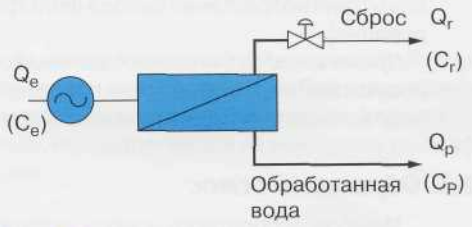


Рис. 54. Принципиальная схема осмотической установки

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.

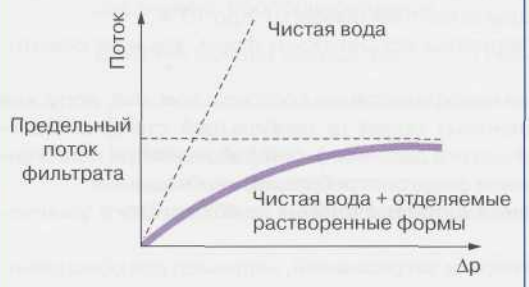


Рис. 55. Влияние трансмембранного давления на поток фильтрата от УФ-мембран с задержанием растворенных форм

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.

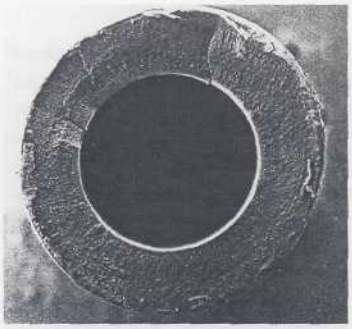
Как отмечалось выше, УФ-мембраны с относительно низким порогом отсечения ведут себя так же, как и мембраны обессоливания, и в силу этого относительно редко применяются для обработки воды. Напротив, при использовании в технологических процессах химической, фармацевтической и молочной промышленности они 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.

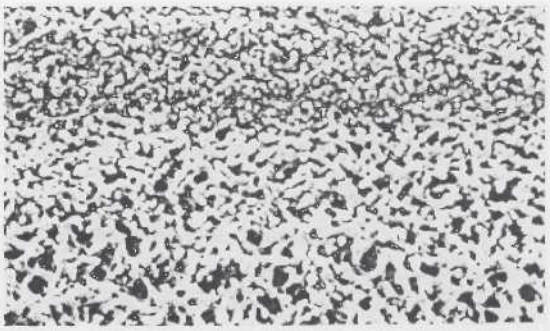


Рис. 56. Изменение потока через мембрану с учетом обратной промывки

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);

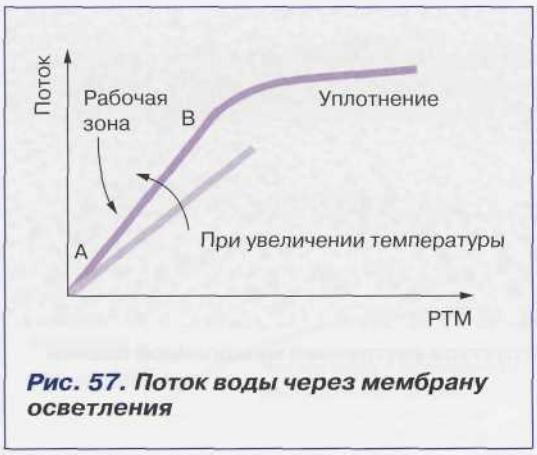


Рис. 57. Поток воды через мембрану осветления

— 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):

$$PM = \frac{P_a + P_S}{2} \text{ или } \frac{2P_a - \Delta P}{2},$$

где P_S — давление на выходе из мембраны;

— **среднее трансмембранное давление** (РМТ), которое, с учетом давления P_P в пермеате, можно описать выражением

$$PMT = PM - P_P = \frac{P_a + P_S}{2} - P_P \approx P_a - P_P - \frac{\Delta P}{2};$$

— **поток через мембрану**; в этих условиях применения обычно называют просто **потоком фильтрата (пермеата)** и выражают его в л/(м^2 · ч);

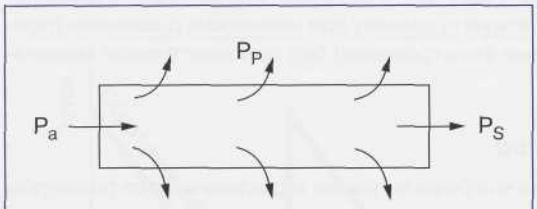


Рис. 58. Давления на мембране осветления

— **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.

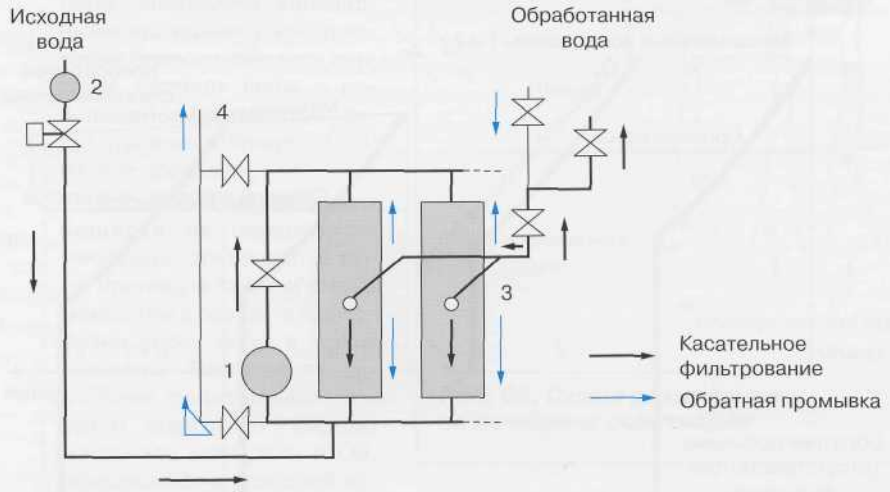
■ Забивание и обратная промывка мембран

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

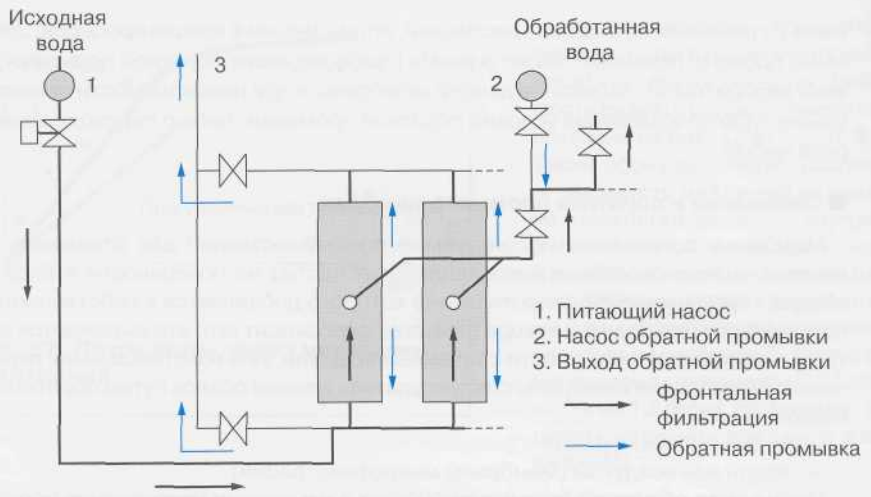


Рис. 60. Режим фронтальной фильтрации

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.

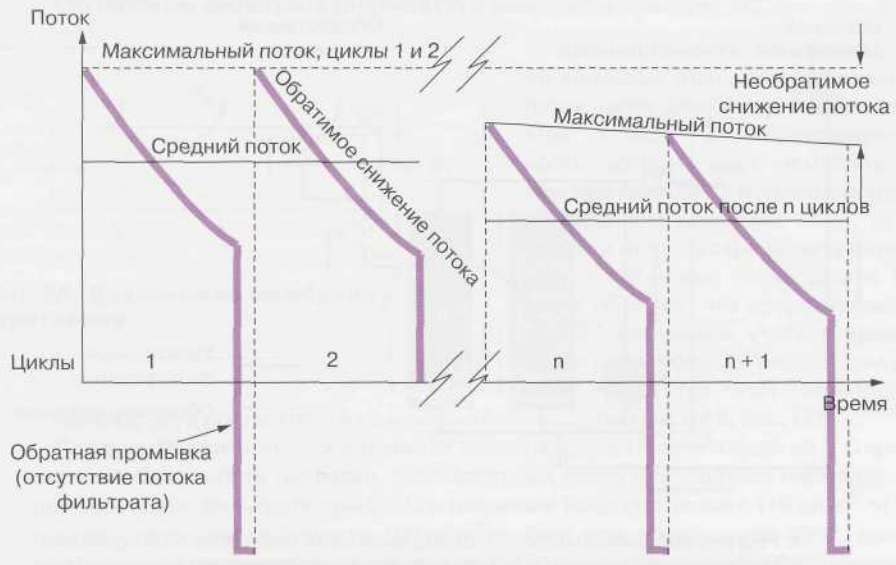


Рис. 61. Мембрана осветления: изменение потока в режиме фильтрации и при обратной промывке

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.

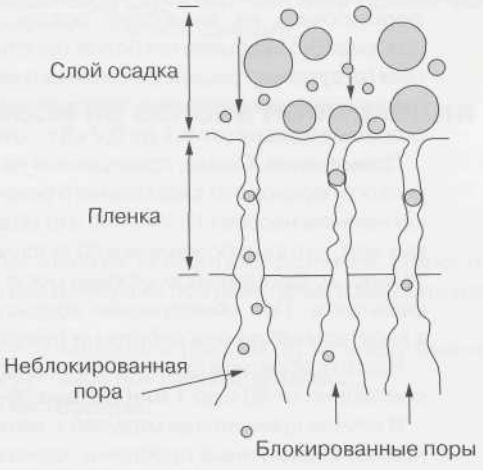


Рис. 62. Схема разделения на мембране осветления

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.

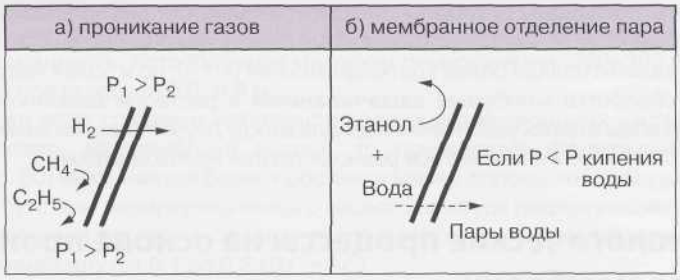


Рис. 63. Технологические процессы на основе проникания через мембрану

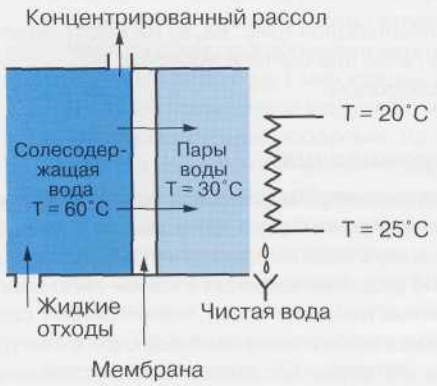


Рис. 64. Мембранная дистилляция

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

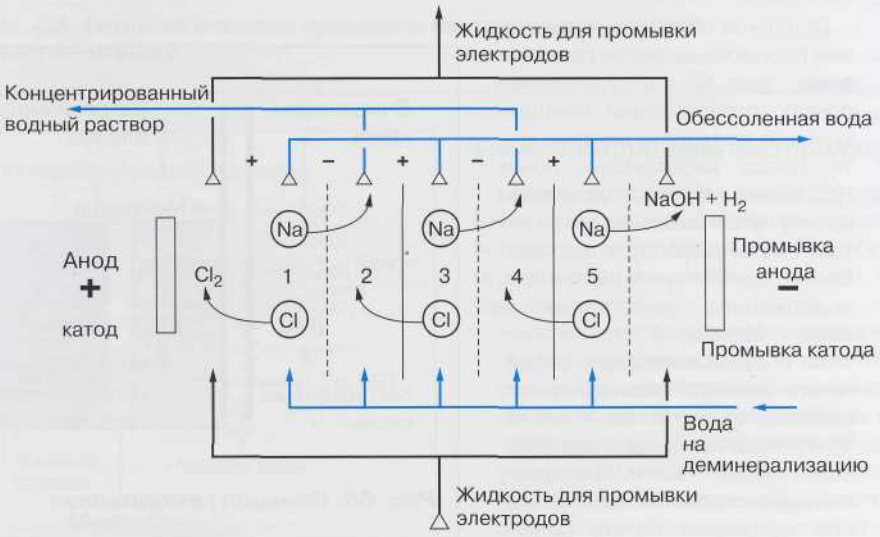


Рис. 66. Принцип действия электродиализа

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-

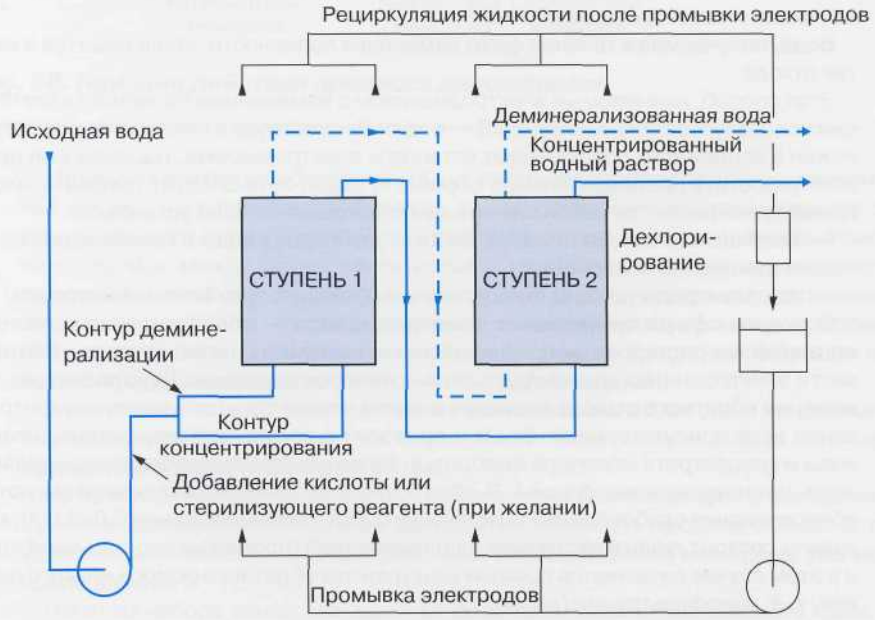


Рис. 67. Двухступенчатый электродиализ

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 °C
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).

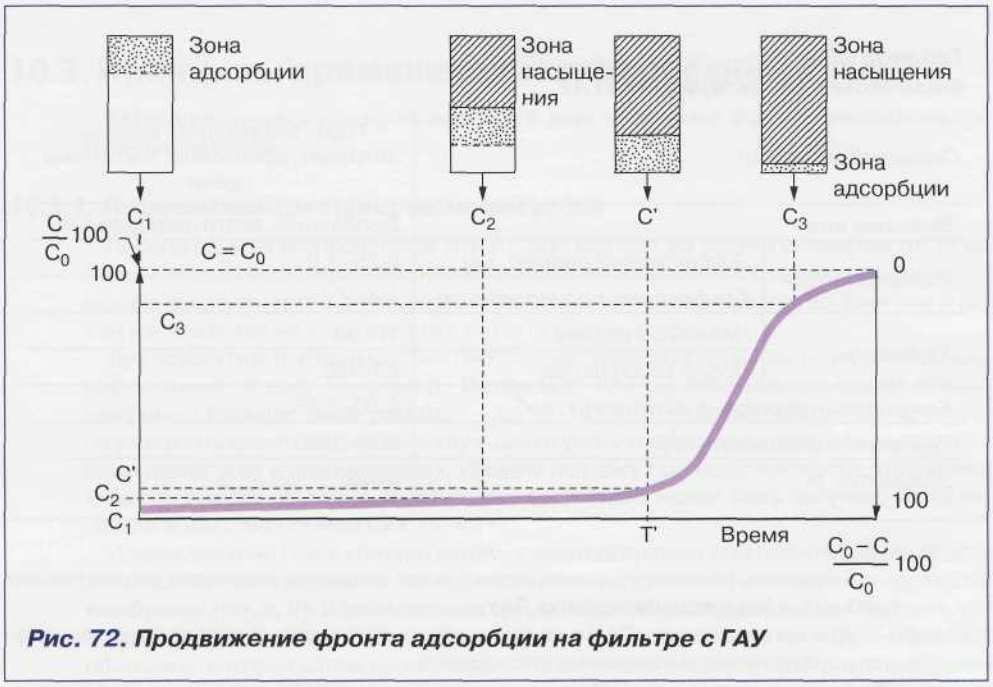


Рис. 72. Продвижение фронта адсорбции на фильтре с ГАУ

— **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:

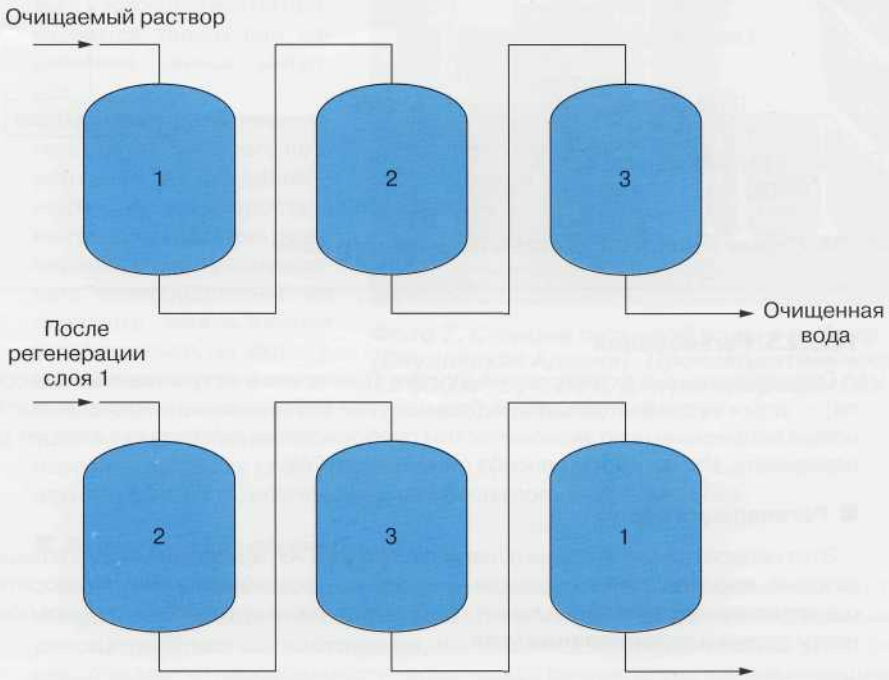


Рис. 73. Схема с использованием последовательных неподвижных слоев

— **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.

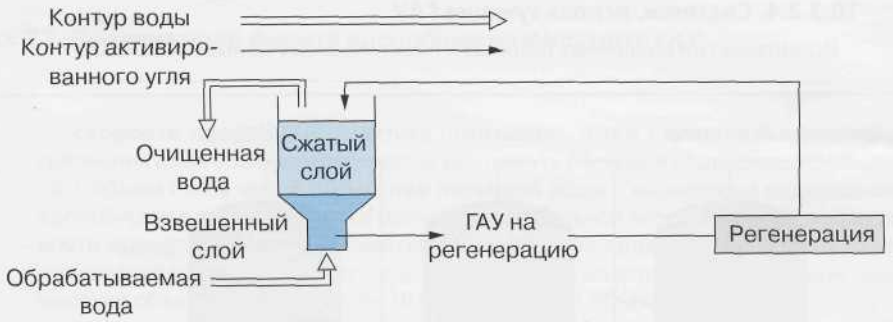


Рис. 74. Схема с использованием подвижного слоя

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.



Фото 7. Станция питьевой воды в г. Таиф (Саудовская Аравия). Производительность 12 600 м^3/сут. Печь для регенерации ГАУ. Производительность 6 т/сут

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.

■ 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.

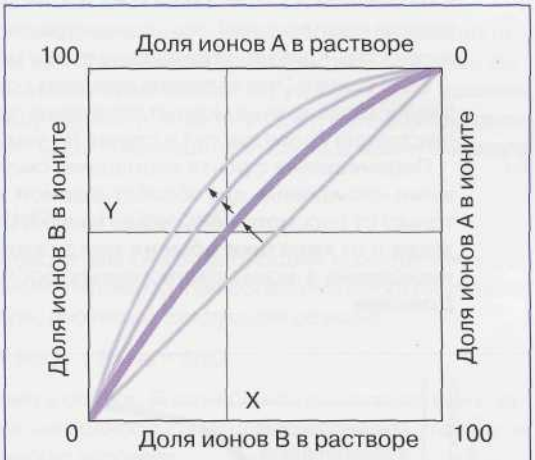


Рис. 75. Кривые ионного обмена

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-

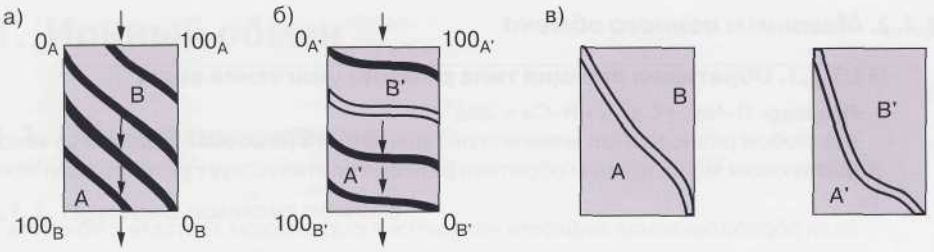


Рис. 76. Смещение изохронных кривых

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 $R–A + B \leftrightarrow R–B + A$, 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.

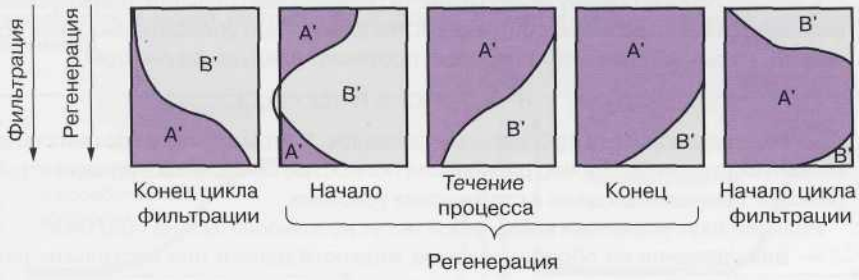


Рис. 78. Прямоточная регенерация

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).

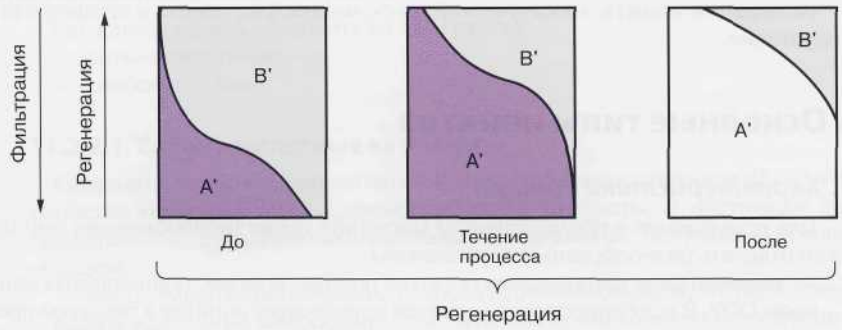


Рис. 79. Противоточная регенерация

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

$$R\text{–}OH + NaCl \leftrightarrow R\text{–}Cl + NaOH;$$

— слабоосновные иониты в некоторой степени подвержены гидролизу, в ходе которого вода вытесняет из смолы фиксированные на ней анионные группы:

$$R\text{–}Cl + H_2O \rightarrow R\text{–}OH + HCl.$$

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:

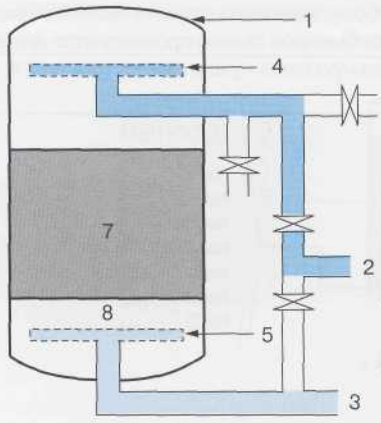
— **рабочий режим**: производственный цикл ионита определяется полезной емкостью слоя смолы по отношению к объему воды, обработанной между двумя процедурами регенерации;

— **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.



1. Корпус ионообменного аппарата
2. Поступление обрабатываемой воды
3. Отвод обработанной воды
4. Решетка распределения обрабатываемой воды
5. Решетка отбора обработанной воды и элюатов
6. Поступление регенерирующего раствора
7. Ионообменная смола
8. Поддерживающий слой

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).

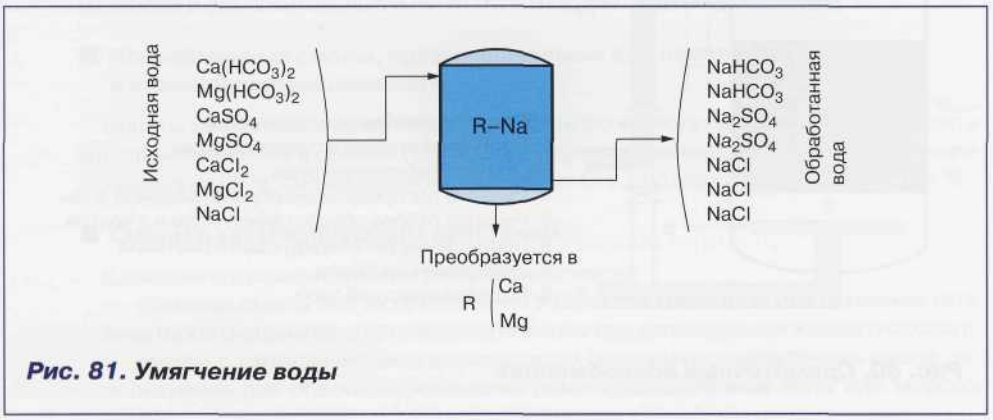


Рис. 81. Умягчение воды

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 ТН 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 ТАС снижается до уровня 2–4 °F. В таком случае получают умягченную воду с пониженным содержанием карбонатов (рис. 82).

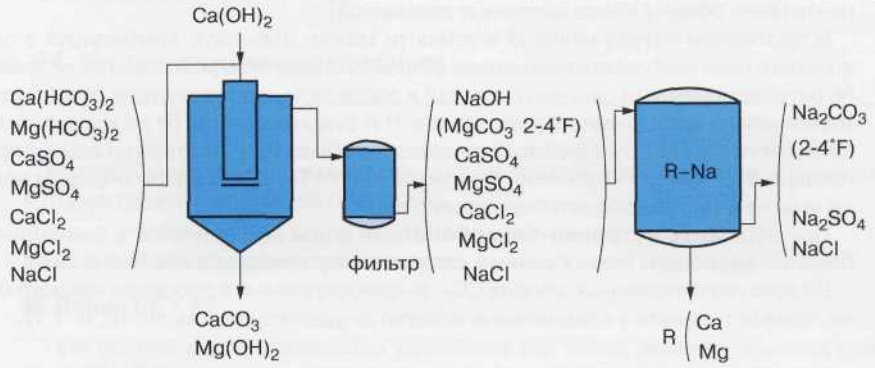


Рис. 82. Декарбонатация известью и умягчение воды

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).

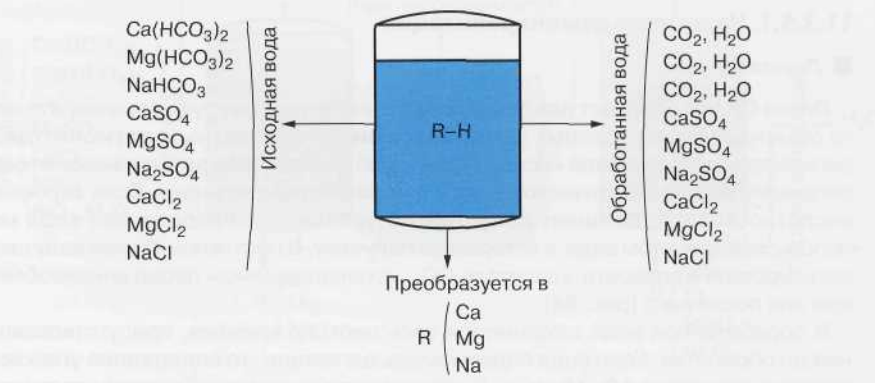


Рис. 83. Декарбонатация

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 TH – TAC исходной воды.

Таким образом, жесткость также может быть нулевой, если титр TH оказывается меньше или равен титру TAC (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 TH на уровне, эквивалентном титру TAC. Сульфосмола производит обмен ионов натрия на ионы, определяющие постоянную жесткость, равную разности TH – TAC. 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.

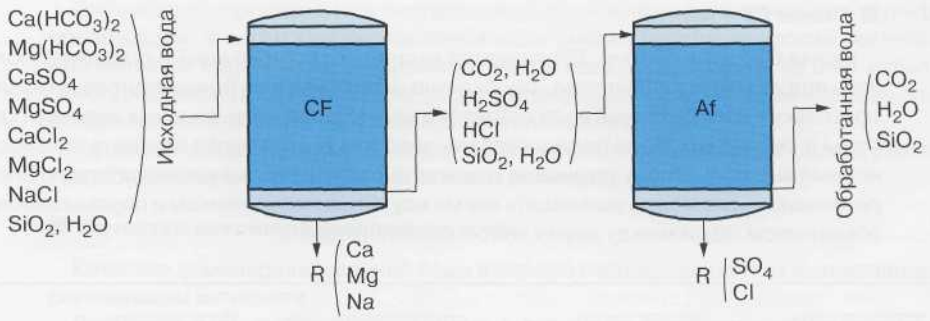


Рис. 84. Частичная деминерализация

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.

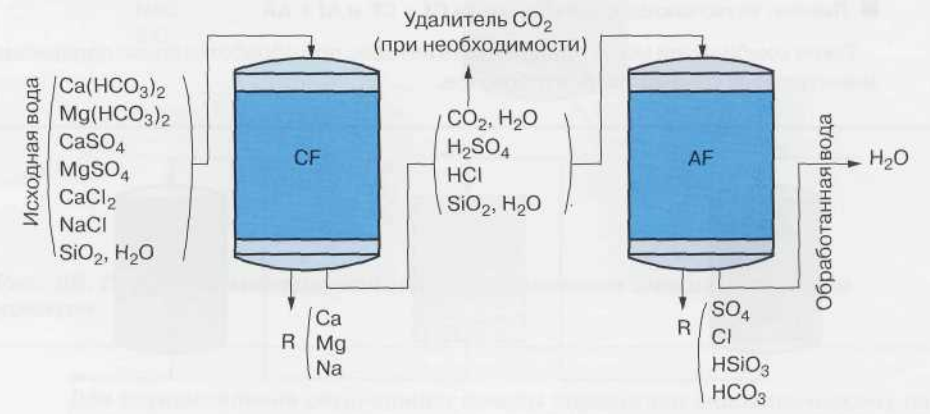


Рис. 85. Полная деминерализация

■ 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.

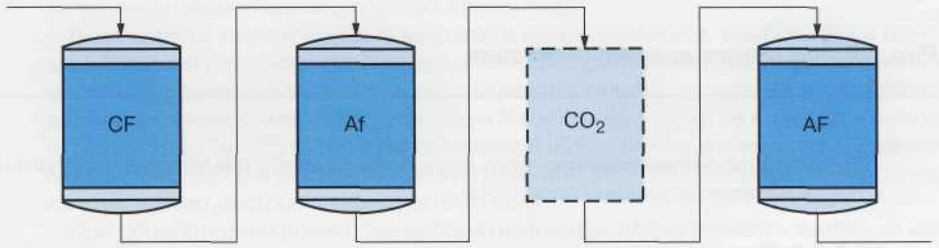


Рис. 86. Полная деминерализация (CF + Af + AF)

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.

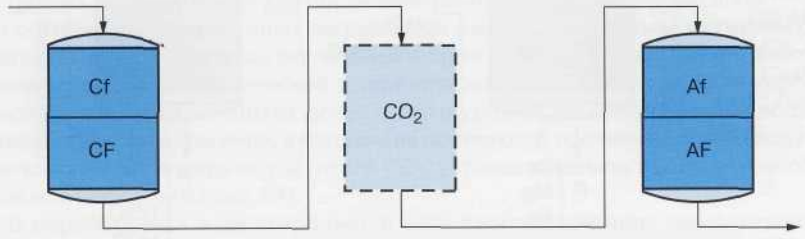


Рис. 87. Размещение слоев смолы разного типа в одном аппарате ионного обмена: полная деминерализация сильными и слабыми ионитами

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).

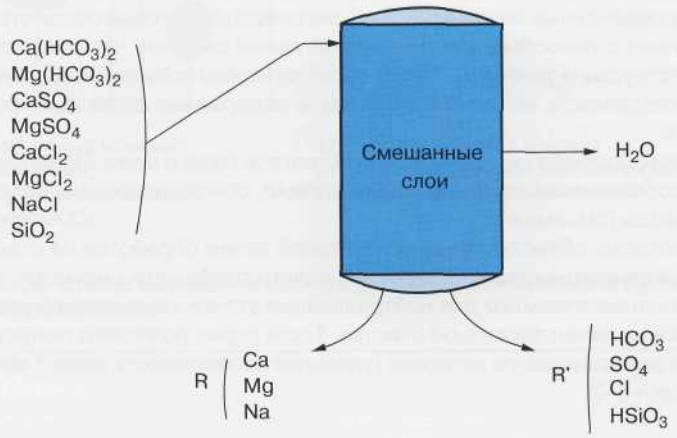


Рис. 88. Полная деминерализация с применением смешанного слоя ионитов

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

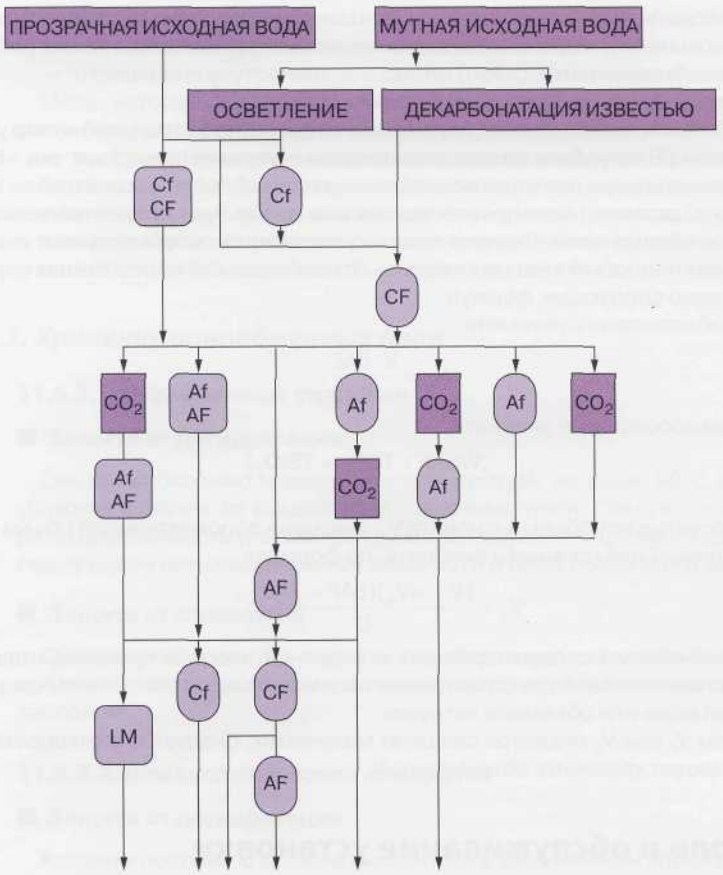
Линия доочистки с раздельными слоями ионитов может включать две последовательно соединенные колонны CF + AF, регенерация которых осуществляется последовательно с ионообменниками первой линии очистки, что позволяет экономить соответствующие реагенты. Таким образом можно получать воду, имеющую удельную 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.



Cf — слабокислотный катионит (карбоксильный)
CF — сильнокислотный катионит
CO_2 — удалитель CO_2

Af — слабоосновный анионит
AF — сильноосновный анионит (обескремнивание)
LM — смешанный слой

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

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:

$$x[Fe^{2+}\ (NO = +II) \leftrightarrow Fe^{3+}\ (NO = +III)];$$

$$MnO_4^-\ (NO = +VII \text{ для } Mn) \leftrightarrow Mn^{2+}\ (NO = +II).$$

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.

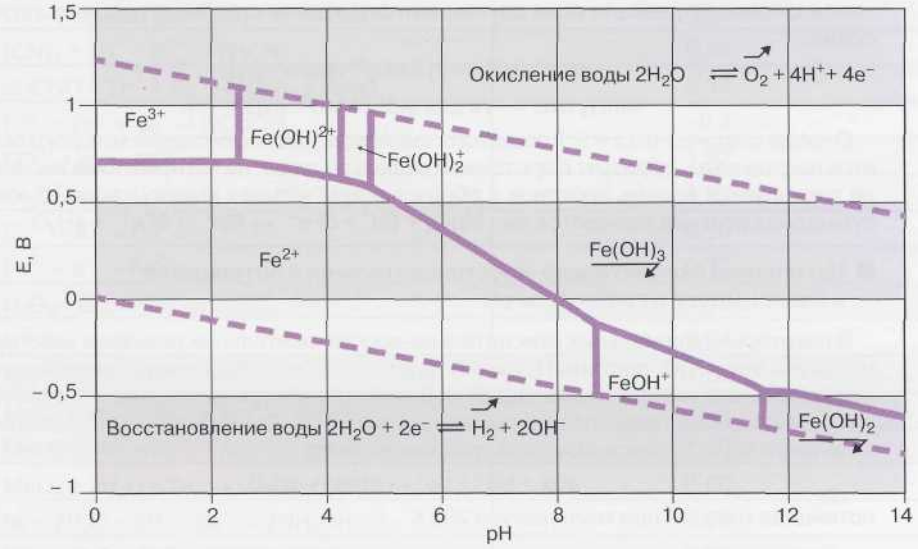


Рис. 90. Диаграмма зависимости окислительно-восстановительного потенциала E от значения pH для системы железо–вода (раствор с $2 \cdot 10^{-7}$ молекулами железа)

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 аэрации 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.

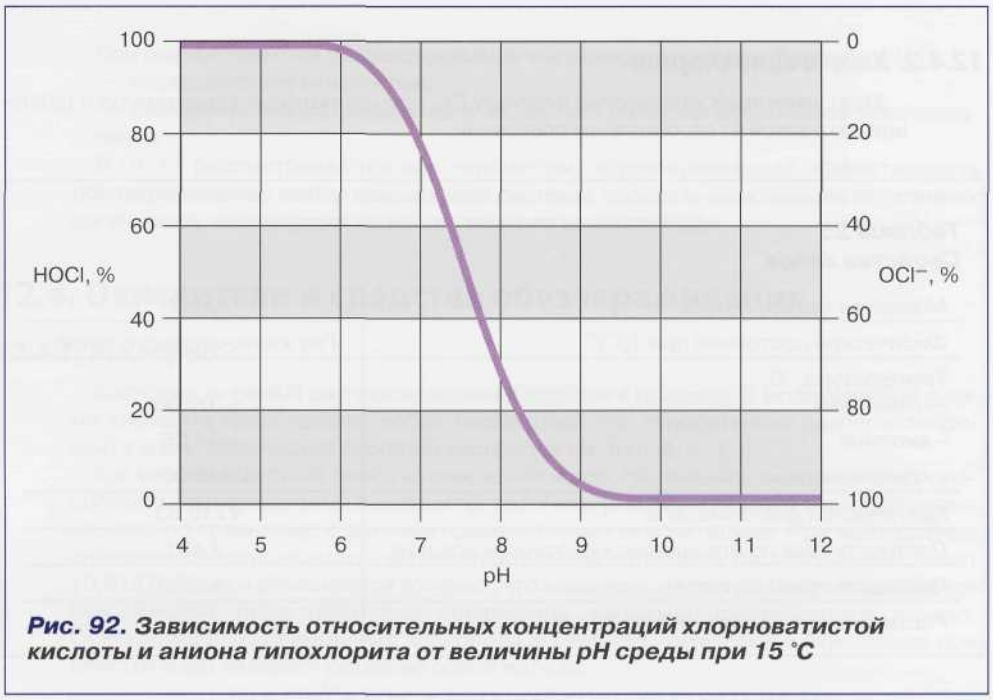


Рис. 92. Зависимость относительных концентраций хлорноватистой кислоты и аниона гипохлорита от величины pH среды при 15 °C

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:

$$2NH_4^+ + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6Cl^- + 8H^+ \text{ (7,6 мг } Cl_2\text{/мг N-}NH_4^+\text{)}.$$

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-

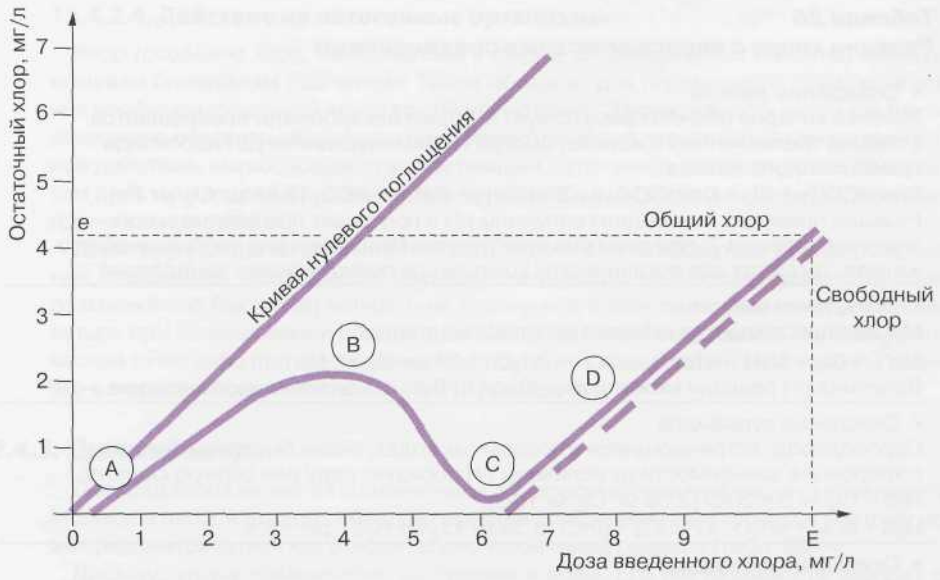


Рис. 93. Кривая поглощения хлора с критической точкой

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 перманганта, 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 °C	Бесцветная жидкость
Плотность при 0 °C	1,463
Температура, °C: *– 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.

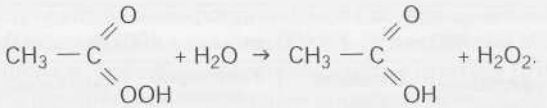
Перекись водорода довольно редко используется в обработке вод. Ее применение ограничивается некоторыми специфическими назначениями — в первую очередь это удаление сульфидов и цианидов.

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).



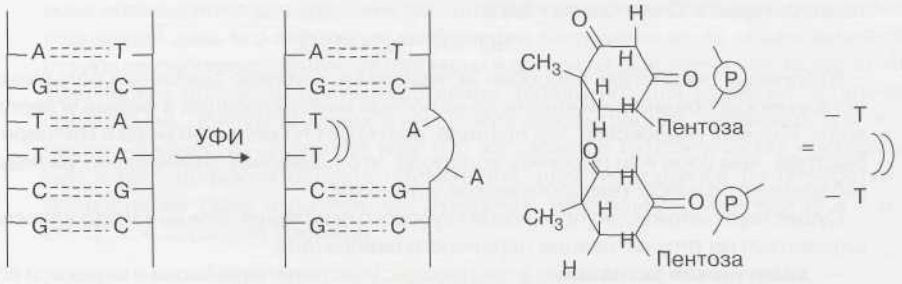
Рис. 95. Диапазоны УФИ в электромагнитном спектре

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-

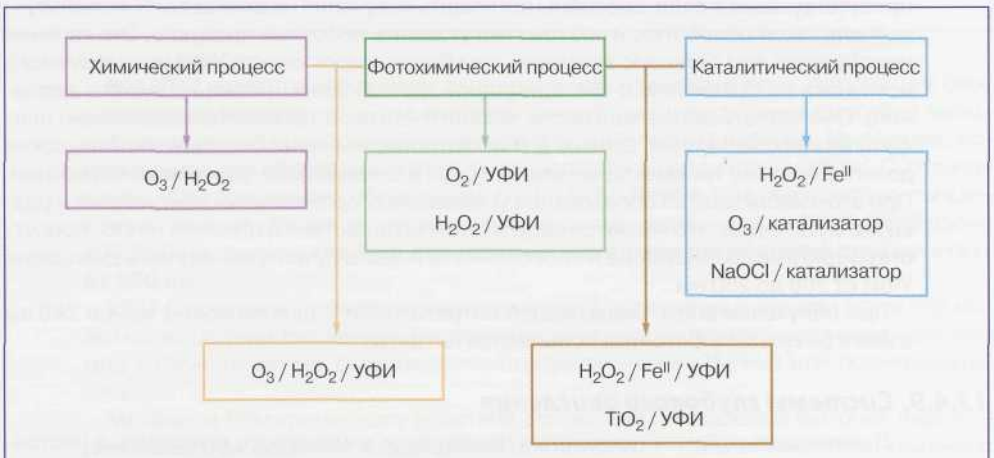


Рис. 97. Основные процессы глубокого окисления

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.

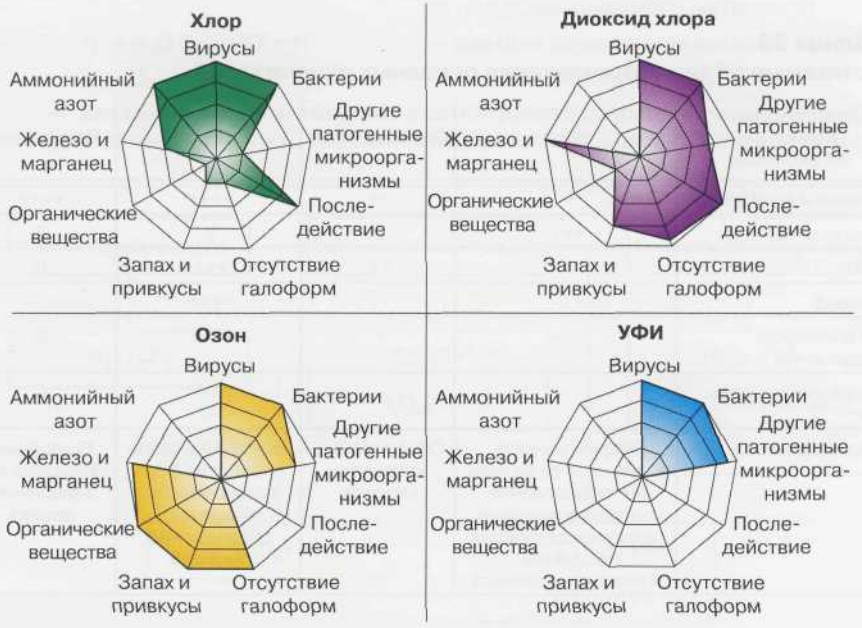


Рис. 98. Сравнение эффективности основных окислителей

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 ТСа и ТАС) существует определенное значение pH, отвечающее равновесию между этой водой и карбонатом кальция: это значение называют **равновесным pH, или pH Ланжелье, или же pH насыщения — pH_S** (соответствующее содержание CO_2 называют равновесным; смысл данного понятия разъясняется далее).

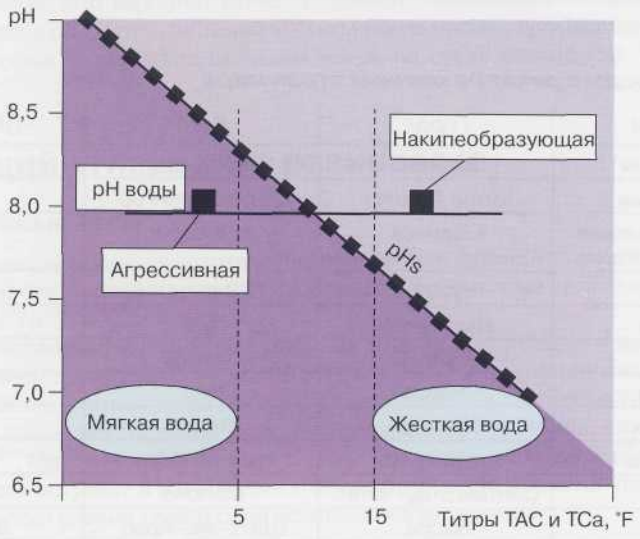


Рис. 99. Зоны жесткой/мягкой воды и накипеобразующей/агрессивной воды

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 ТАС и ТСа (°F), при pH < 8,4 это выражение можно переписать в виде

$$pH_S = pK_2 - pK_S + 2\varepsilon + 7{,}70 - lgTAC - lgTCa. \qquad (20)$$

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 TAC, 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 $CaCO_3$ (TAC = 10 °F), откуда pAlc = 2,70;
— кальциевая жесткость: 120 мг/л $CaCO_3$ (TCa = 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):

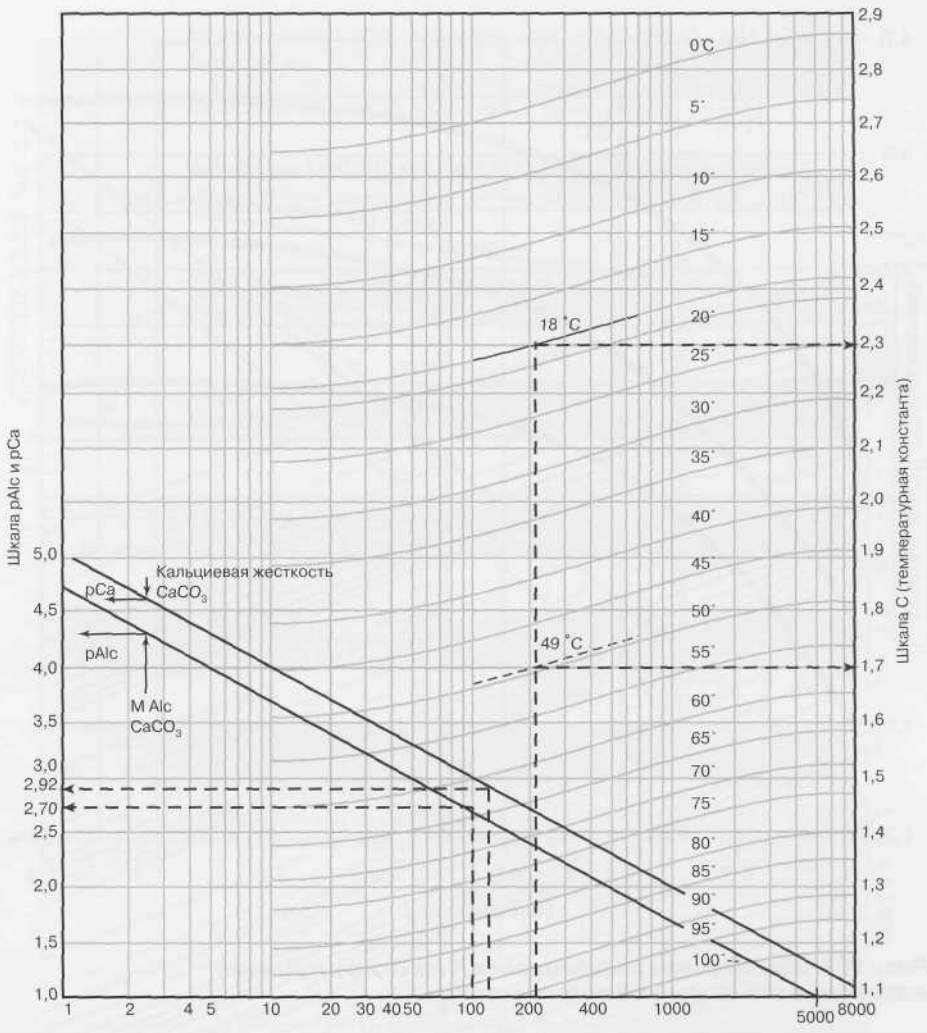


Рис. 100. Диаграмма Ланжелье

$$pH_S = K + pCa + pAlc,$$

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

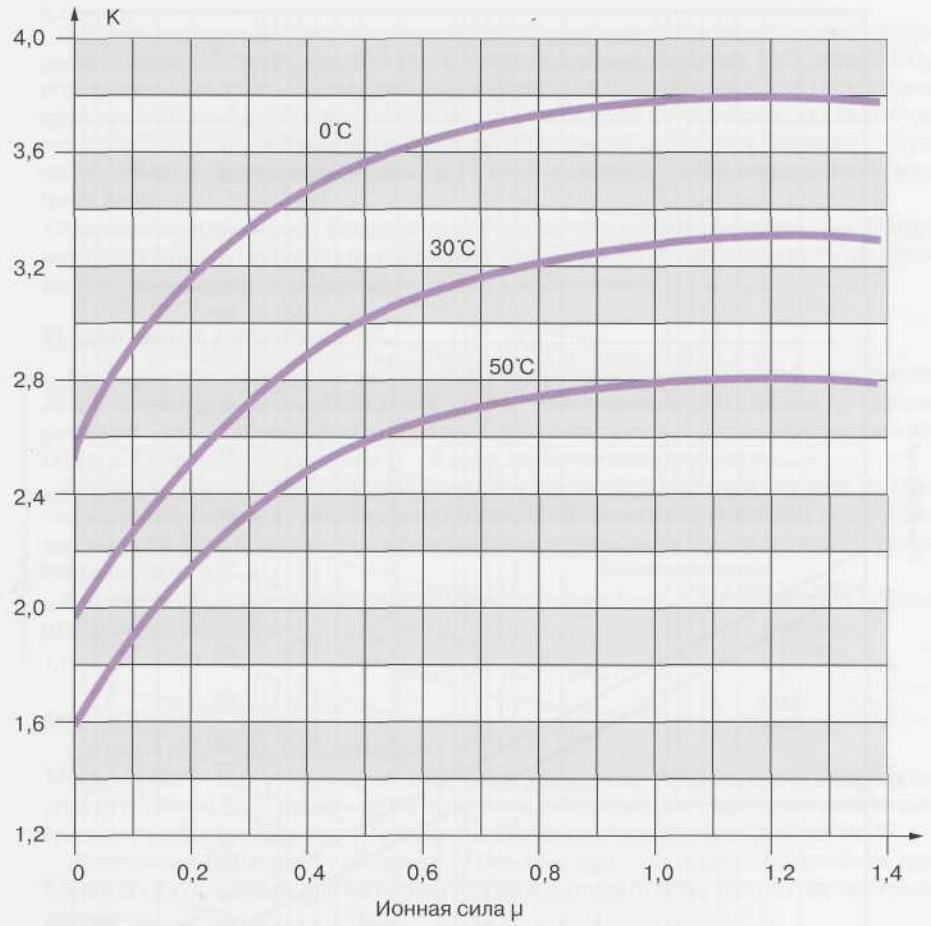


Рис. 101. Изменение коэффициента K по Стифу и Дэвису в зависимости от ионной силы раствора

корректировки величины pH путем доведения до значения, отвечающего кальций-углеродному равновесию.

Представляя значение pH_S через логарифмы щелочности (измеряемой титром TAC 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 $p = 1 + \frac{2K_2^{\cdot}}{[H^+]}$.

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 TAC и величиной pH данной воды;

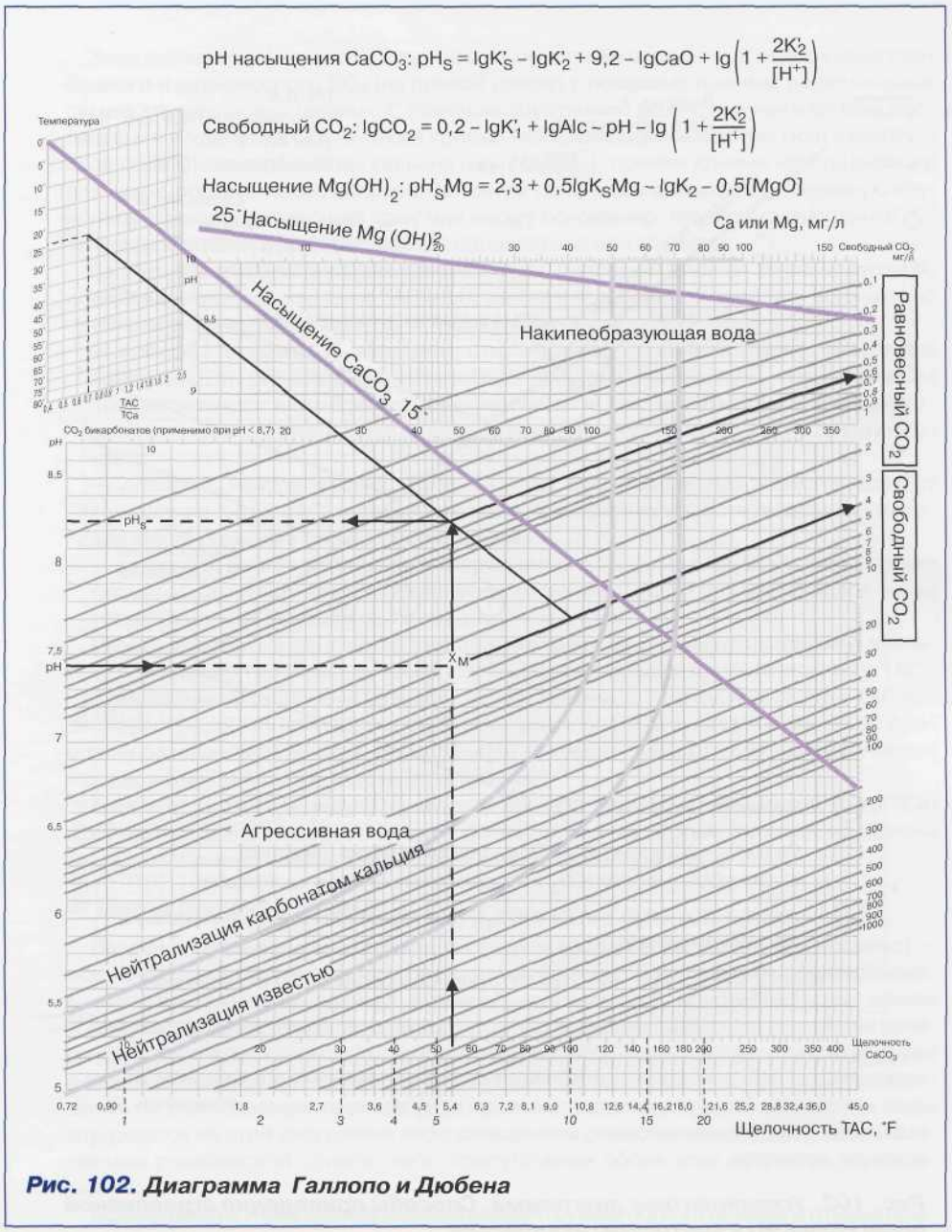


Рис. 102. Диаграмма Галлопо и Дюбена

— 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

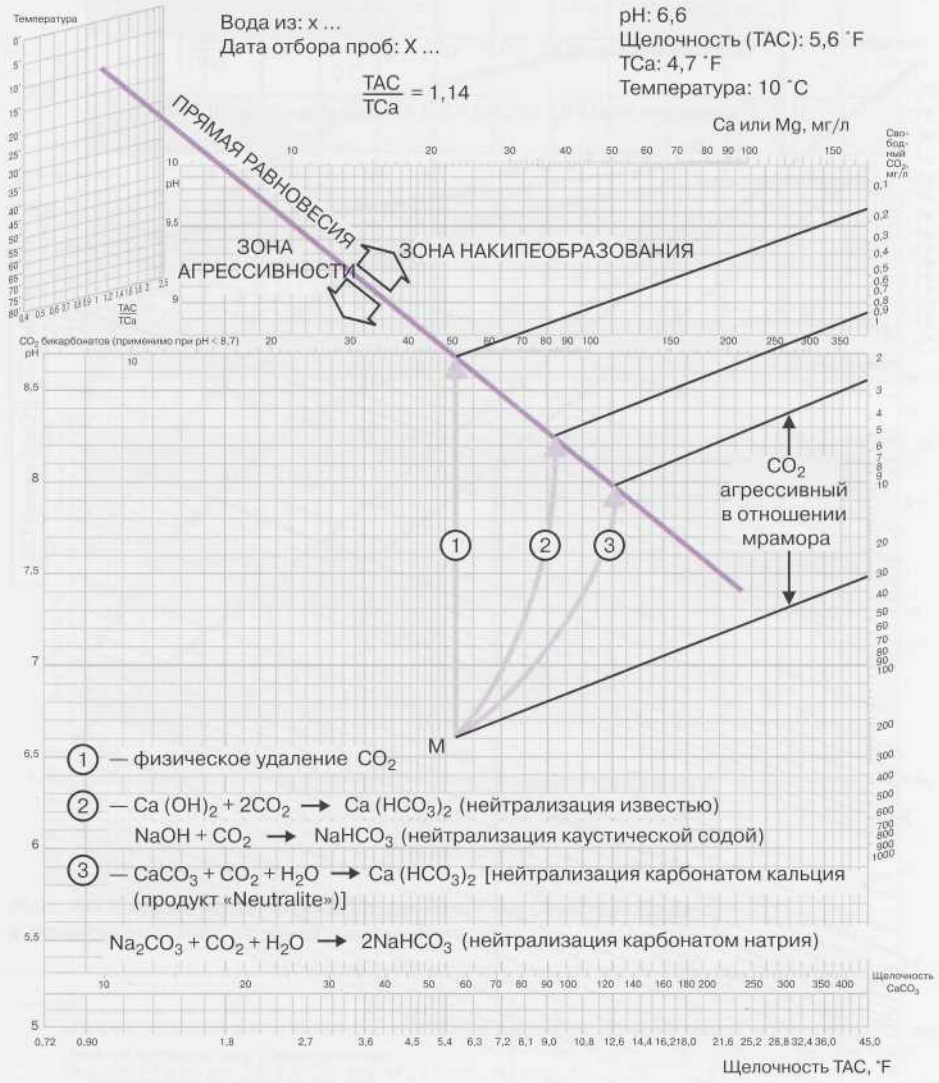


***Рис. 103.** Углекислотная диаграмма. Способы приведения агрессивной воды (точка М) к состоянию равновесия*

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

$$[HCO_3^-] \approx 2([Ca^{2+}]-\lambda) - 2[CO_3^{2-}] - [OH] + [H^+].$$

Прибавляя к обеим частям этого выражения сумму $[CO_3^{2-}] + [H_2CO_3]$, получаем

$$CO_2 = 2([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}] - [OH] + [H^+]. \qquad (21)$$

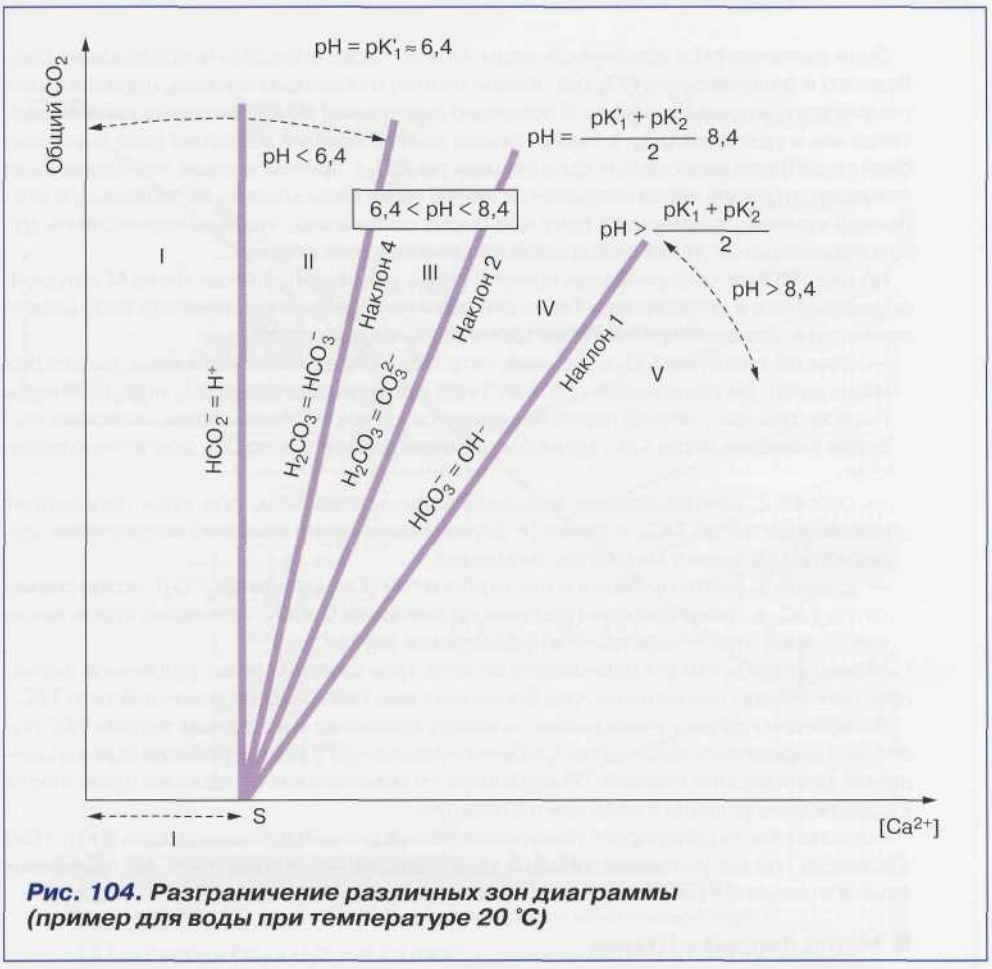


Рис. 104. Разграничение различных зон диаграммы (пример для воды при температуре 20 °С)

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 M 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.

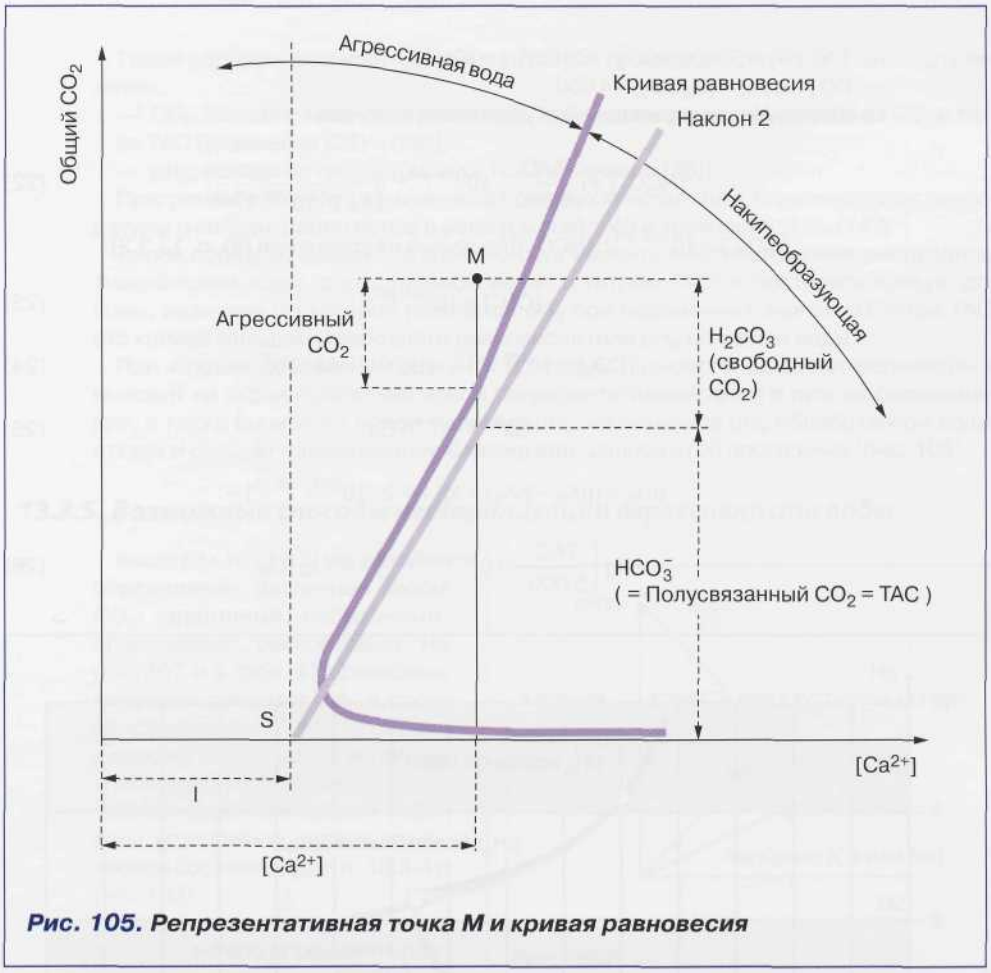


Рис. 105. Репрезентативная точка M и кривая равновесия

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 ТАС, однако в данном случае применяется линейная шкала.

Напомним, что титр ТАС = $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$.

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];

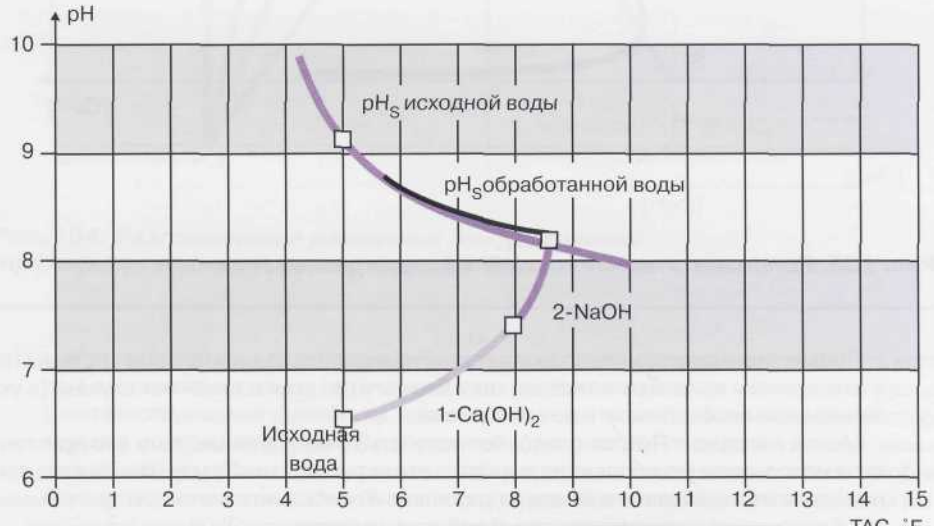
$$[OH^-] = 10^{(pH-pK_e)}; \quad (23)$$

$$[CO_2] = 10^{(pK_1-pH)} \cdot [HCO_3^-] \cdot 44 \cdot 10^3; \quad (24)$$

$$Ca^{2+} = 10^{-4}\,TCa; \quad (25)$$

$$pH_S = (pK_2 - pK_S) + \lg[1 + 2\cdot 10^{(pH_S-pK_2)}] -$$

$$- \lg\left(\frac{TAC}{5\,000} - 10^{(pH_S-pK_e)}\right) + 4 - \lg TCa. \quad (26)$$



	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 TAC, или величины pH, исходя из CO_2 и титра TAC [уравнения (22) и (24)];

— pH_S, исходя из титров TAC или TCa [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 TAC) и построить кривую для воды, величина pH которой равняется pH_S при переменных значениях титра TAC: 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 TAC, °F	5	5	8,72	12,0
Титр TCa, °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^-).

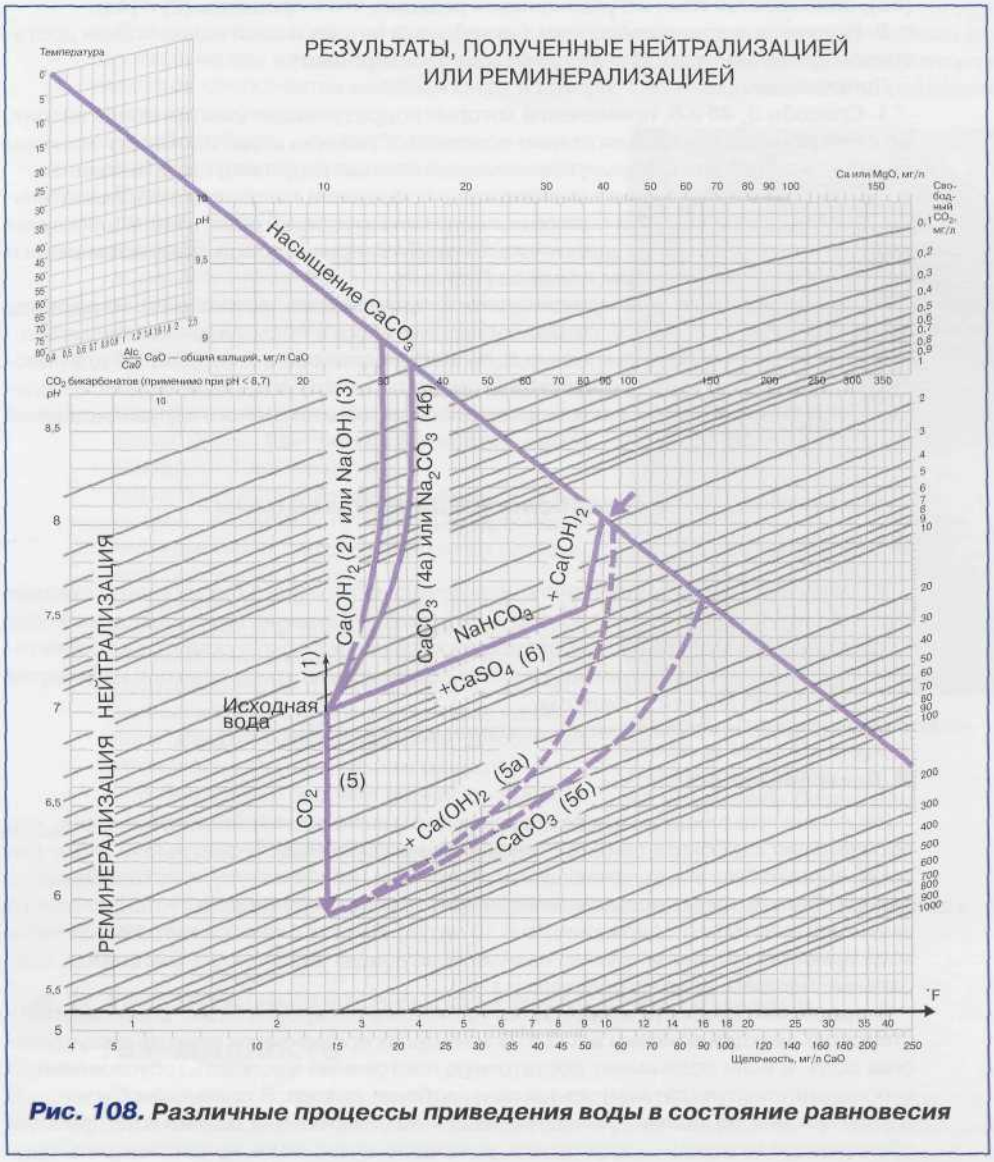


***Рис. 108.** Различные процессы приведения воды в состояние равновесия*

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 $M_l, M_2, \ldots, M_n$ 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.

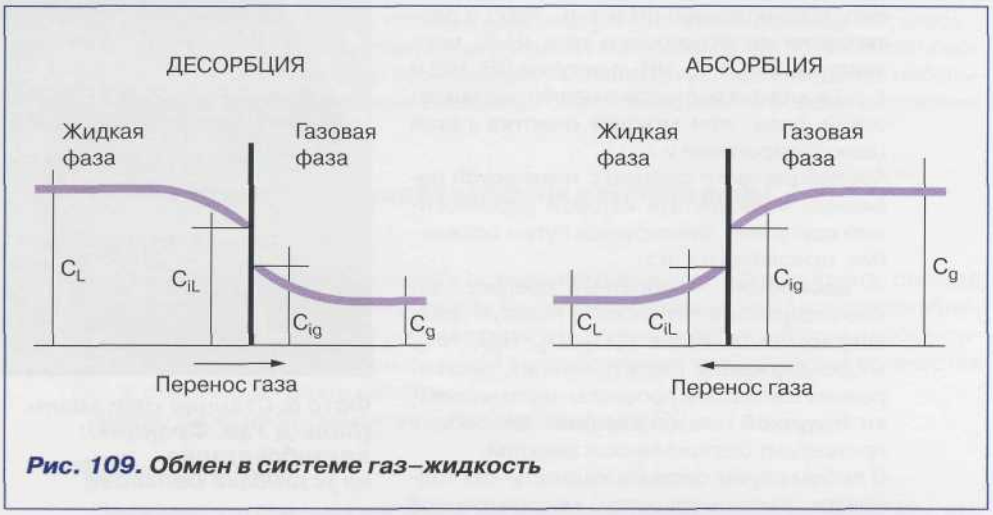


Рис. 109. Обмен в системе газ–жидкость

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:

$$\frac{dX}{dt}\frac{1}{X} = \mu_m.$$

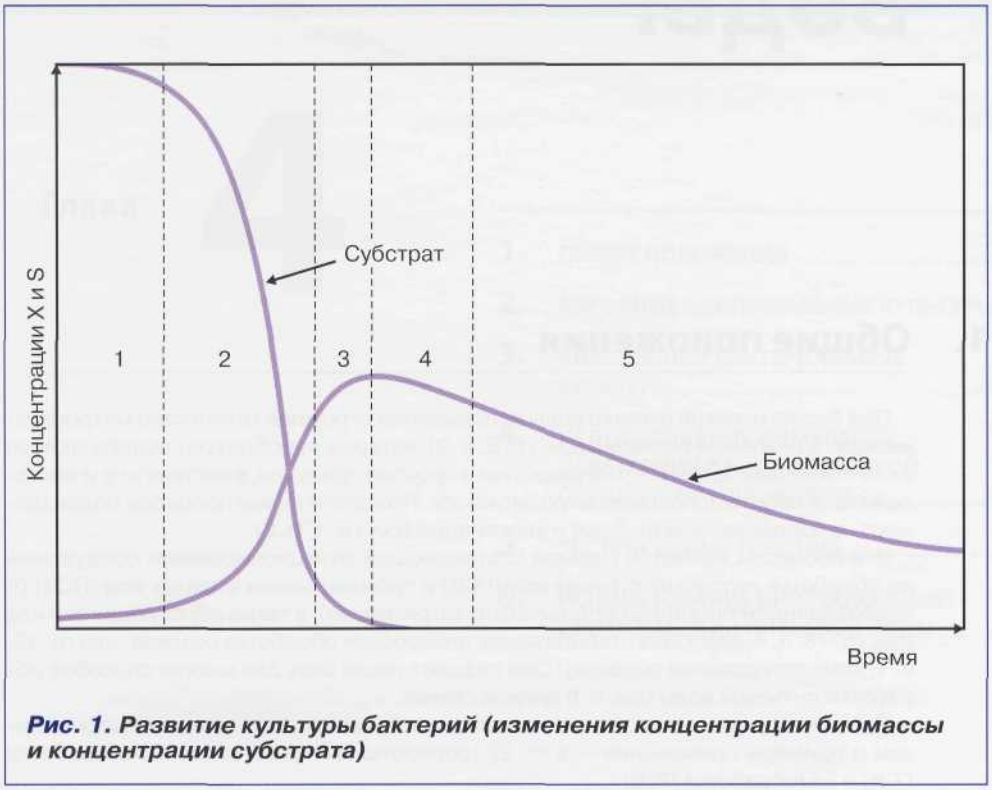


Рис. 1. Развитие культуры бактерий (изменения концентрации биомассы и концентрации субстрата)

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–Mentenova) 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	Метаноген[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*	*Извлечение 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;

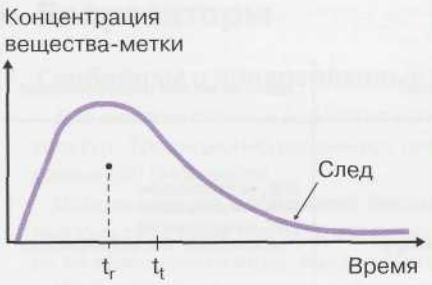


Рис. 2. Кривая отклика в реакторе с мертвыми объемами

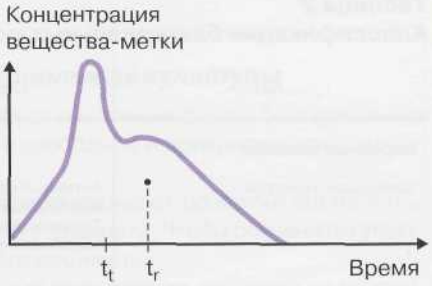


Рис. 3. Кривая отклика в реакторе с короткими обходными путями

— 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 $БПК_{21}$.

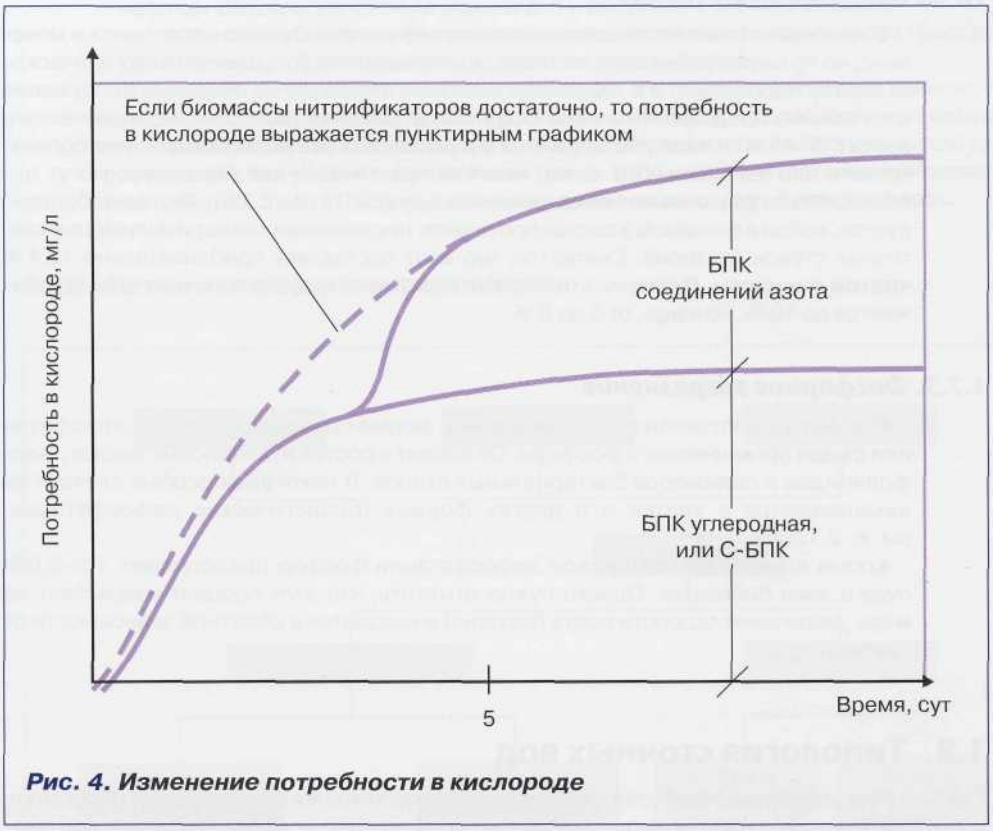


Рис. 4. Изменение потребности в кислороде

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:

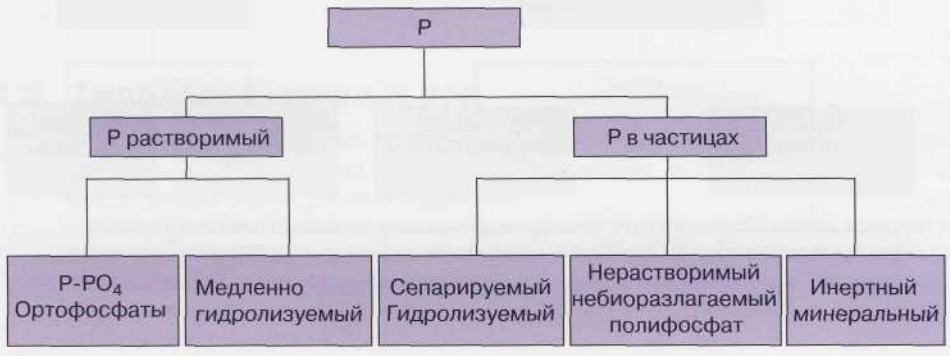


Рис. 7. Составные части общего фосфора (P)

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 аэротенка 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:

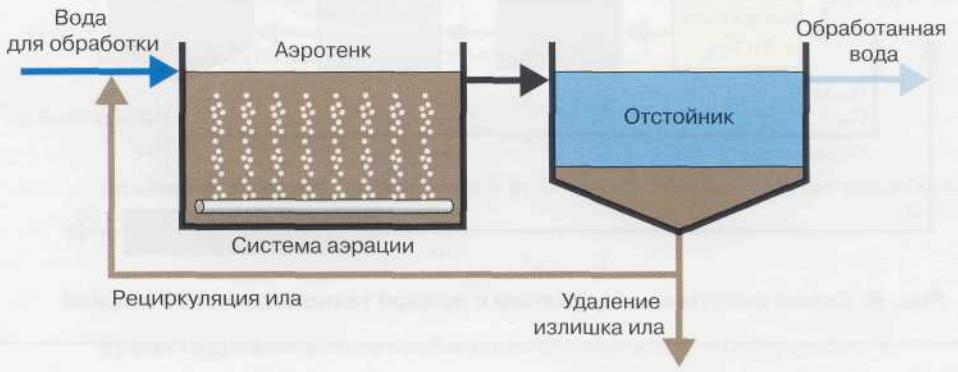


Рис. 8. Упрощенная схема системы сооружений с активным илом

— 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.

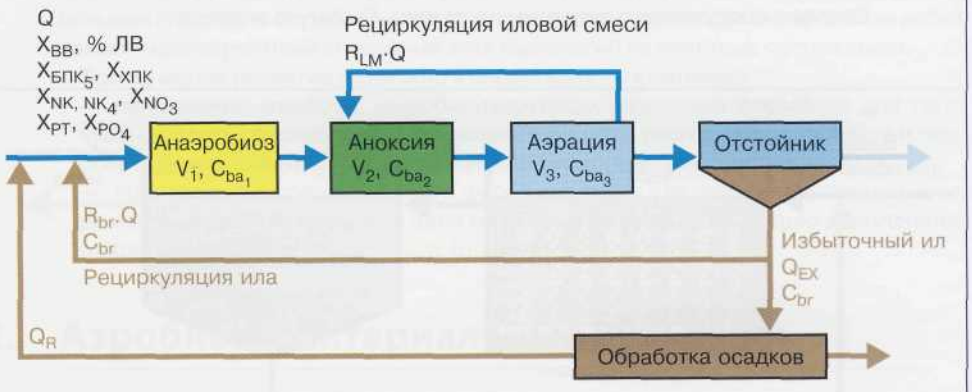


Рис. 9. Схема очистных сооружений с полной технологической линией

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);

$X_{РТ}$, 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 + аэрация.

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:

$$r_{DN} = \frac{N_{удаленный}}{N_{произведенный}} = \frac{R_{LM} \cdot Q \cdot Z_{NO_3} + R_{br} \cdot Q \cdot Z_{NO_3}}{R_{LM} \cdot Q \cdot Z_{NO_3} + R_{br} \cdot Q \cdot Z_{NO_3} + Q \cdot Z_{NO_3}} = \frac{R_{LM} + R_{br}}{R_{LM} + R_{br} + 100}.$$

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 аэрируемого.

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

$$a'_u \times БПК_{полная\ извлеченная};$$

— 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 $a'_u \times БПК_{полная\ извлеченная}$ 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 $a_m \times БПК_{u\ извлеченная}$.
Собственно эндогенное дыхание потребляет b × Масса ЛВ.
Общий итог:

$$a_m \times БПК_{u\ извлеченная} - b \times \text{Масса ЛВ}.$$

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

$$PBE = S_м + S_л + a_m \times БПК_u - b \times \text{Масса ЛВ}.$$

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 °С.

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;

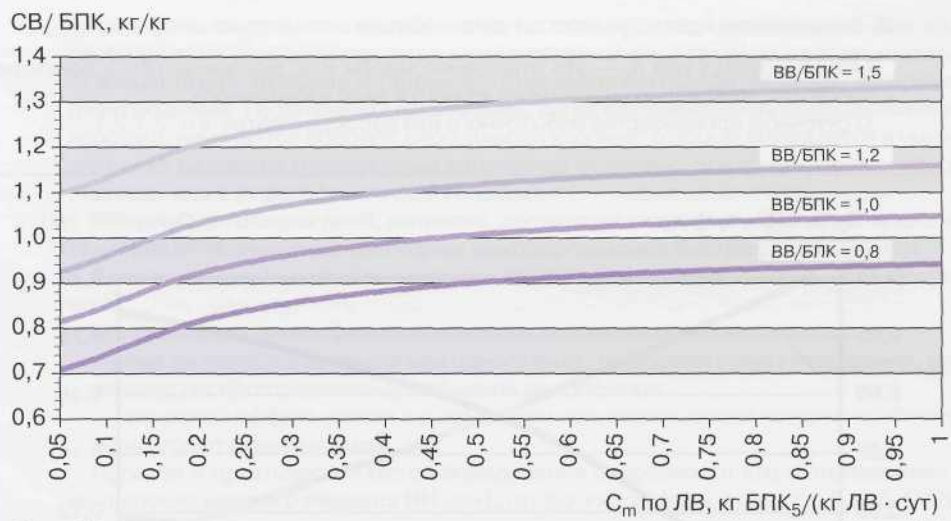


Рис. 10. Прирост ила в зависимости от массовой нагрузки и отношения ВВ к БПК обрабатываемой сточной воды

— 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	*Массовая нагрузка, кг $БПК_5$/(кг ЛВ · сут)*	*Объемная нагрузка, кг $БПК_5$/($м^3$ · сут)*	*Среднее время 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.

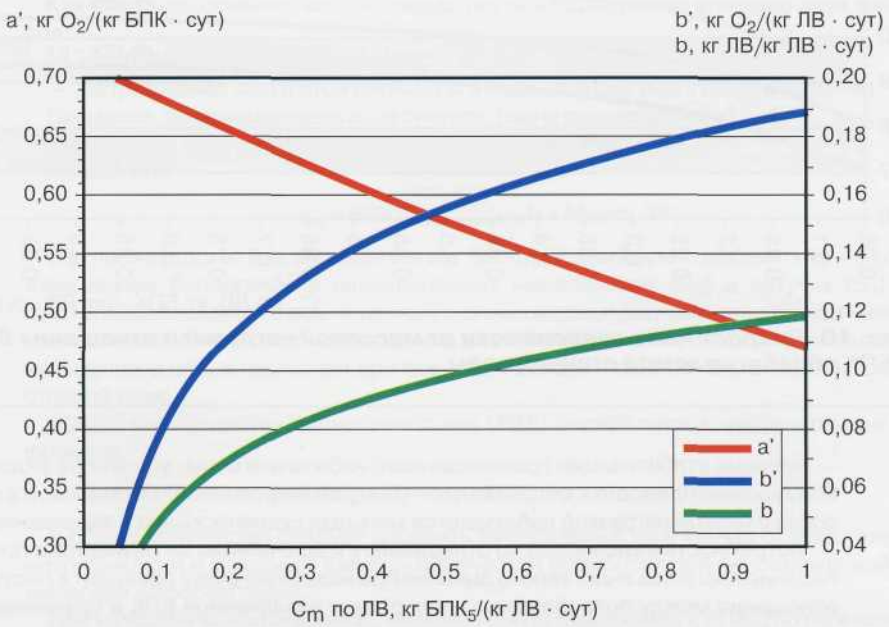


Рис. 11. Изменение коэффициентов a, b, b' в зависимости от массовой нагрузки

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):

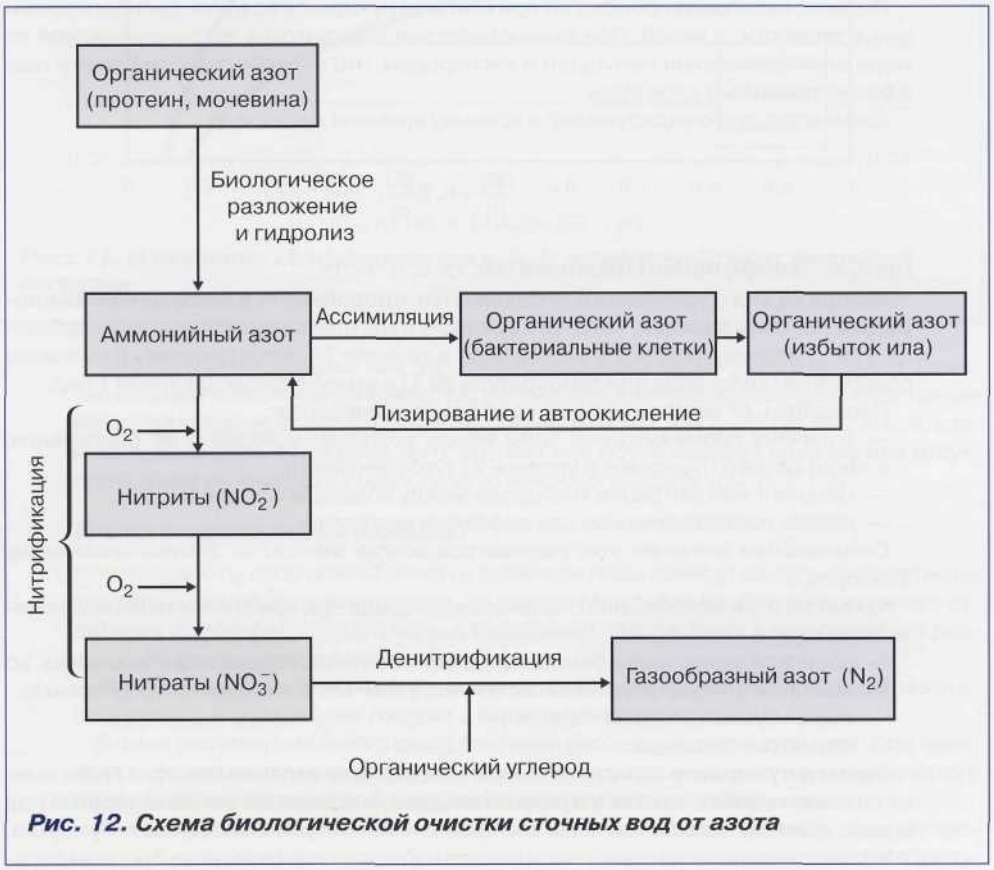


Рис. 12. Схема биологической очистки сточных вод от азота

— 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 $N\text{-}NH_4$, 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 $N\text{-}NH_4$. В то же время с использованием 1 г $N\text{-}NH_4$ 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.

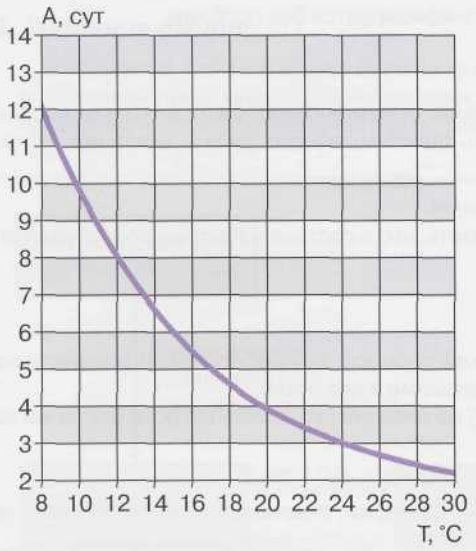


Рис. 13. Возраст аэрированного ила, необходимый для проведения нитрификации

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 со*ставная 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 исполь*зуются 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 O2, 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.

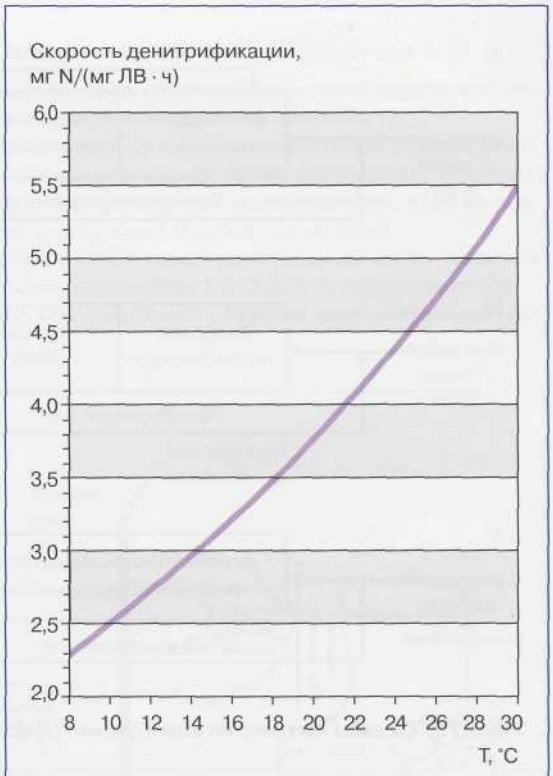


Рис. 14. Влияние температуры на скорость денитрификации (Экзогенная кинетика)

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.

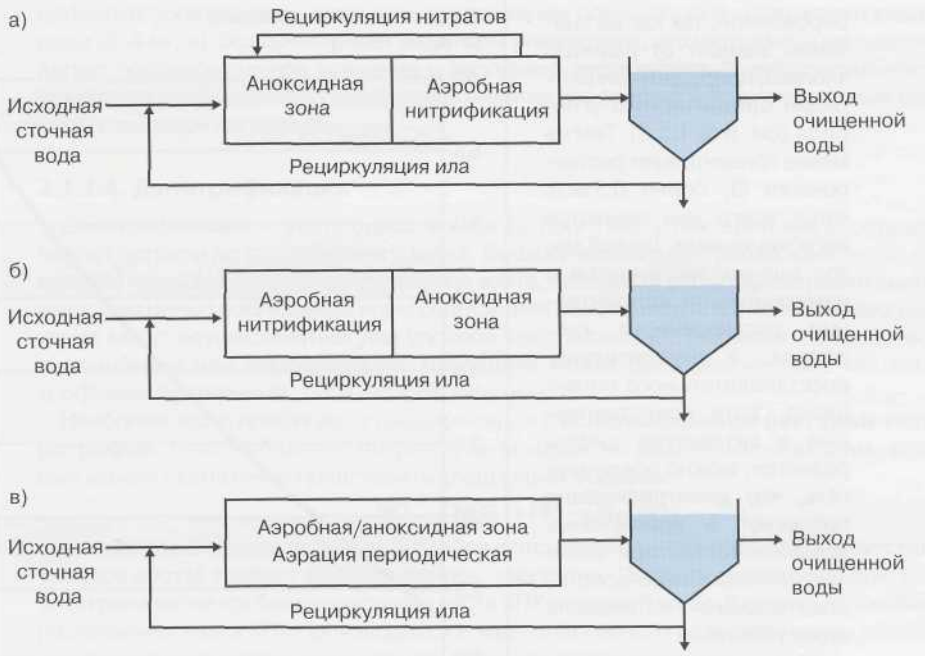


Рис. 15. Схемы нитрификации/денитрификации

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.

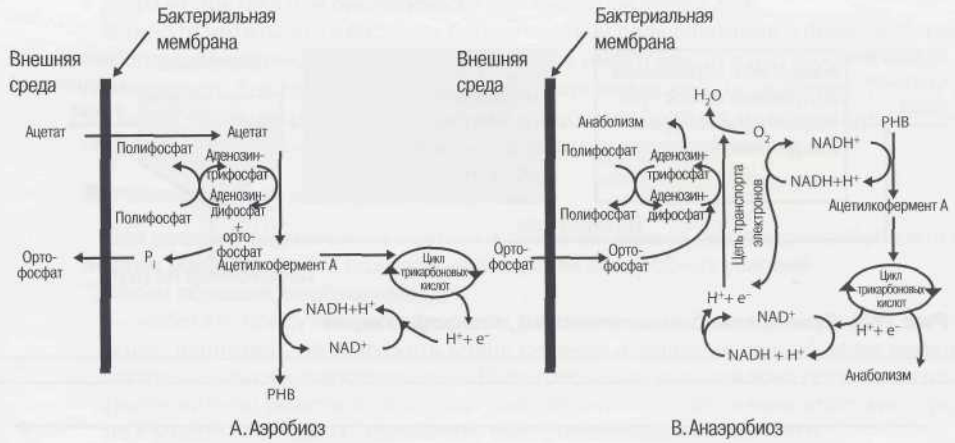
2.1.4.1. Описание способа

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 по*казаны 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.

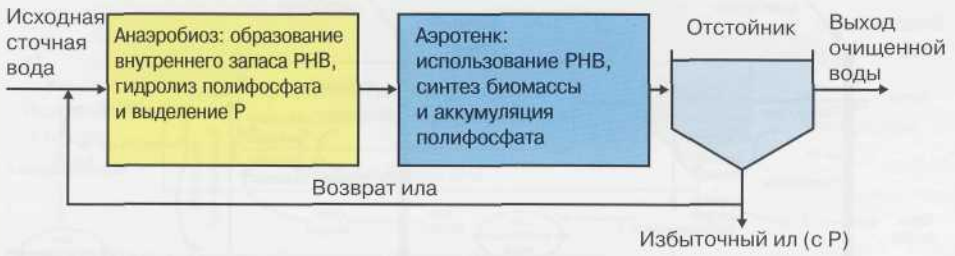


Рис. 17. Принципы биологической дефосфатации

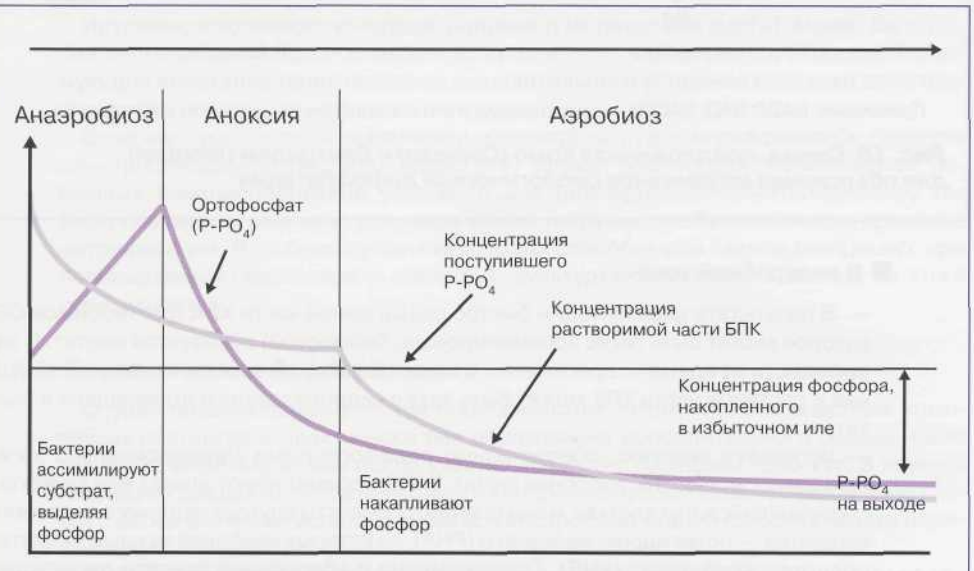


Рис. 18. Явление вытеснения и сверхпотребления фосфора и сопутствующее изменение БПК

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

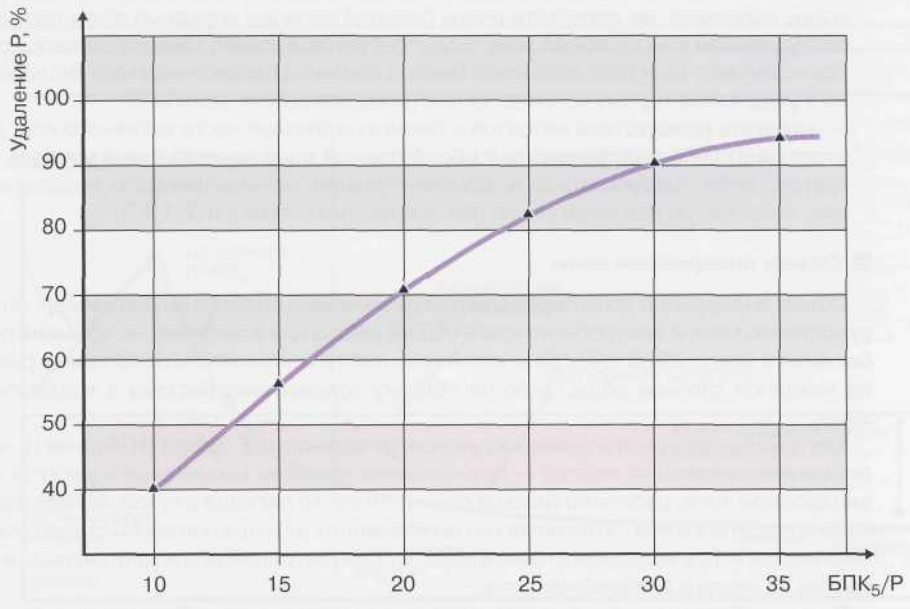


Рис. 19. Эффективность биологической дефосфатации в зависимости от отношения $БПК_5/Р$ в сточной воде

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.

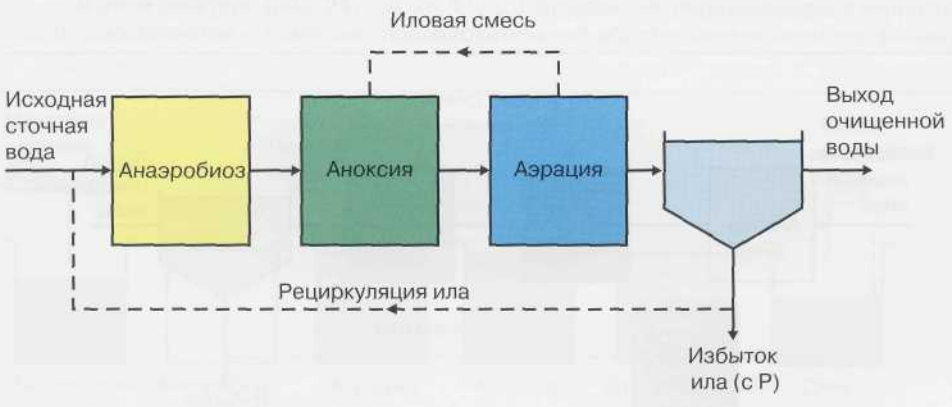


Рис. 20. Модифицированный способ «Phoredox»

■ 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.

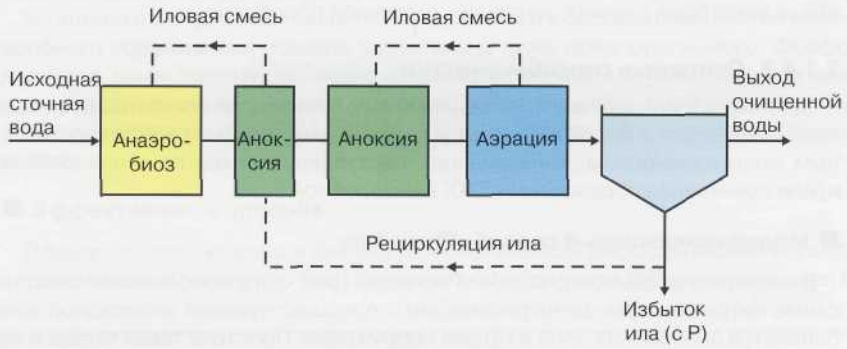


Рис. 21. Модифицированный способ «UCT»

■ 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

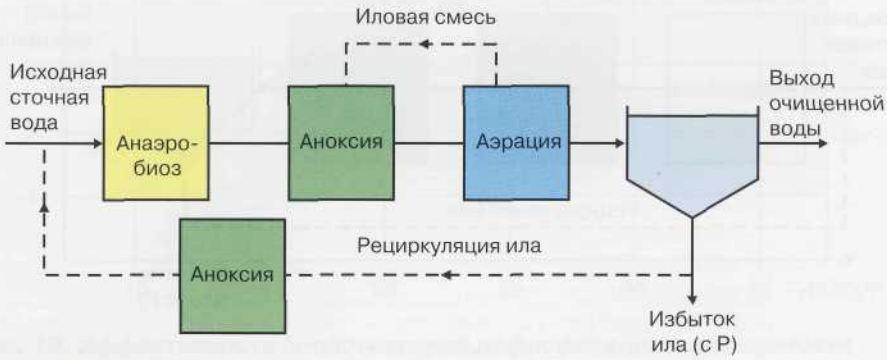


Рис. 22. Способ «JHB»

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).

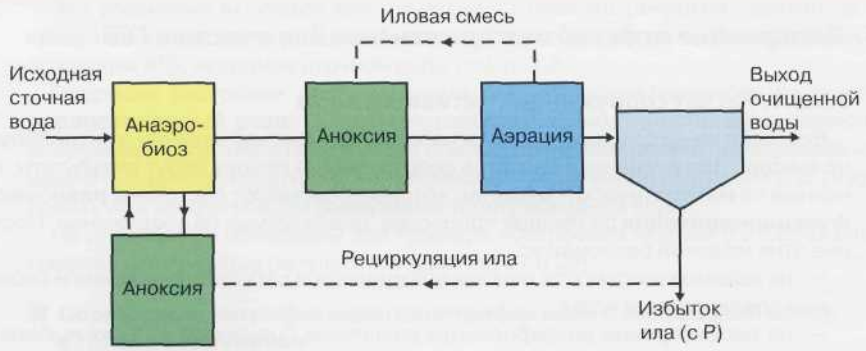


Рис. 23. Способ «ISAH»

■ **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

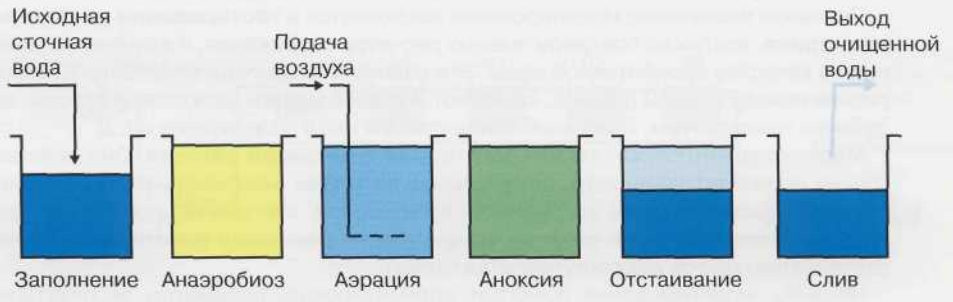


Рис. 24. Реактор последовательного действия с биологической дефосфатацией

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).

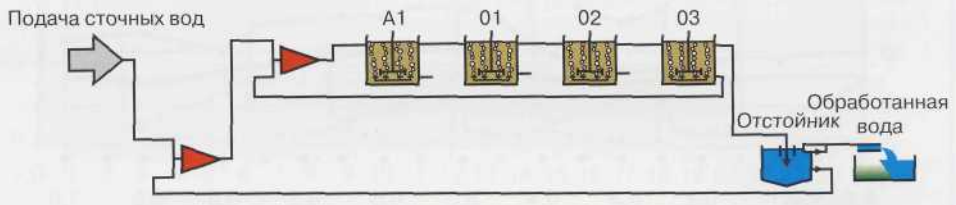


Рис. 25. Схематичное изображение сооружения

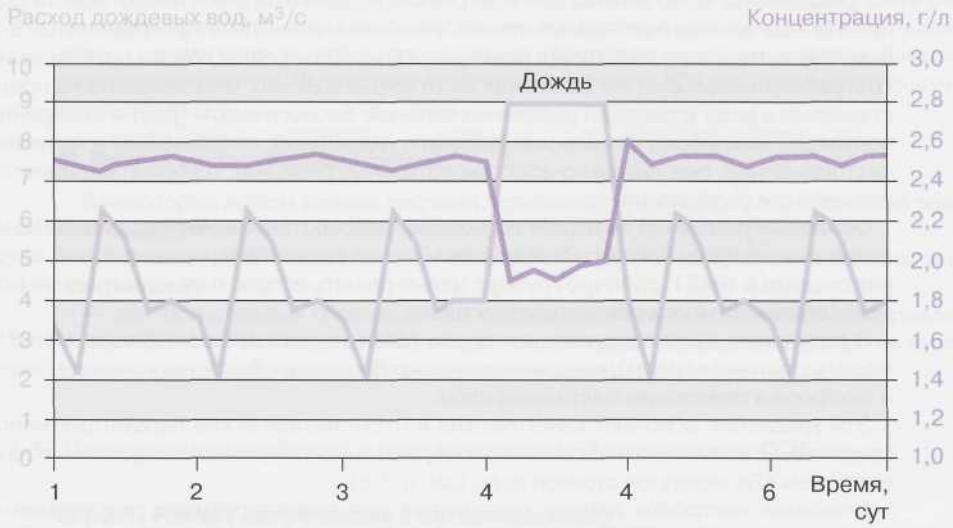


Рис. 26. Изменение концентрации ила в резервуарах

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.

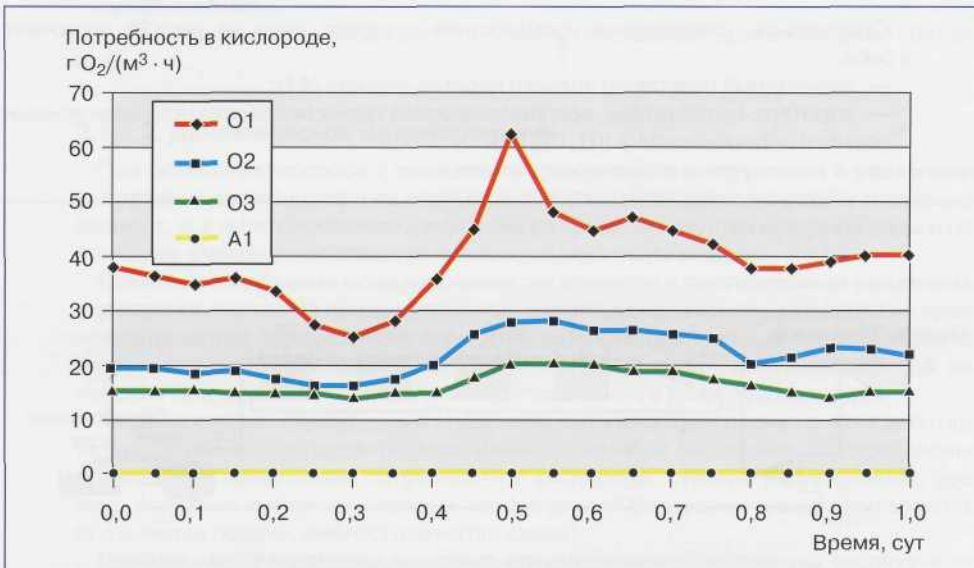


Рис. 27. Изменение потребности в кислороде в каждом резервуаре в течение одного дня сухой погоды (1-й или 2-й день)

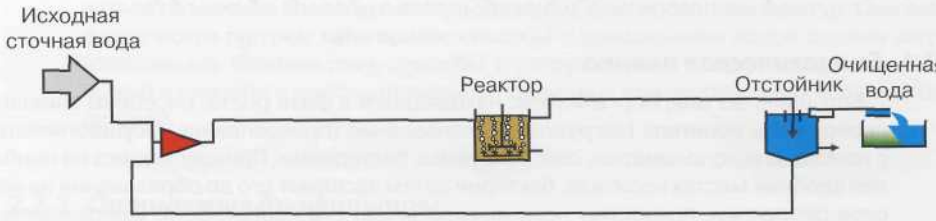


Рис. 28. Схематичное изображение сооружения

■ Сооружение нитрификации-денитрификации, схема с каналом периодической аэрации

На рис. 28 представлена модель **периодической аэрации 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.).

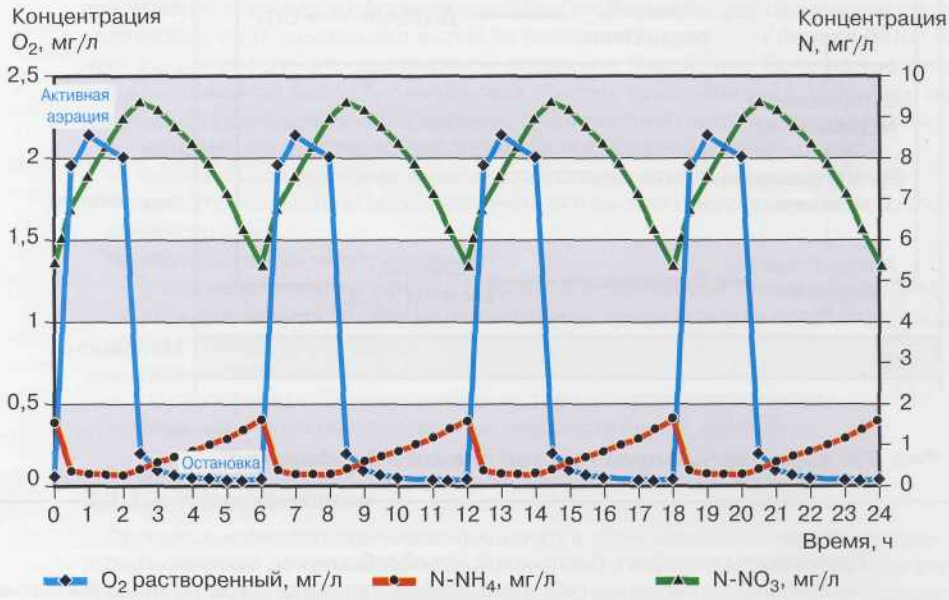


Рис. 29. Изменение концентрации азотных загрязнений в очищенной воде в зависимости от периодичности аэрации

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).

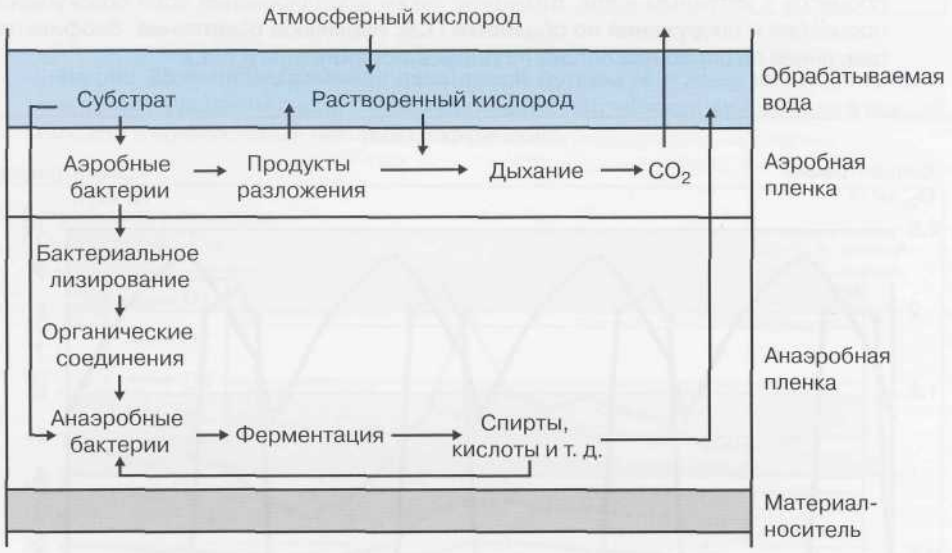


Рис. 30. Характерный срез толстой пленки в биофильтре

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.

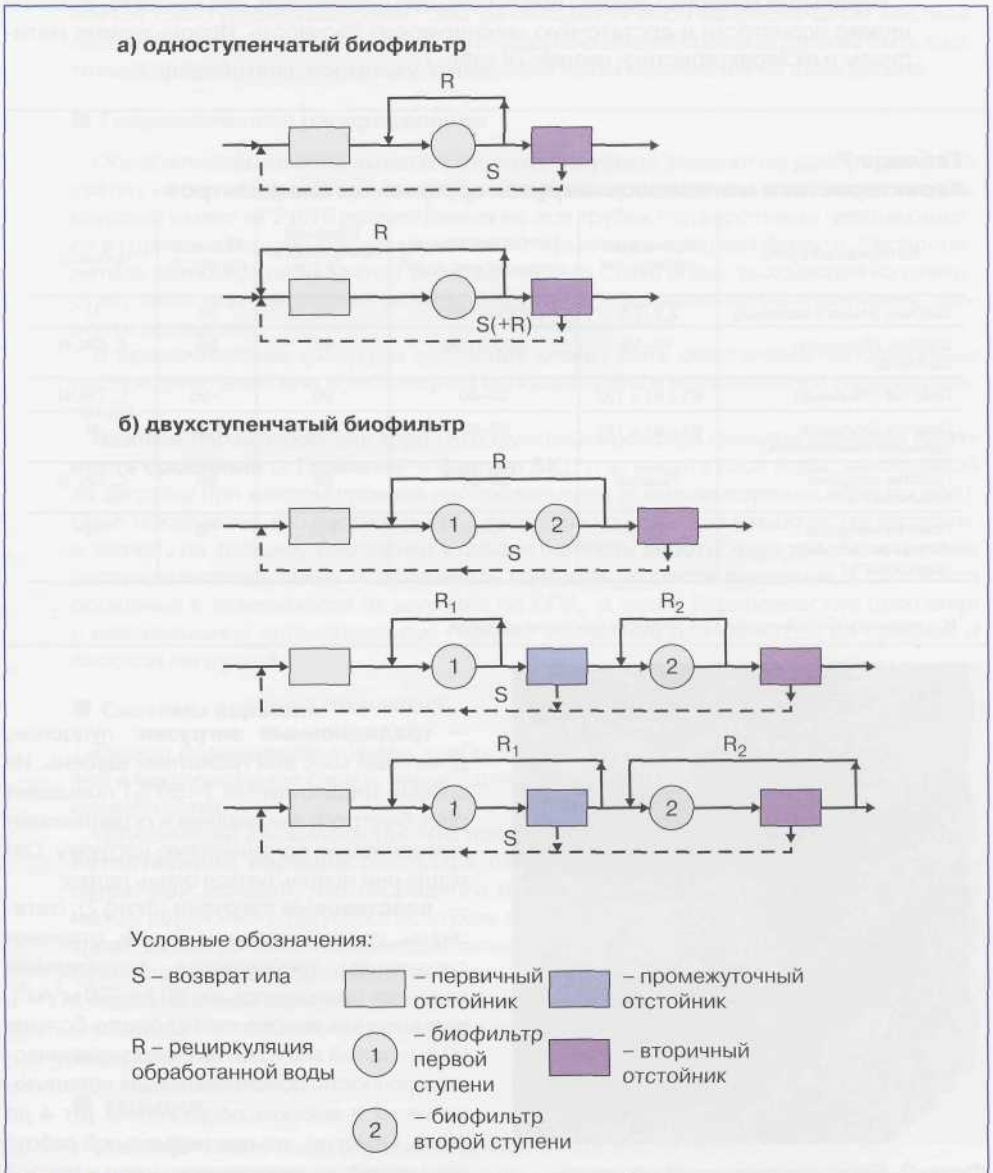


Рис. 31. Схемы с использованием орошаемых биофильтров

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 $N\text{-}NH_4$ 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.

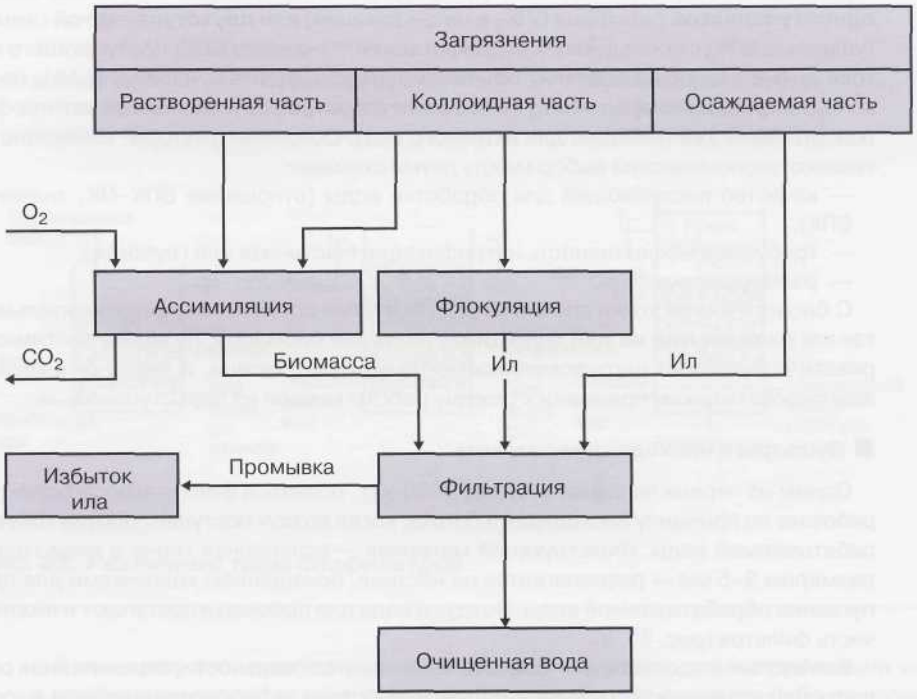


Рис. 32. Схема функционирования биофильтра

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*).

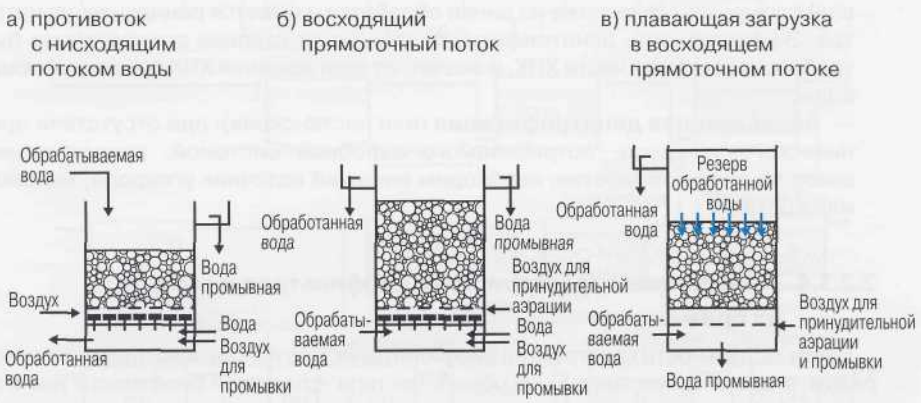


Рис. 33. Различные типы биофильтров

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.

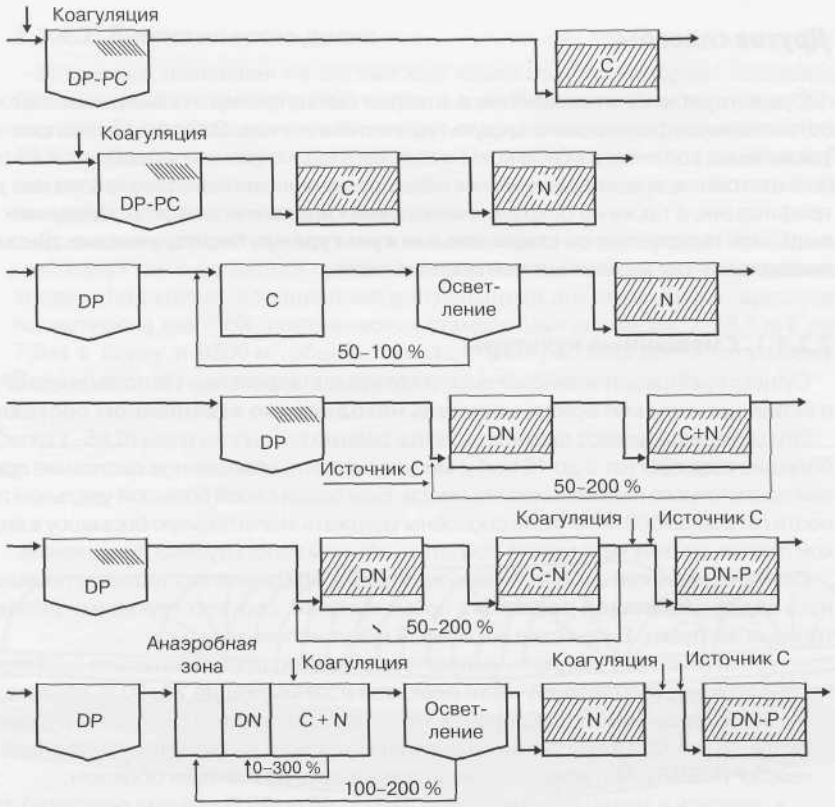


Рис. 34. Примеры технологических линий обработки воды с использованием биофильтров

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).

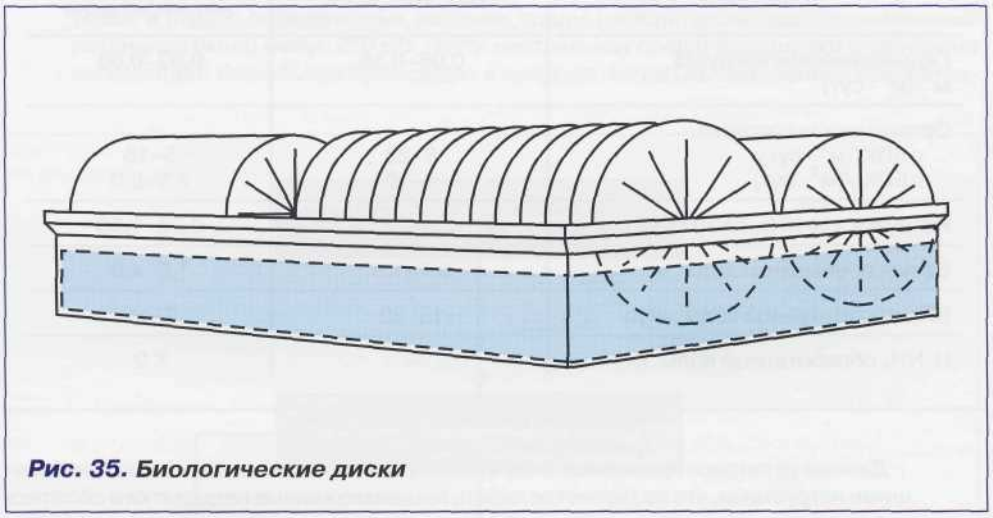


Рис. 35. Биологические диски

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 · сут)	0,08–0,16	0,03–0,08
Органическая нагрузка, г БПК/(м^2 · сут) г $БПК_s$/(м^2 · сут)	 8–20 4–10	 5–16 2,5–8,0
Нагрузка в $N\text{-}NH_4$, г N/(м^2 · 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 · 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-

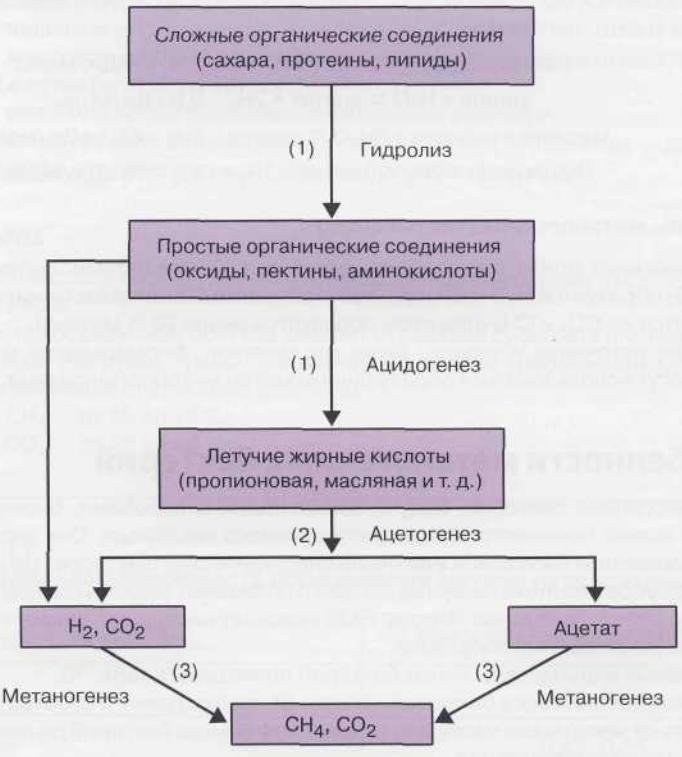


Рис. 36. Разложение органических веществ при анаэробиозе

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 запах.

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

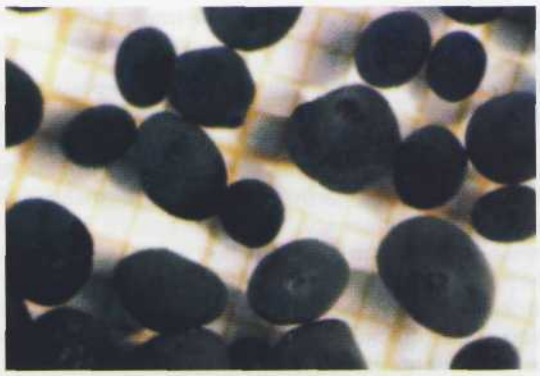


Фото 3. Гранулы аэробного ила в установке Anapulse

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 заиления, 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);

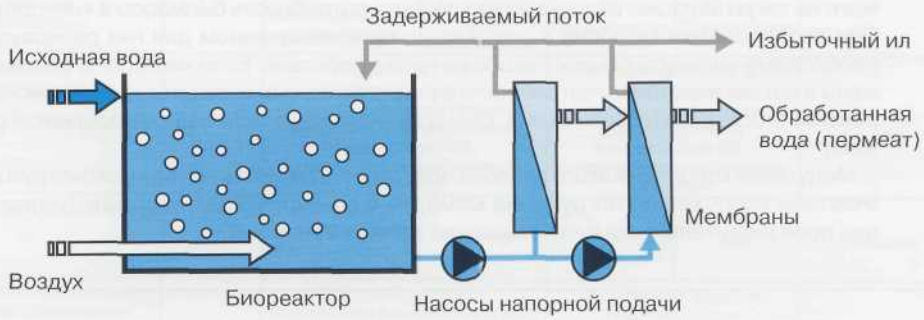


Рис. 37. Биореакторы с внешними мембранами

— 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).

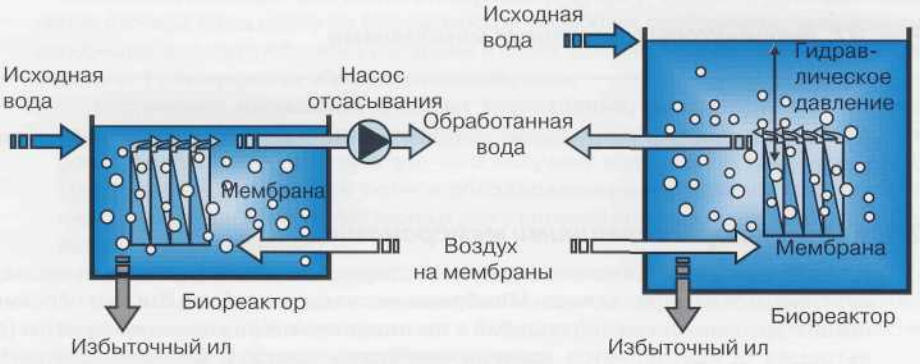


Рис. 38. Биореакторы с погружными мембранами

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	$л/(ч \cdot м^2)$	*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-

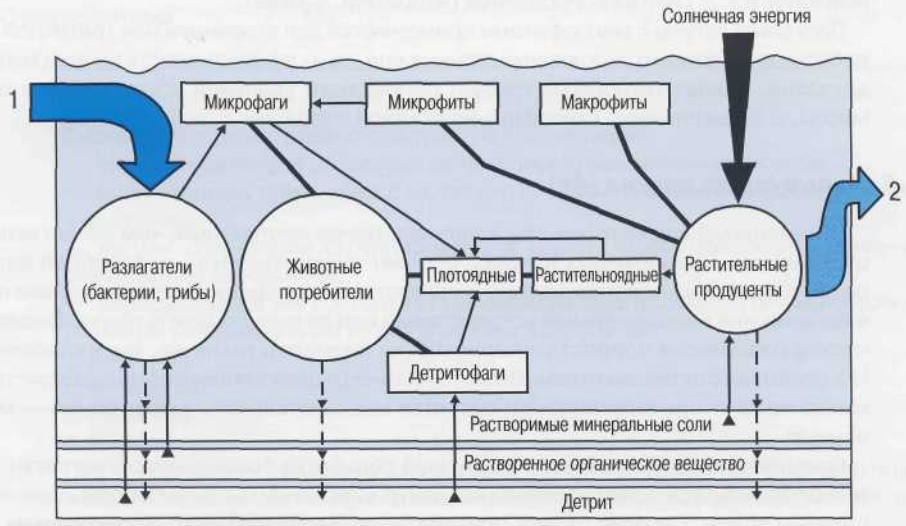
ме жидкости и анаэробные процессы — в придонной области, куда осаждается ил. *Эти две зоны сосуществуют с переменной относительной значимостью, которая зависит от притока загрязнения.*

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.



1. На входе – сточные воды, бактерии, ОВ

2. На выходе – обработанная вода, макрофиты (покос), микрофиты-потребители минеральных солей и органических остатков

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

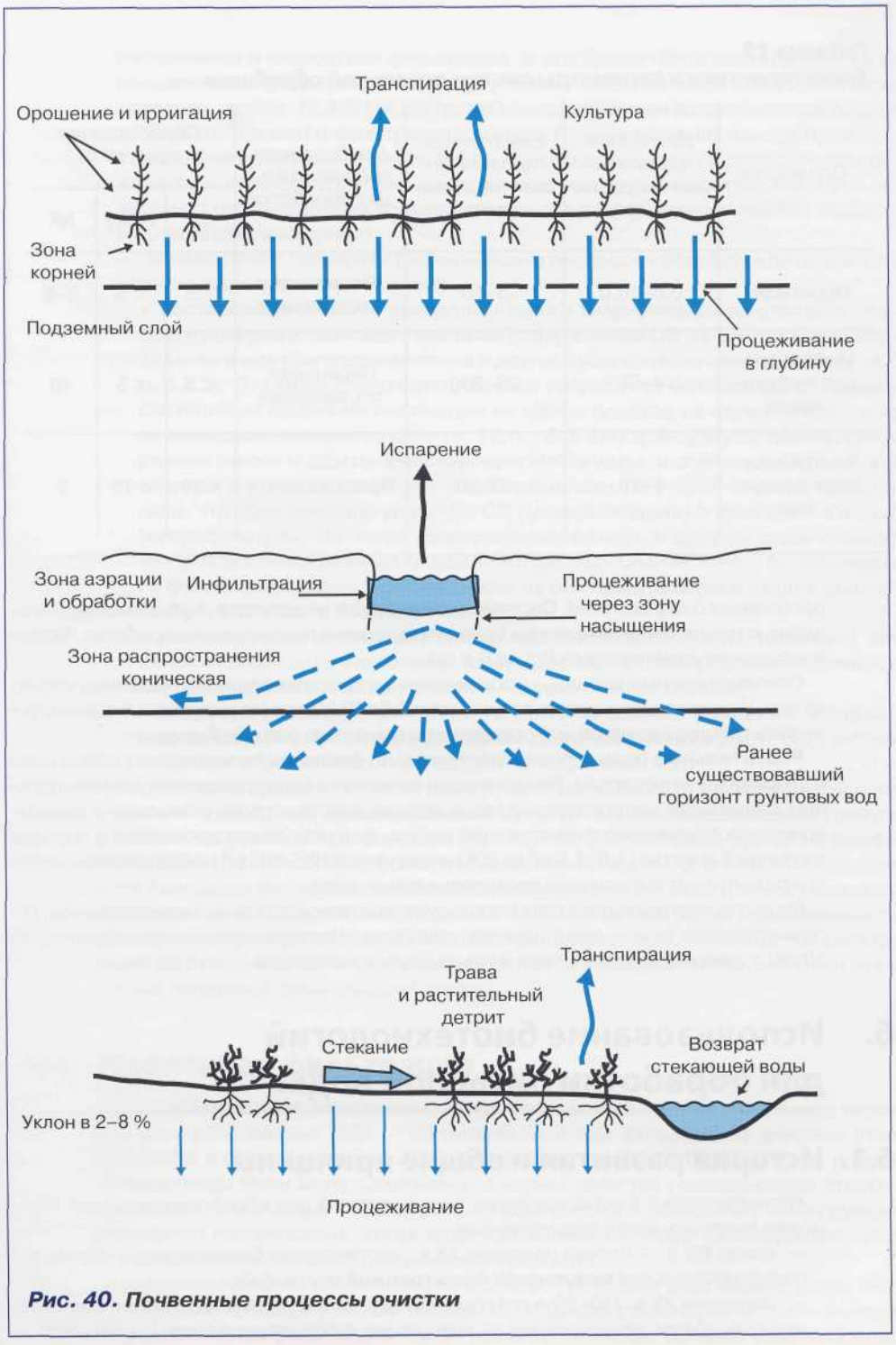


Рис. 40. Почвенные процессы очистки

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).

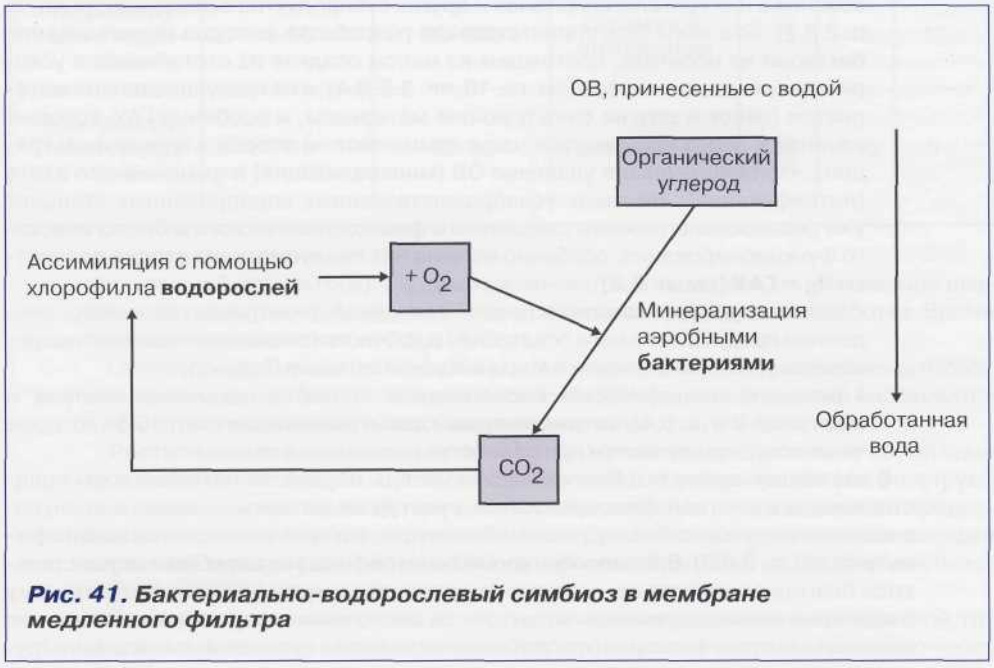


Рис. 41. Бактериально-водорослевый симбиоз в мембране медленного фильтра

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:

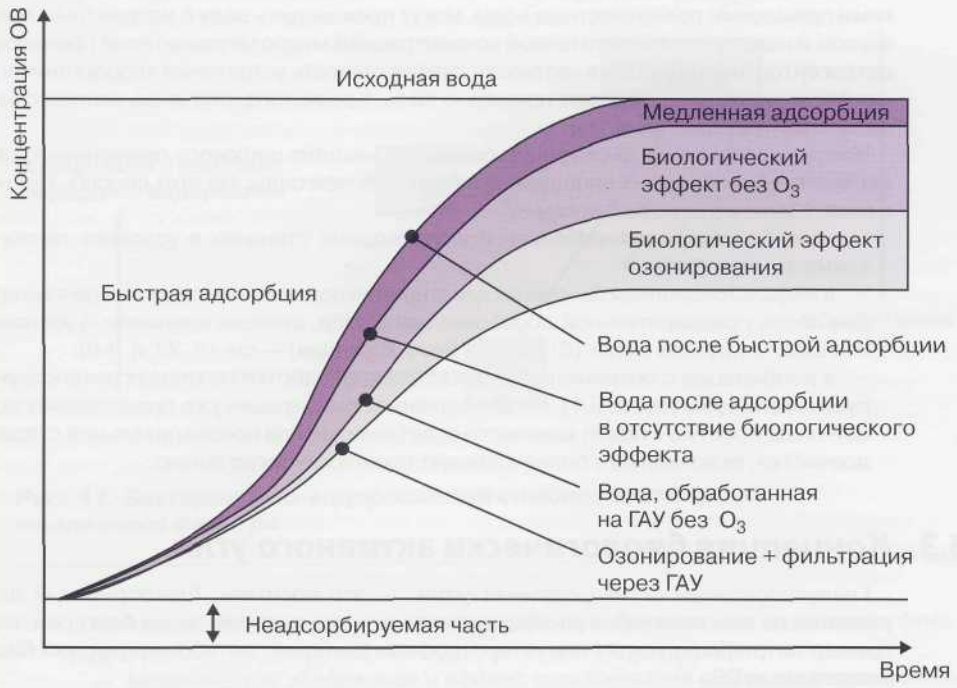


Рис. 42. Влияние озонирования на извлечение органических веществ гранулированным активированным углем

— 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 аэрации 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

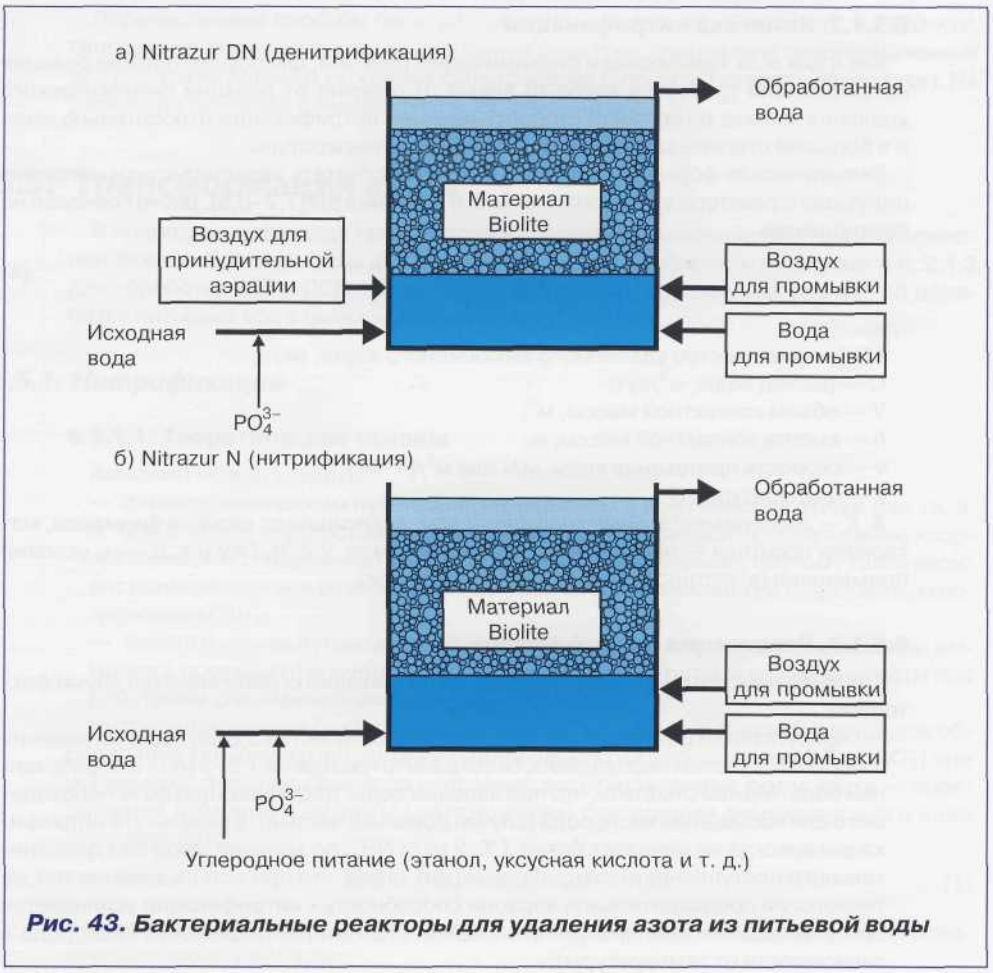


Рис. 43. Бактериальные реакторы для удаления азота из питьевой воды

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.

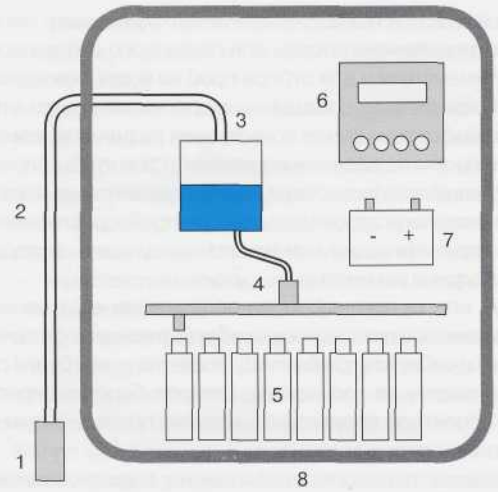
Учитывая переменный состав вод, в большинстве случаев следует отбирать смешанные или пропорциональные пробы.

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

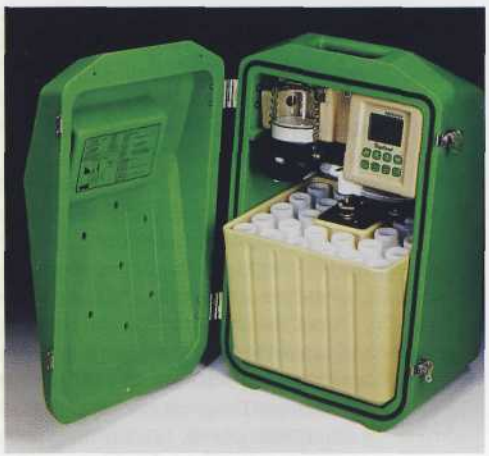


Фото 2. Переносный аппарат

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 °C	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 °C	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 °C	24 ч
Пестициды	V, после промывки растворителем, используемым для экстракции 1 л	По возможности экстракция на месте отбора пробы + охлаждение до температуры 2–5 °C	24 ч
Галогенометаны	Обсуждается с лабораторией, выполняющей анализ		
Стандартный бактериологический анализ	P, стерильный 500 мл	Тиосульфат натрия + охлаждение до температуры 2–5 °C	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 °C + хранение в затемненном месте	5 сут
ХПК	P 100 мл	Замораживание до температуры – 20 °C	1 мес
БПК	P или V 500 мл	Охлаждение до температуры 2–5 °C 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 электропровод-ность 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 TAC и TA	90-036	NF EN, ISO 9963-1	Комплексометрия с ЭДТК	0,04 ммоль/л	2320 B	ЭДТК — титриметрический метод	1067-02
Титр TH	–	–	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:

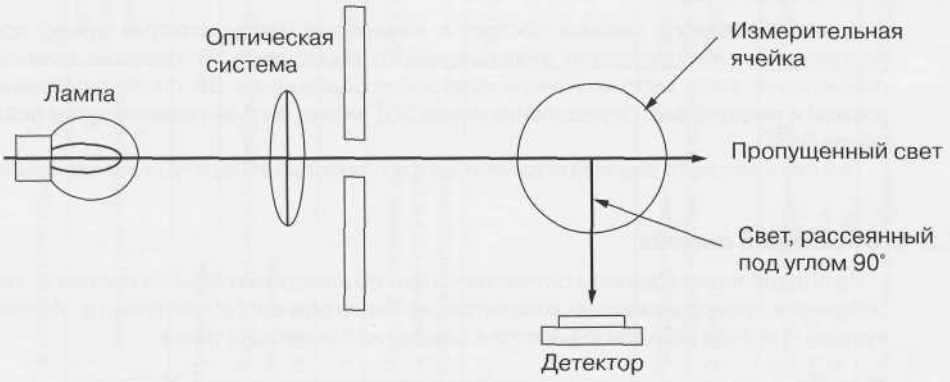


Рис. 2. Принципиальная схема нефелометрического мутномера

— 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 иономера (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-

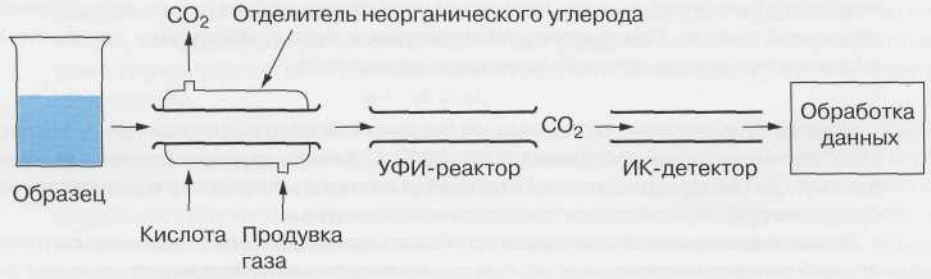


Рис. 3. Принципиальная схема определения общего органического углерода

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 это 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 °C.

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 °C. 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.

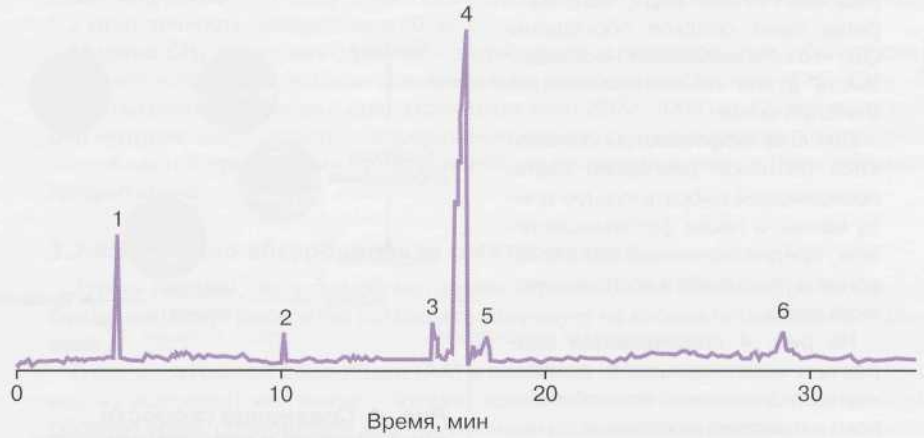
3.2.10. Хроматография

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-

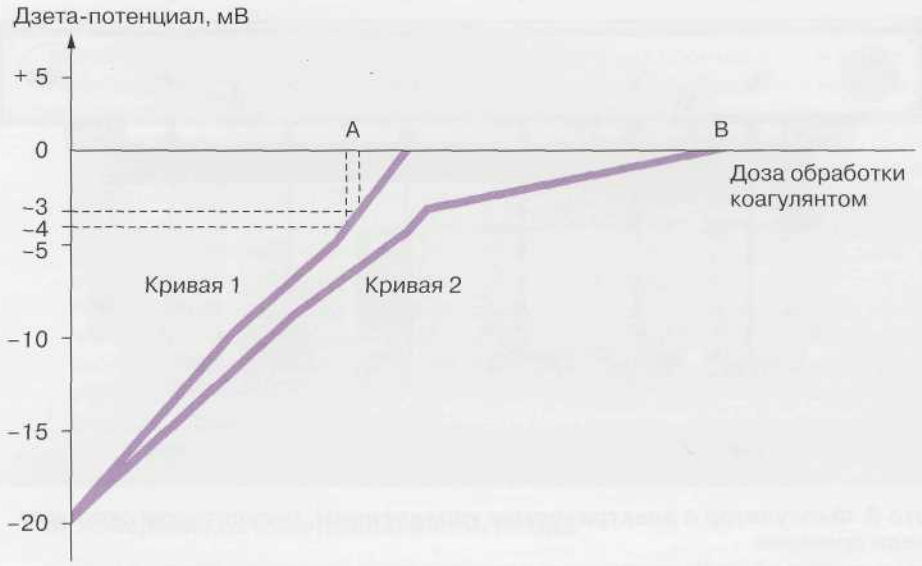


Рис. 7. Определение интенсивности обработки методом дзета-потенциала

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-

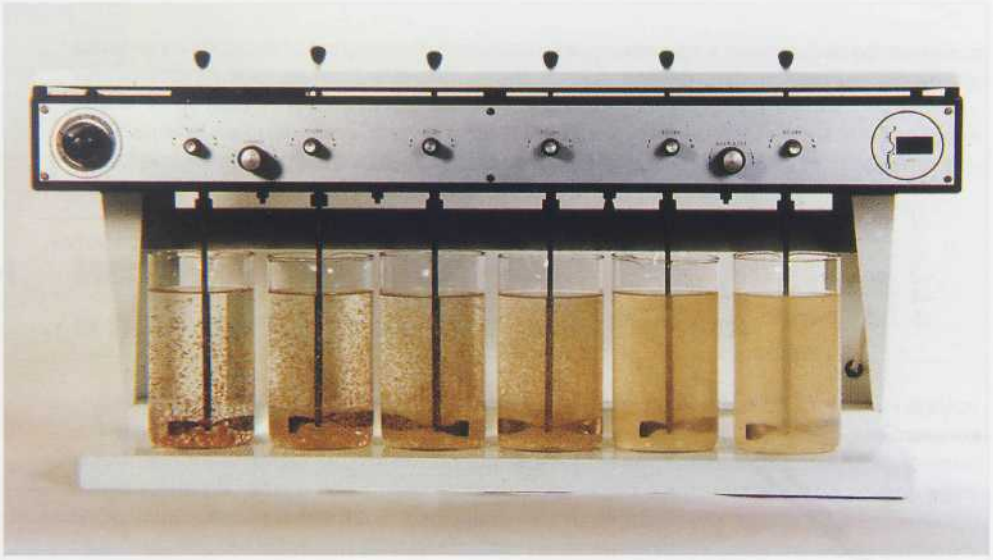


***Фото 3.** Флокулятор с электрическим управлением, регулятором скорости и реле времени*

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;
— коэффициент 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).

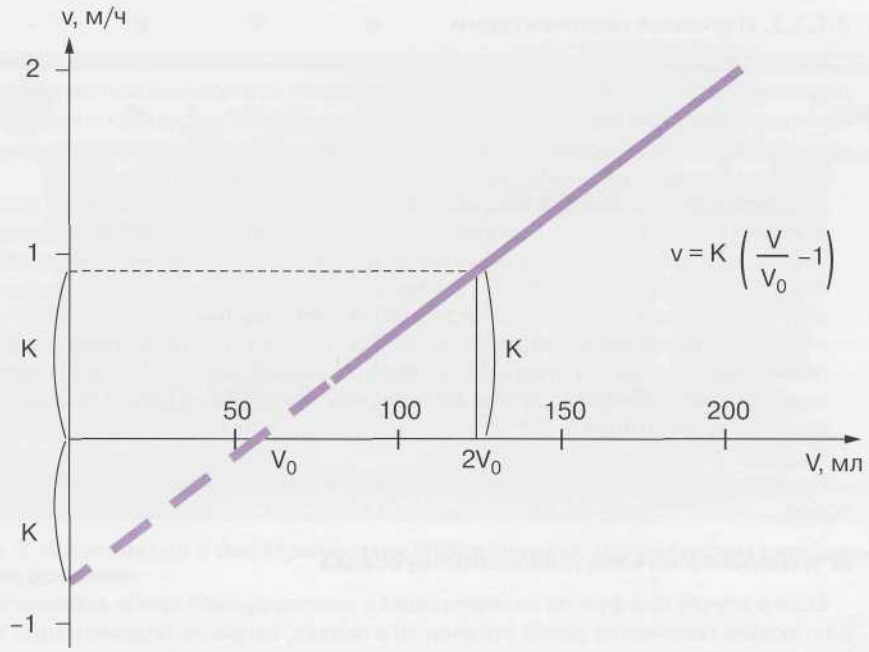


Рис. 8. Определение коэффициента когезии осадка (K)

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).

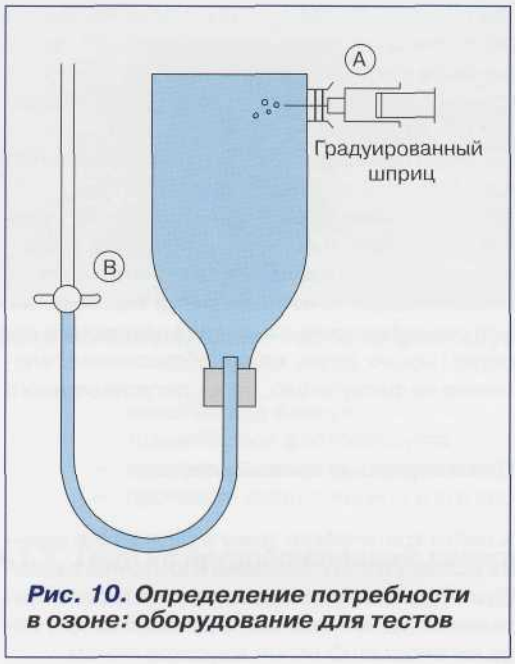


Рис. 10. Определение потребности в озоне: оборудование для тестов

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.

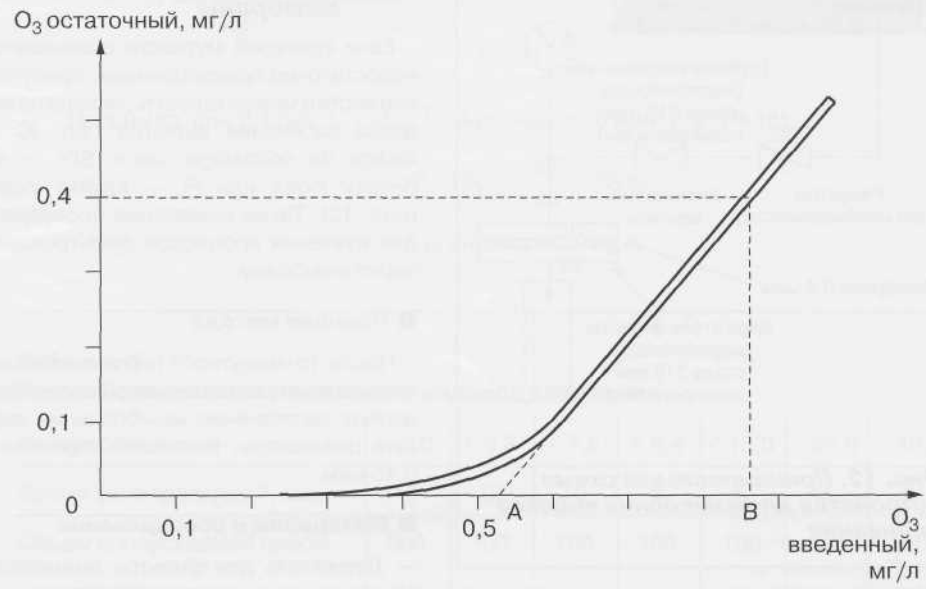


Рис. 11. Потребность в озоне (кривая поглощения)

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 — *iIndice 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 ТАС и ТН.

Сравнение полученных результатов со значениями pH, ТАС и ТН, 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).

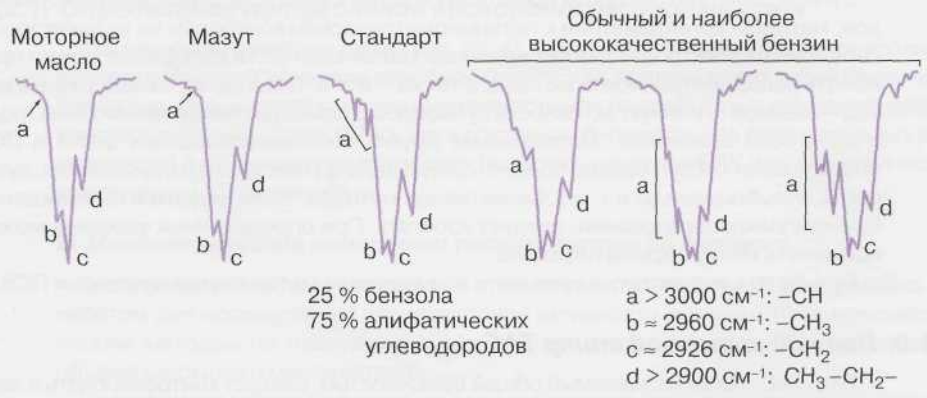


Рис. 13. Инфракрасные спектры различных нефтепродуктов (условия определения индекса CH_2)

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-

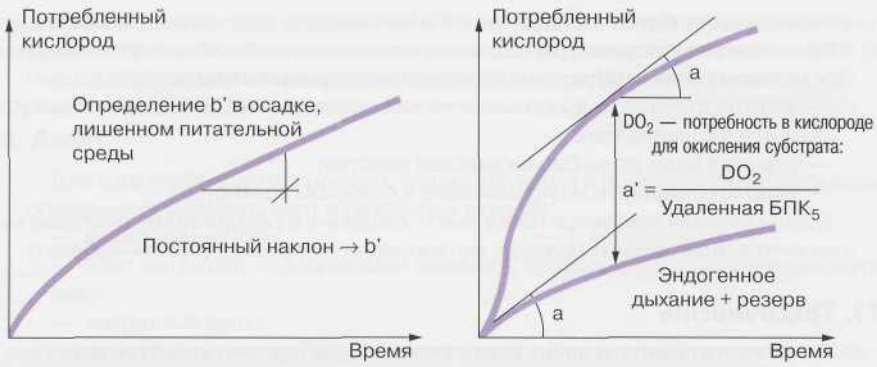
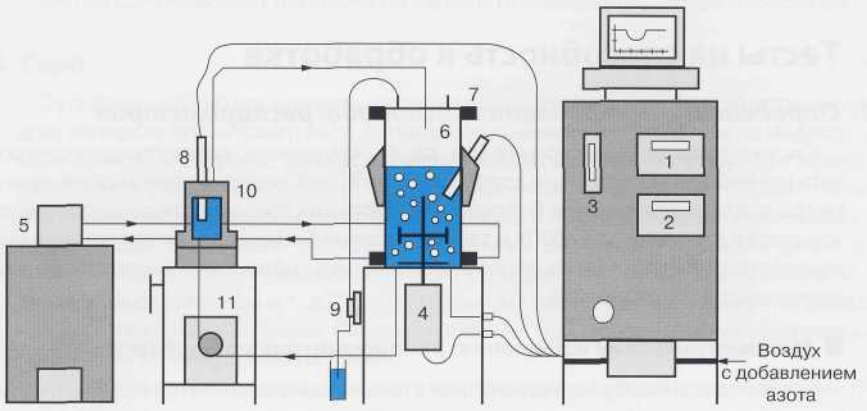


Рис. 14. Принципы определения респираторных коэффициентов респирометром Варбурга

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.

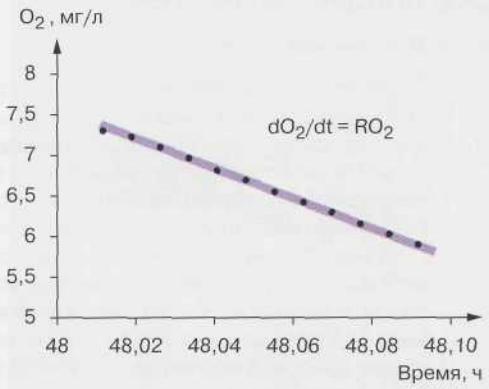


Рис. 16. Изменение концентрации O_2

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.

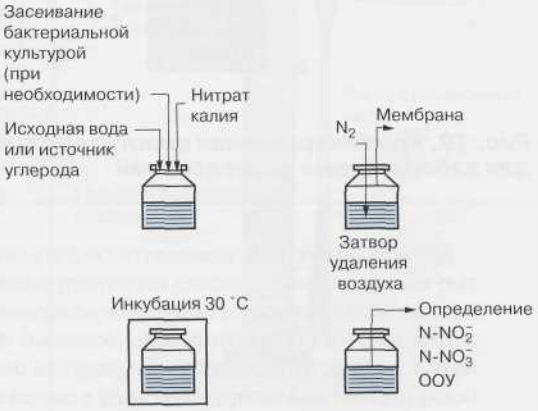


Рис. 17. Принципиальная схема теста на денитрификацию

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.

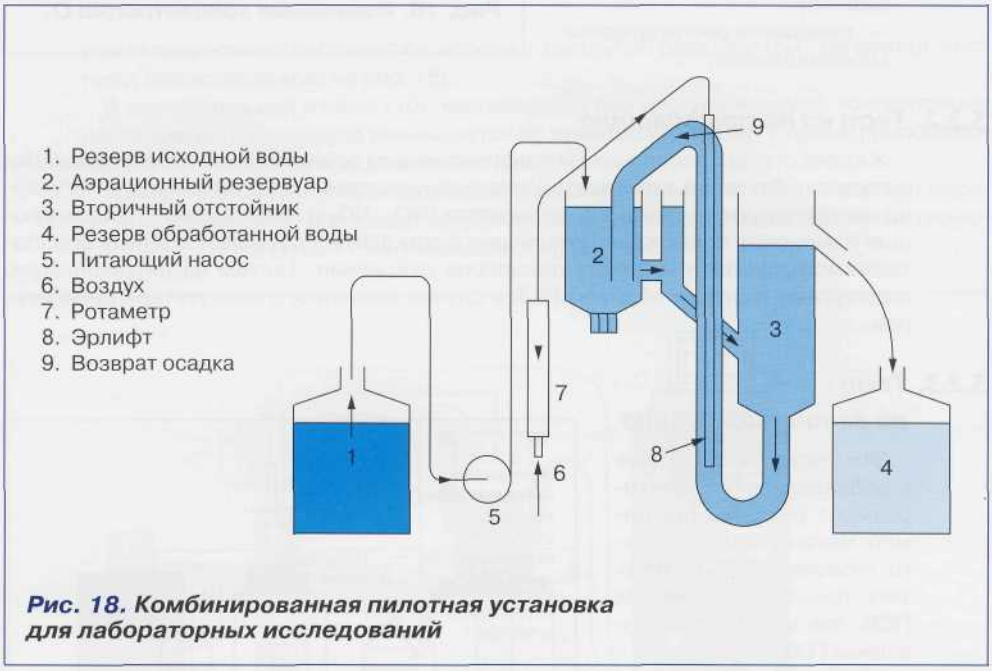


Рис. 18. Комбинированная пилотная установка для лабораторных исследований

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:

М — 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 эмульсий 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.

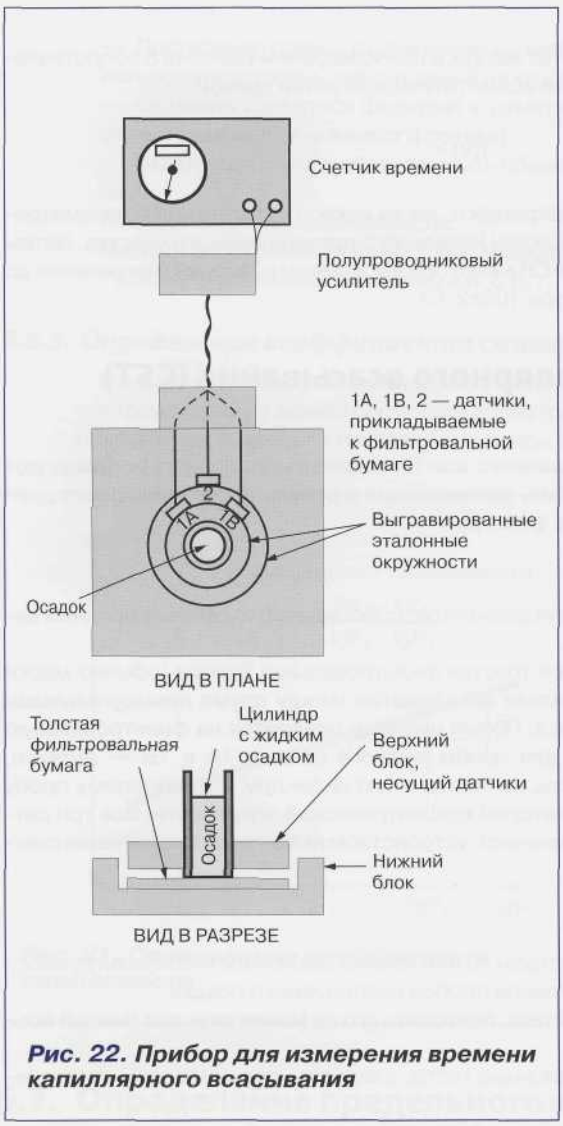


Рис. 22. Прибор для измерения времени капиллярного всасывания

■ 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

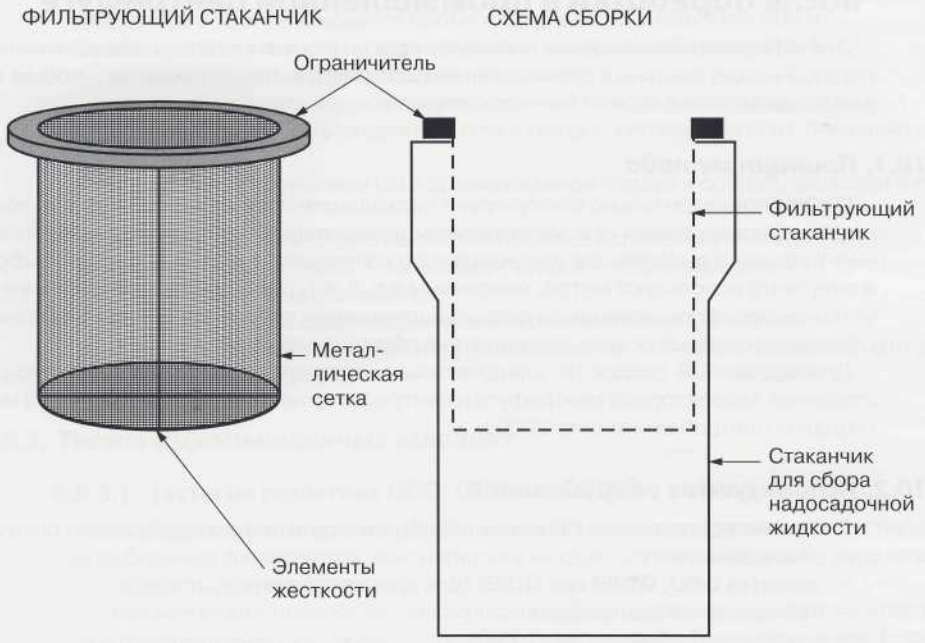


Рис. 23

- 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) .

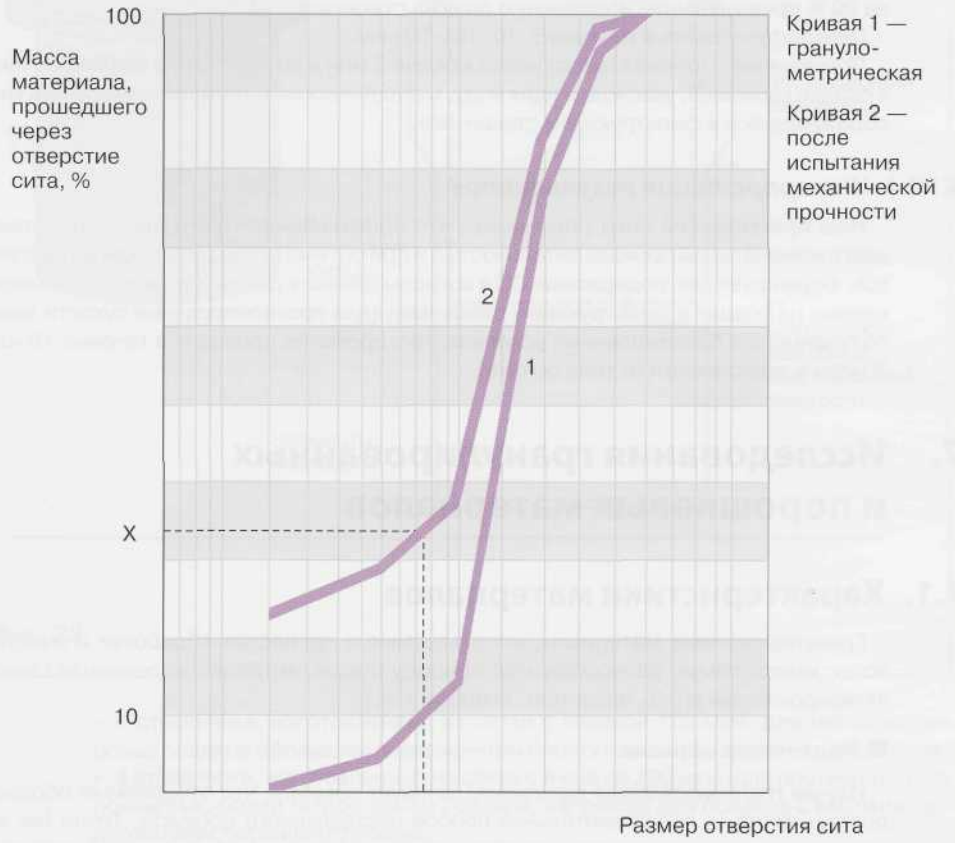


Рис. 24. Использование гранулометрических кривых (для оценки механической прочности фильтрующего материала)

■ 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 A 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

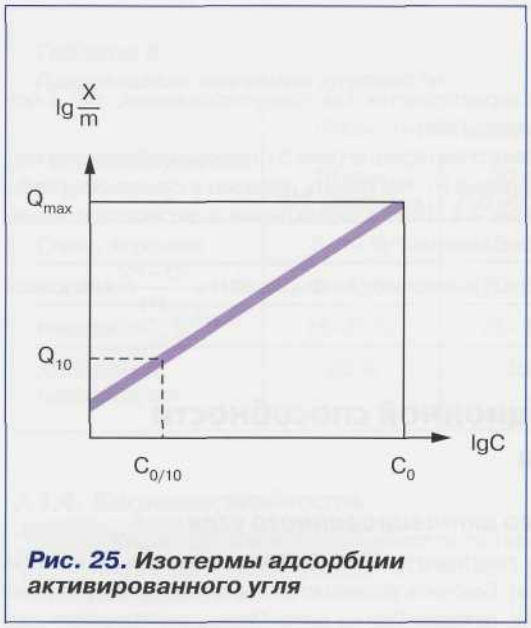


Рис. 25. Изотермы адсорбции активированного угля

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).

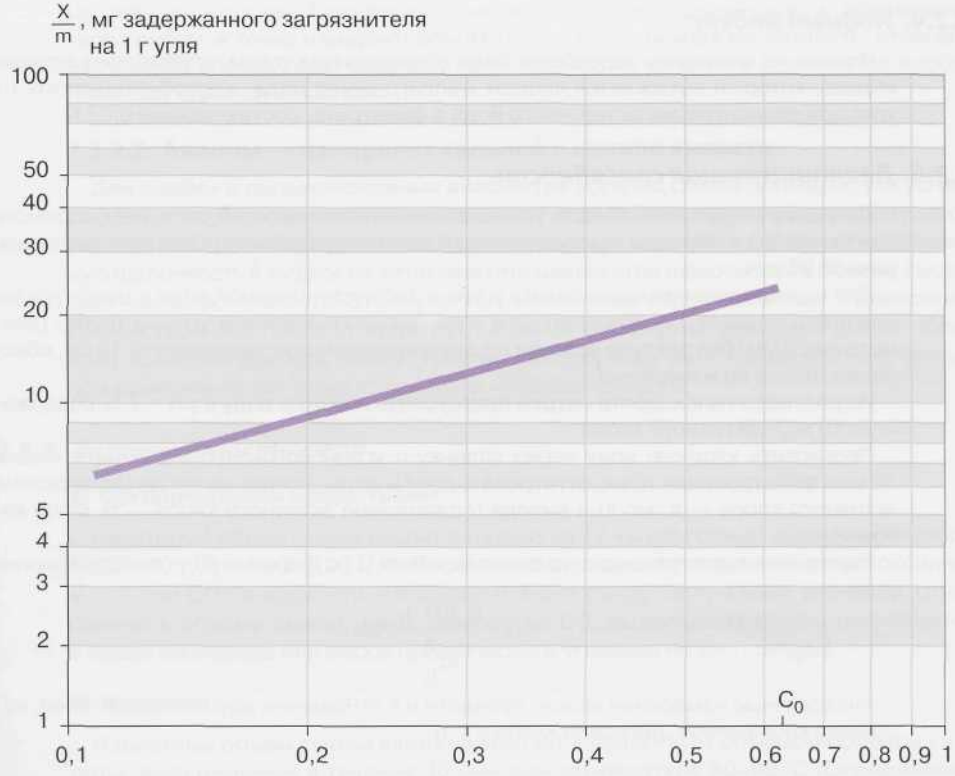


Рис. 26. Изотерма адсорбции активированного угля $\left(\frac{X}{M} = KC_e^{1/n}\right)$

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 оксиляемость 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

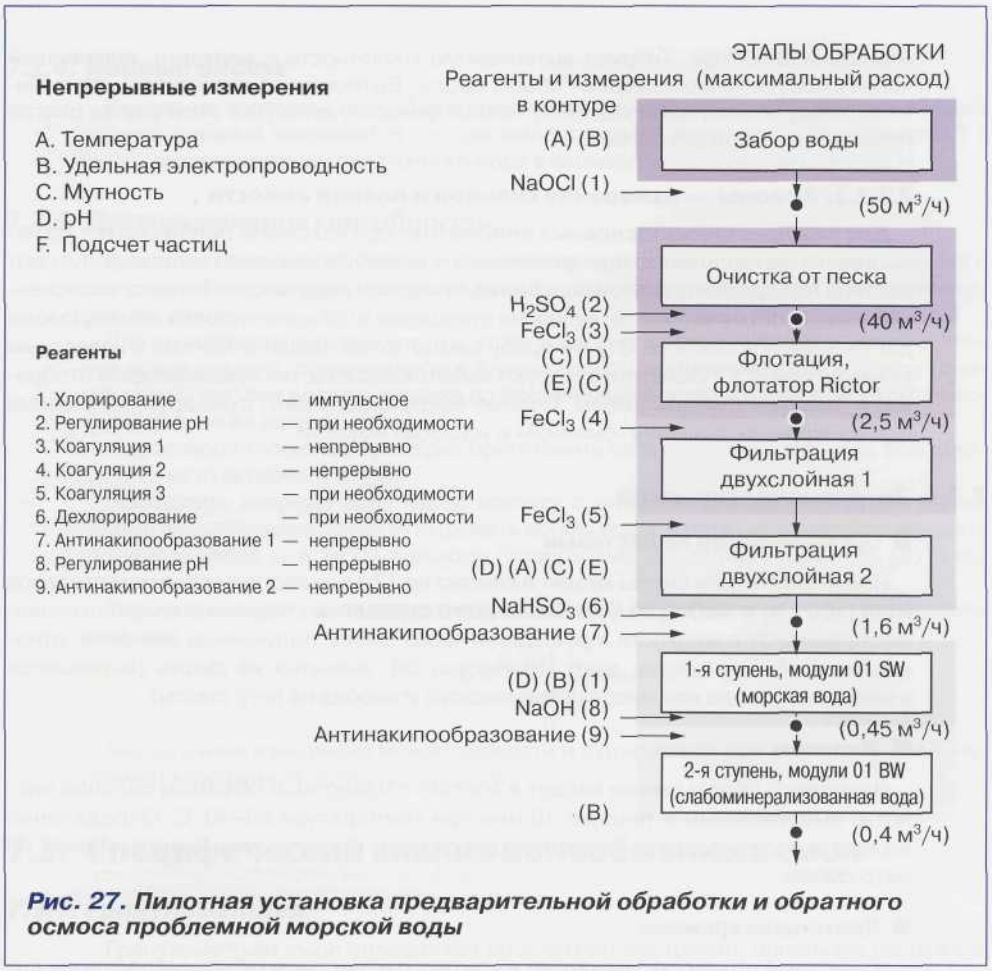


Рис. 27. Пилотная установка предварительной обработки и обратного осмоса проблемной морской воды

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);

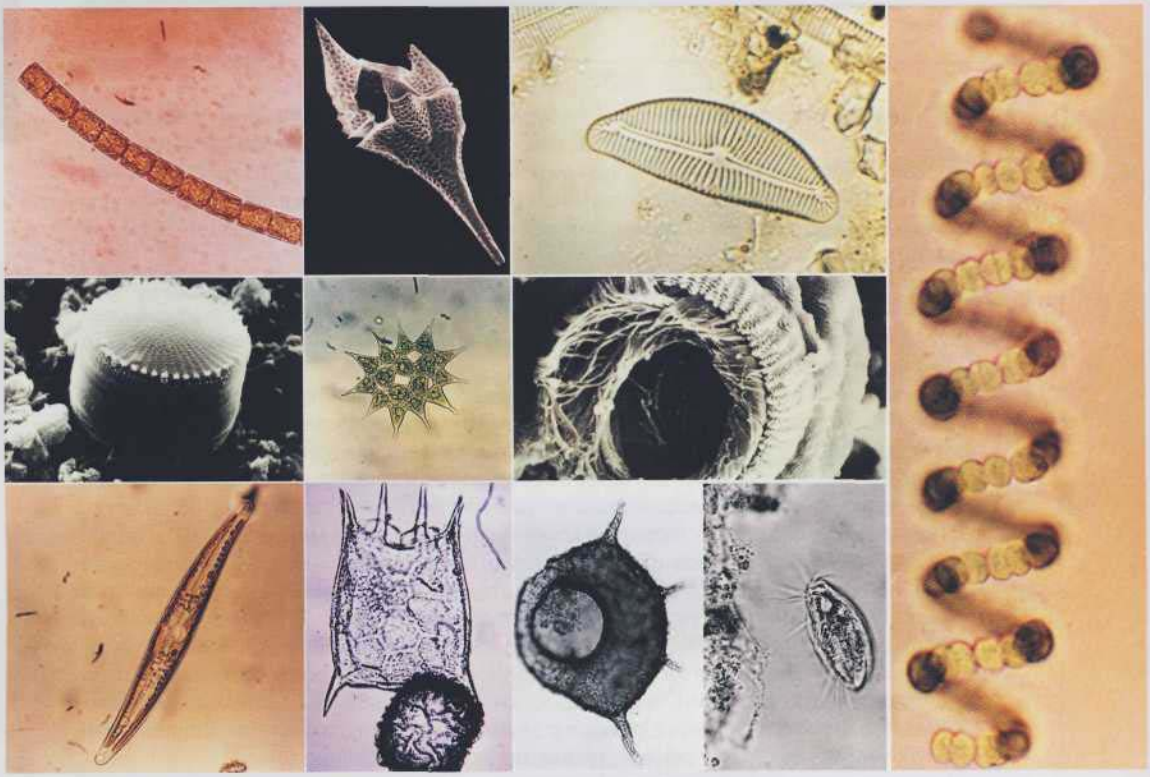
— наилучшим образом определить **нестационарные режимы**: воздействие на технические характеристики биологических систем; временная перегрузка, следующая за периодами средней или низкой нагрузки (например, лыжный уик-энд в туристической зоне и т. п.).

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. ***Ar**thropod **bo**rne **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)[1]
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***
	Myxobacteriales	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	***Beggiatoa, 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 Nympheaceae	*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	*Amœba*, ***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 Floscullariacea	*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		Кишечнодышащие			
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;

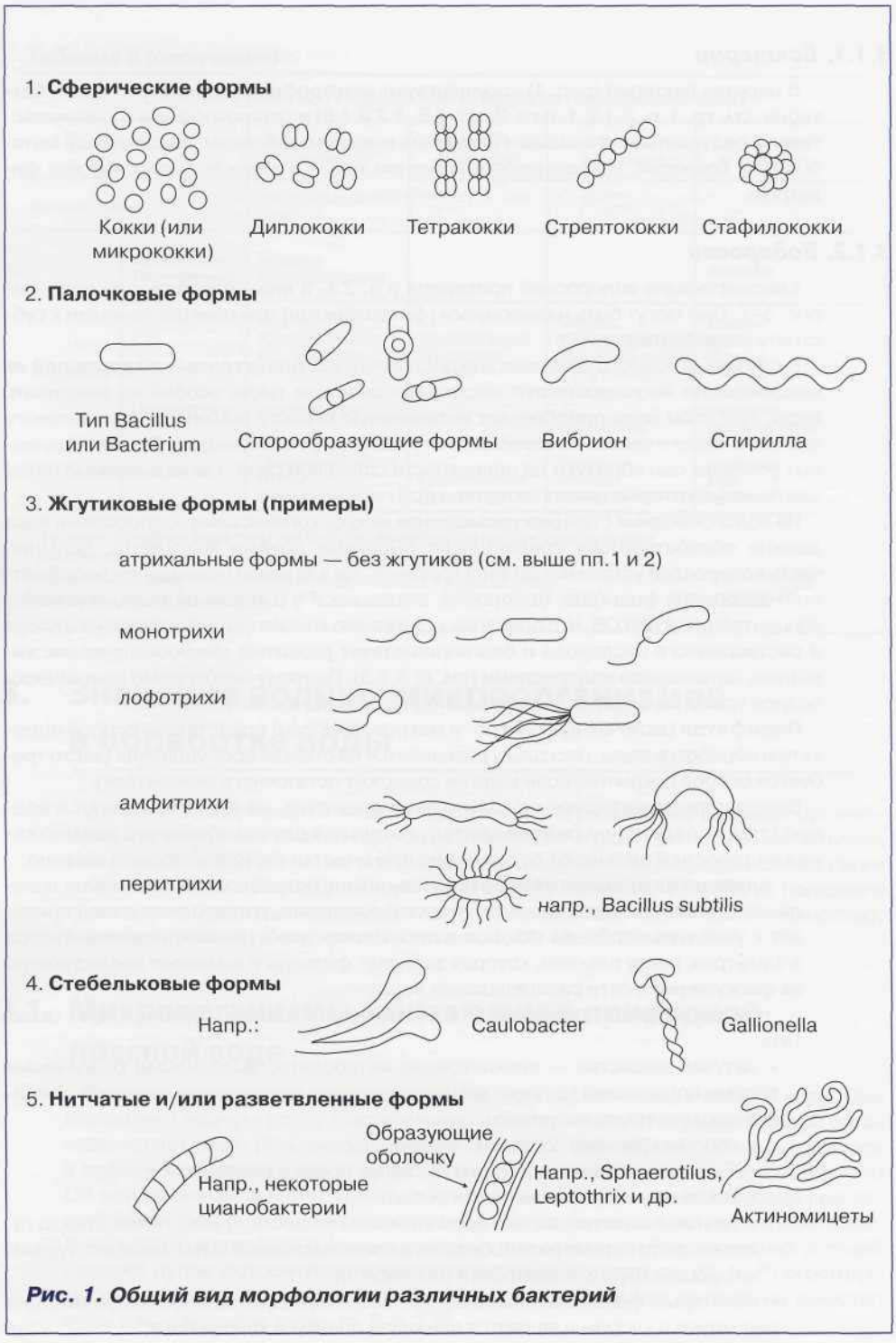
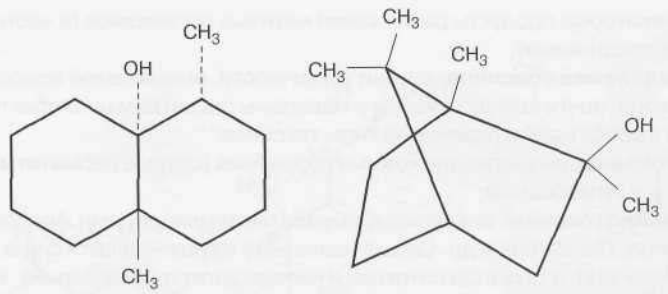


Рис. 1. Общий вид морфологии различных бактерий



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.

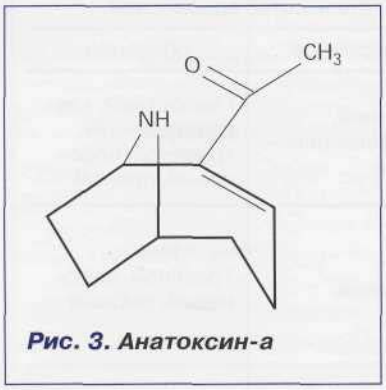


Рис. 3. Анатоксин-а

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, фикоэритрином, 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).

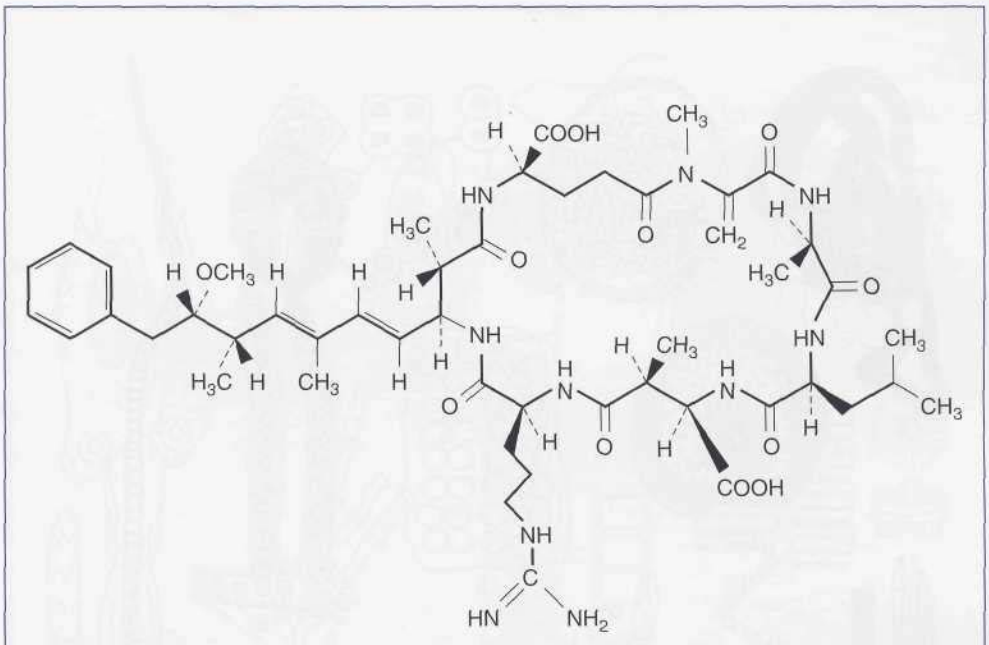


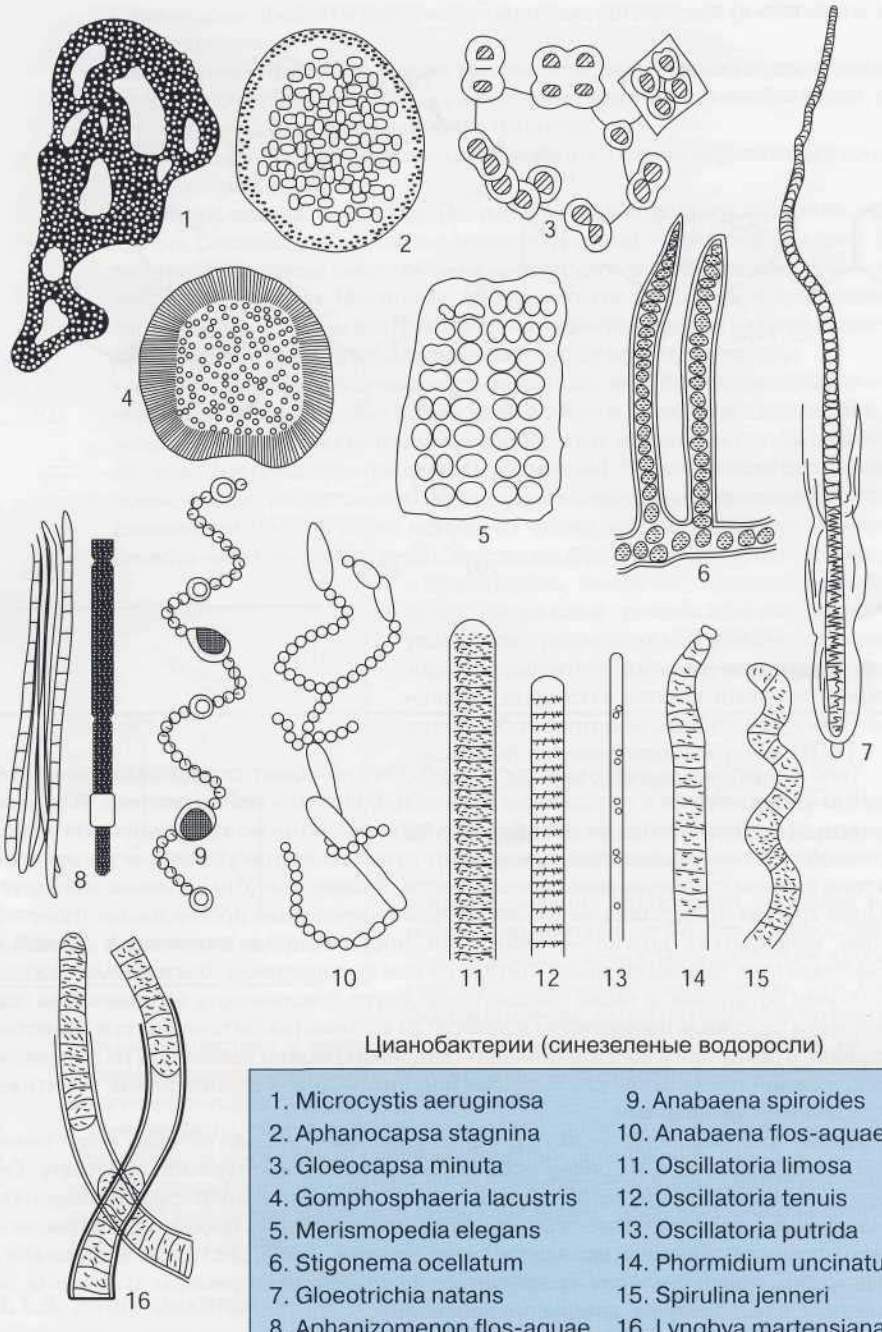
Рис. 4. Микроцистин

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:

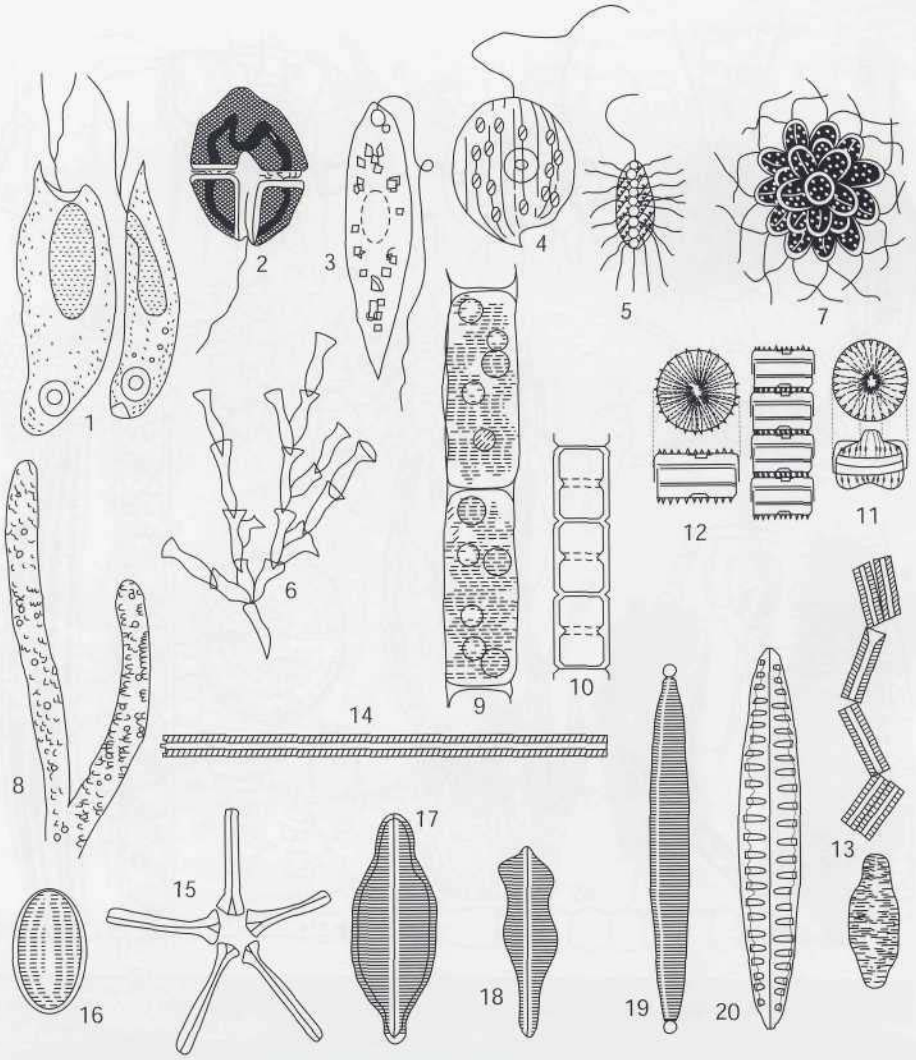
— **активированный уголь в гранулах**, представляющий собой отличный материал, который удаляет остаточные дезинфицирующие вещества и адсорбирует питатель-



Цианобактерии (синезеленые водоросли)

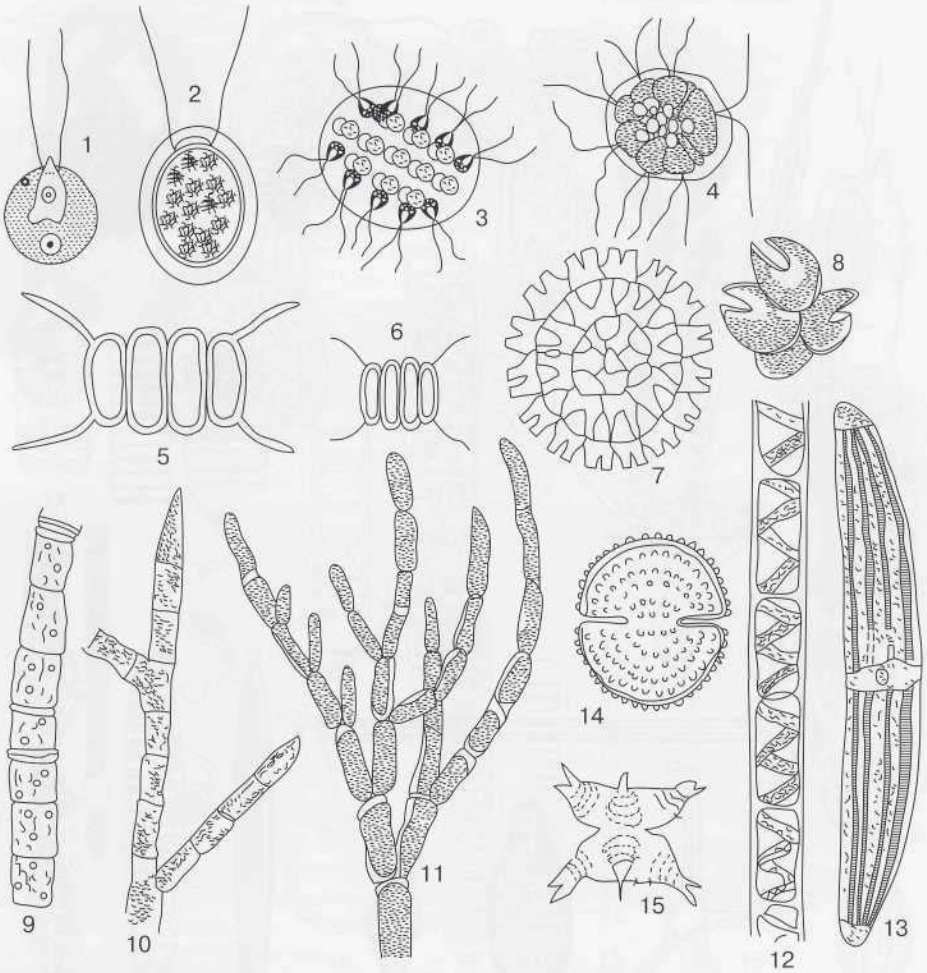
1. Microcystis aeruginosa
2. Aphanocapsa stagnina
3. Gloeocapsa minuta
4. Gomphosphaeria lacustris
5. Merismopedia elegans
6. Stigonema ocellatum
7. Gloeotrichia natans
8. Aphanizomenon flos-aquae
9. Anabaena spiroides
10. Anabaena flos-aquae
11. Oscillatoria limosa
12. Oscillatoria tenuis
13. Oscillatoria putrida
14. Phormidium uncinatum
15. Spirulina jenneri
16. Lyngbya martensiana

Рис. 5. Фитопланктон [цит. по В. Сладечеку (V. Sladececk)]



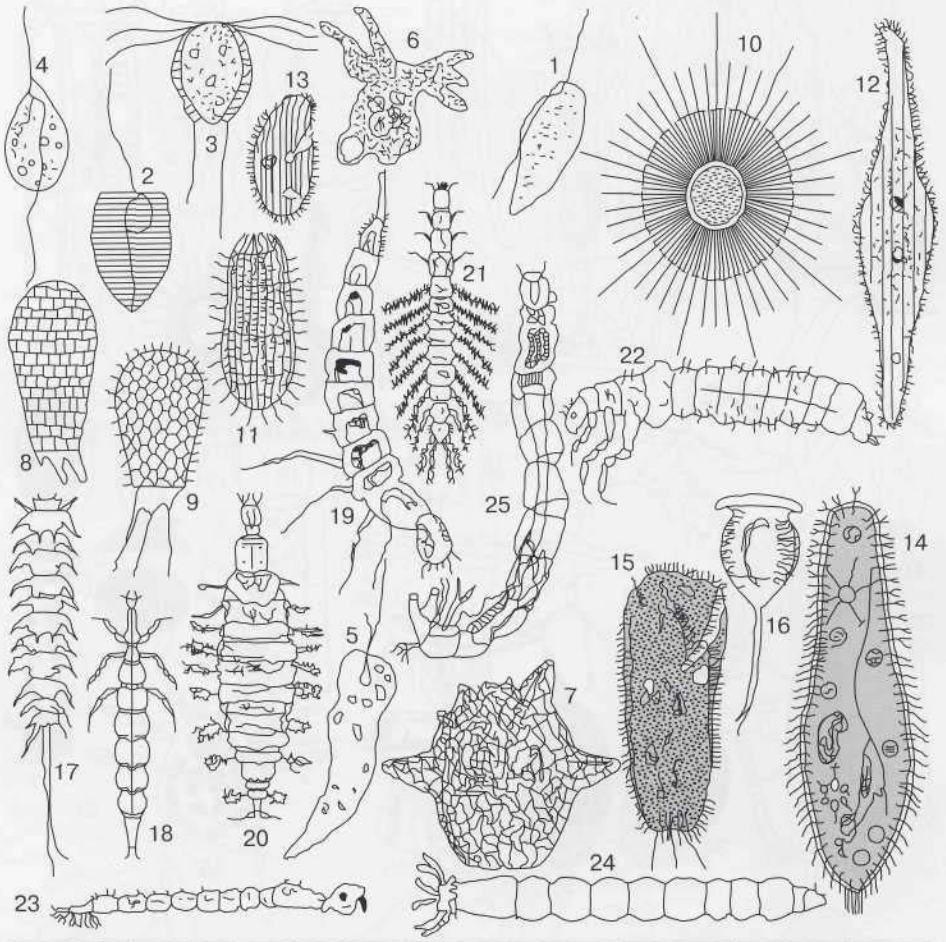
1. Cryptomonas sp.	(Cryptophyceae)	11. Cyclotella comta »
2. Peridiidium tabulatum	(Dinoflagellatae)	12. Stephanodiscus hantzschii »
3. Euglena proxima	(Euglenophyceae)	13. Diatoma vulgare »
4. Phacus acuminatus	»	14. Synedra ulna »
5. Mallomonas elegans	(Chrysophyceae)	15. Asterionella gracillima »
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)



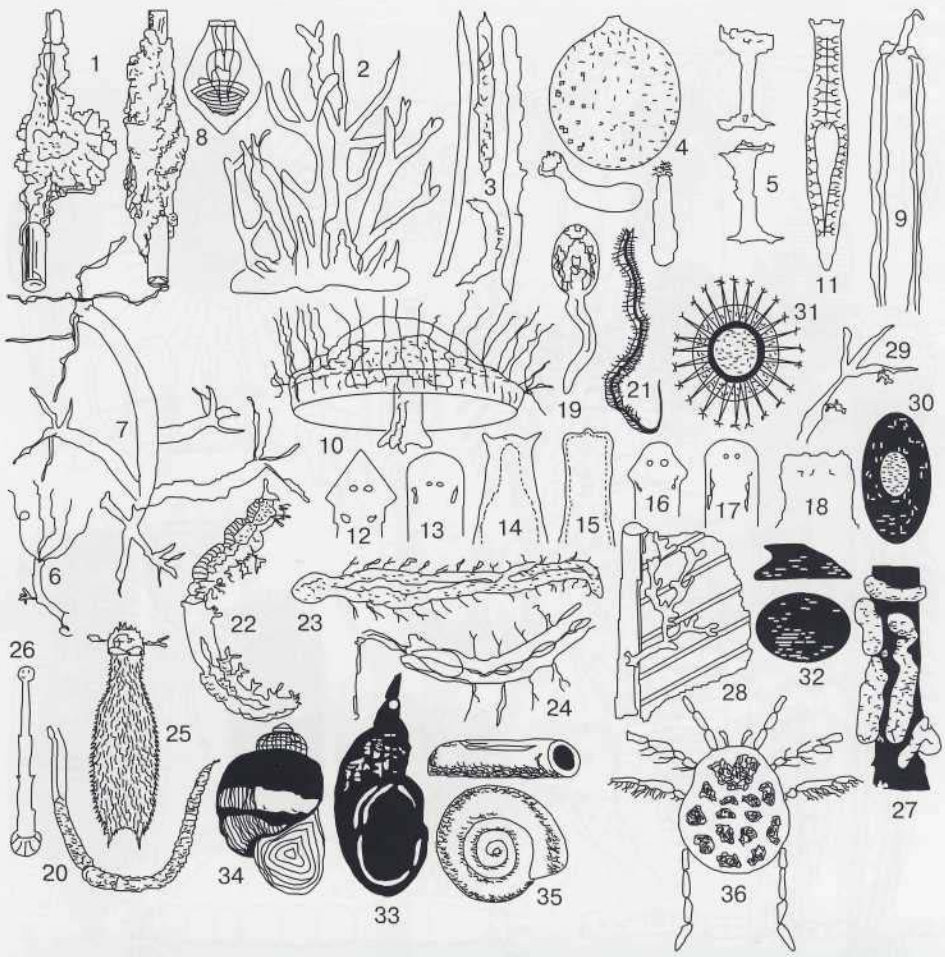
1. Chlamydomonas simplex	(Chlorophyceae)	10. Stigeoclonium sp. »
2. Gloeomonas ovalis	»	11. Cladophora glomerata »
3. Eudorina elegans	»	12. Spirogyra quinina »
4. Pandorina morum	»	13. Closterium acerosum »
5. Scenedesmus quadricauda	»	14. Cosmarium formosulum »
6. Scenedesmus abundans	»	15. Staurastrum commutatum »
7. Pediastrum biradiatum	»	
8. Kirchneriella lumaris	»	
9. Oedogonium capillare	»	

Рис. 7. Фитопланктон (цит. по В. Сладечеку)



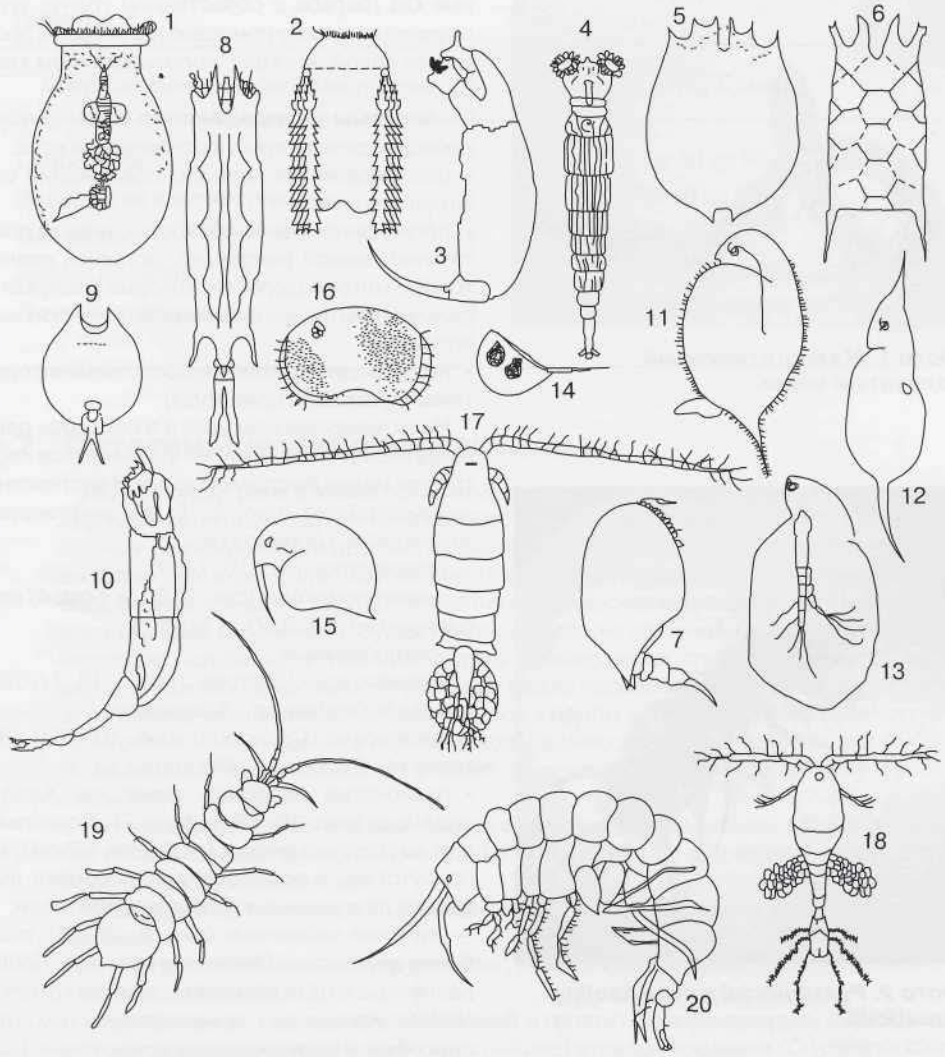
1. Cercobodo longicauda	(жгутиковые)	14. Paramecium caudatum	(инфузории)
2. Bicosoeca mitra	»	15. Stylonichia mytilus	»
3. Hexamitus inflatus	»	16. Vorticella campanulata	»
4. Anisonema acinus	»	17. Haliplus sp., личинка	(насекомые)
5. Distigma curvata	»	18. Acilius sulcatus, личинка	»
6. Amoeba proteus	(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)

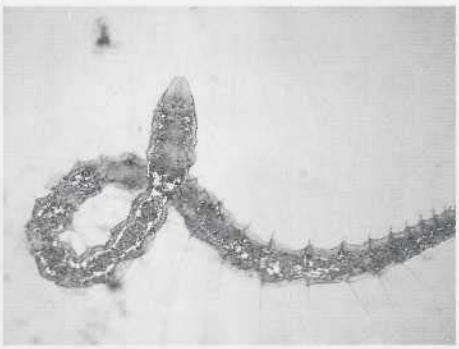


Фото 1. Малощетинковый кольчатый червь



Фото 2. Равноногий рачок Asellus aquaticus

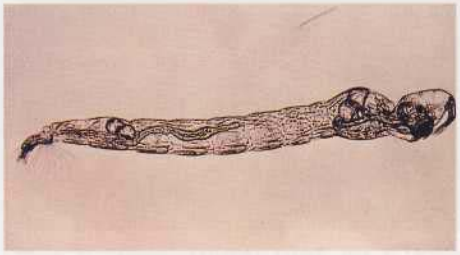


Фото 3. Личинка Chaoborus

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;

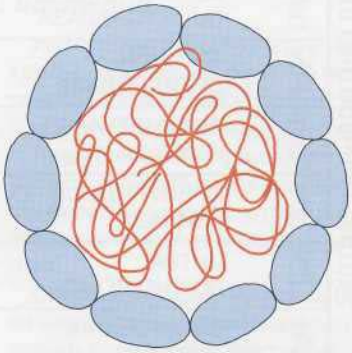
— **коронавирус SRAS**, вызывающий смертельную пневмопатию (появилась в Азии в конце 2002 г. и распространилась по миру в 2003 г.). Передается воздушным путем, однако присутствие активного вируса в моче и кале больных указывает на то, что возможен и водный путь передачи инфекции;

— **вирус гриппа**, в распространение которого вносят вклад плавательные бассейны, поскольку вирус гриппа в обилии присутствует в носовой слизи;

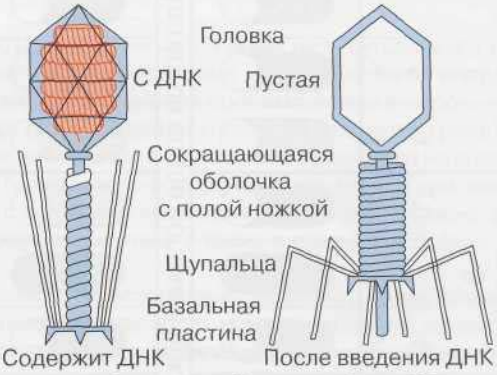
— **вирус папилломы**, вызывающий бородавки, которые можно также «подцепить» в бассейнах.

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).

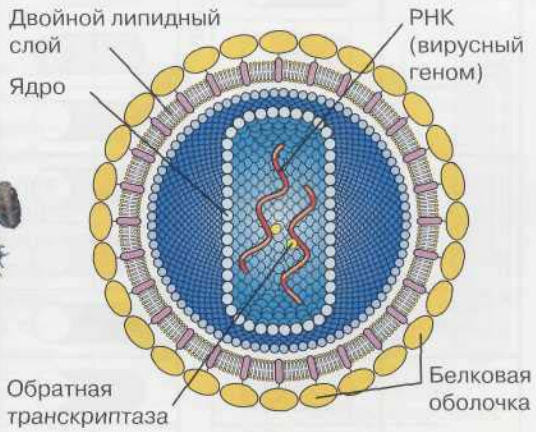


Пикорнавирус
(поперечный разрез)

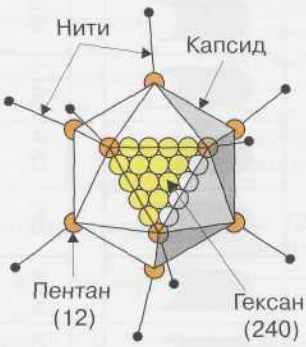


Структура бактериофага Т2





ВИЧ (вирус СПИД)



Аденовирус (икосаэдрический нуклеокапсид)

Рис. 11. Строение некоторых видов вирусов

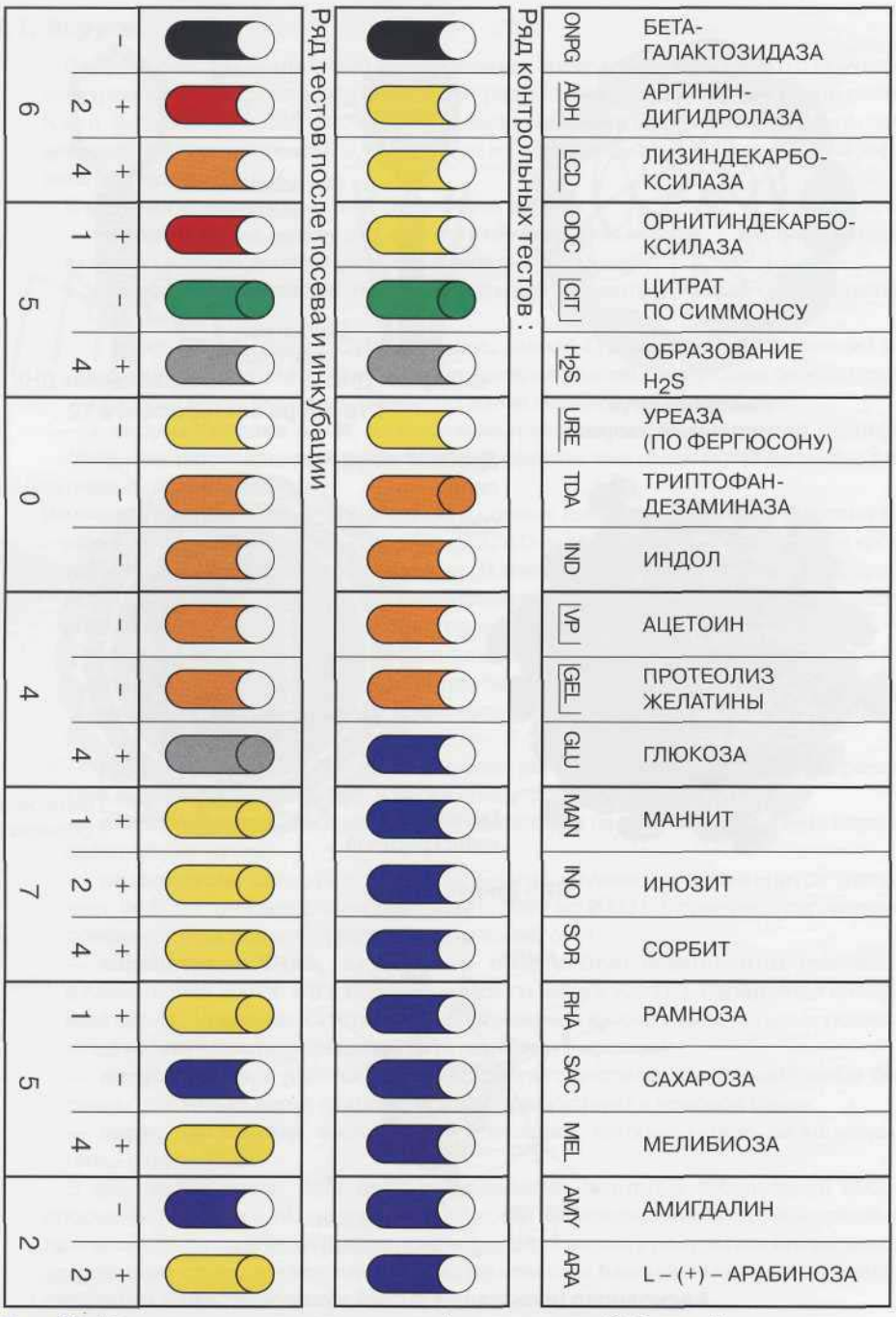


Рис. 12. Пример ряда тестов идентификации вида Salmonella путем определения спектра ферментов (микрометод API 20 E)

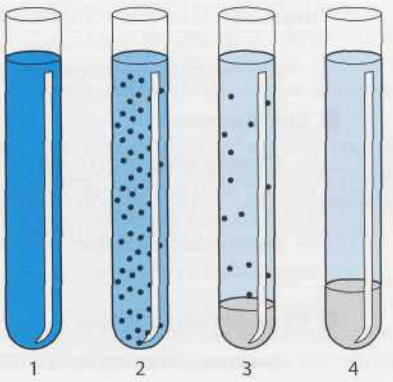
3.2.2. Бактерии

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 C, мг/л · T, 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.

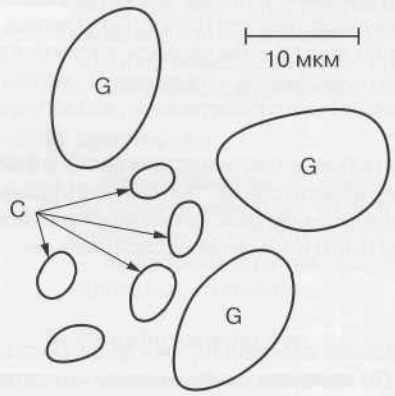


Рис. 14. Сравнительные размеры цист Giardia lamblia (G) и ооцист Cryptosporidium parvum (C)

■ 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.

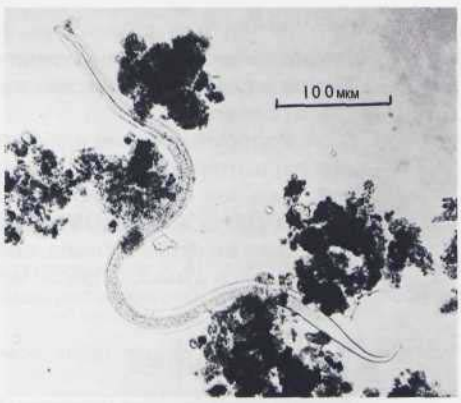


Фото 4. Нематода

▶ 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.

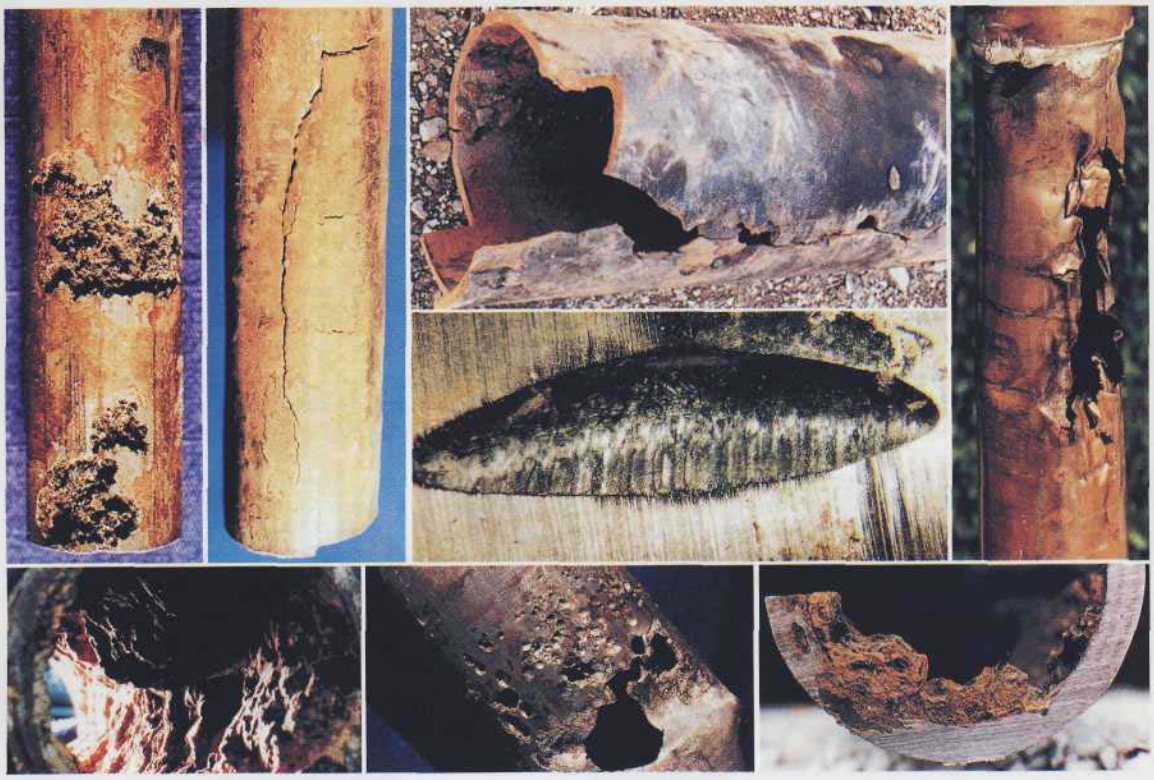
Таблица 9
Микрофауна биомассы активного ила

	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:

$$ox + ne^- \rightarrow red,\ E = E_c.$$

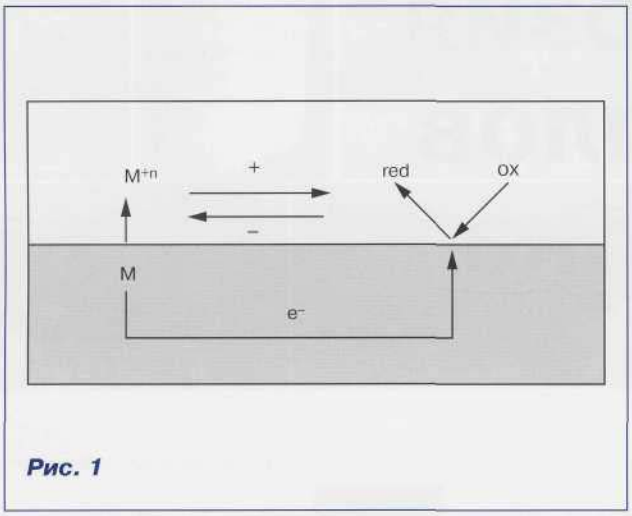


Рис. 1

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:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-},\ E_a = -0{,}44\ В.$$

Катодная реакция состоит в восстановлении ионов водорода с образованием газообразного водорода:

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2,\ E_c = 0{,}0\ В.$$

Таким образом, общая реакция коррозии имеет следующий вид:

$$Fe + 2H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + H_2,\ E^{0}_{кор} = -0{,}44\ В.$$

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.

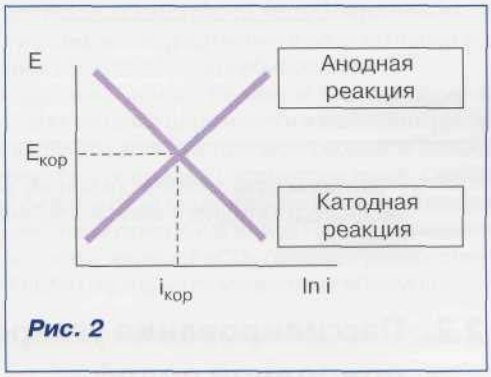


Рис. 2

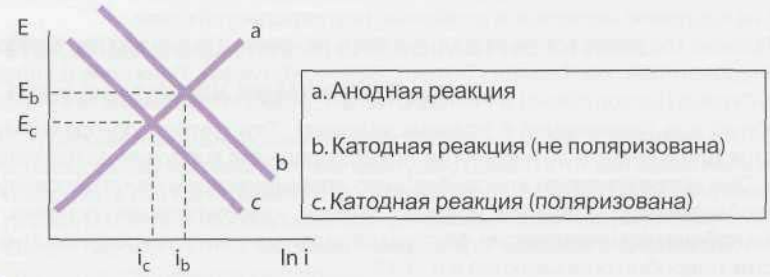


Рис. 3

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).

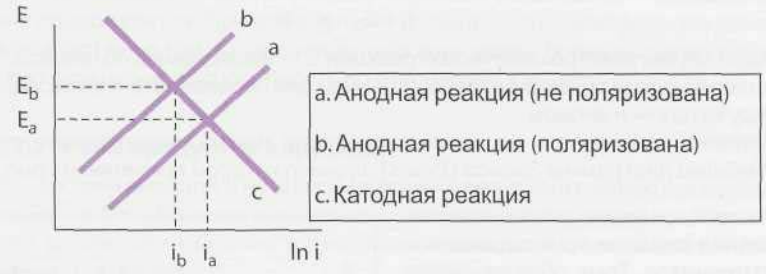


Рис. 4

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 влия*ние 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

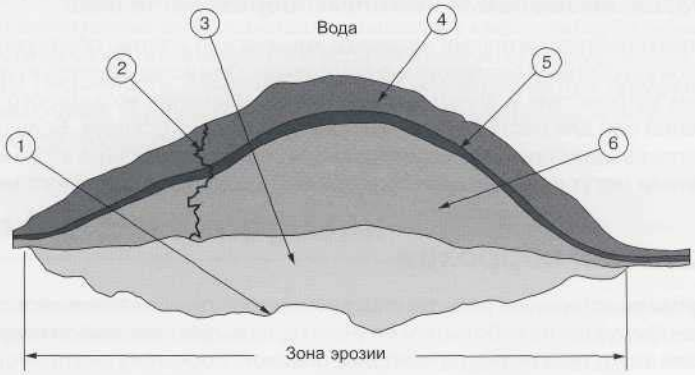
Коррозия данного типа происходит в тех случаях, когда различные части компонента из сплава на основе железа подвергаются воздействию переменных концентраций кислорода. Различие концентраций кислорода обусловливает возникновение разности электрохимических потенциалов, которая образует небольшие, но устойчивые 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.

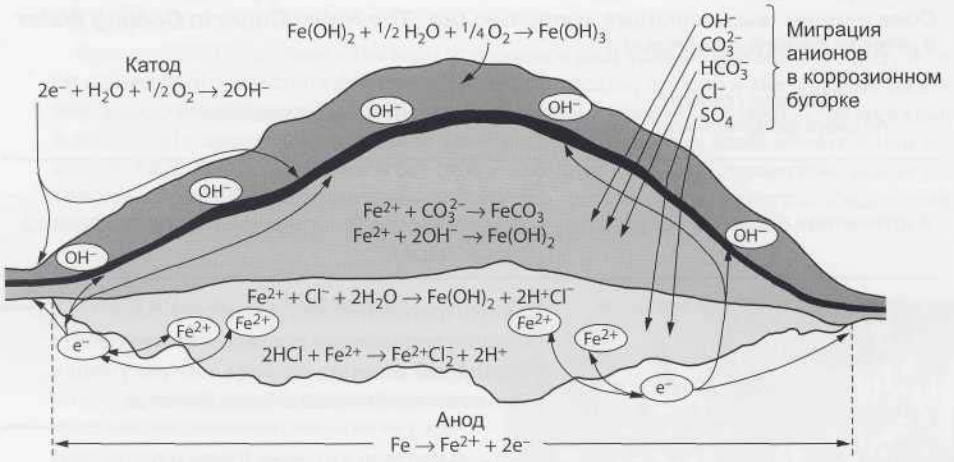


***Рис. 6.** Химические реакции, протекающие в коррозионном бугорке (из «The Nalco Guide to Cooling Water Systems Failure Analysis»)*

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.

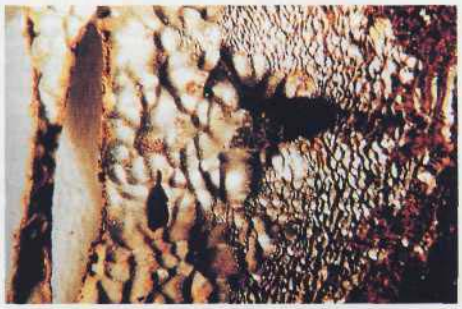


Фото 2. Продукты эрозионной коррозии в форме песчаных скоплений на входе стального трубопровода теплообменника (из «The Nalco Guide to Cooling Water Systems Failure Analysis»)

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.

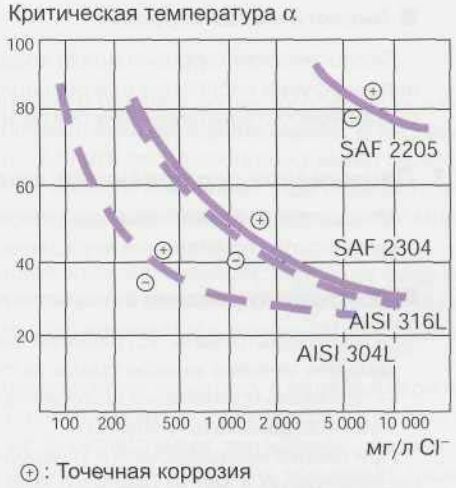


Рис. 7. Критическая температура точечной коррозии при различных концентрациях хлористого натрия при 300 мВ по отношению к ртутному электроду при нейтральном значении pH (согласно Сандвику (Sandvik) S-120 ENG, февраль 2000 г.)

■ 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.

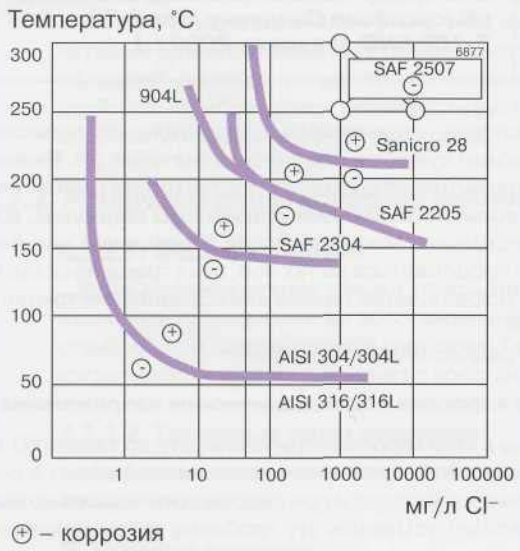


***Рис. 8.** Кривые раздела зон чувствительности и нечувствительности к коррозии в присутствии хлора при значении pH = 7 в содержащей кислород среде (согласно Сандвику S-120 ENG, февраль 2000 г.)*

■ **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 ТАС) 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-

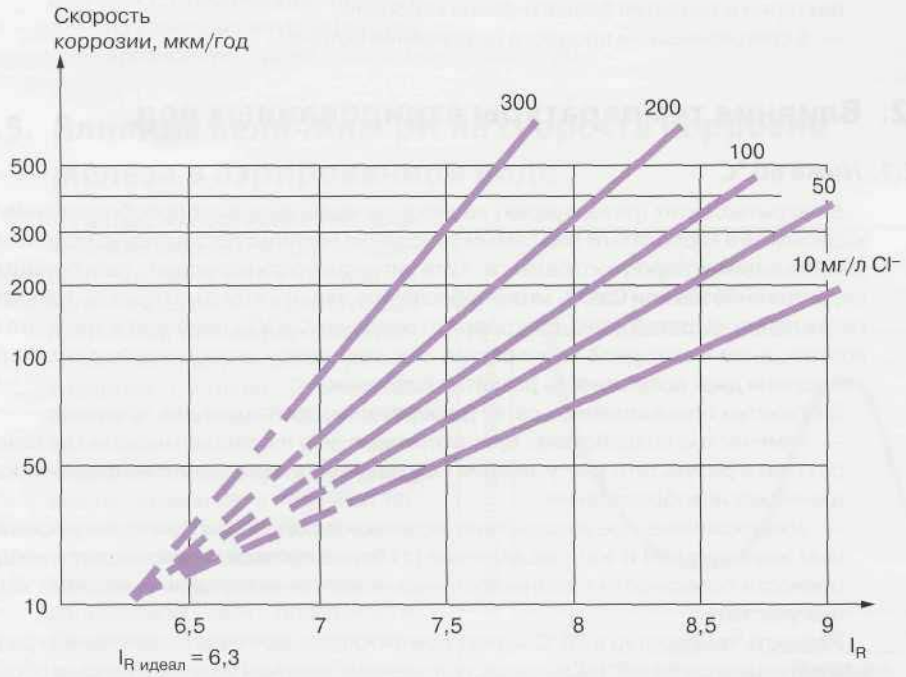
центрации хлоридов и сульфатов (менее 1 мг/л) также способны инициировать коррозию.

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.



Анализ воды :
– TAC 15°F
– SO_4^{2-} в концентрации, эквивалентной Cl^-
– Na^+ в концентрации, эквивалентной $Ca^{2+} + Mg^{2+}$

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 °C

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 °C 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 °C

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 · $дм^{-2}$ · $сут^{-1}$ или mpy = (тысячная доля дюйма)/год = 25,4 мкм/год) можно воспользоваться приведенной ниже табл. 7.

Таблица 7

Скорость коррозии	*мкм/год*	*мг · $дм^{-2}$ · $сут^{-1}$*	*25,4 мкм/год*
мкм/год	1	0,2	0,04
мг · $дм^{-2}$ · $сут^{-1}$	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-

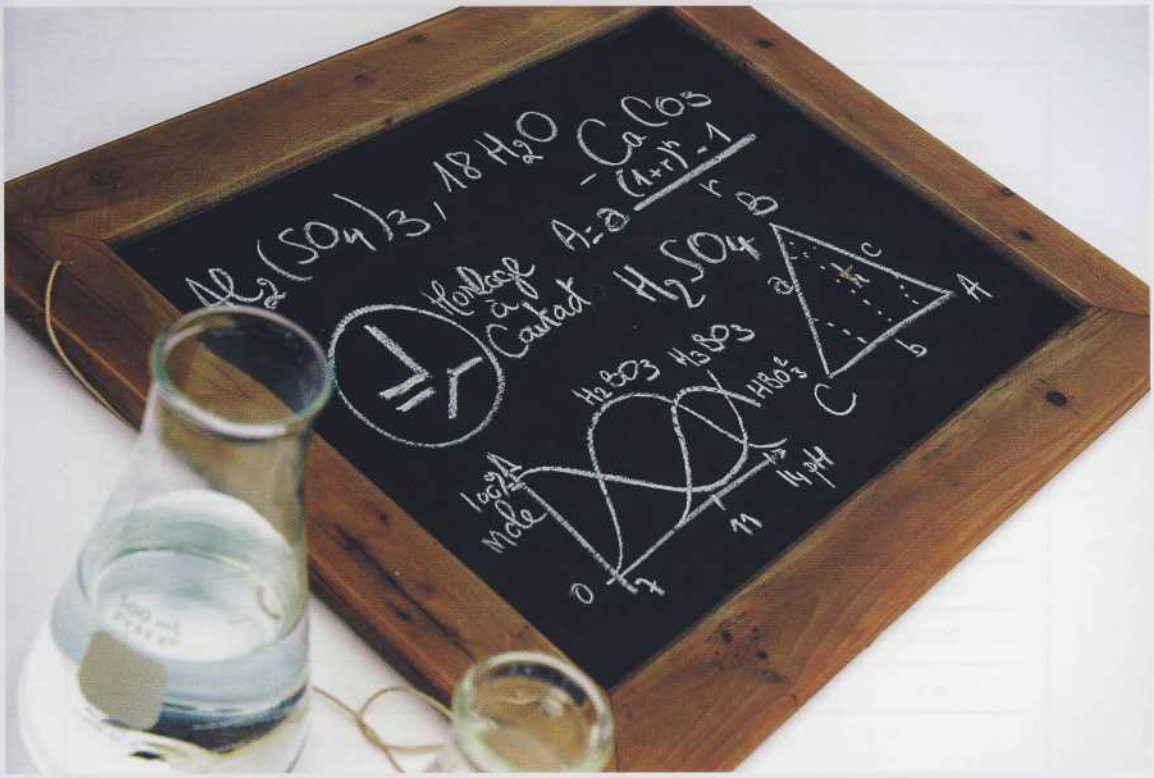
шую химическую коррозию, то в сточных водах бытовой канализации и в очень загрязненной воде он возникает обычно в результате анаэробной ферментации осажденных материалов и протекает в две стадии:

— 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)	А · с	с · А
Потенциал, разность потенциалов, напряжение	вольт	В (V)	Вт/А	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-1}$

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} $м^3$	stère (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		
$lbf \cdot in^{-2}$, psi	*Фунт-сила на квадратный дюйм*	6894,76 Па 0,0689476 бар
$lbf \cdot ft^{-2}$	*Фунт-сила на квадратный фут*	47,87 Па
$tonf \cdot in^{-2}$	*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)	$2,49 \cdot 10^2$ Па
Pa	Паскаль, Па (= 1 $Н/м^{-2}$)	$1,45 \cdot 10^{-4}$ psi
bar	Бар	14,504 psi

1.2.9. Вязкость

Таблица 14

Обозначение		
$Pb \cdot (ft \cdot s)^{-1}$	Динамическая вязкость	
	Фунт на фут в секунду	≈ 1,4882 Па · с
$In^2 \cdot s^{-1}$	Кинематическая вязкость	
	Квадратный дюйм в секунду	$\approx 6,452 \cdot 10^{-4}$ $м^2 \cdot с^{-1}$

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	$27{,}78 \cdot 10^{-8}$	$238 \cdot 10^{-6}$	$37{,}25 \cdot 10^{-4}$	$948 \cdot 10^{-6}$
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	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$
Мегагаллон 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:

$$1\ \text{Бк} = 1\ \text{распад/с}.$$

■ **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:

$$1\ \text{Гр} = 1\ \text{Дж/кг}.$$

■ **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):

$$1\ \text{Зв} = 1\ \text{Гр} \cdot \text{КК}$$

(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.

$$T = \frac{r}{(1+r)^n - 1}. \qquad a = \frac{Vr(1+r)^n}{(1+r)^n - 1} = V(T + r).$$

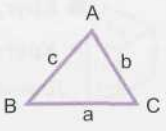
2.2. Тригонометрические функции (угол измеряется в радианах)

■ Решение треугольников

▶ Любые треугольники:

$A + B + C = \pi$.

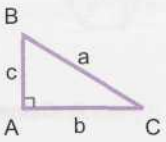
$a^2 = b^2 + c^2 - 2bc\cos A$; $\frac{a}{\sin A} = \frac{b}{\sin B} = \frac{c}{\sin C}$.



▶ 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*

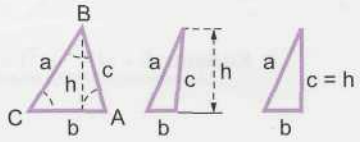
■ Треугольник

$S = \frac{b \cdot h}{2}$.

$S = \sqrt{p(p-a)(p-b)(p-c)}$, где $p = \frac{a+b+c}{2}$.

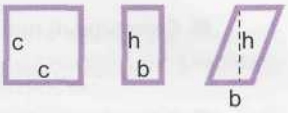
$S = \frac{a \cdot b \cdot c}{4R}$ (R — радиус описанной окружности).

$S = pr$ (r — радиус вписанной окружности).

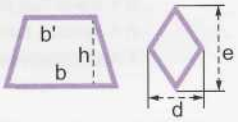


$$S = \frac{ab}{2}\sin C = \frac{ac}{2}\sin B = \frac{bc}{2}\sin A.$$

Квадрат, прямоугольник, параллелограмм, трапеция, ромб



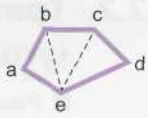
- **Квадрат:** $S = c^2$.
- **Прямоугольник:** $S = bh$.
- **Параллелограмм:** $S = bh$.



- **Трапеция:** $S = \frac{b + b'}{2}h$.
- **Ромб:** $S = \frac{d \cdot e}{2}$.

Неправильный многоугольник

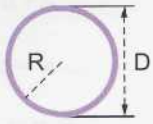
Многоугольник разбивается на треугольники.
S = площадь abe + площадь bce + площадь cde.



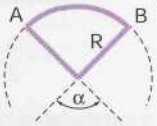
Круг, сектор, сегмент, кольцо, эллипс

- **Круг:** $S = \pi R^2 = \frac{\pi D^2}{4}$.

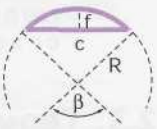
Длина окружности $2\pi R$.



- **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:** $f = R\left(1 - \cos\frac{\beta}{2}\right) = R \pm \sqrt{R^2 - \frac{c^2}{4}}$.



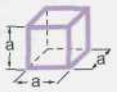
- **Кольцо:** $S = \pi(R^2 - r^2) = \pi(R - r)(R + r)$.



- **Эллипс:** $S = \pi \cdot a \cdot b$.

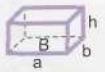
2.3.2. Поверхность и объем геометрических тел

Куб



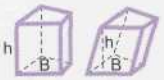
S — полная площадь поверхности = $6a^2$.
V — объем = a^3.

Прямоугольный параллелепипед



$S = 2(ab + bh + ah)$.
$V = B \cdot h = abh$.

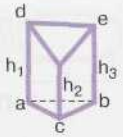
Прямая или наклонная призма



$$V = B \cdot h,$$

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



$$V = \frac{h}{6}(B + B' + 4B''),$$

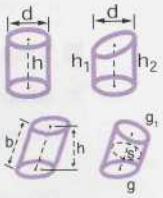
где:
h — расстояние между двумя основаниями;
B и B' — площади двух оснований;
B'' — площадь сечения, параллельного основаниям, проходящего через середину h.

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:**

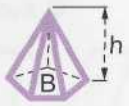
$$V = S \cdot gg_1,$$

где:
S — площадь поперечного сечения;
gg_1 — расстояние между центрами тяжести оснований.

■ Пирамида и усеченная пирамида с параллельными основаниями

▶ **Пирамида:**

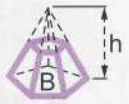
$$V = \frac{1}{3} B \cdot h,$$



где:
B — площадь основания;
h — расстояние от вершины до плоскости основания.

▶ **Усеченная пирамида с параллельными основаниями:**

$$V = \frac{1}{3} h(B + b + \sqrt{Bb}),$$

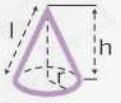


где:
B и b — площади оснований;
h — расстояние между двумя основаниями.

■ Конус и усеченный конус

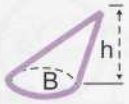
▶ **Прямой круговой конус:**

$$S = \pi R l.$$



▶ **Прямой или наклонный круговой конус:** $V = \pi r^2 \frac{h}{3}$.

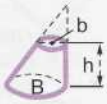
▶ **Прямой или наклонный некруговой конус:** $V = B\frac{h}{3}$.



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

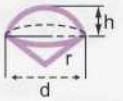
▶ **Шар:**



Полная площадь поверхности: $4\pi r^2$.

Объем $= \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{\pi d 3}{6}$.

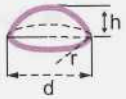
▶ **Шаровой сектор:**



Полная площадь поверхности $= \frac{\pi r}{2}(4h + d)$;

Объем $= \frac{2}{3}\pi r^2 h$.

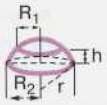
▶ **Шаровой сегмент:**



Боковая поверхность = $2\pi rh = \frac{\pi}{4}(d^2 + 4h^2)$;

Объем = $\pi h^2\left(r - \frac{1}{3}h\right) = \pi h\left(\frac{d^2}{8} - \frac{h^2}{6}\right)$.

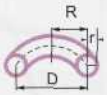
▶ **Шаровой пояс:**



Боковая поверхность = $2\pi rh$.

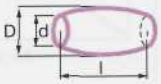
Объем $V = \frac{1}{6}\pi h(3R_1^2 + 3R_2^2 + h^2)$.

■ **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 $\bar{X} + s$;

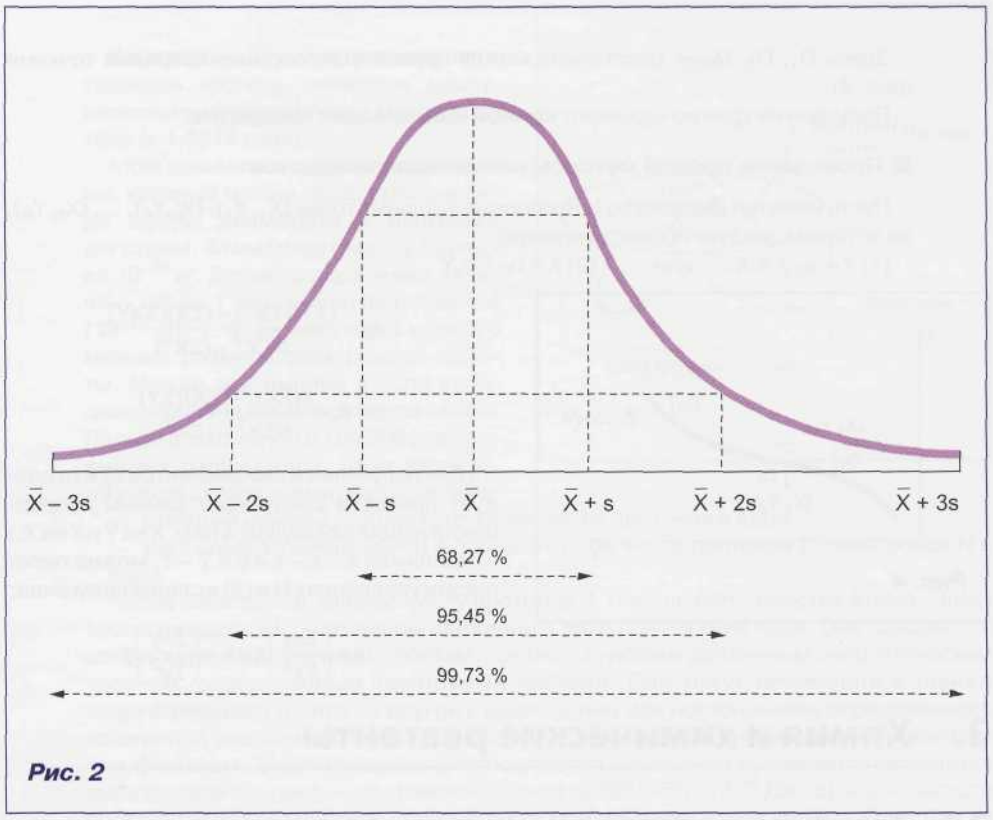


Рис. 2

— 95,45 % — между $\overline{X} - 2s$ и $\overline{X} + 2s$;
— 99,73 % — между $\overline{X} - 3s$ и $\overline{X} + 3s$.

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.

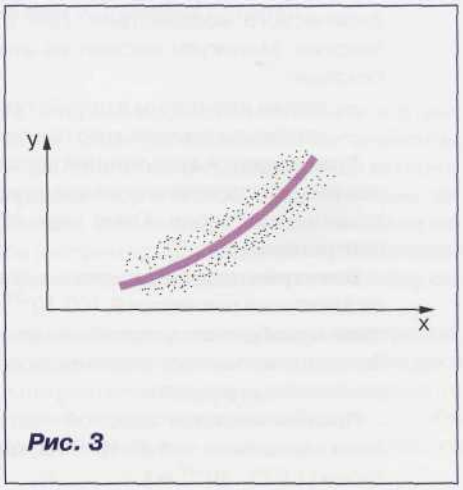


Рис. 3

■ Определение

Среди всех кривых, приближающихся к экспериментальным данным, наилучшее выравнивание обеспечивается той из них, для которой выполняется следующее условие:

$D_1^2 + D_2^2 + \ldots + D_N^2$ минимальна.

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) $X = b_0 + b_1Y$.

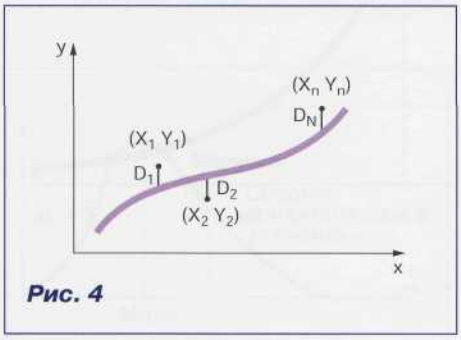


Рис. 4

$$a_0 = \frac{(\Sigma Y)(\Sigma X^2) - (\Sigma X)(\Sigma XY)}{N\Sigma X^2 - (\Sigma X^2)};$$

$$a_1 = \frac{N\Sigma XY - (\Sigma X)(\Sigma Y)}{N\Sigma X^2 - (\Sigma X^2)}.$$

(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).

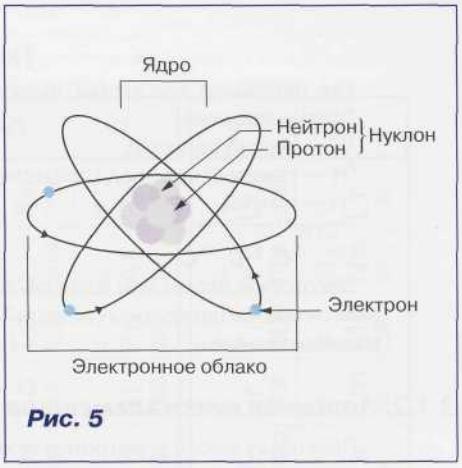


Рис. 5

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-

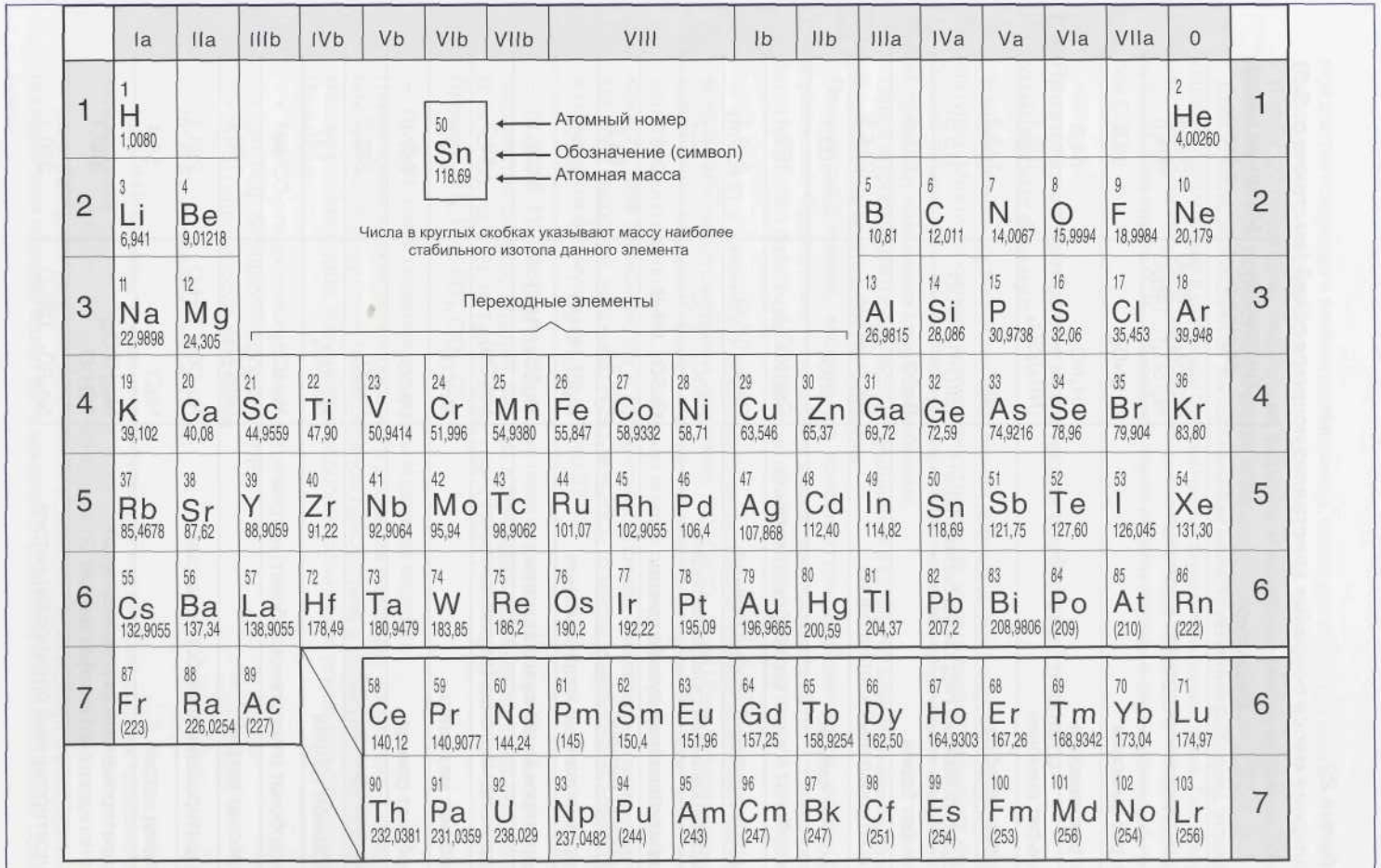


Рис. 6. Периодическая таблица элементов Менделеева

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 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Хлорид трехвалентного железа $FeCl_3$	Сульфат двухвалентного железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	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

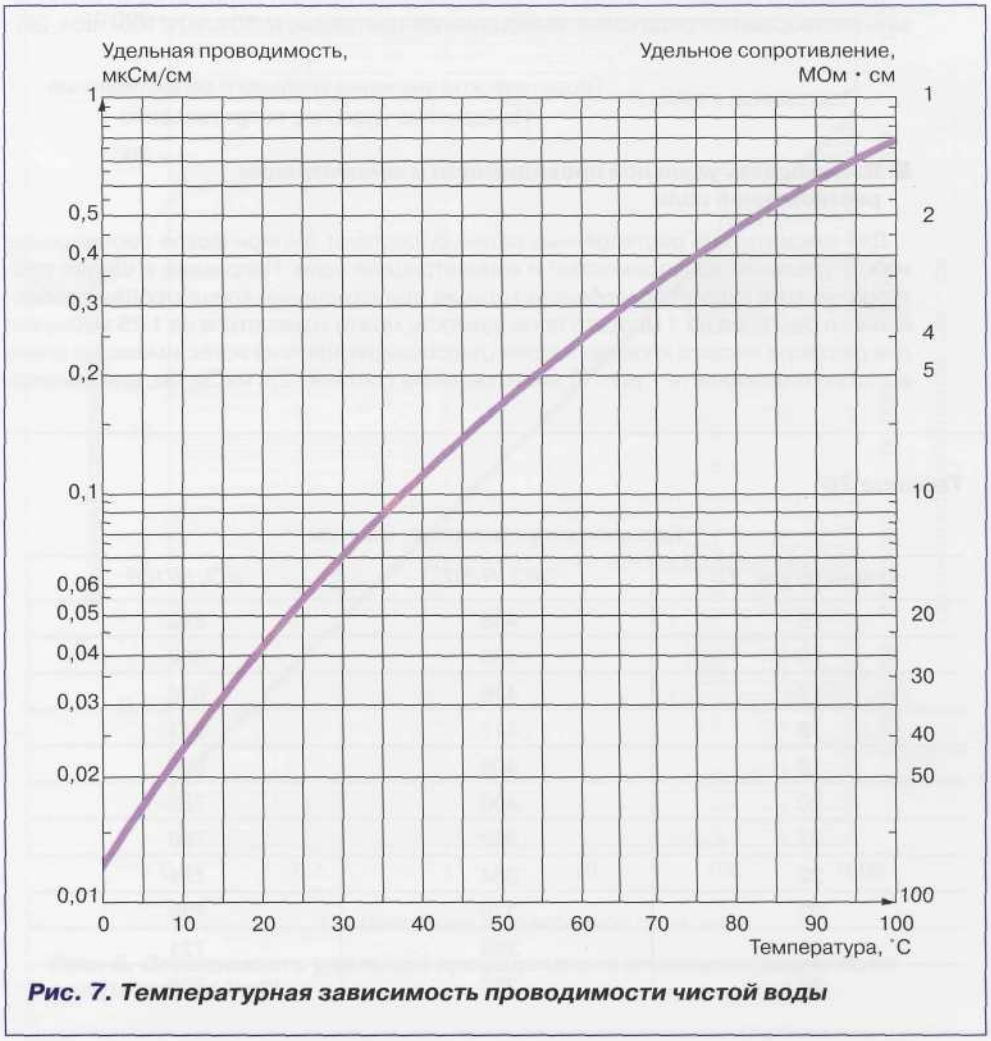


Рис. 7. Температурная зависимость проводимости чистой воды

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)).

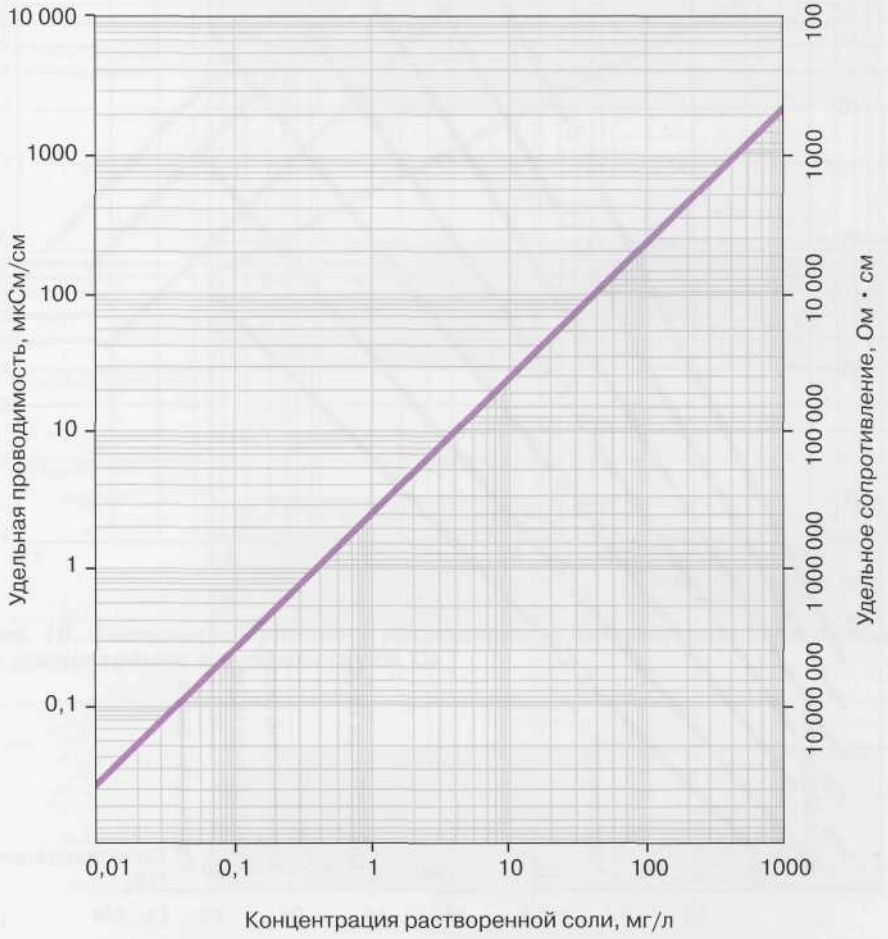


Рис. 8. Зависимость удельной проводимости от концентрации соли для раствора NaCl

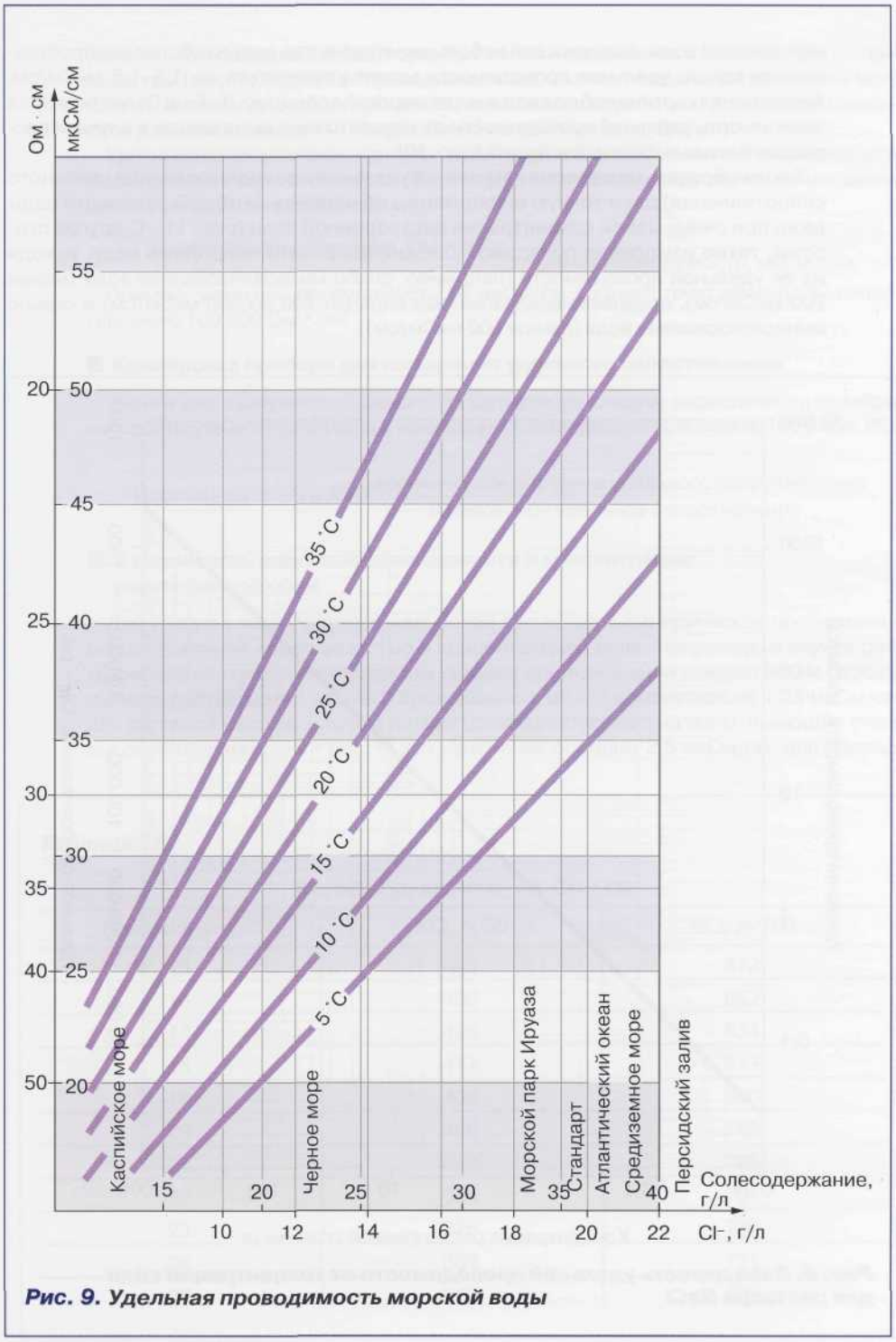


Рис. 9. ***Удельная проводимость морской воды***

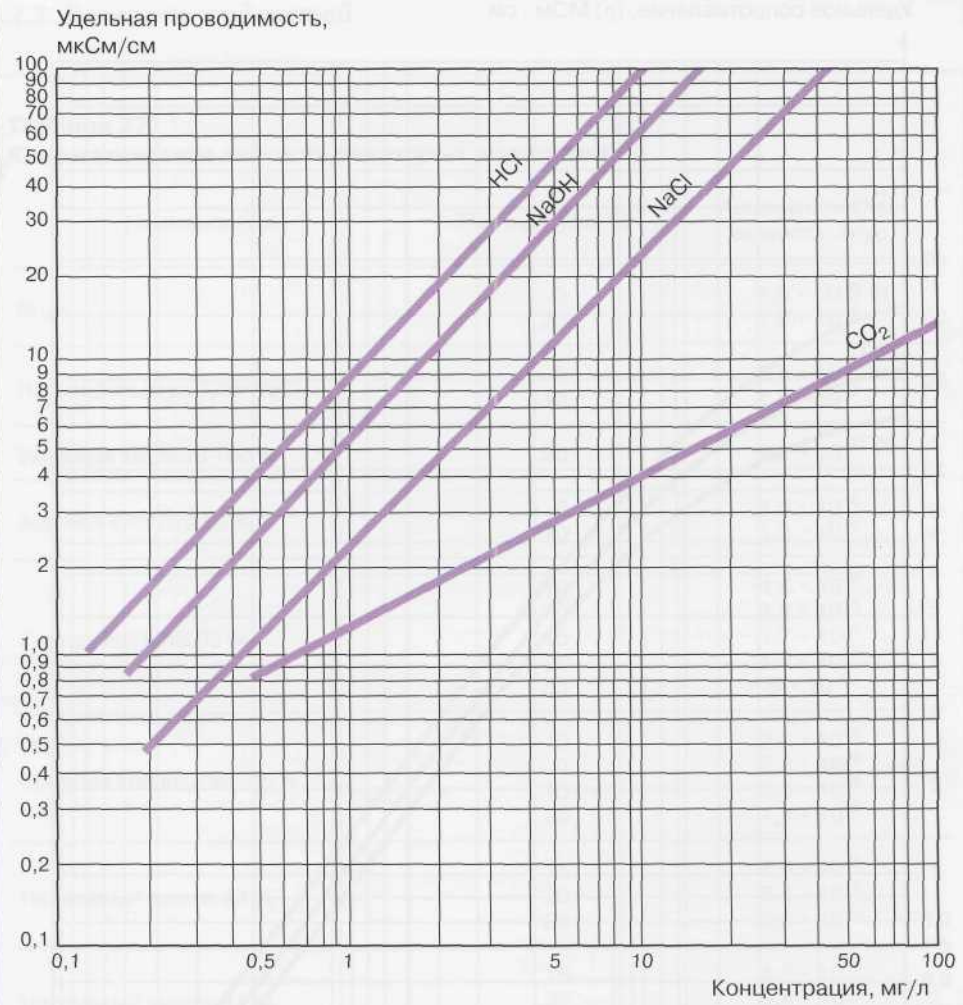


Рис. 10. Зависимость удельной проводимости деминерализованной воды от концентрации электролита (25 °С)



Рис. 11. Влияние изменения содержания ионов 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).

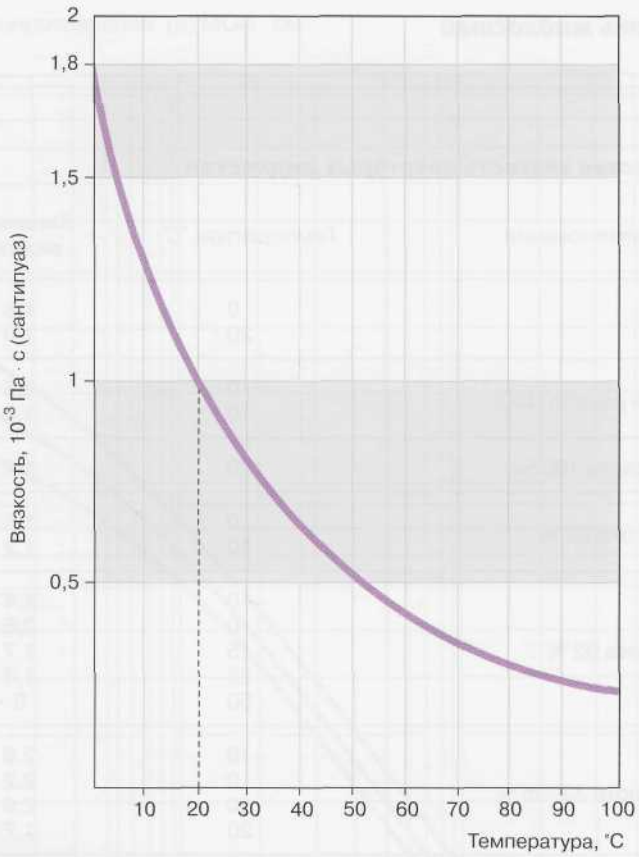


Рис. 12. Зависимость динамической вязкости воды от температуры

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

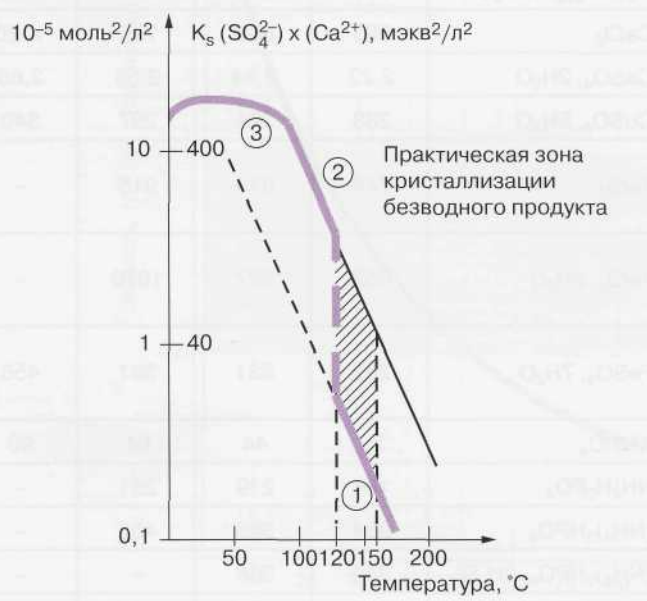
Растворимость некоторых реагентов[1] (в граммах вещества согласно химической формуле на литр воды)

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)



Практическое изменение K_s :

<100 °C	кривая 3
100-130 °C	кривая 2
>130 °C	кривая 1

Рис. 13. Изменение произведения растворимости K_s сульфата кальция в чистой воде в зависимости от температуры

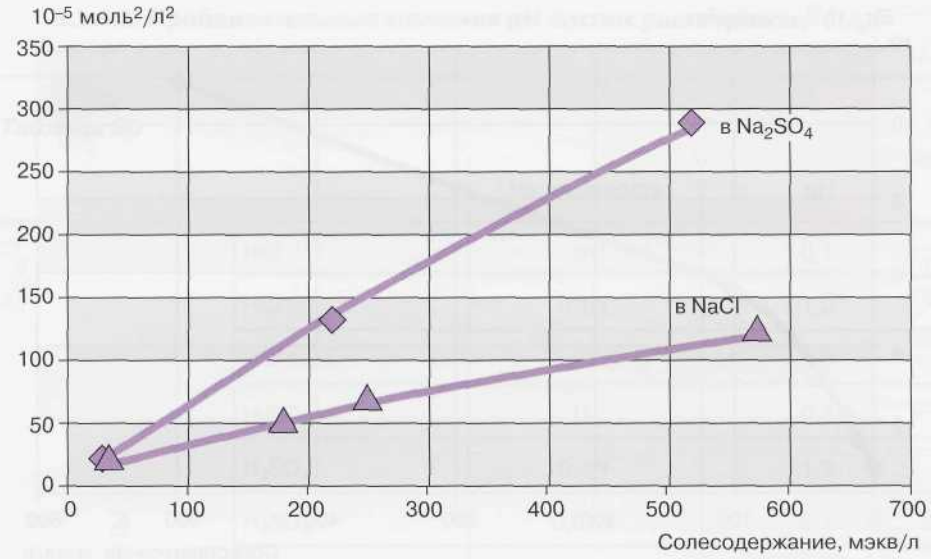


Рис. 14. Произведение растворимости $CaSO_4$, $2H_2O$ при 25 °С в зависимости от солесодержания

■ **Растворимость фторида кальция** (рис. 15 и 16)

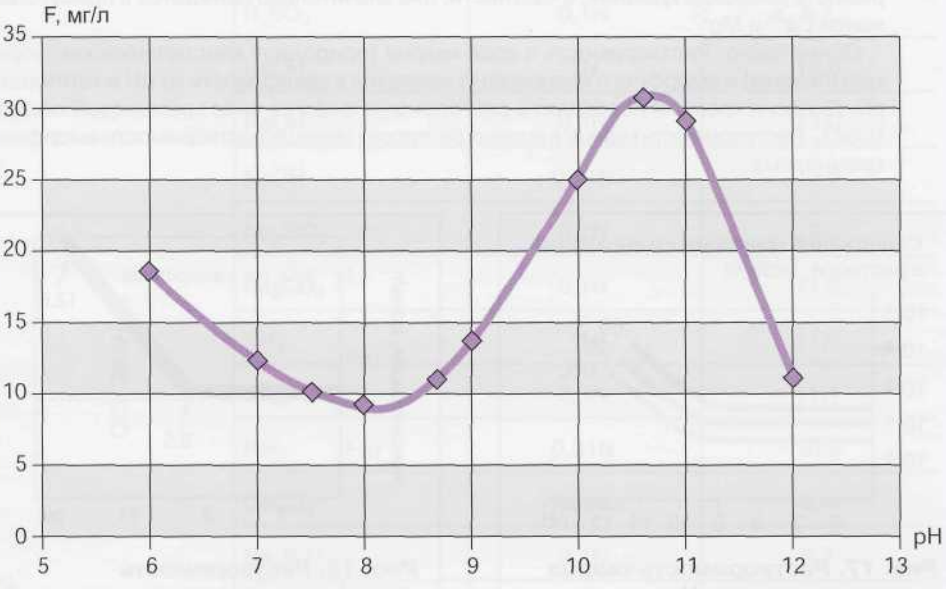


Рис. 15. Растворимость CaF_2 в зависимости от pH раствора

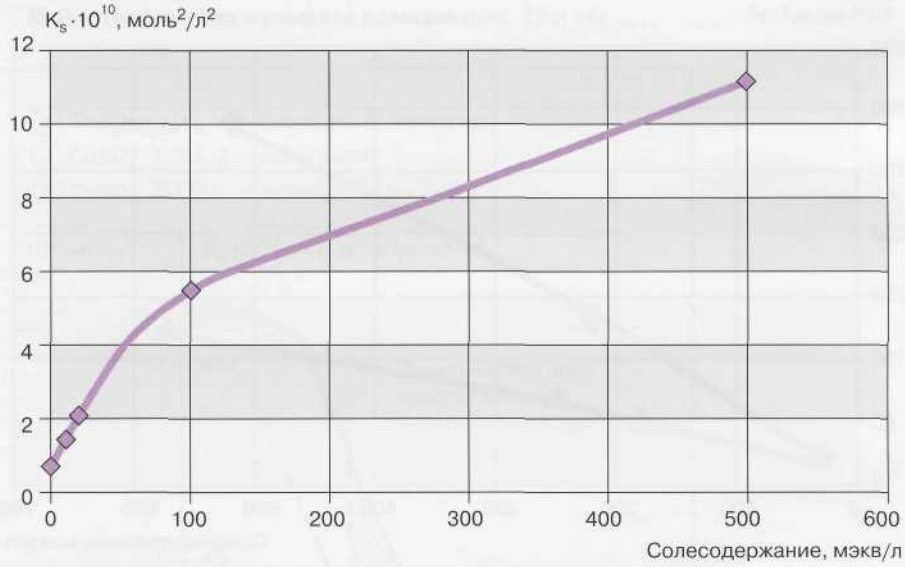


Рис. 16. Растворимость CaF_2 в зависимости от солесодержания

■ 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.

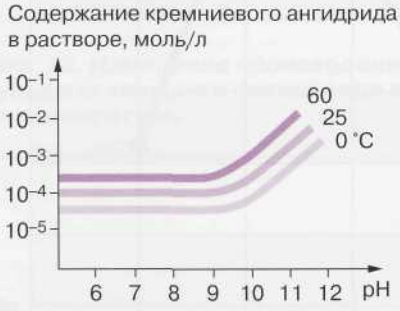


Рис. 17. Растворимость кварца в зависимости от pH и от температуры

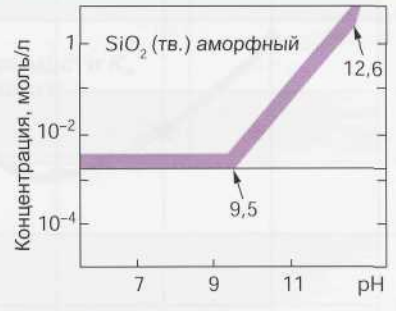


Рис. 18. Растворимость аморфного кремнезема в чистой воде при 25 °C

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

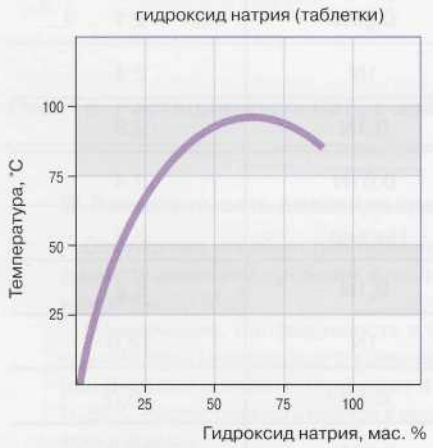


Рис. 19. Максимальная температура, достигаемая при растворении таблеток гидроксида натрия

Реакции растворения сильноэкзотермичны.

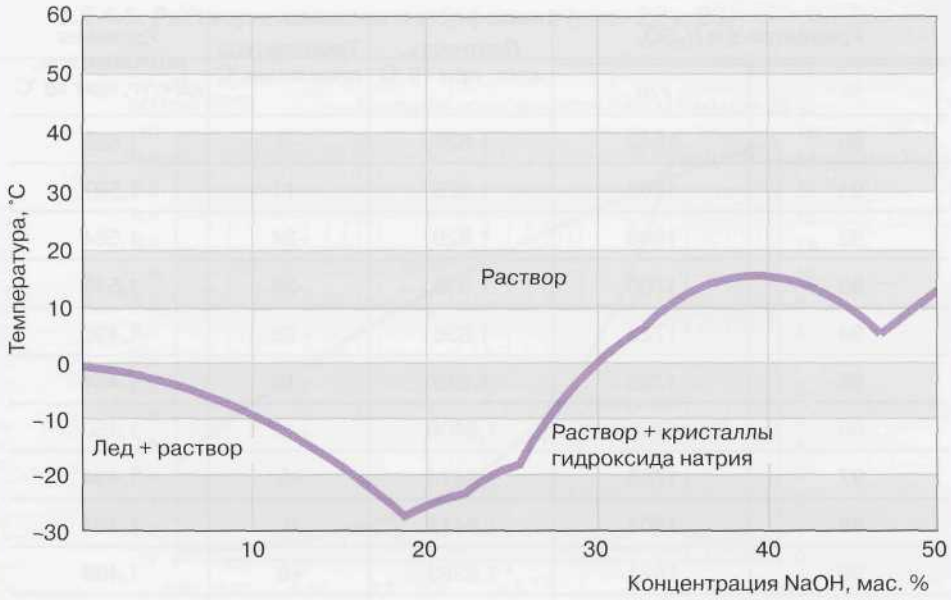


Рис. 20. Растворимость каустической соды

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

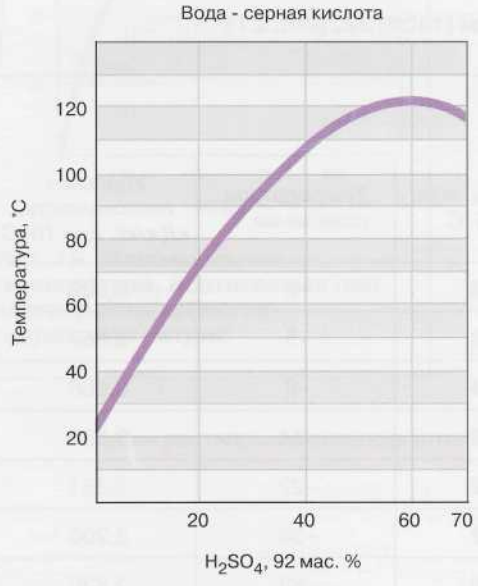


Рис. 21. Экзотермическая реакция при смешении воды с серной кислотой

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)

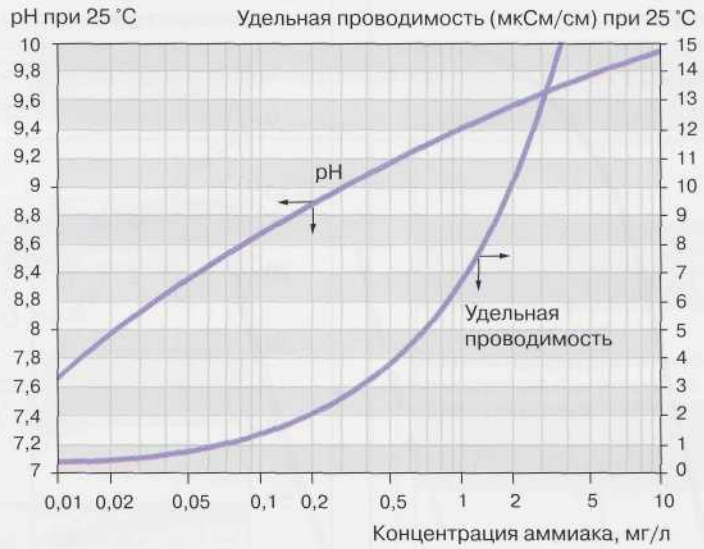


Рис. 22. ***Концентрационная зависимость pH и удельной проводимости раствора аммиака при 25 °C***

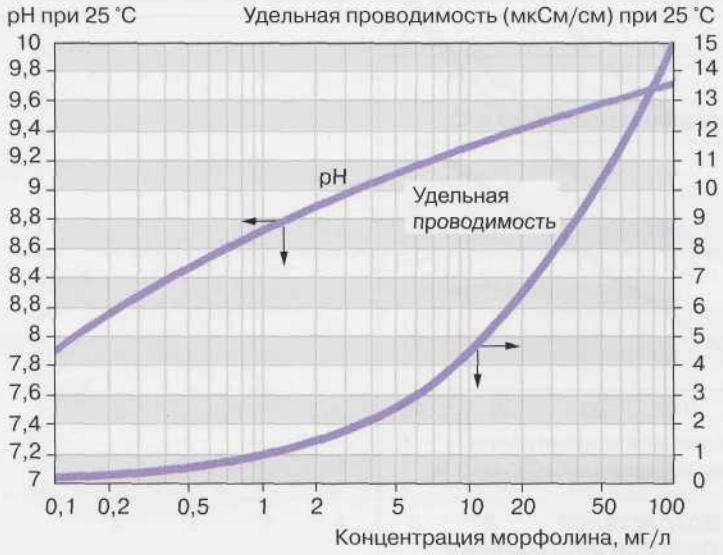


Рис. 23. ***Концентрационная зависимость pH и удельной проводимости раствора морфолина при 25 °C***

3.2.4.6. Раствор хлорида трехвалентного железа (рис. 24, 25 и 26)

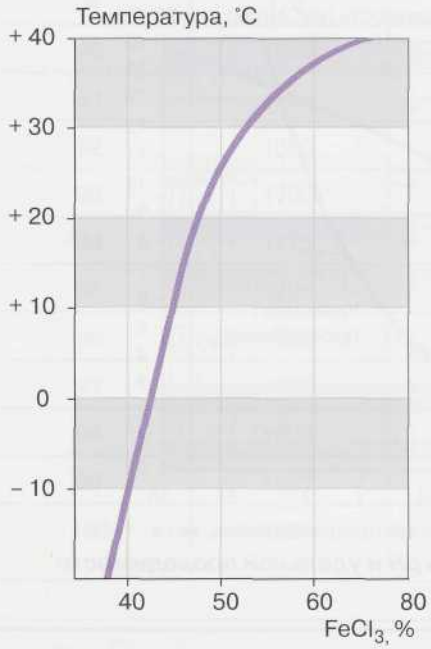


Рис. 24. Растворимость $FeCl_3$ при различных температурах

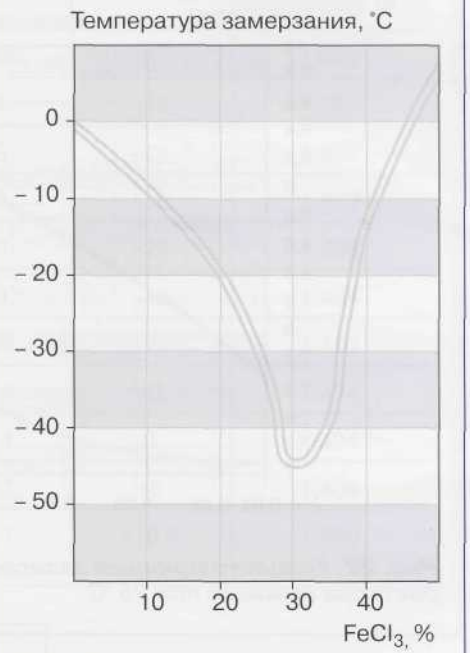


Рис. 25. Температура замерзания растворов $FeCl_3$

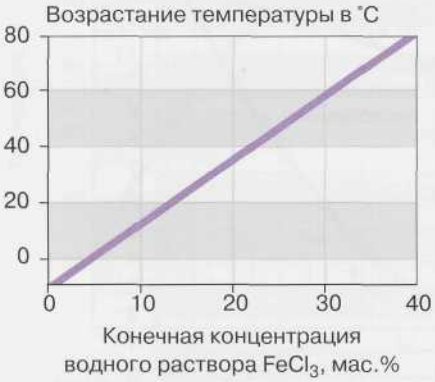


Рис. 26. Возрастание температуры при растворении хлорида трехвалентного железа в воде

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).

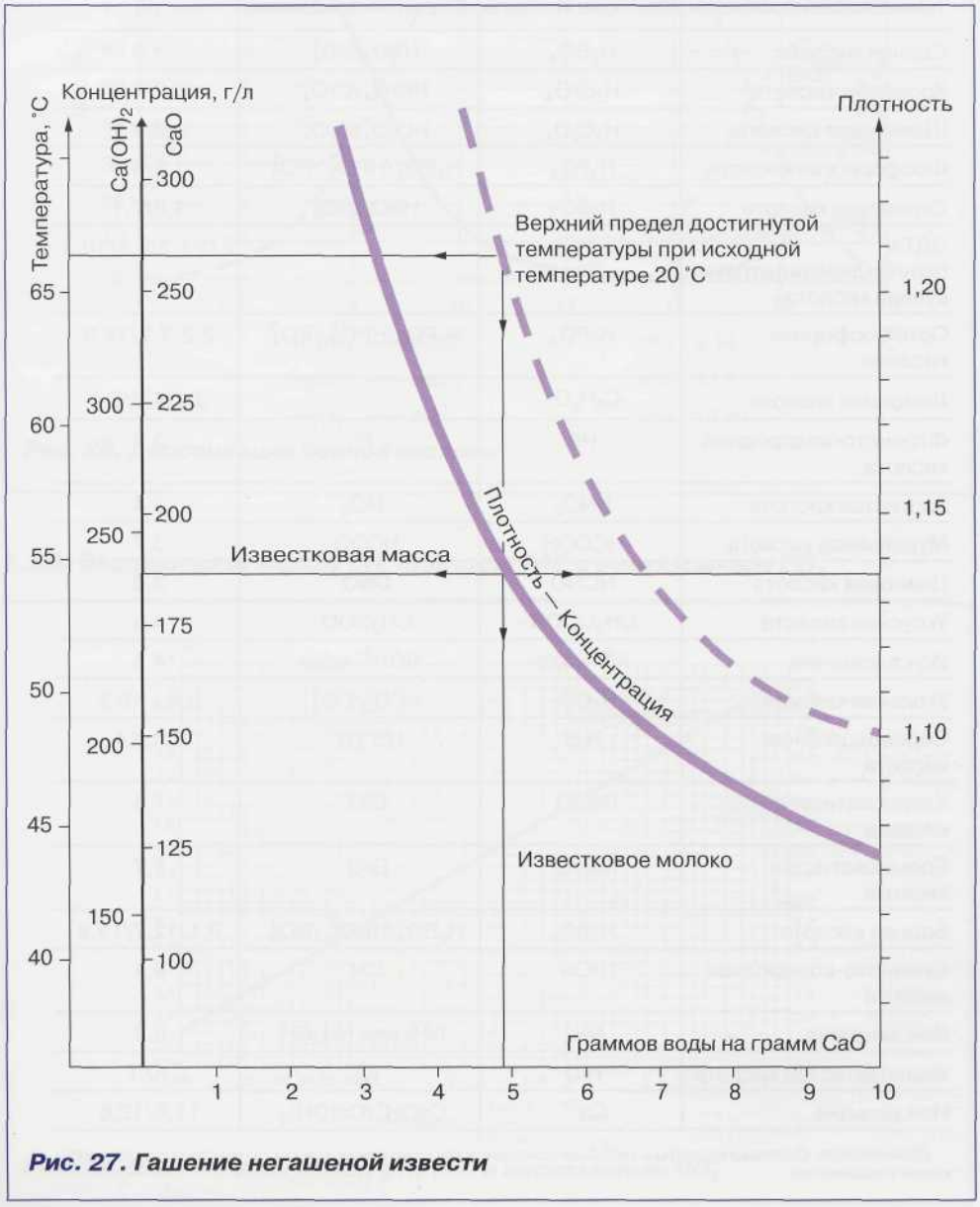


Рис. 27. Гашение негашеной извести

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).

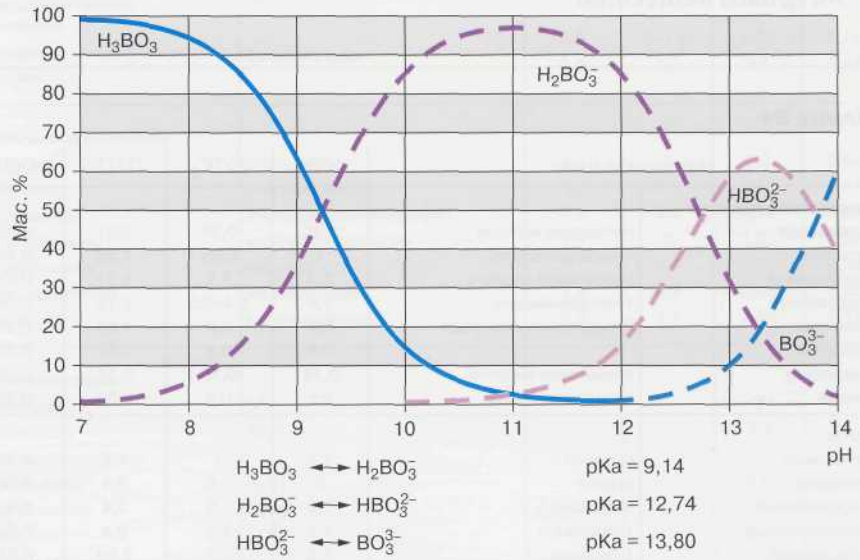


Рис. 28. Диссоциация борной кислоты

3.2.6. Взаимосвязь между pH, титром TAC и несвязанным CO_2

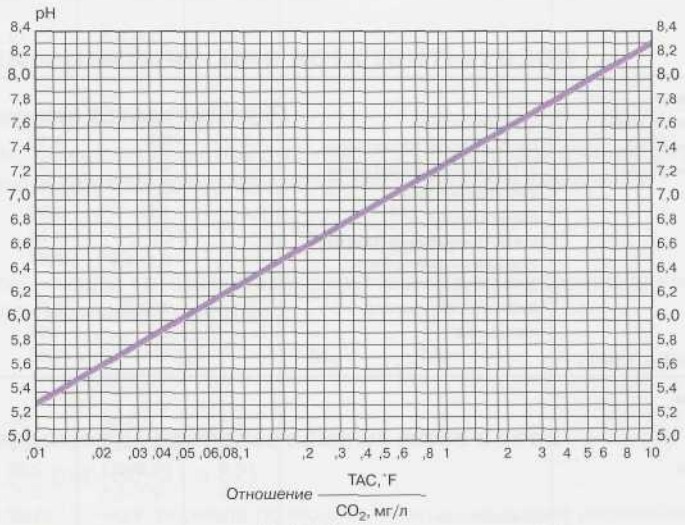


Рис. 29. Взаимосвязь между pH, TAC и несвязанным CO_2

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						

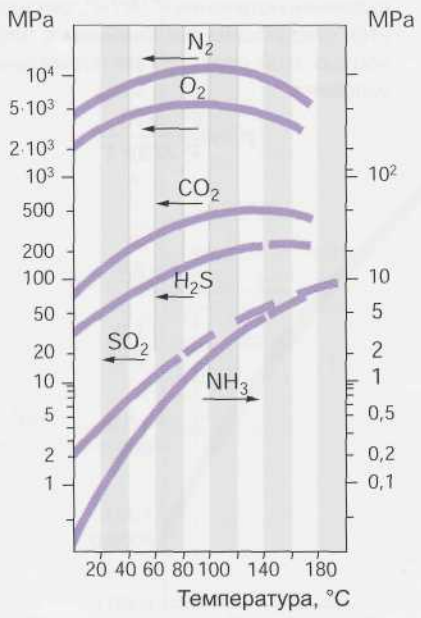
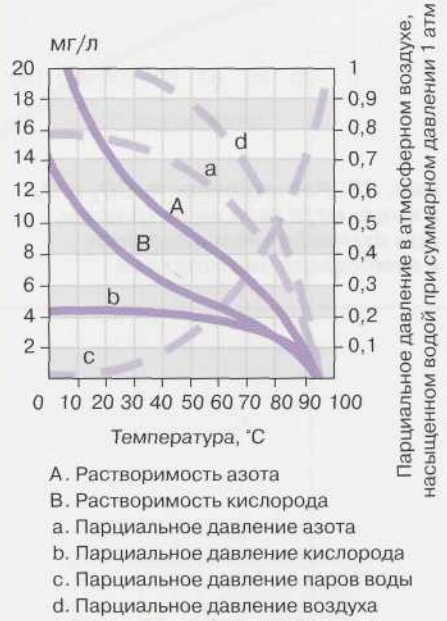


Рис. 30. Константа Генри для различных газов



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

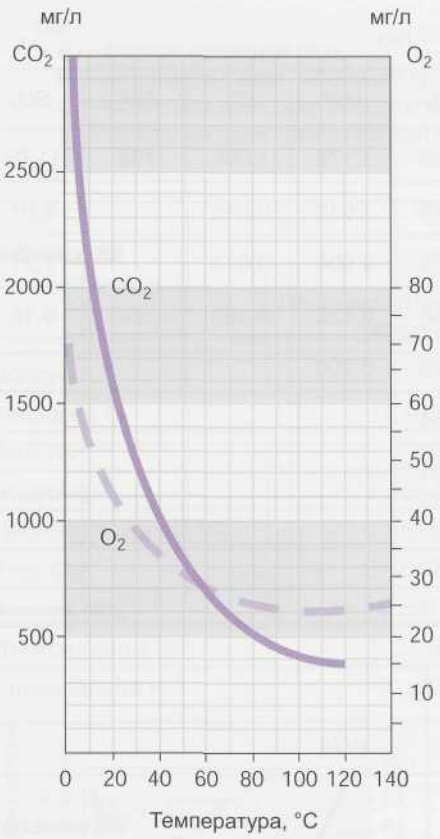


Рис. 32. Растворимость CO_2 и O_2 в воде, мг/л газа на литр воды, при атмосферном давлении в атмосфере чистого газа

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:

$$\rho' = \rho \frac{P' \quad 273}{P \; 273 + t'}.$$

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)

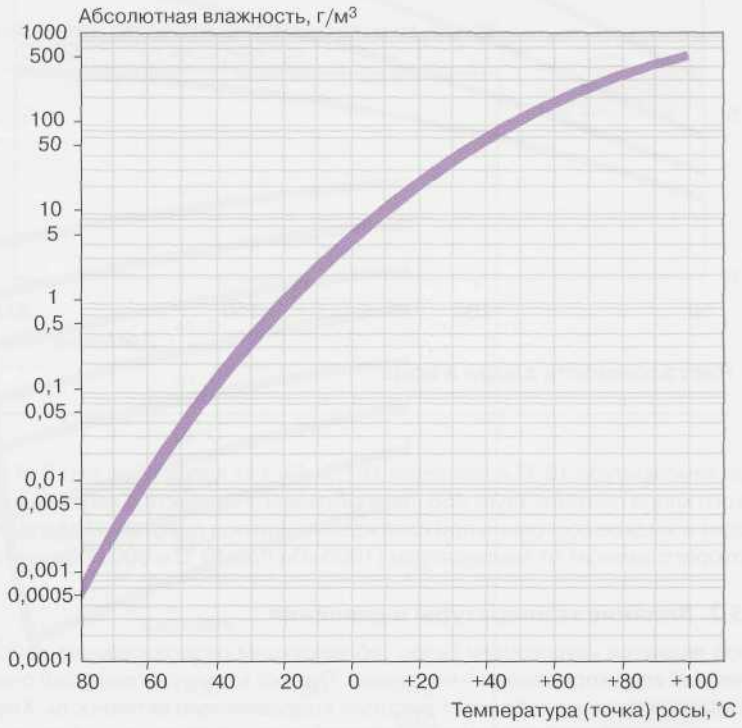


Рис. 33. Абсолютная влажность атмосферного воздуха

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.

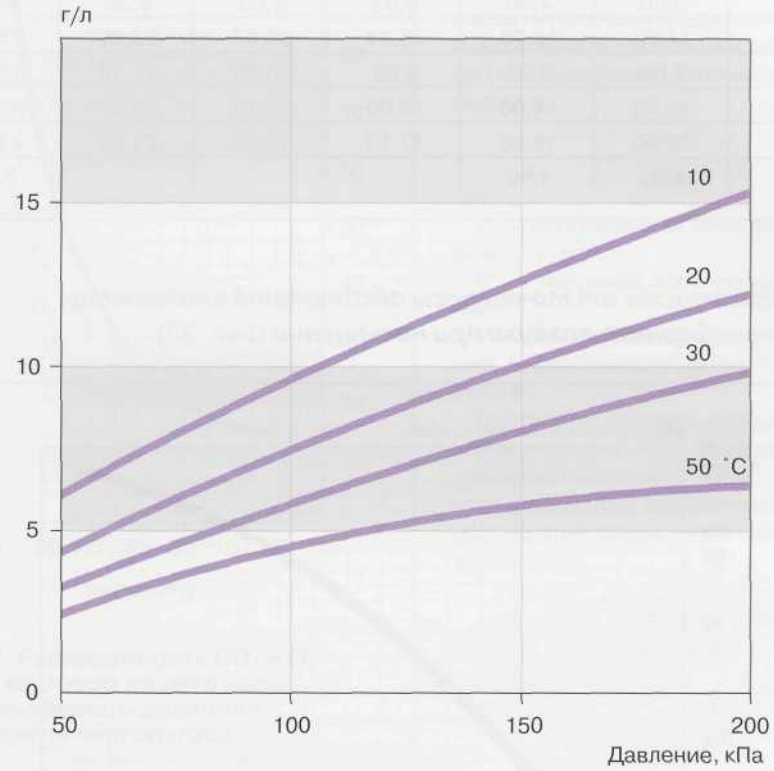


Рис. 34. Растворимость хлора в воде

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.

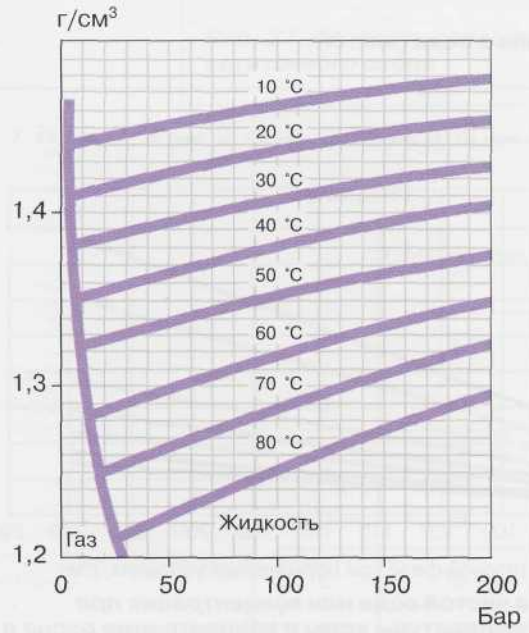


Рис. 35. Изменение плотности хлора

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)

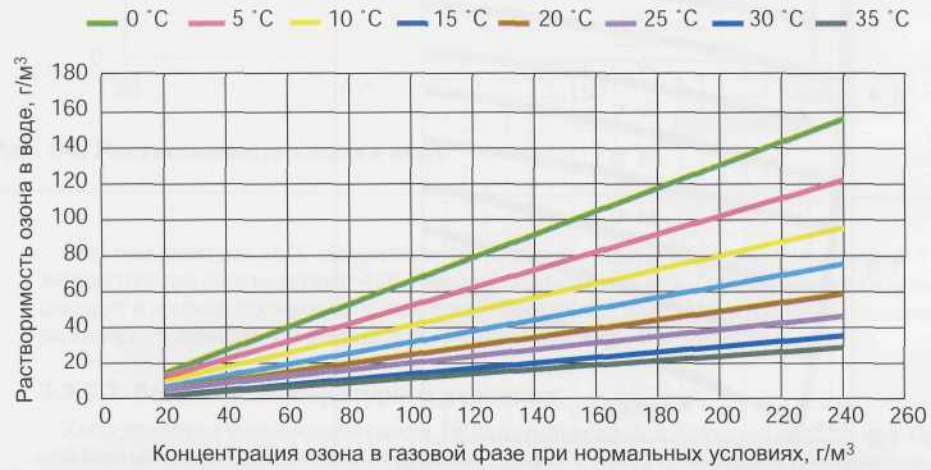


Рис. 36. Растворимость озона в чистой воде или концентрация при насыщении в зависимости от температуры воды и концентрации озона в газовой смеси при давлении 101,3 кПа (1 атм)

3.3.7.2. Разложение остаточного озона в зависимости от pH и температуры воды

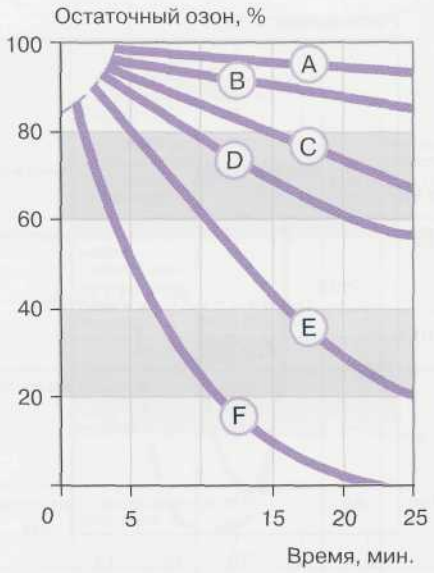


Рис. 37. Скорость разложения остаточного озона

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)

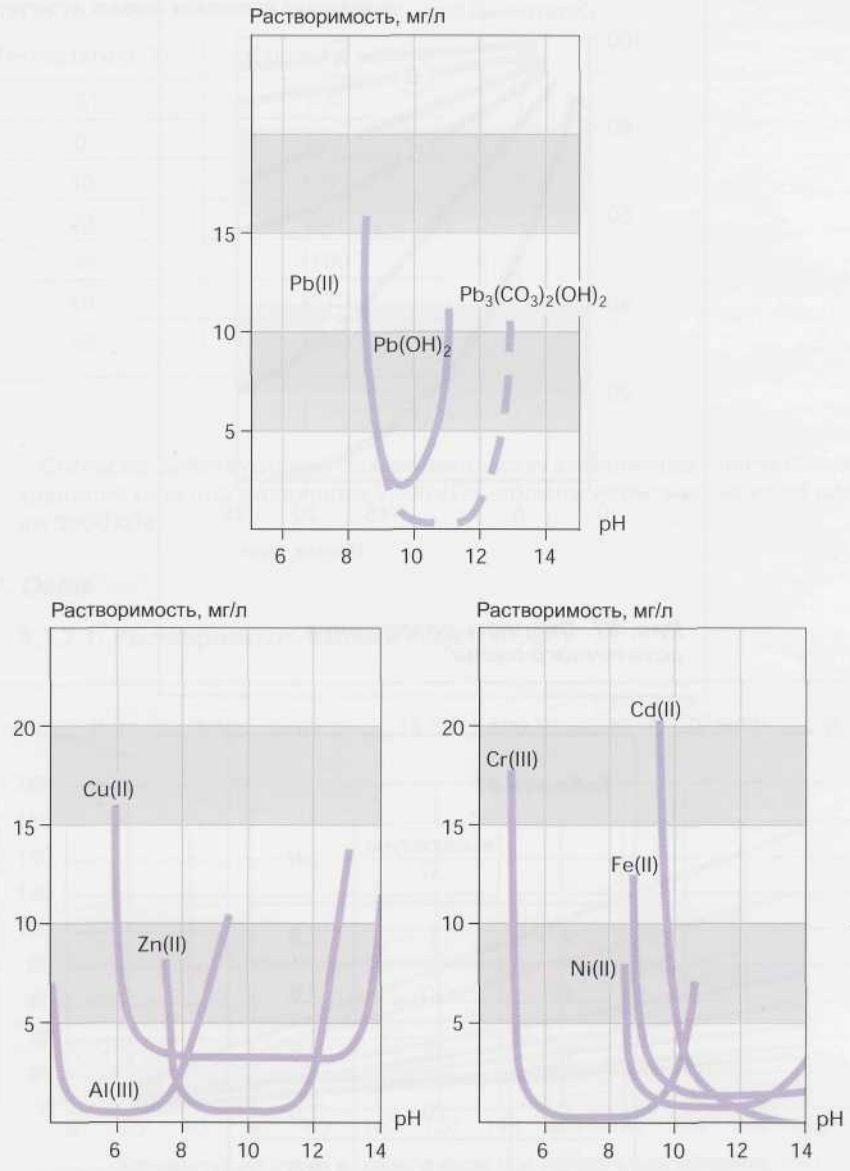


***Рис. 38.** Растворимость металлов в дистиллированной воде в зависимости от pH*

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 $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$	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 $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$)	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 $FeSO_4$, $7H_2O$	278	Коагуляция	Порошок зеленого цвета	20 % Fe	0,9	390		Имеет кислую реакцию, однако опасность его невелика
Хлорид двухвалентного железа • $FeCl_3$, $6H_2O$, 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 n 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 n 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 Раствор	80 % $NaClO_2$ 25 % $NaClO_2$	0,65 1,21	390	 –8 –10	Продукт имеет раздражающее действие. Не допускать контакта с восстановителями и органическими материалами (например, древесина, бумага, ткани). Взрывоопасен
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 Na F	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:

$$\Delta h = JL + K\frac{V^2}{2g} = \left(\frac{\lambda}{D}L + K\right)\frac{V^2}{2g},$$

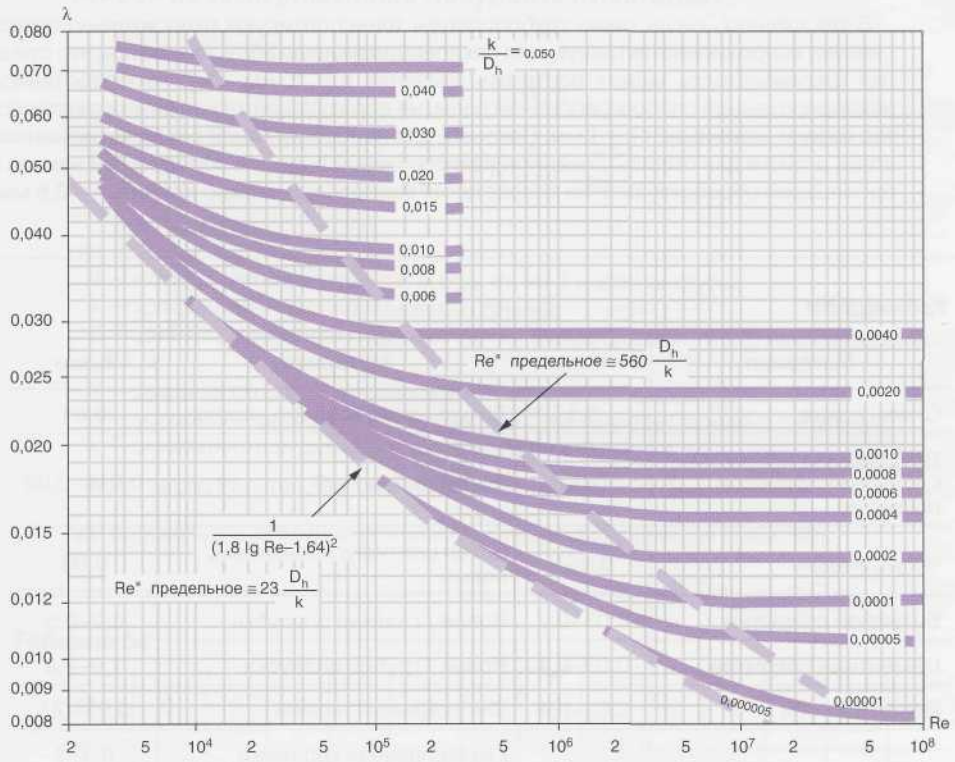


Рис. 39. Универсальная номограмма для расчета потери напора

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

$$q = mQ,$$

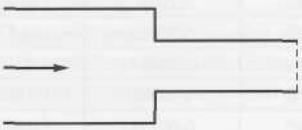
где m — коэффициент, значения которого для различных X приведены в табл. 55.

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);

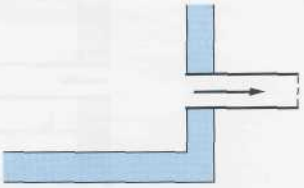
D_1 — диаметр трубы, м, перед сужением;

D_2 — диаметр трубы, м, после сужения.

Частные случаи: Отвод трубы от большого резервуара

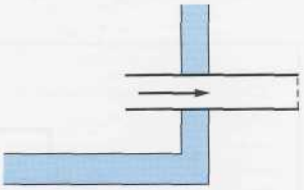
■ **Отвод трубы от большого резервуара:**

$$\Delta h = \frac{1}{2}\frac{V^2}{2g}.$$



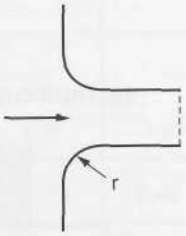
■ **С заходом трубы внутрь резервуара**
(труба выступает более, чем на ½ диаметра):

$$\Delta h = \frac{V^2}{2g}.$$



■ **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 $K = 0{,}5 + 0{,}3\cos\beta + 0{,}2\cos^2\beta$.

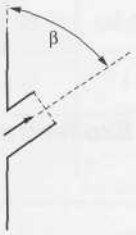
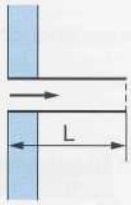


Таблица 56

β	20°	30°	45°	60°	70°	80°	90°
K	0,96	0,91	0,81	0,70	0,63	0,56	0,50



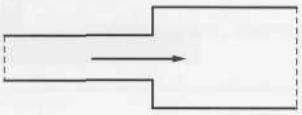
■ **С открытым подающим патрубком:**

$$\Delta h = 1{,}5\frac{V^2}{2g}$$

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:

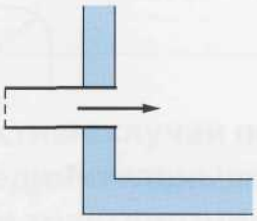
V_1 — средняя скорость перед расширением, м/с;

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:



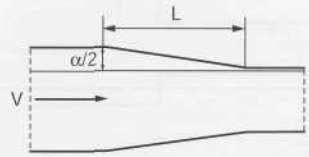
$$\Delta h = \frac{V^2}{2g}.$$

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.

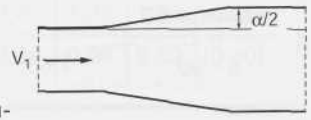
Таблица 57

$n = \frac{D}{d}$	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**

$$\Delta h = K\frac{V^2}{2g}.$$

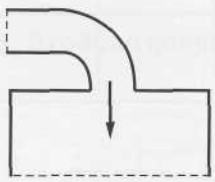


Значения K:
r — радиус кривизны изгиба, м;
d — диаметр трубы, м.

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**

$$\Delta h = \frac{V^2}{2g}.$$

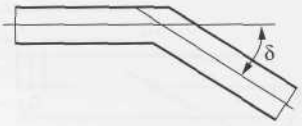


Таблица 60

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.

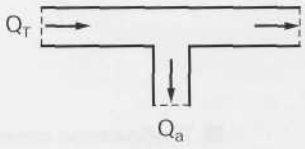
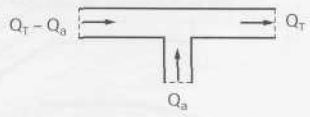


Таблица 61

$\frac{Q_a}{Q_T}$	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**



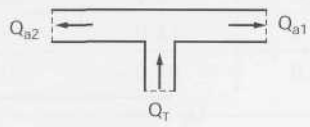
$$\Delta h = K\frac{V_T^2}{2g},$$

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)

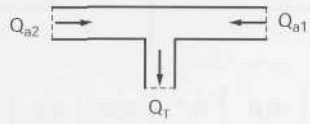


$$\Delta h_i = Kr_i\frac{V_T^2}{2g};$$

$$Kr_1 = 1 + 0{,}3\left(\frac{Q_{a_1}}{Q_T}\right)^2;$$

$$Kr_2 = 1 + 0{,}3\left(\frac{Q_{a_2}}{Q_T}\right)^2.$$

■ **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.

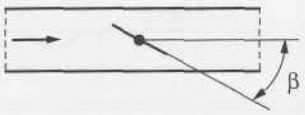


Таблица 63

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

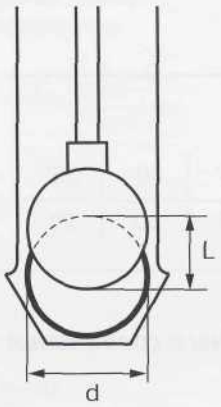


Таблица 64

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**

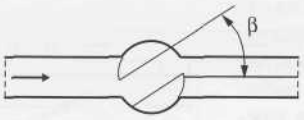


Таблица 65

β	10°	20°	30°	40°	45°	50°	55°
K	0,31	1,84	6,15	20,7	41	95,3	275

■ **Откидная (створчатая) заслонка**

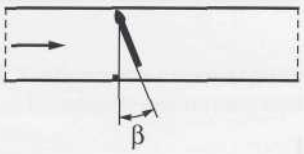


Таблица 66

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

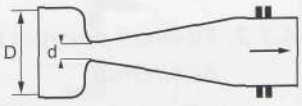
	Наиболее употребительные значения K	*Диапазон значений K*
Клапан с параллельными седлами	0,12	0,08–0,2
Клапан с наклонными седлами		0,15–0,19
Угловой клапан		2,1–3,1
Игольчатый клапан		7,2–10,3
Вентиль с проходным клапаном	6	4–10
Вентиль с угловым клапаном		2–5
Поплавковый вентиль	6	
Пробочный клапан		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

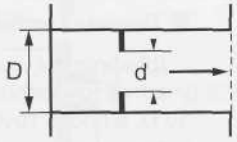
$$C_v = 13{,}3\frac{Q}{\sqrt{\Delta h}},$$

где:
Q — расход, л/с;
Δh — потеря напора, м вод. ст.

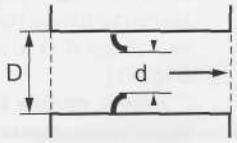
Трубки Вентури



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.

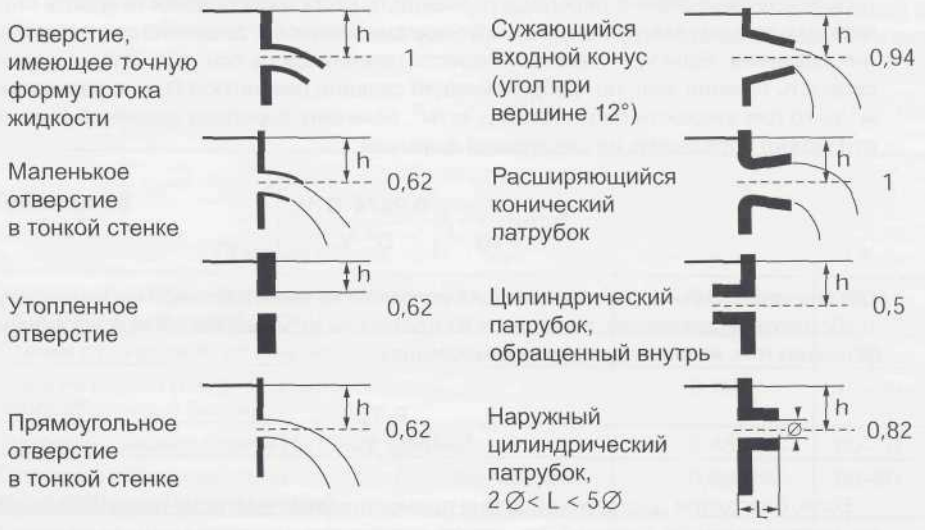


Рис. 40

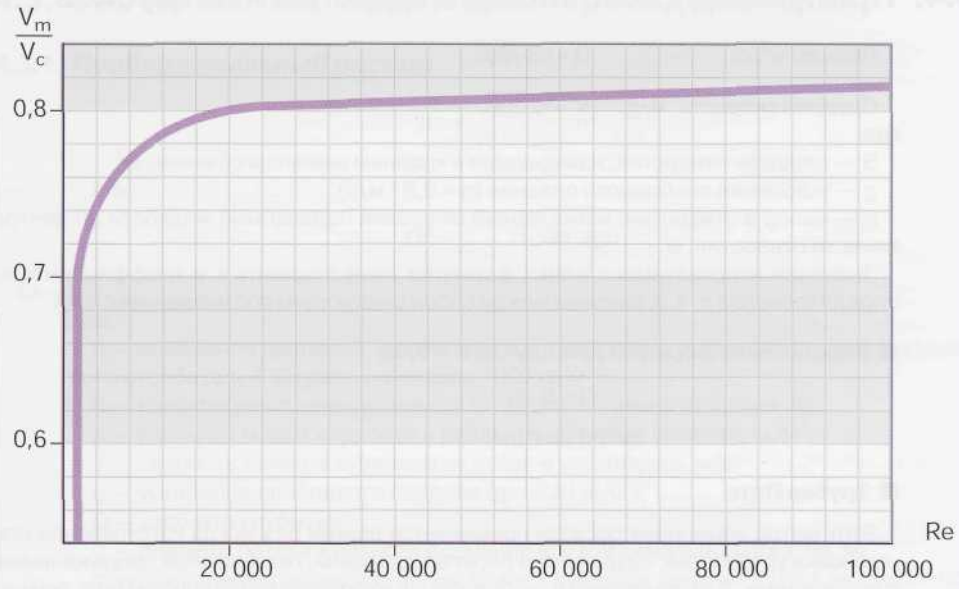


Рис. 41. Значения отношения $\frac{V_m}{V_c}$ для измерений с трубкой Пито

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

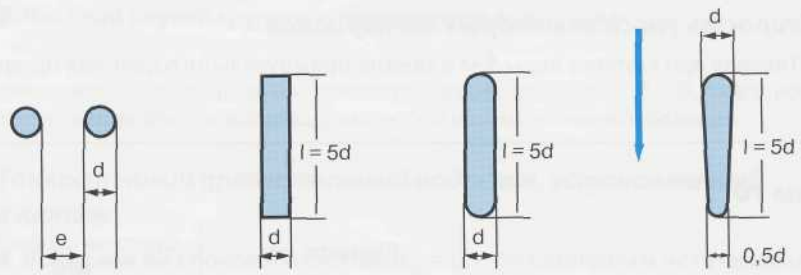
Расчет выполняется так же, как и для трубопроводов (см. п. 4.2), вниз по течению и для скорости полученного равномерного потока в спокойном состоянии. Локальные гидравлические прыжки выше по течению отражают перепады напора на местных гидравлических сопротивлениях.

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.



$K_2 = 0{,}74$ $K_2 = 1$ $K_2 = 0{,}76$ $K_2 = 0{,}37$

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 привдены 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):

$$\mu_2 = 0{,}410\left[1 + \frac{1}{1000h + 1{,}6}\right]\left[1 + 0{,}5\frac{h^2}{(h+P)^2}\right].$$

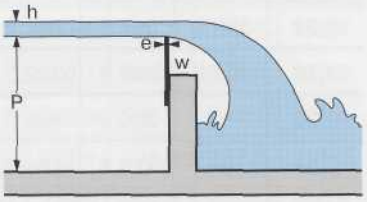


Рис. 43

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

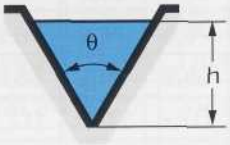
$$P \geq 0{,}30 \text{ м}; l > 0{,}31\ L; 0{,}025\frac{L}{l} \leq h \leq 0{,}80 \text{ м}; h \leq P.$$

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

$$\underbrace{\Delta h_0 = J_0 L_0}_{\text{Трение}} + \underbrace{K_0 \rho \frac{V_0^2}{2}}_{\substack{\text{Местные}\\ \text{гидравлические}\\ \text{сопротивления}}},$$

где $J_0 = \frac{\lambda}{D_r}\frac{V_0^2}{2}$.

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

$$\Delta h_0 = \frac{\rho}{1000}\left(\frac{64}{Re D_r}L_0 + K_0\right)\frac{v_0^2}{2g},$$

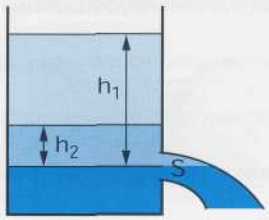
где коэффициент K_0 принимает частные значения, которые рассчитываются с помощью специальных сооружений.

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;

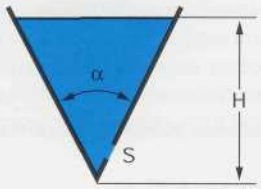
k — коэффициент сужения отверстия (см. п. 4.4);

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



$$t = \frac{2\pi}{5} \frac{tg^2 \frac{\alpha}{2}}{ks\sqrt{2g}} (H)^{5/2}.$$

(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

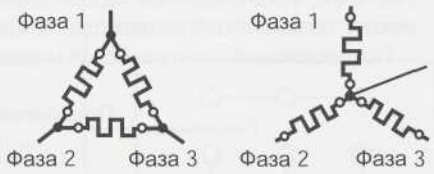
	Однофазная сеть	*Трехфазная сеть*
Полная (кажущаяся) мощность	ul	$\sqrt{3}$ Ul
Активная мощность	ul cosφ	$\sqrt{3}$ Ul cosφ
Реактивная мощность	ul sinφ	$\sqrt{3}$ Ul sinφ

Количество теплоты, выделяемой в течение одной секунды электрической цепью, имеющей сопротивление R при прохождении тока I, описывается следующим выражением:

$$W, Дж = Pt = RI^2.$$

■ **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 $tg\varphi = 0{,}4$).

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).

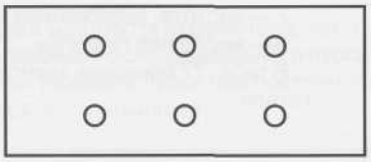


Рис. 47. Распределительная коробка с 6 выводами

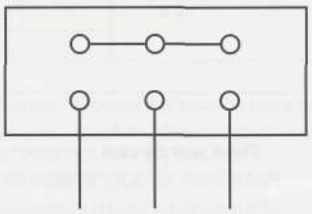


Рис. 48. Соединение звездой. Двигатель 220/380, напряжение питания 380 В

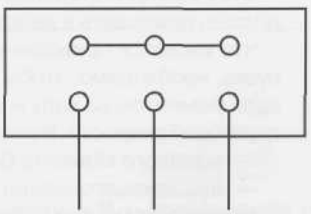


Рис. 49. Соединение треугольником. Двигатель 220/380, напряжение питания 220 В

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 Gd', 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 Gd') 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 $\cos\theta$ 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, мм^2	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!

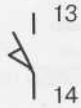
Таким образом, прежде всего необходимо ознакомиться с местными тарифами на электроэнергию и составить эксплуатационный баланс.

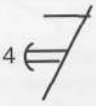
5.4. Графические символы на электрических схемах (в соответствии со стандартами CEN)

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

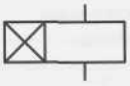
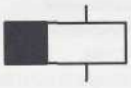
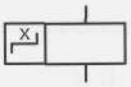
	Конечный выключатель, размыкающий контакт
	Замыкающий контакт *с замедлением* при включении устройства, содержащего контакт
	Замыкающий контакт с замедлением при выключении устройства, содержащего контакт
	Размыкающий контакт с замедлением при включении устройства, содержащего контакт
	Размыкающий контакт с замедлением при выключении устройства, содержащего контакт

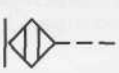
5.4.2. Переключатели

	Многопозиционный переключатель. Применять для небольшого числа позиций
	Многопозиционный переключатель

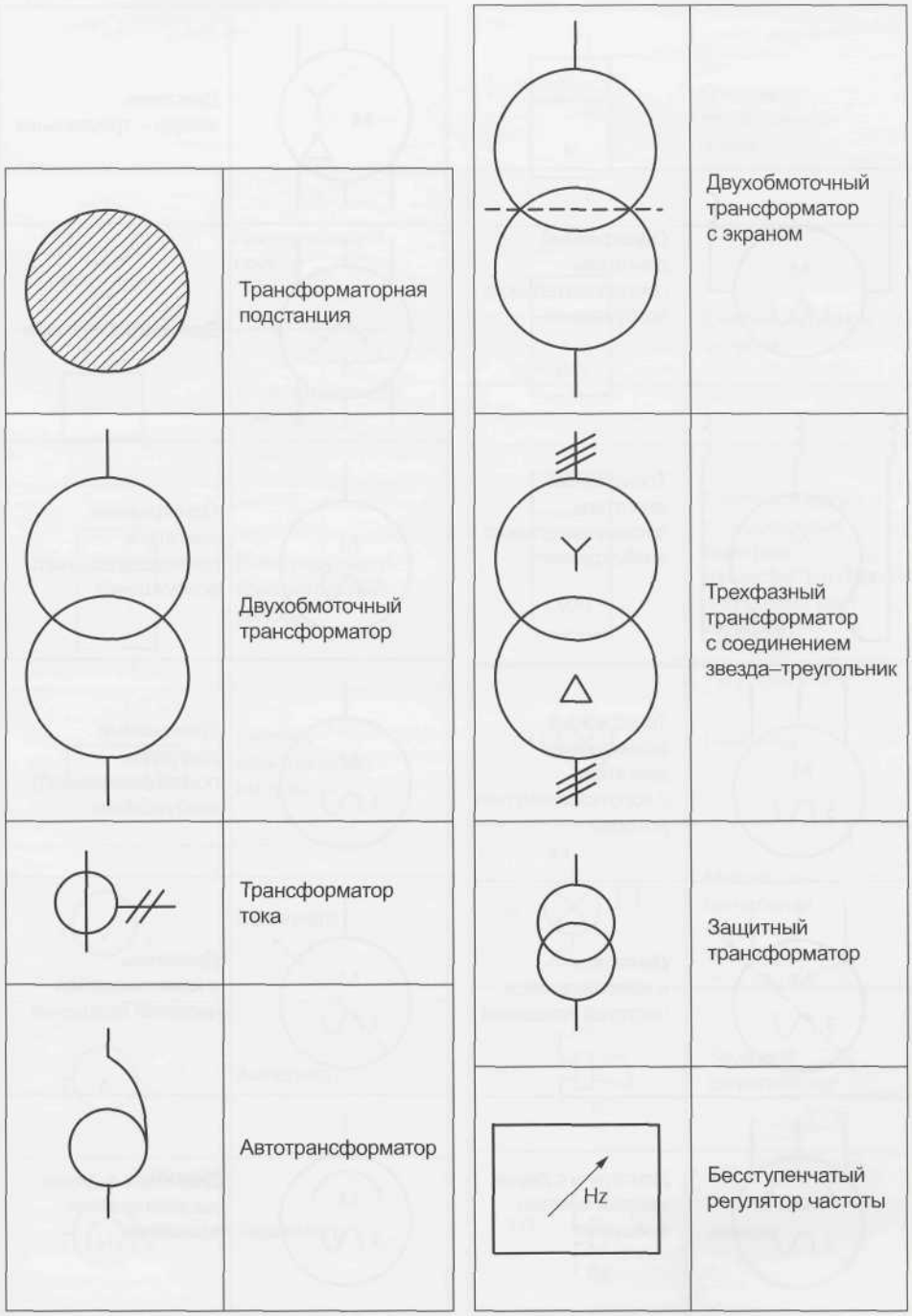
	*Схема позиций*
	Кулачковый переключатель

5.4.3. Управляющие органы

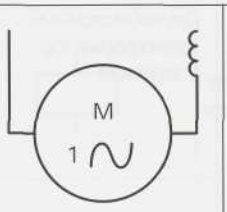
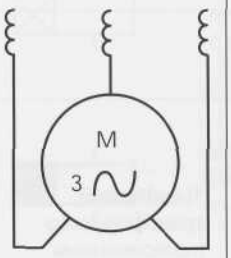
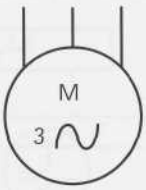
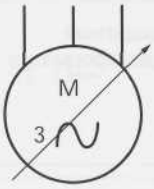
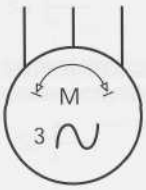
	Управляющий орган, катушка реле
	Управляющий орган пускового реле с задержкой времени
	Управляющий орган реле с задержкой выключения
	Управляющий орган шагового реле (число шагов – x)
	Контактные часы
	Исполнительный орган немедленного действия типа ладонного кнопочного выключателя
	Кнопочное управление
	Привод с вращательным движением

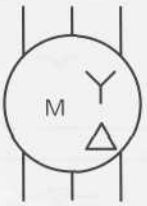
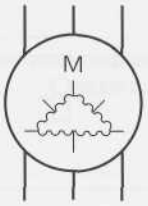
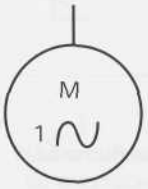
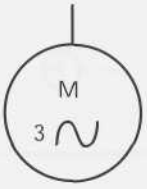
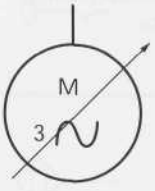
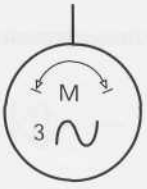
	Ступенчатый привод
	Механическая блокировка между двумя аппаратами
	Управление ключом
	Устройство с установленным зацеплением
	Устройство с разъединенным зацеплением
	Управление с помощью электрических часов
	Исполнительный орган немедленного действия со ступенчатым приводом
	Управление посредством «эффекта близости»
	Управление посредством прикосновения

5.4.4. Трансформаторы

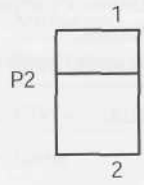
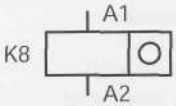
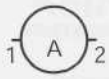


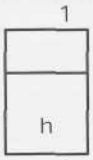
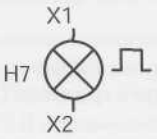
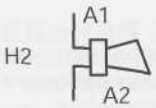
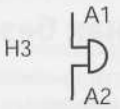
5.4.5. Двигатели

	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 A1 A2	Зуммер
H5 A1 A2	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

$$r_t = r_o(1 + at°),$$

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).

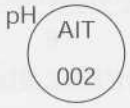


Примечания.
[1] Если приборы или аппаратура установлены за щитом или недоступны для оператора, употребляются те же символы, но горизонтальные линии заменяются пунктирными.
[2] Место размещения аббревиатур, идентифицирующих тип анализа.

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 кодирования 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[1]	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[1]	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	Многофункциоальность	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 абс./отн. Относительное давление для безопасности	PD PS	PP PSE	PI, PIS PDI	PT, PIT PDT	PR PDR	PC, PIC, PDC	PSH PDS H	PY PDY	PV PDV	PZ PDZ PSZ	PCV PDC V PSV	PLH PDL H	PAH PDA H
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 для безопасности	TD TJ TS	TE TDE TW TSE	TI, TIS TDI	TT, TIT TDT	TR TDR	TC, TIC, TDC	TSH ... TDSH	TY TDY	TV TDV	TZ TDZ	TCV TSV	TLH... TDLH	TAH... TDAH
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 Суммарная масса	WQ	WE	WI WQI	WT, WIT	WR	WC, WIC	WSH	WY	WV	WZ		WLH	WAH
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 °C.

7.1.2.4. Диаграмма водяного пара

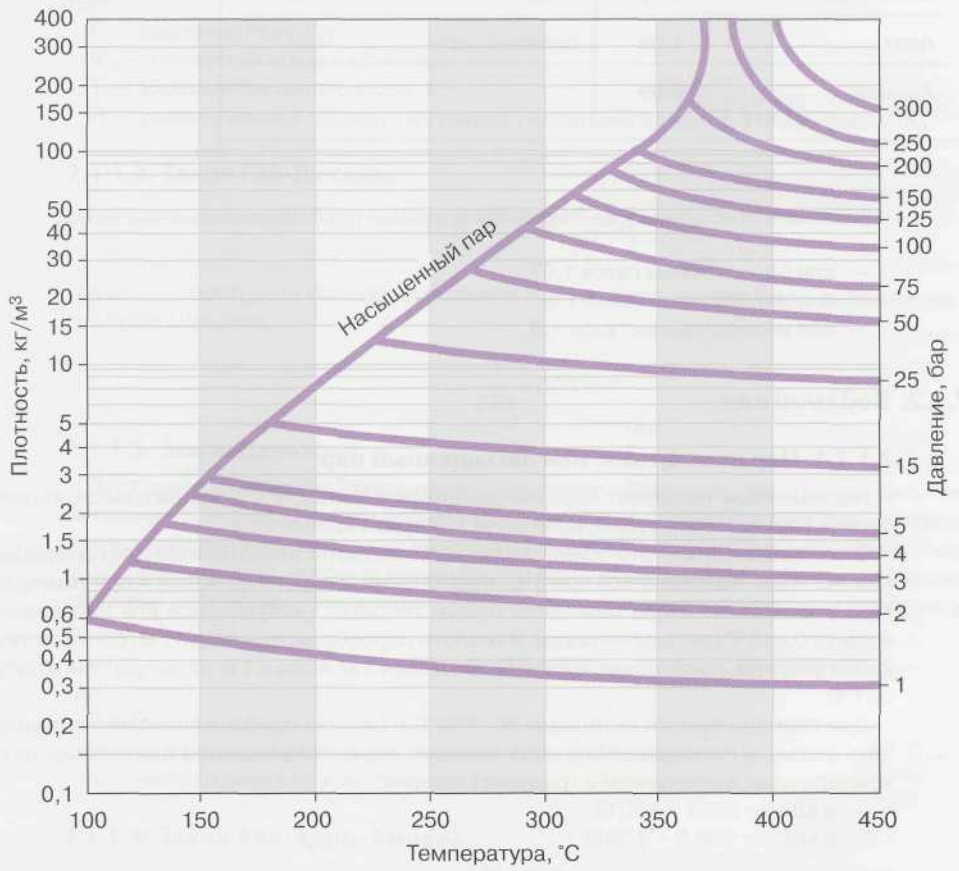


Рис. 51. Плотность паров воды в зависимости от температуры и давления (выдержка из французского стандарта NF X.10.101)

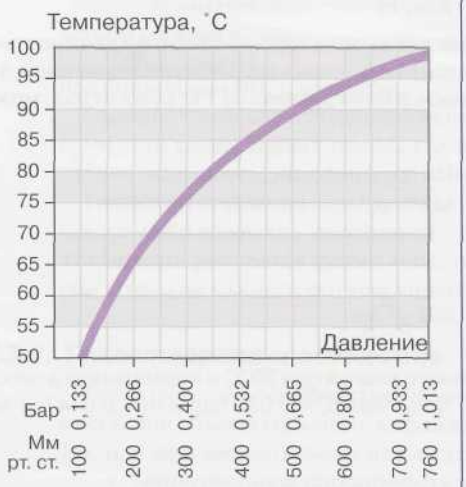


Рис. 52. Температура кипения воды под вакуумом

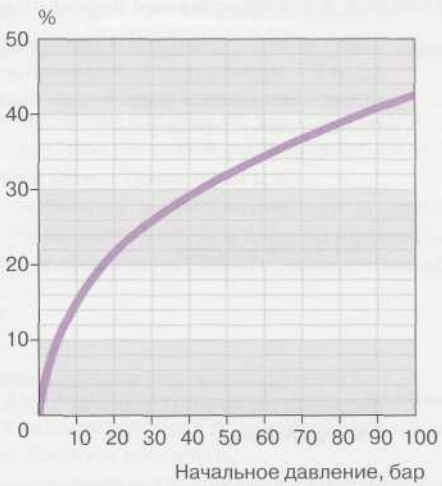


Рис. 53. Процентная доля воды, испаряющейся в результате адиабатического расширения насыщенного пара при атмосферном давлении

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:

- **теплотворную 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) топлива**: 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 (тер)**. 1 тер 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 ∅, 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

$t_1 \leftarrow t_0$

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 $Pr = q_v \Delta T$ Ср.

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.

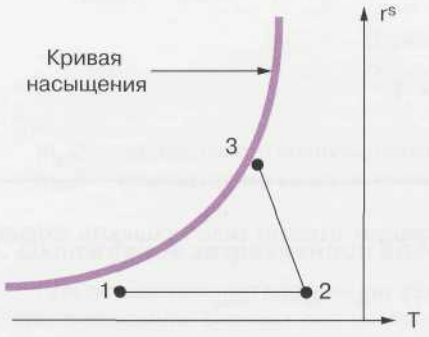
Промышленные охладители традиционного типа изготавливают согласно схеме, показанной на рис. 18 гл. 2 (п. 3.3.2).

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:

$$Pr = (H_2^S - H_1^S) \cdot m_{as} = q_v C p \Delta T_{воды}.$$

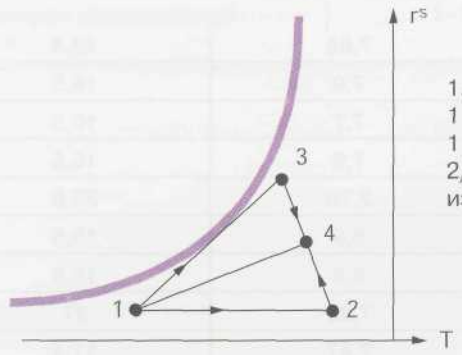
7.4.3. Охладители смешанного типа (мокрое-сухое охлаждение): «колонна без клубов пара»

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.



1. Исходное состояние воздуха
1 → 2. Сухая зона (см. 2)
1 → 3. Мокрая зона (см. 1)
2/3 → 4. Смешение воздуха из двух источников

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/дм³*	*Коэффициент линейного расширения в интервале 20–100 °С, (мм/°С) · 10⁶*
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

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.2 : 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



Глава 9

ВВЕДЕНИЕ 777

1. СОРОУДАЛЕНИЕ, ПРОЦЕЖИВАНИЕ, РАЗМЕЛЬЧЕНИЕ 778
2. УДАЛЕНИЕ ПЕСКА 791
3. ОБРАБОТКА ОТХОДОВ ОТ ЧИСТКИ СЕТЕЙ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЛИНИЯ ARENIS 800
4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖИРОВ И МАСЕЛ 803
5. СПЕЦИФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЖИРОВ 811

Глава 9

Предварительная обработка

Введение

В городские коллекторы сточных вод, особенно в случае общесплавных сетей канализации, попадают самые разнообразные материалы, различающиеся по своей природе, форме и состоянию.

Предварительная обработка воды необходима для защиты водозаборов, насосных станций и трубопроводов от забивания, для предотвращения абразивного действия примесей на оборудование, используемое для обработки воды, а также для удаления всех загрязнений, способных помешать любой последующей обработке.

К предварительной обработке относят следующие процессы (в зависимости от мощности очистных сооружений и качества поступающей исходной воды предварительная обработка может состоять из одной или нескольких операций):

— грубое фильтрование на решетках сороудаления;
— процеживание;
— размельчение задержанных грубых загрязнений;
— удаление песка;
— извлечение жиров (часто в сочетании с удалением песка);
— удаление масел и нефтепродуктов;
— обработка побочных продуктов: песка и жиров;
— совместная обработка отходов от чистки канализационных сетей и песка очистных сооружений.

Операции, подобные перечисленным выше, могут потребоваться для обработки:

— воды на речном водозаборе;

— промышленных сточных вод.

Отметим, что стадию грязеудаления, необходимую для защиты некоторых отстойников от поступления значительных количеств ВВ, иногда также включают в предварительную обработку, тогда как фактически она представляет собой статическое отстаивание и по этой причине рассматривается в других разделах:

— грязеудалители — в гл. 10, п. 3.1;

— встраивание грязеудалителей в технологическую линию обработки воды — в гл. 22, п. 1.4.3.

В заключение подчеркнем две тенденции, наблюдаемые в настоящее время при проектировании современных сооружений обработки вод:

— оснащение сооружений **оборудованием предварительной обработки**, которое не только обеспечивает должную эффективность, но и конструктивно представляет собой **компактный комплекс**, что упрощает его укрытие, вентиляцию и дезодорирование; примером одного из наиболее удачных подобных конструктивных решений могут служить установки **Sédipac 3D** или **Densadeg 4D** (см. гл. 10), выполняющие одновременно функции удаления песка, обезжиривания и отстаивания;

— **минимизация побочных отходов, подлежащих вывозу** за пределы станции, что обусловило разработку систем обработки жиросодержащих отходов (см. **Biomaster**, п. 5) и песка (см. **Arenis**, п. 3), которые позволяют не только обрабатывать образующиеся отходы и повторно их использовать, но и завозить извне для переработки жиросодержащие отходы и продукты чистки трубопроводов, проблема удаления которых наилучшим образом может быть решена именно в рамках очистных сооружений (общая инфраструктура и утилизация: осадки, возврат в начало процесса и т. п.).

При этом единственными отходами, подлежащими вывозу, остаются «обезвоженный» сор, удержанный решетками (сходный с бытовыми отходами), и песок, пригодный для последующего использования.

1. Сороудаление, процеживание, размельчение

1.1. Сороудаление

1.1.1. Условия применения

Сороудаление (или обработка на решетках), являющееся первой стадией обработки поверхностных и сточных вод, позволяет:

— защитить остальные очистные сооружения от попадания в них крупных предметов, способных вызвать забивание соединительных трубопроводов и различных установок;

— отделить и удалить переносимые исходной водой объемные вещества, способные снижать эффективность обработки воды и осадков или затруднять работу и эксплуатацию соответствующего оборудования.

Точно такие же решетки иногда используются для удаления волокон из осадков.

Эффективность сороудаления зависит от расстояния между прутьями решетки. В зависимости от расстояния (прозора) между прутьями различают:

— предварительное грубое сороудаление — расстояние свыше 40 мм;
— среднее сороудаление — расстояние от 40 до 10 мм;
— тонкое сороудаление — расстояние от 10 до 6 мм;
— процеживание — величина прозора от 6 до 0,5 мм.

В зависимости от типа воды, осадка и принятой линии обработки на участке сороудаления могут устанавливаться решетки или сетки с ячейками одного или разных типов. Например, на сооружениях очистки городских сточных вод (ГСВ) общесплавной системы канализации, включающих отстойник **Densadeg** с последующим биофильтром **Biofor**, компания «Дегремон» размещает: решетку грубого сороудаления (80 мм), решетку тонкого сороудаления (6 мм) и сито (3 мм). Эти компоненты могут устанавливаться либо друг за другом на одном участке сороудаления, либо раздельно по ходу технологической линии непосредственно перед стадией очистки, требующей соответствующего качества обрабатываемой воды.

В настоящее время всеобщее стремление к снижению доли ручных операций на участках сороудаления вызывает все большую потребность в их автоматизации даже на сооружениях небольшой мощности.

Ручную чистку решеток часто сохраняют в качестве аварийной меры в дополнение к автоматической чистке; она предусматривается также для обводных и перепускных линий.

Наличие обводной линии необходимо во всех случаях, когда существует опасность внезапного поступления с водой растительных остатков (например, опавшей осенней листвы), способных забивать решетки или сетки.

Обычно применяют решетки со следующими расстояниями между прутьями:
— для обработки поверхностных вод, как правило, — от 20 до 40 мм (перед ситами);
— для обработки сточных вод — от 80 до 10 мм;
— для обработки осадков — тонкое сороудаление (прозор 10 мм и менее) в зависимости от предполагаемой их обработки;
— для обработки некоторых промышленных сточных вод (ПСВ), в частности аграрно-пищевой промышленности, требуется тонкое сороудаление (иногда с последующим процеживанием через сита).

Удержанные отходы складируют в емкостях, вместимость которых рассчитывается исходя из приемлемой частоты их вывоза.

1.1.1.1. Гидравлический расчет решетки и ее забивание

■ Принцип расчета

Скорость прохода воды между прутьями решетки должна быть достаточной, чтобы обеспечить прижатие к ней переносимых загрязнений без слишком большого падения напора; при этом необходимо избегать забивания решетки и увлечения отделяемых загрязнений потоком воды, проходящим между прутьями решетки.

■ Скорость подачи воды на решетку

При пиковом расходе в подводящем канале скорость подачи не должна превышать 0,6–0,7 м/с. Поскольку она невелика, то перед решеткой неизбежно возникают отложения. Это явление следует предотвращать с помощью непрерывного или периодического перемешивания.

■ Скорость прохода воды сквозь решетку

Обычно скорость прохода составляет от 0,5 до 1 м/с, а при максимальных расходах может достигать 1,00–1,20 м/с.

Для засоренных решеток эти скорости относятся к сечению свободного прохода.

■ Забивание решеток

Уровень допустимого забивания (процентная доля смоченного свободного сечения) зависит от качества воды и от системы удаления с решетки задержанных ею загрязнений.

Для автоматизированных решеток и сит оно составляет:

— прозор 10 мм — около 25 %;
— прозор от 5 до 10 мм — около 50 %;
— прозор менее 5 мм — около 75 %.

Для решеток, очищаемых вручную, площадь погружаемой части решетки должна рассчитываться с гораздо бóльшим запасом, чтобы предотвратить излишнюю частоту операций чистки. Примерное падение напора на них составляет 10 см.

1.1.1.2. Автоматическое управление

Работа устройства чистки решетки обычно осуществляется в периодическом режиме. Управление этим устройством производится циклической системой с регулированием частоты (от 1 мин до 1 ч) и длительности работы (от 1 до 15 мин), а также датчиком падения напора (входным или дифференциальным), либо индикатором уровня безопасности, запускающим непрерывный режим работы устройства чистки.

В случае размещения решетки после насосной станции управление решеткой может быть увязано с запуском насосов.

1.1.1.3. Защита

Автоматизированные решетки оснащены ограничителями усилия, позволяющими предотвратить разрушение конструкционного материала в случаях значительного забивания, которое может приводить к возникновению избыточной нагрузки или блокированию потока.

Автоматизированные решетки с возвратно-поступательной чисткой имеют устройство, обеспечивающее автоматический останов скребка в точке, находящейся вне поля решетки, что предотвращает опасность заклинивания или возникновения аномального крутящего момента при повторном запуске.

1.1.2. Различные типы решеток

1.1.2.1. Решетки с ручной чисткой

Решетки с ручной чисткой сделаны из прямых прутьев круглого или прямоугольного сечения. Их можно устанавливать вертикально или под наклоном (под углом 60–80° к горизонтали) для облегчения процедуры удаления задержанных отходов. Они могут быть подвижными (на направляющих) или поворотными, что позволяет очищать и канал после решетки (если этот канал накрыт). На станциях подъема сточных вод вместо решеток часто устанавливают не требующие прямого доступа перфорированные подъемные ковши. Уход за решетками и их чистка связаны со значительными неудобствами. По этой причине такие решетки обычно работают в периодическом режиме (перепускные линии).

1.1.2.2. Решетки с автоматической чисткой

■ Решетки с чисткой входной поверхности

Поле решетки обычно формируется прутьями прямоугольного или трапецеидального сечения (снижающего опасность заклинивания твердыми материалами), име-

ющими острые или скругленные углы. Некоторые такие устройства подходят для тонкого сороудаления (вплоть до процеживания) при условии адаптирования поля решетки (например, типа решетки Джонсона с прозором от 0,5 до нескольких миллиметров) или при применении перфорированного листа. Удаление задержанного мусора всегда производится с выходной стороны решетки.

Существует четыре основных типа подобных решеток.

▶ ИЗОГНУТЫЕ РЕШЕТКИ ТИПА DC (фото 1)

Преимущество изогнутых решеток типа DC с прозором 10–25 мм состоит в том, что они имеют высокое значение полезного сечения прохода и простую механическую конструкцию.

Чистка поля решетки производится четырьмя гребенчатыми скребками, установленными на конце вала, вращающегося вокруг горизонтальной оси; для предотвращения заклинивания решетки полезно устанавливать перед ней специальные камнеловушки.



Фото 1. Изогнутая решетка типа DC



Фото 4. Пост сороудаления с чисткой выходной плоскости решетки

ленные на осях, позволяют формировать непрерывную цепь. Извлеченный мусор поднимается и выгружается в верхней задней части решетки.

Зубья цепи образованы траверсой с заостренным концом. Элементы решетки самоочищаются при входе острых концов в пространство между траверсами; процесс самоочищения завершается с помощью вращающейся щетки.

▶ ВРАЩАЮЩИЕСЯ РЕШЕТКИ СТУПЕНЧАТОГО ТИПА

Поле решетки (прозор от 3 до 15 мм) образовано двумя группами параллельных пластин, причем каждая группа пластин имеет форму ступеней лестницы. Одна из этих групп неподвижна, а другая может перемещаться.

Система шарнирных траверс передает вращательное движение подвижным пластинам, что позволяет перемещать извлеченный мусор со ступеньки на ступеньку вплоть до точки его сброса.

■ **Решетки с чисткой выходной плоскости**

Некоторые решетки оснащены высокопроизводительной системой чистки с кольцевым цепным приводом, устанавливаемым на выходной плоскости решетки. При использовании таких систем чистки существует определенная опасность попадания извлеченного мусора в очищенную воду, прошедшую сквозь решетку. Тем не менее решетки предварительного сороудаления с чисткой выходной плоскости могут быть рекомендованы для обработки сильно загрязненных вод (фото 4).

1.2. Сита

1.2.1. Условия применения

Помимо механических решеток с узкими щелями шириной 3 или 6 мм, необходимых для некоторых линий очистки ГСВ, в некоторых случаях полезно также исполь-

зовать сита с меньшими отверстиями; это имеет место, например, на небольших очистных сооружениях для упрощения их эксплуатации или на многочисленных очистных установках предприятий аграрно-пищевой промышленности, где процеживание обеспечивает удаление значительной части загрязнений, находящихся во взвешенном состоянии, и дает возможность последующей утилизации отделенных отходов.

Рабочими элементами этих сит являются перфорированные листы или сетки типа решетки Джонсона (более употребительны). Размер отверстий может составлять от 0,15 до 2 мм. Различают:

— вращающиеся барабанные сетки, производительность которых может достигать 1500 м^3/ч;

— вертикально установленные вогнутые сетки, оснащенные системой самоочистки (рис. 3); производительность таких сеток не превышает 100–200 м^3/ч. Поскольку вода подается в виде вертикальной водяной завесы, задерживаемые частицы гидравлически увлекаются в нижний приемник.

1.2.2. Различные типы сит

1.2.2.1. Сита для сточных вод

В диапазоне сит с отверстиями 0,15–2,5 мм используются два основных типа процеживающих устройств.

■ Барабаны и вращающиеся сетки

Загрязненная вода подается в барабан снаружи или изнутри.

Вода проходит через сетку, тогда как твердые примеси задерживаются на ней, затем увлекаются барабаном при его вращении и удаляются.

В зависимости от типа подачи воды (внутренняя или внешняя) задержанные твердые продукты удаляют скребками либо используют действие силы тяжести.

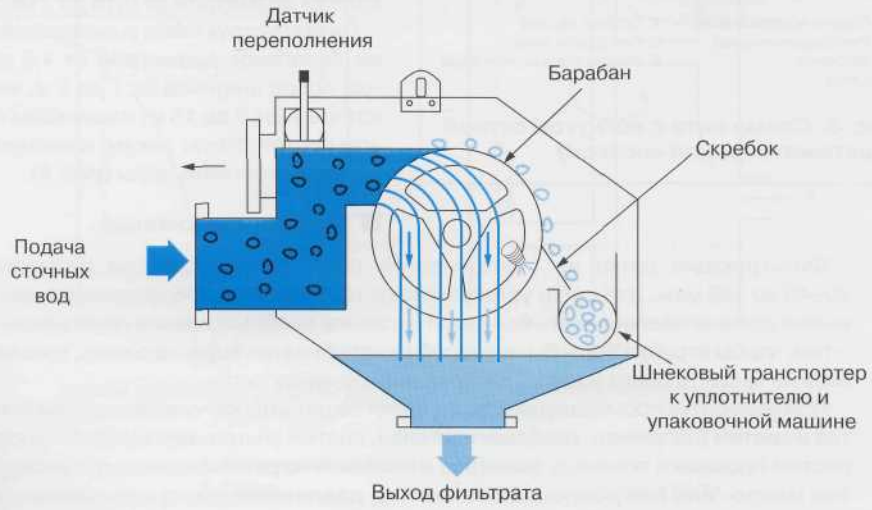
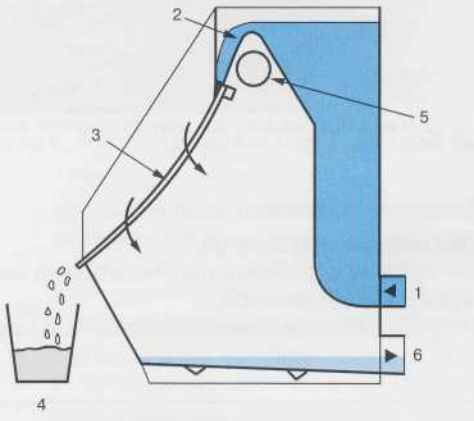


Рис. 2. Барабанное сито Prépazur

К этому классу принадлежит аппарат барабанного типа **Prépazur** (рис. 2) с отверстиями 0,6 и 1,5 мм, предназначенный для предварительной обработки сточных вод на мелких и средних очистных сооружениях. Этот аппарат выполняет три функции: разделение жидкой и твердой фаз; уплотнение (шнековый уплотнитель) задержанных продуктов и упаковка уплотненных отходов (машина для упаковки в пленку). Общий кожух, накрывающий компактный комплекс оборудования, значительно снижает проблему возникновения и распространения запаха.

■ **Изогнутое сито (вогнутая сетка)** (рис. 3)

Изогнутое сито представляет собой вогнутую сетку, основной характеристикой которой являются углы наклона в различных зонах сетки, позволяющих извлекать наибольшую часть загрязнений (в промывающейся зоне), удерживать и сцеживать загрязнения.



1. Подача исходной воды
2. Распределительная заслонка
3. Сетка
4. Остаток на сите
5. Смотровое окно
6. Выход процеженной воды

Рис. 3. Схема сита с вогнутой сеткой (с автоматической чисткой)

Существует «виброразновидность» сит такого типа. Они больше подходят для удаления жироподобных и клейких продуктов, а также для обработки сильно загрязненных вод.

1.2.2.2. Сита для поверхностных вод

■ **Макропроцеживание**

Фильтрующим элементом при макропроцеживании служат перфорированные листы, но чаще применяется сетка с перекрещивающимися ячейками, изготовленная из нержавеющей стали или из синтетической ткани с проходами диаметром от 0,15 до 2 мм.

Сита конструктивно выполнены в форме барабанов диаметром от 1,5 до 6 м или полос шириной от 1 до 3 м, высота которых (от 3 до 15 м) наилучшим образом соответствует рекам, имеющим переменный уровень воды (рис. 4).

■ **Микропроцеживание**

Фильтрующие сетки из синтетической ткани имеют проходы размером от 30–40 до 150 мкм. Эти сетки устанавливают на барабанах. Оборудование для промывки должно обеспечивать более интенсивное разбрызгивание промывной воды с тем, чтобы струйки воды были способны «пробивать» ткань насквозь, выталкивая мелкие частицы песка и грязи, застрявшие в ячейках сетки.

При обработке промышленных вод в целях защиты особо чувствительных аппаратов и систем (например, разбрызгивателей, систем ультра- или микрофильтрации, систем промывки тканевых фильтров и т. п.) можно рекомендовать установку систем **макро- или микропроцеживания под давлением**, часто называемых системами **механического фильтрования**.

Фильтры механического фильтрования (рис. 5) оснащены системой полунепрерывной промывки, обеспечивающей удаление отходов путем противоточной пода-

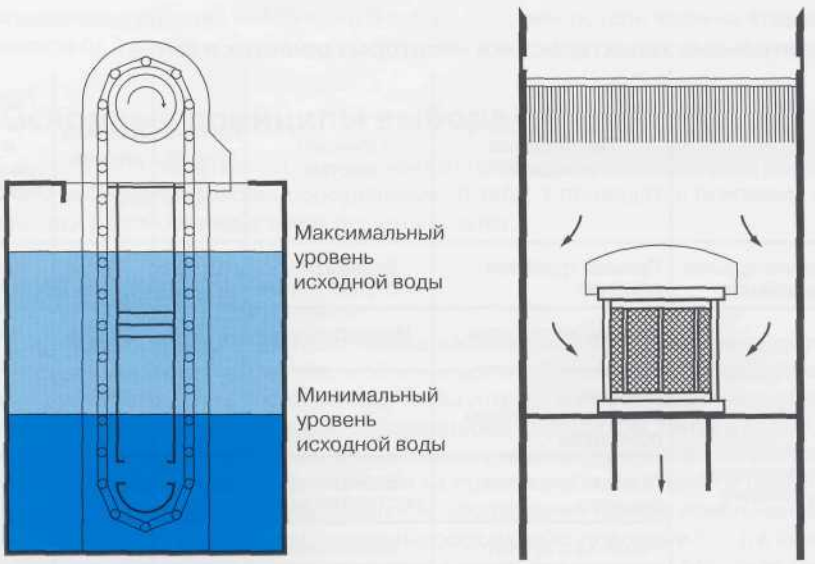
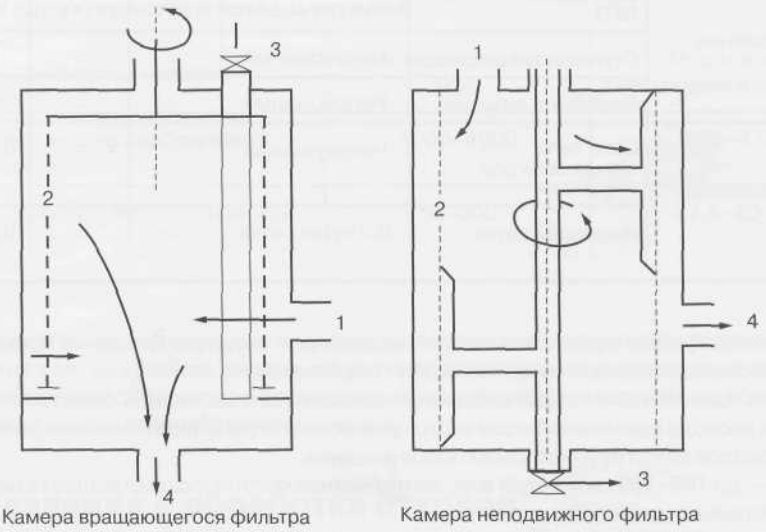


Рис. 4. Полосовое макросито



1. Вход исходной воды
2. Сетка
3. Осадок
4. Выход процеженной воды

Рис. 5. Варианты механического фильтрования под давлением

Таблица 1
Сравнительные характеристики некоторых решеток и сит

	Тип решетки или сита	*Принцип чистки*	*Глубина канала, м*	*Ширина канала, м*	*Прозор решетки или размер отверстия, мм*
Предварительное сороудаление	Прямая тросовая решетка	Возвратно-поступательный	2–10	–	40–100
Промежуточное сороудаление	Изогнутая решетка, тип DC	Непрерывный	0,75–2	0,5–1,6	10–20
	Решетка с кольцевым цепным приводом	Непрерывный	–	–	–
	Прямая тросовая решетка	Возвратно-поступательный	2–10	0,1–2,6	10–20
	Решетка с зубчато-реечным приводом	Возвратно-поступательный	1–18	0,5–9	10–100
	Решетка с грейфером	Возвратно-поступательный	2,5–10	1,5–10	10–20
Тонкое сороудаление	Прямая решетка тонкого сороудаления типа GFD	Непрерывный	2–10	1–2,6	10
	Ступенчатая решетка	Непрерывный	–	–	3–10
	Решетка с зубьями	Непрерывный	–	–	3–10
Процеживание	Сито типа вращающегося барабана	Непрерывный	–	–	0,15–2,5
	Изогнутая сетка	Вогнутая сетка	–	–	0,15–2,5

чи атмосферного давления на один из секторов фильтра. Давление промывки должно соответствовать механическому сопротивлению сетки.

На практике для предотвращения необратимого забивания фильтра и уменьшения расхода промывной воды часто приходится ограничивать минимальный размер проходов сетки при напорном процеживании:

— до 100–150 мкм — для вод, загрязненных органическими веществами и растительными остатками;

— до 40–50 мкм — для вод, содержащих только зернистые неорганические вещества.

Наиболее пагубным для микропроцеживания является присутствие волокон, поскольку они сцепляются с материалом сетки и запутываются в ней. Известны два конструктивных варианта сит (см. рис. 5). Единичная производительность таких аппаратов снижается с повышением тонкости процеживания. Для сеток с отверстиями свыше 250 мкм производительность может достигать 5000 $м^3$/ч, а для

микропроцеживания — 500 м^3/ч. В тех же условиях потери воды на промывку меняются от 2 до 8 %.

1.3. Основные принципы выбора

Выбор типа решетки или сита зависит от предполагаемого места их размещения и от требуемого качества сороудаления. В табл. 1 приводятся основные характеристики рассмотренных типов решеток и сеток.

1.4. Измельчение

При измельчении, преимущественно касающемся ПСВ, размельчают твердые, переносимые водой вещества, чтобы они могли продвигаться к последующим стадиям обработки. Цель состоит в том, чтобы устранить все затруднения, связанные с отделением и вывозом отходов, собирающихся на решетках, ситах и сетках, и обеспечить некоторое увеличение объема газов, образующихся при их сбраживании. Однако при применении измельчения на практике обнаруживается целый ряд недостатков, в первую очередь опасность образования комков измельченных волокон, смешанных с жиром (забивание насосов и трубопроводов и т. п.), а также необходимость регулярного вмешательства в целях технического обслуживания этого достаточно сложного оборудования.

Таблица 2
Общие характеристики измельчителей

Тип измельчителя	*Производительность, м^3/ч*	*Мощность электродвигателя, кВт*
Измельчитель на свободном потоке воды	5000–8000	0,25–4,0
Измельчитель в технологической линии	50–300	7,5–20

По этим причинам в настоящее время проводить измельчение рекомендуется лишь в весьма редких случаях, но его иногда применяют в сочетании с тонким процеживанием осадков, при этом используют напорные измельчители, обеспечивающие требуемую тонкость измельчения.

1.5. Удаление и обработка отходов, собираемых с решеток

Отходы, накапливающиеся на решетках, часто приравнивают к бытовым и направляют на захоронения или на сжигание.

Различные проблемы, возникающие в связи с их транспортировкой, все чаще приводят к необходимости организации их обработки путем обезвоживания и уплотнения:

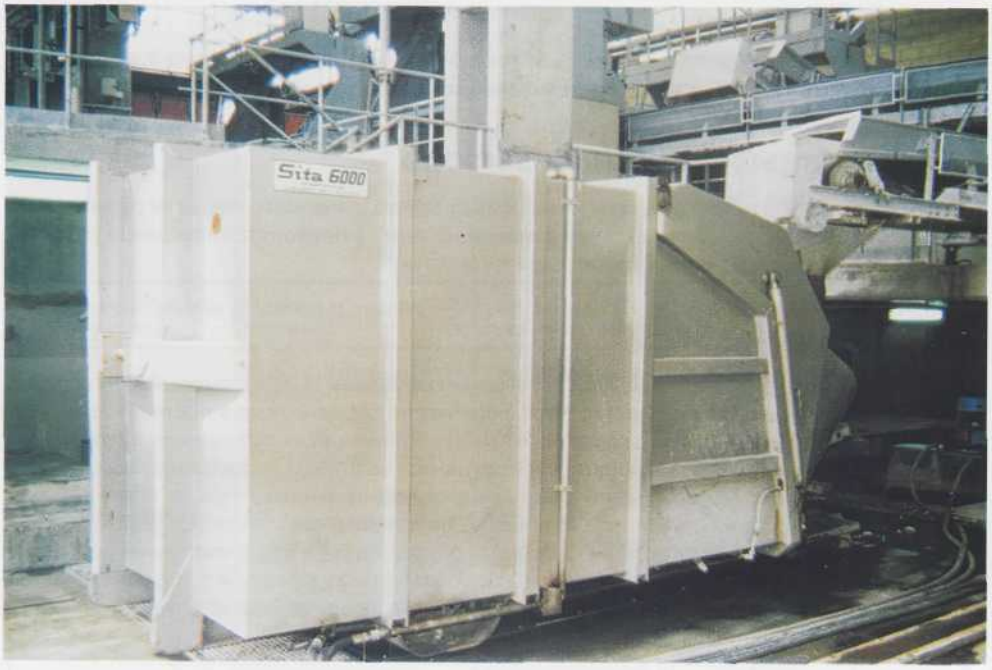


Фото 5. *Вагонетка компании «SITA» со встроенным механизмом уплотнения*



Фото 6. *Пресс для отходов*

— обезвоживание (и транспортировка) на вагонетках со встроенным механизмом уплотнения (фото 5): содержание остаточной воды от 75 до 80 %; кажущаяся плотность уплотненных в вагонетке отходов примерно 0,75–0,8 по отношению к плотности воды;

— уплотнение с помощью механического (см. фото 5) или гидравлического (фото 6) пресса: спрессованный продукт может иметь содержание воды 55–65 % при кажущейся плотности 0,6–0,65 по отношению к плотности воды.

2. Удаление песка

2.1. Общие положения

2.1.1. Цель обработки

Цель удаления песка состоит в извлечении из исходной воды гравия, песка, а также волокон и более или менее мелких минеральных частиц с тем, чтобы предотвратить формирование отложений в каналах и трубопроводах и защитить насосы и другое оборудование от абразивного воздействия.

Для определения степени задерживания подобных загрязнений песколовкой конкретной геометрии можно исходить из данных, приведенных в табл. 3 (рассчитаны для свободной седиментации частиц песка, имеющего плотность 2,65 кг/дм^3). На практике при проектировании песколовок возникают две основные проблемы:

— песок приносится водой главным образом в периоды пиковых расходов (в результате самоочистки сточных коллекторов), когда скорость горизонтального потока воды наиболее высока и, следовательно, увеличивается количество песка, переходящего в суспензию;

— при обработке сточных вод цель операции заключается в извлечении из воды максимального количества минеральных загрязнений с минимальным содержа-

Таблица 3

Скорость оседания частиц песка на различных горизонтальных потоках жидкости

D, мм	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	1,0	2,0	3,0	5,0	10
V_c, *см/с*	0,2	0,7	2,3	4,0	5,6	7,2	15	27	35	47	74
$V_{c'}$, *см/с*	0	0,5	1,7	3,0	4,0	5,0	11	21	26	33	51
$V_{c''}$, *см/с*	0	0	1,6	3,0	4,5	6,0	13	25	33	45	65
VI, см/с	15	20	27	32	38	42	60	83	100	130	190

Примечание. D — *диаметр частицы песка;* V_c — *скорость седиментации при скорости горизонтального* течения жидкости, равной нулю; $V_{c'}$ — скорость седиментации при скорости горизонтального течения жидкости, равной VI; $V_{c''}$ — скорость седиментации при скорости горизонтального течения жидкости, равной 0,30 м/с; VI — критическая скорость уноса осевшей частицы горизонтальным потоком.

нием органических веществ (ОВ), создающих целый ряд неудобств при хранении и вывозе задержанных отходов.

Для отделения органических веществ от минеральных следует обеспечить должный уровень турбулентности, откуда следует необходимость организации поперечного перемешивания, для чего обычно применяют сжатый воздух.

2.1.2. Условия применения

При удалении песка обычно имеют дело с частицами размером не менее 200 или 300 мкм; более мелкие частицы, как правило, удаляются на стадиях грязеотделения или отстаивания (см. гл. 10).

С теоретической точки зрения процесс удаления песка аналогичен процессу отстаивания зернистых частиц (см. гл. 3, п. 3.1).

2.1.3. Количество песка

Количество песка в сточных водах меняется в очень широких пределах. Оно, в частности, зависит:

— от геологических характеристик региона;

— от состояния и протяженности канализационной сети;

— от типа сети (раздельная, общесплавная, смешанная), а также от ее технического обслуживания;

— от частоты дождливых периодов.

Количество извлекаемого песка обычно не превышает 15 л в год на одного жителя.

Необходимо подчеркнуть трудности, возникающие при оценке количества песка, поступающего на очистные сооружения, или при определении эффективности (порога задерживания) песколовки:

— основная из них заключается в отборе проб. Действительно, для сохранения суспензии, образованной частицами песка размерами свыше 0,3–0,4 мм, требуется создание значительной турбулентности;

— понятие «песок» используют для обозначения всех зернистых частиц в материалах, задержанных комплектом сит и полученных после прокаливания пробы, вследствие чего в них входит не только собственно песок, но также частицы других минеральных веществ, часто обладающих большей или меньшей пористостью (осколки стекла, бетона, фарфора, фаянса и т. д.). Вследствие этого при определении эффективности удаления песка следует уточнять, что речь идет только о материалах, имеющих плотность, например, более 2,5 кг/дм^3, и, следовательно, предусматривать классификацию задержанных частиц путем их отстаивания в плотной среде (напомним, в табл. 3, используемой для расчета песколовок, плотность принята равной 2,65).

2.1.4. Обработка песка

Песок обычно подвергают обработке в целях снижения содержания в нем ОВ, поэтому задержанные отходы на выходе песколовки направляют на специальную обработку с использованием следующего оборудования:

— гидроциклон;

— классификатор;

— устройство для промывки песка.

При наличии установки типа **Arenis** компании «Дегремон» (см. п. 3) песок направляют непосредственно на нее.

2.2. Область применения

2.2.1. Удаление песка из поверхностных вод

Водозабор должен быть спроектирован таким образом, чтобы максимально уменьшить количество песка, увлекаемого забираемой водой. Если же местные условия этого не позволяют, следует установить песколовку, что выгоднее, чем извлекать песок на других сооружениях; если сооружения обработки включают стадию процеживания (например, сито с отверстием 1–2 мм), удаление песка необходимо производить до процеживания, чтобы предотвратить повреждение сита.

Песколовка обычно имеет вид крупного канала (коридора) прямоугольной формы.

Поперечное сечение песколовки устанавливают в зависимости от желаемой скорости горизонтального течения: если предполагается осуществлять гидравлический отвод песка, то эта скорость должна несколько превосходить критическую скорость уноса VI осевших частиц горизонтальным потоком (см. табл. 3), если же удаление будет производиться с помощью донных скребков, то она должна быть ниже критической.

Горизонтальную площадь рассчитывают делением максимального пропускаемого расхода на скорость седиментации V_c задерживаемых частиц наименьшего размера, скорректированную в зависимости от выбранной скорости горизонтального течения.

Песок можно также отделять в циклонах (гидроциклон с нагнетанием от насосов подкачки) (см. п. 2.4).

2.2.2. Удаление песка из городских сточных вод

В самотечных общесплавных сетях канализации для защиты оборудования рекомендуется устройство специальных ям, в которых задерживается крупный песок, камни, куски стекла и металлические предметы.

В собственно песколовке доля ОВ, оседающих одновременно с песком, может быть минимизирована, если вблизи дна сооружения поддерживается скорость порядка 0,3 м/с (так называемая скорость смыва). В действительности же процентное соотношение органических и минеральных веществ при этой скорости еще достаточно высоко: около 50 %.

Улучшить разделение можно либо путем промывки извлеченного песка (содержание ОВ в промытом песке снижается до уровня менее 30 %), либо в специализированных реакторах, после которых это содержание составляет менее 5 и даже 3 % (см. п. 3).

Природа задерживаемых загрязнений обусловливает необходимость применения специализированного оборудования, ограничивающего опасность абразивного воздействия и забивания (вихревой насос — аппарат эмульгирования воздухом).

На практике применяется следующее оборудование (в порядке возрастания значения и эффективности):

— песколовка с простым каналом, в которой скорость течения меняется с расходом. Область применения этих сооружений ограничивается небольшими простыми очистными сооружениями. Песок извлекают вручную из продольного лотка, имеющего накопительную емкость на 4–5 сут;

— песколовка с усовершенствованным каналом (выходной водослив, работающий по линейной зависимости: высота воды на водосливе пропорциональна расходу) позволяет поддерживать постоянную скорость истечения около 0,3 м/с. Время пребывания составляет от 1,5 до 2 мин;

— радиальная песколовка с механическим извлечением песка и гидравлическим удалением плавающих и вспененных материалов (см. п. 2.3.2). Время пребывания около 2–3 мин;

— прямоугольная аэрируемая песколовка с механическим извлечением песка и гидравлическим удалением плавающих и вспененных материалов (см. п. 2.3.3). Время пребывания около 2–5 мин.

Сооружения двух последних типов хорошо подходят для работы в **комбинированном режиме** песколовки-жироловки (см. п. 4.2), они же наиболее часто и применяются.

2.2.3. Удаление песка из промышленных сточных вод

При очистке ПСВ необходимость удаления песка возникает значительно реже; исключением являются очистные сооружения, принимающие значительные объемы ливневых вод. В некоторых случаях (особенно при обработке стоков предприятий агропромышленного комплекса) можно использовать аэрируемые песколовки, применяемые для обработки ГСВ.

При обработке некоторых сточных вод предприятий металлургической и металлообрабатывающей промышленности основная цель стадии удаления песка состоит в извлечении очень тяжелых частиц оксида железа и гранулированного шлака или окалины, кажущаяся плотность которых может варьировать от 2,5 до 4 по отношению к плотности воды. Эти частицы, исходное содержание которых может составлять от 0,2 г/л до нескольких граммов на литр, обладают абразивными свойствами и склонны к быстрому оседанию, что требует оснащения песколовок специальным оборудованием для их извлечения.

2.2.4. Предварительная обработка осадка

Предварительная обработка осадка главным образом предусматривается для защиты оборудования, чувствительного к присутствию различного вида волокон, а также (в более редких случаях) различных твердых материалов (камней, песка, частиц металла и т. п.).

Большинство аппаратов, предназначаемых для обработки осадка (например, метантенки, ленточные фильтры и т. п.), имеют особую прочность и допускают попадание в них довольно крупных предметов, однако некоторые из них гораздо более чувствительны к присутствию таких отходов (центрифуги, оборудование для термической обработки и т. п.).

Для предварительной обработки осадков применяют следующие процессы:

— тонкое сороудаление на свободном потоке воды (без давления);

— процеживание с помощью шнекового пресса (типа «Strainpress»);

— измельчение, которое в этом случае входит в технологическую линию (редко используется);

— обработка в циклонах.

В результате перечисленных процессов также образуются отходы, которые сходны с осадком на сетке или решетке, формирующимся при сороудалении.

2.3. Сооружения

2.3.1. Предварительная песколовка или яма для крупных предметов

Установку предварительной песколовки следует предусматривать при следующих условиях:

— общесплавная или псевдораздельная сеть;

— отсутствие камер-песколовок на отводном канале или отсутствие ухода за такими камерами;

— незначительный уклон отводного канала (ограниченная самоочистка при больших поступлениях ливневой воды).

■ Расчет ямы для крупных предметов

После изучения процесса накопления гравия, керамики и других крупных предметов на нескольких очистных сооружениях была предложена следующая формула расчета минимального объема такой ямы:

$$V > C_b \cdot Q_p \cdot h \cdot n,$$

где:

V — объем, $м^3$;

C_b — расчетная нагрузка песка и гравия, $м^3/м^3$ исходной воды;

Q_p — расход ливневых вод, $м^3/ч$;

h — продолжительность дождя, ч;

n — количество дождливых периодов (ливней), связанных с заполнением ямы.

Значение C_b принимают равным $\mathbf{50 \cdot 10^{-6}\ м^3/м^3}$.

Поверхность ямы должна обеспечивать поверхностную нагрузку порядка $\mathbf{800\ м^3/(м^2 \cdot ч)}$. Яма, имеющая поверхность большей величины, превращается в частичную песколовку.

■ Чистка ям

Для извлечения накапливаемых в яме крупнозернистого песка и гравия существует два технических решения: установка над ямой портальной опоры или балочной фермы с грейфером или извлечение отложений с помощью отсасывающего устройства на автомобильной платформе.

В первом случае извлечение отходов можно производить из ямы, заполненной водой. Во втором случае предпочтительно иметь две ямы, которые можно изолировать друг от друга.

■ Вентиляция ям

При оборудовании ям необходимо учитывать возможность появления запахов и выделения сероводорода, поскольку отходы, которыми они будут заполняться, содержат летучие материалы, способные к сбраживанию. Вследствие этого необходимо предусматривать надлежащую вентиляцию с установкой **датчика H_2S**.

2.3.2. *Радиальные песколовки*

Радиальные песколовки имеют цилиндроконическую конфигурацию, диаметр от 3 до 8 м и высоту уровня жидкости от 3 до 5 м.

Песок оседает на более или менее наклонное днище и естественным путем перемещается вниз, попадая в центральный приемный бункер, где накапливается и откуда затем выгружается. Скорость смыва днища поддерживается относительно постоянной, превышающей 0,3 м/с. Это достигается тремя способами вращения массы жидкости, определяющими тип установки:

— под действием вихревого эффекта, возникающего в результате тангенциальной подачи воды;

— с помощью механической лопастной мешалки, установленной на вертикальной оси, которая независимо от расхода позволяет поддерживать постоянную

удельную мощность перемешивания на уровне 10–20 Вт/м^3, т. е. работать при постоянном уровне жидкости;

— подачей воздуха через специальные диффузоры в погруженный в воду центральный цилиндрический отражатель (жидкость вращается в вертикальной плоскости). Этот вариант также дает возможность работать при практически постоянном уровне жидкости.

Отделенный песок извлекают с помощью насоса или эрлифта и направляют в камеру гравитационного сцеживания или в систему механической рекуперации.

2.3.3. Аэрируемые прямоугольные песколовки

Аэрируемые прямоугольные песколовки, ширина которых может доходить до 4 м (простое сооружение) или до 8 м (сдвоенное сооружение), имеют глубину около 4 м при максимальной длине около 30 м. Они позволяют обрабатывать большие расходы воды (до 15 000 м^3/ч на сдвоенном сооружении). Форма дна определяется системой удаления извлекаемого песка.

Вода подается через отверстие, расположенное ниже уровня воды в одном конце песколовки, и отбирается с противоположной стороны; часто вывод осуществляется через водослив, с помощью которого можно регулировать уровень воды.

Песколовка с продольным потоком воды оснащена на всей протяженности системой продувки воздуха с помощью воздушных диффузоров, например типа **Vibrair**, которые обеспечивают удельную мощность аэрирования порядка 15–30 Вт/м^3. Уровень жидкости может поддерживаться практически постоянным. Вводимый воздух сообщает жидкости вращательное поперечное движение и способствует, благодаря эффекту турбулентности, отделению ОВ, приставших к частицам песка, а также позволяет частично удалять плавающие вещества (в том числе застывшие жиры).

Извлечение песка производится автоматически с применением различных технических средств:

— набора эрлифтов периодического действия (сбор продукта в нижнем бункере);



***Фото 7.** Аэрируемая прямоугольная песколовка*

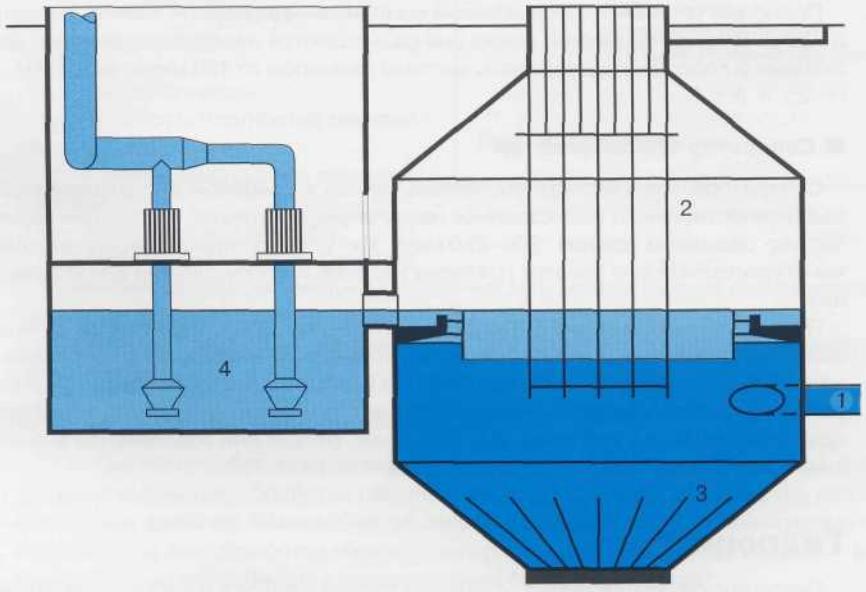
— мостовых скребков (сдвигающих донные отложения в приемную яму с последующим извлечением насосом или неподвижным эрлифтом);
— отсасывающего насоса или эрлифта, установленного на подвижном мостике с переливом суспензии песка в боковой отводящий лоток (фото 7).

2.3.4. «Металлургические» песколовки

В зависимости от расхода подлежащей обработке воды на предприятиях металлургической промышленности можно применять один из двух типов установок удаления песка.

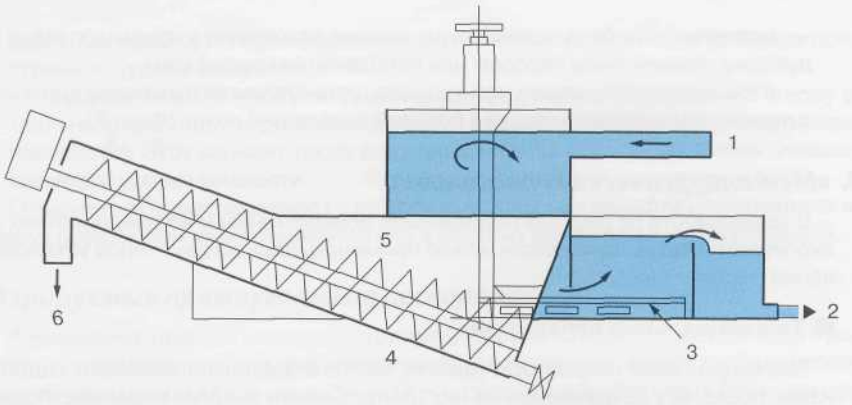
■ Тангенциальные сепараторы

Тангенциальные сепараторы (рис. 6) часто неправильно называют гидроциклонами, поскольку создаваемая на них центробежная энергия невелика. Подвод обрабатываемых сточных вод может располагаться на глубине до 10 м (прокатные и полосовые станы, установки непрерывного литья). Эти установки цилиндроконической конфигурации выполняют двойную функцию:
— отделение зернистых частиц в результате вертикального отстаивания;
— отделение поступающих с водой масел благодаря размещению отвода очищенной воды под сифонной стенкой.



1. Подача воды
2. Направляющие для грейфера
3. Защита днища
4. Отвод обработанной воды

Рис. 6. Тангенциальный «металлургический» сепаратор



1. Подача воды
2. Выход обработанной воды
3. Скребковый рычаг
4. Периферическая грязевая яма
5. Шнек для отвода осадка
6. Выход осадка

Рис. 7. Сепаратор-классификатор для обработки вод металлургических предприятий

Удаление отделенных загрязнений осуществляется с помощью грейфера.

Подобные установки, сооружаемые компанией «Дегремон», имеют диаметр от 4 до 32 м. В технологической линии они размещаются перед отстойниками или фильтрами и способны задерживать частицы размером от 120 мкм и выше (см. также гл. 25, п. 8.1.4).

■ Сепаратор-классификатор

Сепараторы-классификаторы, используемые в основном в сталелитейной промышленности, имеют единственное назначение, состоящее в удалении зернистых частиц размером свыше 200–250 мкм. Их устанавливают перед отстойниками-сгустителями для защиты грязевых насосов и оборудования для обезвоживания.

Предлагаемые компанией «Дегремон» установки диаметром от 5 до 12 м имеют цилиндрическую зону очень быстрого отстаивания в относительно тонком слое воды. Обрабатываемая вода поступает по наземным трубопроводам. Скребковый рычаг установки, расположенный на диаметре и имеющий центральный привод, сдвигает осадки во внешнюю яму-приемник, откуда они извлекаются с помощью шнека или возвратно-поступательного скребка (рис. 7).

2.4. Гидроциклон

Гидроциклон осуществляет отделение содержащихся в воде твердых частиц методом центробежной гидравлической классификации. Он имеет цилиндроконический корпус; тангенциальная подача обрабатываемой воды обеспечивает ее вращение внутри корпуса (рис. 8). Слив задержанных в гидроциклоне загрязнений осуществляется через осевой патрубок — концентрат осадка выходит из заостренной части аппарата.

Центробежное ускорение в аппаратах самых малых габаритов может превышать 600 g, а давление подачи воды может изменяться в пределах от 0,5 до 2 бар. Харак-

теристика разделения d_{50}, выражаемая обычно в микрометрах и неточно называемая способностью к задерживанию, соответствует диаметру частиц, для которых обеспечивается 50%-е отделение.

Аппарат характеризуется диаметром корпуса **D**, величиной отношения длины **L** к диаметру **D**, диаметром **e** входного отверстия, диаметром **s** выходного отверстия и углом **a** при вершине конуса.

Для описания циклона предлагались различные выражения. Так, например, согласно Риетема (Rietema), характеристическое число, зависящее только от геометрических размеров аппарата, имеет вид

$$Cy_{50} = \frac{d^2_{50}\Delta\rho}{\mu\rho}\frac{L\Delta\rho}{q} = \text{const},$$

т.е.

$$d_{50} = k\sqrt{\frac{\mu\rho}{L\Delta p\Delta\rho}},$$

где:

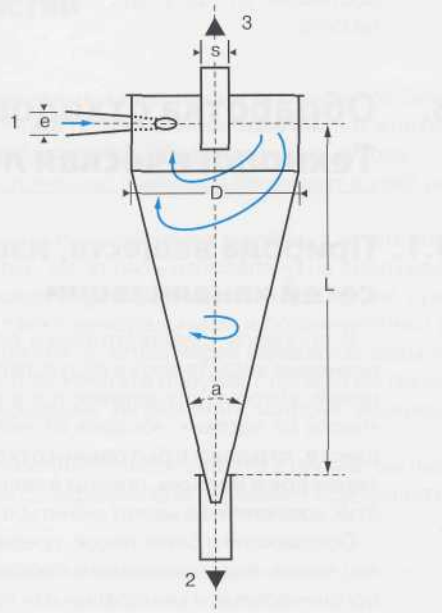
ρ — плотность воды;

$\Delta\rho$ — разность плотностей твердых частиц и воды;

Δp — дифференциальное давление в аппарате;

μ — динамическая вязкость;

q — производительность аппарата.



1. Подача воды
2. Отвод отстоя (песок)
3. Слив классификатора (выход)

Рис. 8. Гидроциклон

Изменение дифференциального давления Δp в зависимости от поперечного расхода определяют экспериментально.

На практике применяют гидроциклоны, принадлежащие к одному из следующих двух семейств.

■ Простые однотрубные гидроциклоны

Простые однотрубные гидроциклоны, диаметр которых составляет 150–800 мм, предназначены для обработки расходов от 20 до 250 м^3/ч; значение d_{50} для песка составляет от 50 до 80 мкм. Они защищены от абразивного воздействия и могут применяться для обработки низкоконцентрированных суспензий осадка — в противном случае способность к задерживанию быстро возрастает.

■ Многотрубные циклоны

Для удаления песка из слабо загрязненной воды при ее больших расходах можно применять напорные циклоны очень малого диаметра, которые часто устанавливают параллельно внутри одного корпуса. Эти аппараты обеспечивают возможность достижения более низких значений d_{50} (10 мкм). Они имеют диаметр в несколько сантиметров и изготавливаются из антиабразивного пластика. Потеря напора в них

составляет от 1 до 2 бар. Подачу воды осуществляют после надлежащей обработки на сите.

3. Обработка отходов от чистки сетей. Технологическая линия Arenis

3.1. Природа веществ, извлекаемых при чистке сетей канализации

В процессе транспортировки по канализационным сетям городские сточные и ливневые воды теряют в результате седиментации часть переносимых ими загрязнений, которые откладываются в виде осадков. Эти осадки, обычно называемые «пески от чистки», «осадки от чистки» или «продукты от чистки», состоят из **веществ, сходных с бытовыми отходами**, и разнородной **смеси органических материалов с песком**, причем в зависимости от типа канализации соотношение всех этих компонентов может меняться в очень широких пределах.

Оседающий в сетях песок, средняя крупность которого превышает размеры частиц песка, задерживаемого песколовками очистных сооружений, также загрязнен органическими и минеральными примесями, однако он содержит меньше ОВ, чем песок, отделяемый на стадии предварительной обработки (20 и 60 % соответственно).

Минеральный компонент, т. е. песок, образуется при разрушении дорожного покрытия и тротуаров, уносится с различных городских стройплощадок, остается после использования на дорогах и тротуарах в зимний период, является продуктом эрозии почвы и др.

Таким образом, это отходы, которые не могут быть приравнены ни к осадкам очистных сооружений, ни даже к песку, задерживаемому в процессе предварительной обработки сточных вод.

Количество песка, извлекаемого из перечисленных выше источников, составляет в среднем 10 л на одного жителя в год (или около 18 кг на одного жителя в год).

Существует три основных способа чистки сетей: отсасывание через канализационные колодцы с помощью гидроочистителей, прочистка и отсасывание из крупных коллекторов и выемка лопатами из камер пескоулавливания.

3.2. Регламентация по использованию

Во Франции до последнего времени извлекаемые из канализационных сетей отходы с высоким содержанием ОВ и воды подлежали вывозу на свалки, однако теперь это запрещено. В силу этого перед вывозом на свалку или, что лучше, перед утилизацией их следует подвергать промывке и частичному обезвоживанию.

Использование отходов в качестве материала для земляных работ (возведения насыпей, засыпки дна котлованов и т. п.) предполагает, что по своим показателям они должны соответствовать либо шлаку категории «V», отвечая нормативным требованиям, приведенным в табл. 4 (выдержка из циркуляра от 9 мая 1994 г.), либо песку, содержащему органические материалы (см. категорию F1 стандарта NF P 11-300). В обоих случаях это должен быть продукт, содержащий менее 5 % ОВ, небольшие количества растворимых веществ и тяжелых металлов.

3.3. Обработка отходов от чистки канализационных сетей

Когда самосвал, перевозящий извлеченные из канализации отходы, сбрасывает свой груз в приемную яму, в нем присутствуют почти в равных количествах жидкие и твердые компоненты, к которым также добавляется вода от промывки кузова.

Доставленная смесь самотеком или с помощью грейфера поступает в узел разделения.

Крупные тела отделяют от песка с помощью барабанного грохота, а затем после отжима они, так же как и осадки с решеток, могут быть направлены на сооружения *обработки бытовых отходов. Грязная жидкость, не задерживаемая грохотом*, представляет собой смесь воды с песком, а также минеральными и органическими веществами. Ее пропускают через гидроциклон, а затем через сепаратор воды или просто через песчаный классификатор. В результате получают промытый песок и воду, содержащую органические и минеральные загрязнения, которую возвращают на очистные сооружения.

Такая линия обработки гарантирует снижение содержания ОВ в промытом песке до уровня ниже 10 %. Применение второго гидроциклона позволяет еще более понизить его — до уровня ниже 5 %.

Извлеченный песок рекомендуется хранить на открытом воздухе. В этих условиях присутствующие в нем ОВ подвергаются естественному разложению: в течение 2 мес их содержание уменьшается до 2 %, и извлеченный песок постепенно принимает нормальный песчаный цвет.

Рекомендуемая минимальная продолжительность хранения составляет от 1 до 2 мес.

Хранить песок рекомендуется на бетонных площадках, обустроенных канавами для отвода стекающей с него воды, предотвращая таким образом любой контакт с окружающей территорией. Воду, отведенную с площадки для хранения песка, направляют в начало технологической линии сооружений.

Таблица 4

Процентное содержание несгоревших материалов	< 5 %
Доля растворимых веществ	< 5 %
Потенциальные загрязнители, мг/кг	
Hg	< 0,2
Pb	< 10
Cd	< 1
As	< 2
Cr VI	< 1,5
SO_4^{2-}	< 10 000
ООУ	< 1500

3.4. Технологические линии обработки

Компания «Дегремон» разработала две линии обработки, наиболее экономически приспособленные для сооружений, принимающих около 8 гидроочистителей канализационных сетей в сутки (т. е. около 5 т отходов в 1 сут), к которым обычно добавляют песок, извлекаемый из песколовок очистных сооружений.

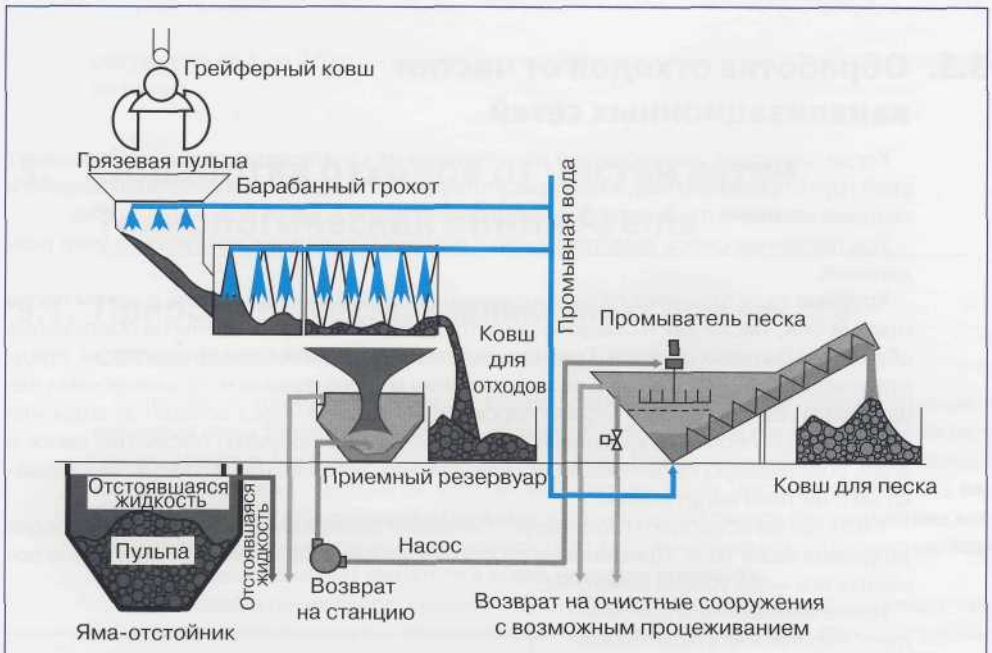


Рис. 9. Линия Arenis малой производительности

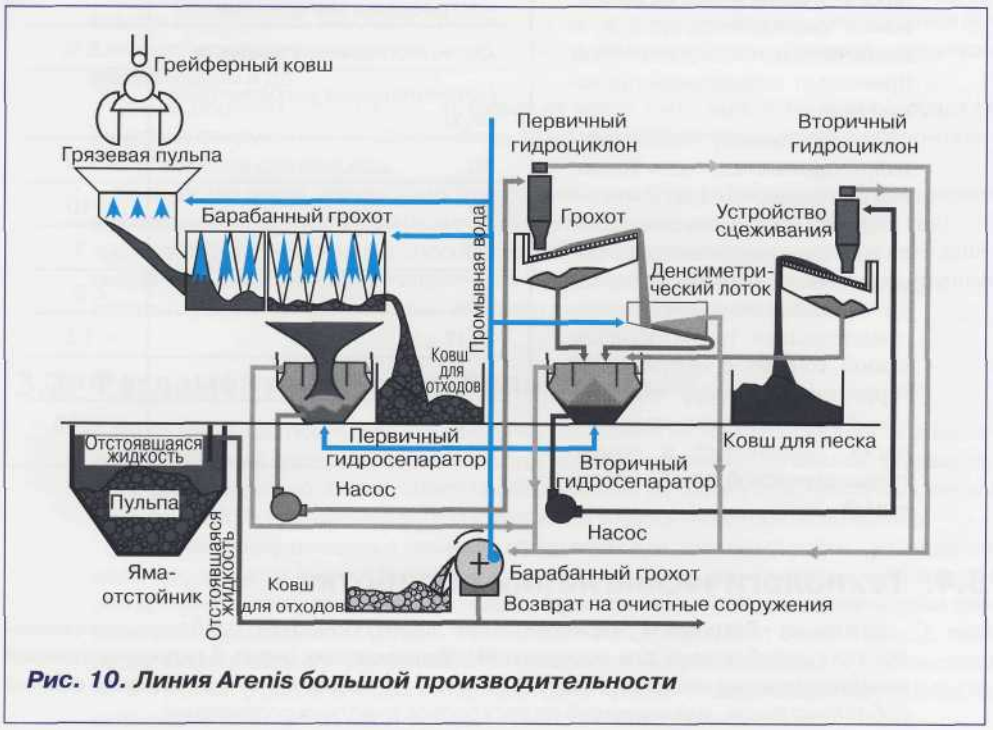


Рис. 10. Линия Arenis большой производительности

3.4.1. Технологическая линия Arenis малой производительности

Линия **Arenis** малой производительности включает в себя (рис. 9):
— грейферный ковш;
— барабанный грохот;
— промыватель-классификатор песка.

Стадия промывки, предусматриваемая с определенным запасом, реализуется в барабанном грохоте; на ней не используется гидроциклон, но тем не менее она обеспечивает гарантированное содержание ОВ (< 5 %).

Перед утилизацией песок следует хранить не менее 1 мес.

3.4.2. Технологическая линия Arenis большой производительности

В состав линии **Arenis** большой производительности входит следующее оборудование (рис. 10):
— 1 грейферный ковш;
— 1 барабанный грохот;
— 2 гидравлических классификатора;
— 2 гидроциклона;
— 1 денситометрический лоток;
— 1 вибросушилка;
— 1 барабанная сетка для отвода слива классификатора.

Эта линия гарантирует остаточное содержание ОВ на уровне 3 %; все рекомендации по выдерживанию отходов остаются в силе.

4. Извлечение жиров и масел

4.1. Отделяемые вещества

Операции извлечения жиров и масел заключаются в отделении веществ, плотность которых несколько ниже плотности воды, в результате флотации (естественной или принудительной — см. гл. 3, п. 4.1.1) в емкости достаточного объема.

Жиры находятся в воде во взвешенном состоянии (при условии, что температура достаточна низка для их затвердевания); они имеют преимущественно животное (или растительное) происхождение, присутствуют в ГСВ и в ПСВ (аграрно-пищевая промышленность); в небольших количествах их можно также обнаружить в ливневых накопителях, лагунах, прудах и т. п. Они обычно присутствуют в воде в виде свободных частиц, точнее, агломератов с различными взвешенными веществами, от которых их следует отделять для обеспечения последующей флотации. На практике вместе с жирами всегда одновременно извлекаются некоторые плавающие материалы, например различные растительные (волокна) или животные (отходы скотобоен) остатки, пластические материалы и т. д.

Таким образом, при **извлечении жиров** пытаются добиться компромисса между максимальным задерживанием жиров и минимальным осаждением донных осадков, склонных к сбраживанию. Его эффективность с трудом поддается определению вследствие сложностей, возникающих при отборе проб и проведении анализа.

Маслами принято называть жидкие, не смешивающиеся с водой вещества; в их перечень входят различные вещества типа растительных и минеральных масел и легких углеводородов. Термин **извлечение масел** обычно применяют в отношении процесса отделения масел, присутствующих в значительном количестве в ПСВ,

особенно в сточных водах предприятий химической промышленности (масла обычно отсутствуют в ГСВ, поскольку их сброс в канализацию запрещен).

4.2. Жироловки

4.2.1. Условия применения

4.2.1.1. Извлечение жиров перед сбросом сточных вод в канализацию

Извлечение жиров «на месте появления» сточных вод рекомендуется, а часто и предписывается для многих непромышленных предприятий, ресторанов, мелких населенных пунктов и т. п.

Стандартные сепараторы (или жировые камеры) производятся серийно для расходов до 20–30 л/с. Они рассчитаны на время пребывания сточных вод от 3 до 5 мин и скорость восходящего потока около 15 м/ч. При правильной эксплуатации эти аппараты могут задерживать до 80 % застывших жиров и накапливать до 40 л легких продуктов на литр в секунду поступающего потока. Сепараторы требуют регулярной чистки. Температура воды должна быть ниже 30 °С. Аппараты сконструированы таким образом, чтобы максимально предотвратить осаждение тяжелых веществ, однако в некоторых случаях полезно перед ними проводить обработку сточных вод в легко очищаемом резервуаре-отстойнике, позволяющем за время пребывания 1–3 мин отделить наиболее крупные загрязнения.

Для сточных вод некоторых предприятий аграрно-пищевой промышленности, содержащих значительные количества жиров, подлежащих удалению (в особенности это касается скотобоен, предприятий переработки мяса), рекомендуется установка отдельной жироловки, рассчитанной на гидравлическую нагрузку от 10 до 20 $м^3$/ч на 1 $м^2$ полезной площади. При размещении перед сбросом сточных вод в канализацию этот аппарат защищает канализационную сеть от попадания в нее жиров; его полезно также устанавливать в качестве первой стадии обработки на сооружениях очистки специфических ПСВ.

4.2.1.2. Извлечение жиров при предварительной обработке на сооружениях очистки сточных вод

Первичный отстойник хорошо отделяет жир, скапливающийся на поверхности воды, однако он, как правило, плохо приспособлен для отвода значительных объемов жира, что влечет за собой значительные эксплуатационные трудности.

Если первичное отстаивание бытовых стоков не предусматривается, их обязательно следует подвергать обработке в жироловке, причем ее **предпочтительно осуществлять в сочетании с удалением песка** (при условии, что сооружение надлежащим образом рассчитано — время пребывания около 15 мин — и оснащено средствами для удаления ОВ, оседающих вместе с песком).

Жироловки не предназначены для удаления масел и углеводородов, которые в случае их присутствия задерживаются на стадии первичного отстаивания.

4.2.2. Радиальная песколовка-жироловка

Радиальная песколовка-жироловка имеет цилиндроконическую форму с диаметром от 3 до 8 м при глубине жидкости в центре аппарата от 3 до 5 м. Она оснащается погружным смесителем-аэратором типа «Aéroflot», устанавливаемым по оси аппарата (фото 8).



***Фото 8.** Радиальная песколовка-жироловка (см. систему съема пены)*

Смеситель-аэратор оснащен подвижным центробежным насосом, установленным на глубине около 2 м и приводимым в движение погружным электродвигателем, вырабатывающим удельную мощность от 15 до 30 Вт на 1 м^3 жидкости. Это устройство выполняет следующее:

— обеспечивает создание вращательного потока в нижних зонах сооружения, облегчая стекание песка по стенкам бункера, имеющим наклон 45°;

— создает зону локализованной турбулентности, облегчающую отделение жиров и слипшихся в комки веществ;

— засасывает по воздухозаборной трубке некоторое количество атмосферного воздуха и высвобождает его в толще жидкости в форме мелких диспергированных пузырьков; образовавшиеся пузырьки преимущественно прилипают к частицам жира, обладающего гидрофобностью, и тем самым способствуют их флотации.

Вода в песколовку-жироловку подается тангенциально на погруженный в воду центральный цилиндрический отражатель, установленный вокруг смесителя-аэратора. Отвод воды осуществляется через отверстие в цилиндрической части аппарата, расположенное ниже уровня жидкости.

Песок собирают так же, как описано выше в п. 2.3.2.

Жир, плавающий на поверхности, непрерывно удаляется с помощью специальной системы со скребками, вращающейся с невысокой скоростью. Сдвигаемая жировая масса частично отжимается при движении по наклонной плоскости к выступающей сливной трубе и падает в приемный лоток. Затем жир обычно вывозят в специальных емкостях-хранилищах, заполняемых самотеком, или откачивают воздушными насосами, после чего его направляют на специальную переработку (см. аппарат **Biomaster**, п. 5.2).

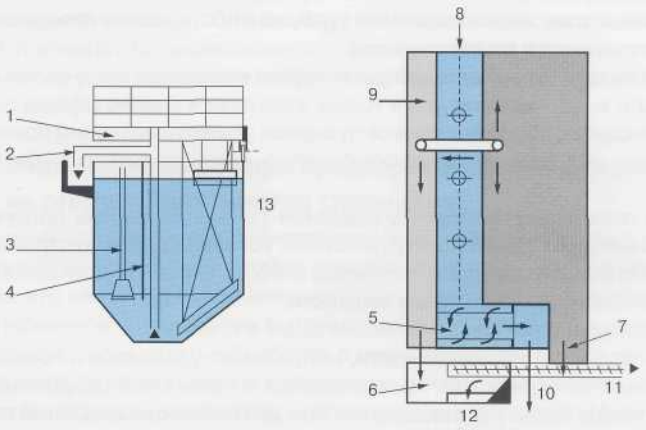
4.2.3. Прямоугольная песколовка-жироловка

Прямоугольная песколовка-жироловка имеет те же размеры, что и прямоугольная песколовка, описанная в п. 2.3.3, и позволяет обрабатывать значительные расходы, доходящие до 5000 м^3/ч (фото 9 и рис. 11).



Различают следующие зоны обработки на этих сооружениях:
зона 1 — аэрируемая зона, в которой объединяются жироподобные вещества;
зона 2 — спокойная зона концентрирования и удаления жиров с помощью системы скребков;
зона 3 — комбинированный мостовой механизм, предназначенный для сгребания жиров и извлечения песка насосом

***Фото 9.** Прямоугольная песколовка-жироловка*



1. Система, включающая мост, скребки, площадку для обслуживания
2. Система забора песка
3. Механические аэраторы
4. Сифонные перегородки
5. Система отвода обработанной воды
6. Извлечение песка или жира
7. Система отбора жира
8. Поступление процеженной воды
9. Лоток для приема песка
10. Выход обработанной воды
11. Выход жира и песка
12. Выход с перелива
13. Подвешенный скребок

***Рис. 11.** Схема прямоугольной песколовки-жироловки со встроенным механическим аэратором*

Поперечное сечение песколовки-жироловки имеет форму, приспособленную к смыву песка поперечным потоком по наклонным стенкам, что благоприятствует его стеканию на дно сооружения. Вода, подаваемая на вход песколовки-жироловки, выходит из нее с противоположной стороны через отверстие большого диаметра, расположенное в стенке сооружения ниже уровня жидкости, после чего проходит через водослив, с помощью которого обеспечивается постоянный уровень воды.

Прямоугольную песколовку-жироловку с характерным медленным продольным потоком воды обычно оборудуют двумя сопряженными системами перемешивания и аэрирования, создающими поперечные вращательные потоки, не зависящие от расхода воды и допускающие в связи с этим значительные изменения скорости продольного переноса (которая может быть очень низкой) без каких-либо отрицательных последствий.

Входная зона предварительного удаления песка (если она имеется) может составлять до трети общей длины песколовки-жироловки; она снабжена системой нагнетания воздуха с использованием подходящих воздушных диффузоров (например, типа **Vibrair**), которые создают удельную мощность аэрации 20–30 Вт/м^3. Нагнетаемый воздух поддерживает надлежащую скорость поперечной циркуляции и, благодаря эффекту турбулентности, способствует отделению ОВ, прилипших к частицам песка. Вместе с тем он препятствует скапливанию крупных частиц песка во входной зоне сооружения.

В остальной части сооружения, где осуществляется извлечение жиров и мелкого песка, установлена группа погруженных в воду и расположенных на одной прямой аэраторов, которые обеспечивают создание более медленного вращательного потока и флотацию жиров.

Извлечение песка производится теми же средствами (скребками, насосом или эрлифтом, установленным на передвижной мостовой конструкции, и т. п.), которые были описаны в п. 2.3.3.

Жиры, плавающие на поверхности воды, сдвигаются к концу сооружения с помощью скребков, установленных на мостовой конструкции, и извлекаются согласно одной из следующих схем:

— сдвиг к наклонной плоскости с выступающим переливом, после чего жиры немедленно поступают в специальную яму, вывозятся вагонетками или откачиваются насосом;

— удаление через сливную задвижку (оснащенную механическим приводом с программным управлением); далее жиры перевозятся гидротранспортом на вспомогательное сооружение для специальной переработки (см. п. 5).

4.2.4. Прямоугольная жироловка с аэраторами-смесителями в головной части

Иногда (при обработке воды, содержащей небольшие количества крупного песка) целесообразным оказывается использование описанного в п. 4.2.3 варианта, отличающегося наличием всего лишь одного или двух аэраторов-смесителей, размещаемых в головной части жироловки: ниже уровня воды на вертикальной оси устанавливается лопастная мешалка, под которую через диффузор подается сжатый воздух с регулируемым расходом. Такой аэратор-смеситель, предназначенный для крупных сооружений, выполняет те же функции, что и по-

гружной аэратор с возможностью раздельного регулирования перемешивания и аэрации.

4.2.5. Технические характеристики жироловок

Понятие «жиры» используют для обозначения углеродсодержащих соединений трех групп: жирные кислоты, простые и сложные липиды. Для количественной оценки содержания жиров в сточных водах применяют различные методики. Наиболее специфичной из них является экстракция гексаном (экстрагируемые гексаном вещества, или ЭГВ) и метанолом. Ежесуточное поступление с бытовыми сточными водами экстрагируемых гексаном жиров составляет от 15 до 20 г на одного эквивалентного жителя (ЭЖ). Они имеют **плотность** около 0,9 кг/дм^3. Эффективность работы жироловок составляет от 5 до 15 % от общего количества веществ, экстрагируемых гексаном, причем концентрация жиров, извлеченных в процессе флотации, составляет: по экстрагируемым гексаном веществам — от 13 до 100 г/л; по ХПК — от 40 до 300 г/л.

На первый взгляд может удивить низкая эффективность работы жироловок в отношении экстрагируемых гексаном веществ, однако не следует забывать, что:

— жиры представляют лишь небольшую долю всех веществ, экстрагируемых гексаном, поскольку в процессе такой «грубой» флотации без применения реагентов только *загустевшие* частицы этих веществ могут собираться пузырьками воздуха в более или менее крупные агрегаты (> 50 мкм);

— вместе с тем другие масла, присутствующие в форме тонких эмульсий или в растворенном виде, никоим образом не препятствуют биологическим процессам очистки сточных вод. Действительно, на уровне аэротенка лишь плавающие застывшие жиры имеют тенденцию к образованию «пены», скапливающейся на поверхности и способной служить «питомником» для воспроизводства нитчатых видов бактерий, таких как *Nocardia*.

4.3. Маслоловушки

4.3.1. Условия применения

Существует два основных типа ПСВ, для обработки которых используются маслоловушки:

— сточные воды, имеющие более или менее постоянный уровень загрязненности маслами (производство и переработка нефти, производство пищевого растительного масла, станы холодной прокатки, аэропорты и т. п.);

— сточные воды, обычно слабо загрязненные маслами, но с возможностью пиковых скачков (ливневые воды нефтеперерабатывающих предприятий, возникающие при нагревании хранилищ конденсаты, работающие на жидком топливе ТЭЦ, станы горячей прокатки).

Углеводороды, присутствующие в маслах, находятся:

— либо в свободном состоянии;

— либо **в состоянии** тонкой неустойчивой **механической эмульсии**, которая в той или иной степени адсорбируется взвешенными в воде веществами;

— либо (реже встречающийся случай) **в состоянии химической эмульсии** (например, смазочно-охлаждающие жидкости на водной основе).

Гравитационное удаление масла может осуществляться лишь в двух первых случаях и зависит при этом от следующих показателей:

Таблица 5
Предварительные маслоуловители и маслоотделители

Подача обрабатываемой воды	*Предварительные маслоловушки*	*Грубые маслоловушки (40–50 мг/л углеводородов)*	*Конечные маслоотделители (5–20 мг/л углеводородов)*
Под давлением	Закрытые сепараторы	Циклоны	Коалесцентные фильтры Гранулированные фильтры
Гравитационная	Тип API[1] (прямоугольный)		
	С параллельными пластинами	Механические флотаторы[2]	Напорные флотаторы[2]
	Радиальные		

[1] API — American Petroleum Institute.
[2] См. гл. 3, п. 4.

— плотность масла, которая, как правило, составляет от 0,7 до 0,95 кг/дм^3, но для некоторых тяжелых углеводородов может превышать 1 кг/дм^3;

— температура, повышение которой всегда благоприятствует процессу разделения;

— динамическая вязкость масел, которая может варьировать от нескольких сотых паскалей-секунд до значения, превышающего 0,2 Па · с, что для некоторых процессов является критическим.

Удаление масел из перечисленных выше типов сточных вод может производиться в одну или две ступени:

— предварительное маслоотделение или удаление плавающих углеводородов; эта операция может комбинироваться с удалением песка;

— удаление масла, конечной целью которого является более или менее полное удаление диспергированных углеводородов (табл. 5).

4.3.2. Гравитационные предварительные маслоловушки

Оценить эффективность гравитационных предварительных маслоловушек, работающих обычно без применения реагентов, практически невозможно:

— плотность углеводородов и гранулометрическое распределение их капелек, т. е. скорость их отделения от воды, известны лишь в очень редких случаях;

— природа эмульсии плохо определена;

— пробоотбор перед сооружением практически невозможен.

Гравитационные предварительные маслоловушки устраняют массивные нерегулярные поступления масел со сточной водой, а также наиболее крупные их капли.

Существует три типа таких установок.

■ Продольные сепараторы (тип API)

Продольные сепараторы рассчитывают согласно стандартам Американского института нефти — *American Petroleum Institute* (отделение капелек диаметром свыше 150 мкм). Они имеют ширину от 1,8 до 6 м при глубине слоя воды от 0,6 до 2,4 м.

Такие аппараты трудно накрывать (отсюда опасность возникновения запахов), а извлечение донных осадков сопряжено с неудобствами.

■ Пластинчатые сепараторы

Использование принципа тонкослойного отстойника, оснащенного пластиковыми пластинами, имеющими плоскую или волнистую конфигурацию и отстоящими друг от друга на 4 см, позволило уменьшить время пребывания обрабатываемых вод в сооружении с нескольких часов до 60 и даже 30 мин. Пластинчатые сепараторы требуют большего ухода; их желательно применять для обработки относительно горячей воды (это предотвращает застывание масел), содержащей небольшие количества ВВ (для снижения расходов на дорогостоящую процедуру удаления донных осадков).

Поскольку пластинчатые сепараторы имеют модульную конструкцию, обработка значительных расходов требует большого числа модулей (каждый из них рассчитан на производительность 15–30 $м^3$/ч), что влечет за собой трудности, связанные с размещением и укрытием сооружения, а также отводом отделенного верхнего слоя жидкости.

■ Радиальные сепараторы

Радиальные сепараторы осуществляют отделение масел от сточной воды в двух последовательно размещенных камерах (рис. 12): первая, накрытая, камера предотвращает утечку в атмосферу легких и летучих веществ, а во второй осуществляется удаление скребками донных осадков и сфлотированных на поверхности воды масс (гребки).

4.4. Рекуперация масел и плавающих веществ в резервуарах и лагунах

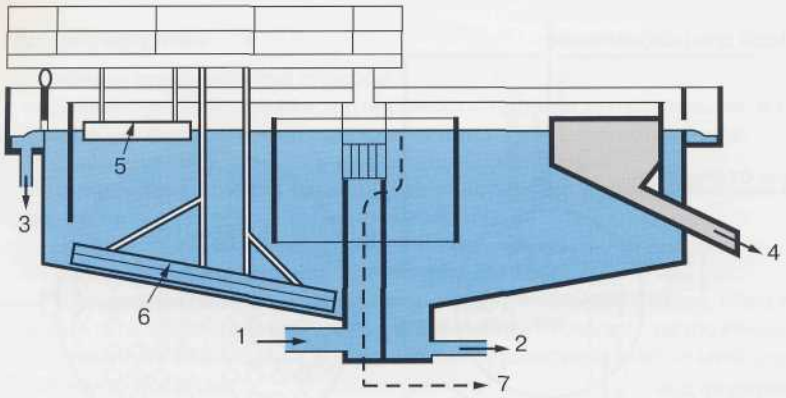
Отвод слоя масел (и/или плавающих веществ), собранного на поверхности спокойной воды, может осуществляться аппаратами и устройствами, которые не оказывают никакого очищающего действия на воду, несущую эти вещества. Различают четыре типа подобных устройств.

■ Ориентируемые лотки и водосливы

Лотки и водосливы, устанавливаемые неподвижно (или плавающие на поверхности в случае изменяющегося уровня) и имеющие простую конструкцию, нуждаются в дополнительном приспособлении для подвода слоя масел. Их недостатком является значительный унос воды.

■ Барабанные или ленточные олеофильные коллекторы

Принцип действия таких коллекторов основан на прилипании масла к их гидрофобной поверхности. Они способны извлекать из воды масло с малым содержанием в нем воды и могут работать при значительных колебаниях уровня воды. В случае больших поверхностей для их применения необходимо обеспечить сдвиг слоя масел по поверхности обрабатываемой воды с помощью гребков.



1. Подача исходной воды
2. Выход осадка
3. Выход обработанной воды
4. Выход тяжелых углеводородов
5. Очистка поверхности (гребки)
6. Очистка дна (скребок)
7. Отвод легких углеводородов без доступа воздуха

Рис. 12. Схема радиальной маслоловушки компании «Дегремон»

■ **Неподвижные механические маслоотделители**

Слой масел с помощью тока воды, создаваемого насосным устройством, транспортируется на большое расстояние к зоне сбора; в этом случае также вместе с маслом извлекается значительное количество воды.

■ **Отделение масла с использованием вихревого потока**

Неподвижная (чаще — плавающая) система позволяет собирать масло в своем центре, что снижает количество откачиваемой с маслом воды.

5. Специфическая обработка жиров

5.1. Обрабатываемые вещества

Обрабатываемыми веществами преимущественно являются жиры, собираемые жироловками очистных сооружений, однако они могут также поступать и из внешних источников, таких, например, как различные предприятия общественного питания и т. п.

5.2. Принцип способа Biomaster

5.2.1. Описание способа

Способ **Biomaster** — это специфический способ аэробного биологического разложения жировых остатков с типичной концентрацией по ХПК (триглицеридам) на уровне 50–300 г/л. Жиры, подлежащие обработке, приводятся в контакт с очищаю-

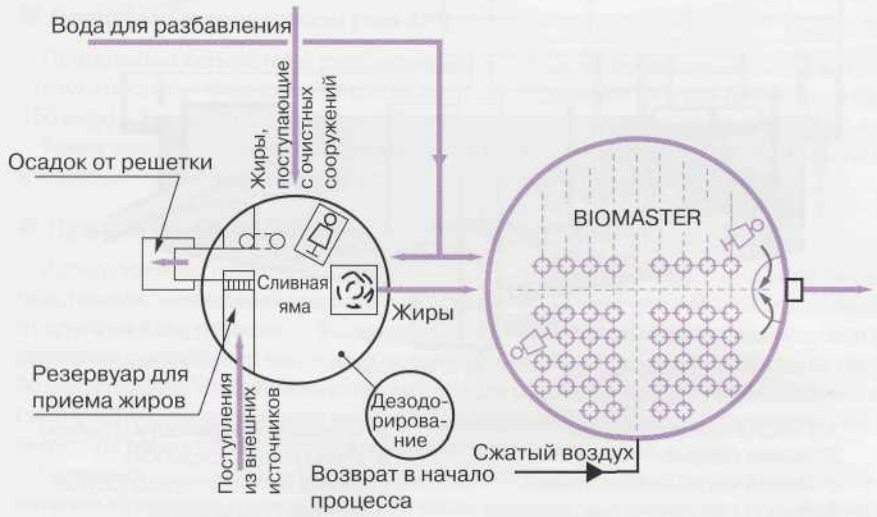


Рис. 13. Способ Biomaster (полная конфигурация, включая яму для слива внешних поступлений)

щей биомассой, которая специально адаптирована для разложения углеродной основы этого продукта.

Разложение происходит **в две последовательные стадии**:

— гидролиз жиров на жирные кислоты и глицерин;

— окисление жирных кислот до H_2O и CO_2.

Искомые характеристики процесса биоразложения достигаются при времени пребывания жиров в реакторе около 3 нед.

Процесс разложения является экзотермическим; особенно ярко эффект наблюдается в случае обработки концентрированных жиров при номинальной нагрузке и эффективной аэрации — возрастание температуры весьма значительно. Это обстоятельство вынуждает принимать особые меры предосторожности при проектировании оборудования и его эксплуатации, предусматривая управление концентрацией поступающих жиров: подвод воды, позволяющий соблюдать условия, благоприятные для мезофильного процесса (ниже 42 °С).

Введение реагентов, содержащих **азот и фосфор**, гарантирует развитие биомассы в равновесной среде. Эти элементы вносят, например, в виде двухаммонийного фосфата.

Введение извести $Ca(OH)_2$ или иного продукта, содержащего кальций, полезно благодаря их противовспенивающему действию.

Учитывая повышенные концентрации субстрата, применение осветлителя и рециркулирование биомассы к аэратору не требуются, поскольку количество образующегося осадка превышает объем биомассы, необходимый для аэратора. По этой причине образующийся осадок и обработанная вода отводятся переливом в аэротенк очистных сооружений.

Схема, приведенная на рис. 13, иллюстрирует полную конфигурацию, включая яму для слива внешних поступлений.

5.2.2. Преимущества

Основные преимущества способа:
— компактность установки, автономность, простая автоматизация, возможность приема на обработку жиров, поступающих из внешних источников;
— снижение нагрузки по ОВ на очистные сооружения;
— отсутствие расходов воды на транспортировку жиросодержащих отходов на свалки или мусоросжигательные заводы;
— простое техническое обслуживание установки;
— слабый источник запахов (кроме сливной ямы);
— нормальная работа очистных сооружений, поскольку осадок, образующийся в результате обработки на установке **Biomaster**, ускоряет разложение жиров, не задержанных жироловкой, и ограничивает развитие нитчатых микроорганизмов, например *Nocardia*.

5.3. Технические показатели

В табл. 6 приведены данные по эффективности способа **Biomaster**, полученные на различных площадках. Но эти показатели трудно гарантировать по следующим причинам:

Таблица 6
Эффективность способа Biomaster

Проба	*Вещества, экстрагируемые гексаном*	*ХПК*
Проба на выходе с жироловки без обработки[1]	Минимум 80 %	Минимум 60 %
Проба после двухчасового стаивания или центрифугирования[2]	Минимум 98 %	Минимум 96 %

[1] С избытком биомассы.
[2] Без избытка биомассы.

— трудности отбора проб жиров на входе установки;
— возможные случаи добавления воды (при необходимости ограничения температуры);
— процентное содержание на выходе станции смеси очищенной воды и избытка биомассы.

5.4. Другие процессы

5.4.1. Анаэробное сбраживание

Переработка жиров методом сбраживания общепринята в англоязычных странах. Это требует процеживания на сите с отверстиями размером 6 мм либо всех сточных

вод, либо только отделенного жира. При условии правильного смешивания с осадком жиры хорошо поддаются метановому сбраживанию. Перемешивание биогазом в установках компании «Дегремон» предотвращает формирование «шапки» (что прежде считалось недостатком этого метода).

5.4.2. Компостирование

Компостирование состоит в смешивании жиров (предварительно отделенных от максимально возможного количества воды) с материалами (древесными опилками и стружкой, соломой и т. п.), пропускающими воздух, необходимый для разложения жиров.

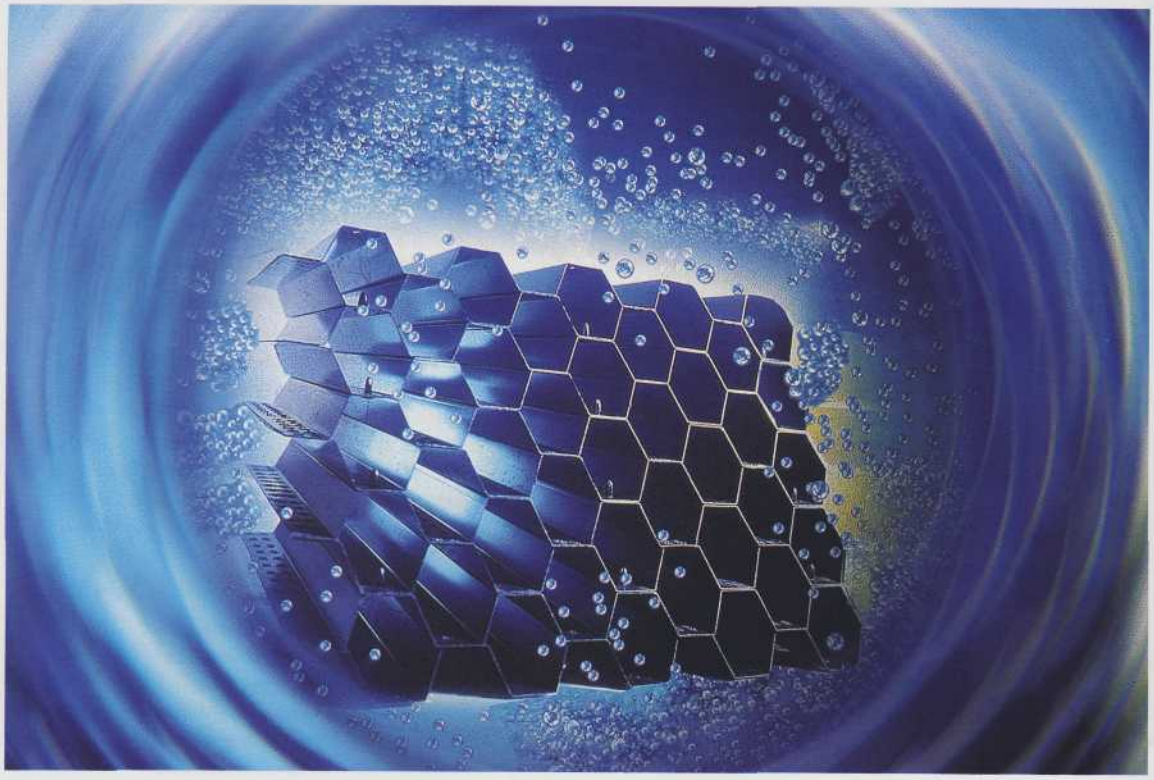
Процесс требует большого времени для протекания реакции (до 7 мес.) и значительной свободной площади для размещения компостируемых материалов. Кроме того, он может сопровождаться различными негативными явлениями (возникновением запаха, выщелачиванием и т. п.).

Качество получаемого компоста часто невысоко.

5.4.3. Сжигание

Процесс заключается в удалении жиров путем «рекуперации» их высокой теплотворной способности.

Преимущество сжигания состоит в том, что жиры превращаются в инертный остаток. Метод сжигания может рассматриваться только для очистных сооружений, уже оснащенных печью для сжигания осадков. Известны также примеры совместного сжигания жиров с бытовым мусором.



Глава 10

1. СМЕСИТЕЛИ РЕАГЕНТОВ 817
2. ФЛОКУЛЯТОРЫ 820
3. ОТСТОЙНИКИ 825
4. ФЛОТАТОРЫ 863

Глава 10

Флокуляторы, отстойники, флотаторы

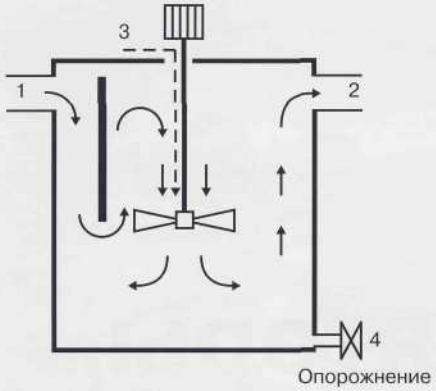
1. Смесители реагентов

Чем более эффективен процесс коагуляционной обработки воды, тем лучше протекает процесс флокуляции (см. гл. 3, п. 1.1.3). В зоне коагуляции смешение реагента с водой должно происходить практически мгновенно, что можно обеспечить за счет повышенного градиента скорости. В зависимости от применяемой технологии время пребывания воды в смесителе может меняться от нескольких секунд до нескольких минут, а соответствующие реакторы обычно называют **коагуляторами** (при условии, что они представляют собой самостоятельный элемент сооружения).

На простых сооружениях и при обработке относительно теплых, легко флокулируемых вод подача реагента непосредственно в поступающий поток воды может давать удовлетворительные результаты, однако, как правило, необходим предварительный этап управляемого механического смешивания.

1.1. Быстрые пропеллерные смесители

Пропеллерные смесители имеют цилиндрическую (стальные) или кубическую (бетонные) конфигурацию и оснащены лопастной мешалкой, которая может вращаться с высокой скоростью (рис. 1).



1. Подача воды
2. Отвод воды
3. Реагент
4. Опорожнение

Рис. 1. Камера смешивания со скоростной мешалкой

В зависимости от конструкции аппаратов время пребывания в них варьируется от 1 до 3 мин (для наиболее крупногабаритных). Градиент скорости может составлять от 200 до 1000 $с^{-1}$ в зависимости от конкретного применения аппарата. Реагент вводится в зону наибольшей турбулентности выше или ниже мешалки в зависимости от режима ее работы (всасывание или нагнетание).

В тех случаях, когда градиент скорости необходимо изменять в зависимости от температуры или уровня загрязнения обрабатываемой воды, мешалку оснащают регулятором скорости вращения.

1.2. Статические смесители

Статические смесители устанавливают непосредственно на трубопроводах или в открытых каналах.

1.2.1. Статические смесители на трубопроводах

Статические смесители, встраиваемые в трубопроводы, характеризуются очень высокими градиентами скорости (от 1000 до 30 000 $с^{-1}$) и малым временем пребывания воды в нем. Рассеиваемая в них энергия соответствует потере напора. Поэтому эффективность этих смесителей снижается, когда реальный расход воды становится существенно ниже номинального. Кроме того, качество формируемой смеси зависит от конструкции аппарата.

1.2.1.1. Простой смеситель с форсункой

В конструкцию такого смесителя входит форсунка, за которой обычно устанавливают диафрагму. Он позволяет вводить в воду легко смешивающиеся с ней реагенты. Выпускаются стандартные модели этих устройств, предназначаемые для трубопроводов диаметром от 100 до 400 мм. Потеря напора составляет не менее 0,3 м вод. ст. Смешивание происходит на большой протяженности трубопровода, которая в зависимости от модели смесителя может в 50–100 раз превышать его диаметр.

1.2.1.2. Смеситель с насадкой

С помощью смесителя с насадкой в воду вводят минеральные реагенты, полимеры и т. п. Насадки обычно представляют собой лопатки, пластины или винт с обратным шагом. Потеря напора составляет, как правило, от 1 до 5 м вод. ст. Устройство позволяет вводить концентрированные растворы реагентов с расходом, составляющим всего лишь 0,01 % расхода исходной воды. Полное смешивание достигается на расстоянии, которое в 2–6 раз превышает диаметр трубопровода.

1.2.1.3. Радиальный смеситель Radialmix

С помощью статического смесителя с радиальным гидравлическим рассеиванием **Radialmix** можно вводить в воду минеральные реагенты, полимеры и т. п. В его конструкцию входит сопло, установленное по оси трубопровода, и диафрагма с периферийным выходом из нее (рис. 2).

Стандартные модели смесителя **Radialmix** предназначены для трубопроводов диаметром от 100 до 400 мм. В зависимости от модели и применения смесителя потеря напора может составлять от 0,2 до 5 м вод. ст. Такое устройство позволяет вводить в воду концентрированные растворы с очень низким расходом (до 0,0005 % расхода исходной воды). Полное смешивание осуществляется на расстоянии, меньшем, чем диаметр трубопровода.

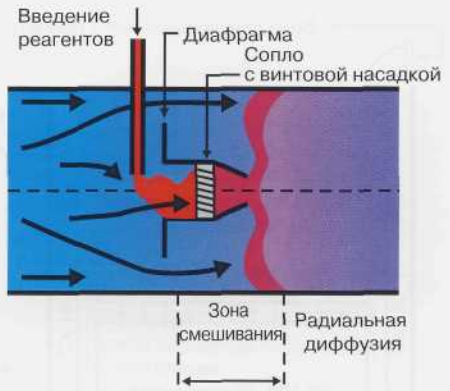


Рис. 2. Смеситель Radialmix

1.2.1.4. Смеситель для осадка типа MSC

Смеситель **циклонного типа** (MSC — от фр. *mélangeur static cyclonique*) предназначен для **кондиционирования осадков** (рис. 3). Он имеет цилиндрическую часть, к которой по направлению потока примыкает конический элемент; в цилиндрическую часть подают осадок и реагенты, а в коническом элементе части процесс смешивания завершается благодаря вращению потока осадка. В цилиндрической части установлены два регулируемых отражателя.

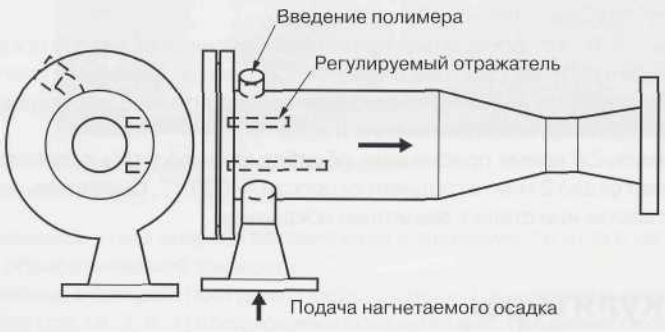


Рис. 3. Смеситель MSC для осадков

1.2.2. Статические смесители, устанавливаемые в каналах



Рис. 4. Пример статического смесителя для каналов (вид в поперечном разрезе)

Характер движения воды в канале не позволяет выделять энергию (что выражается в виде потери напора), которая необходима для реализации процесса смешивания. Поэтому на статические смесители, устанавливаемые в каналах, подают под давлением воду для разбавления с расходом, составляющим от 2 до 10 % расхода исходной воды.

Статические смесители для каналов обычно имеют вид простой перфорированной трубки или решетки. Вода для разбавления, которая за счет давления обеспечивает необходимую выходную скорость из отверстий трубки или решетки, в процессе диффузии реагента перемешивается с ним за несколько метров до поступления образовавшейся смеси в собственно зону смешивания (рис. 4).

Падение напора в этой системе введения реагента составляет от 2 до 10 м вод. ст. С помощью таких смесителей можно вводить в воду концентрированные растворы. Полное смешивание происходит в течение 10–20 с.

1.3. Смеситель Turbactor

Смеситель **Turbactor** (рис. 5) — это закрытый, способный работать под давлением реактор, в котором происходит быстрое перемешивание без применения механических средств. Смеситель состоит из двух зон:

— зона энергичного перемешивания, осуществляемого с помощью гидравлических устройств (гидроэжектор);

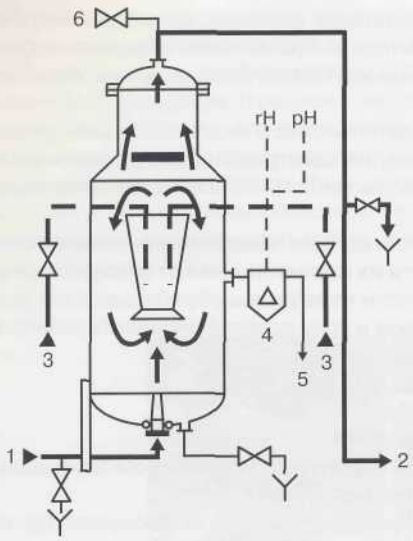
— зона контакта без пересечения потоков, обеспечивающая возможность протекания последующей химической реакции.

Смеситель может оснащаться средствами регулирования (по показаниям датчиков значений pH и rH), благодаря чему он пригоден не только для коагуляции, но также для проведения в нем нейтрализации и окислительно-восстановительных процессов (например, обезвреживание и др.).

Минимальное время пребывания обрабатываемой воды в смесителе **Turbactor** составляет около 2 мин, а градиент скорости — 600 $с^{-1}$. Смеситель изготавливается из пластмассы или стали с защитным покрытием.

2. Флокуляторы

Флокуляцию осуществляют в специальных резервуарах — флокуляторах, оснащаемых системами перемешивания. Система перемешивания, объем флокулятора



1. Подача исходной воды
2. Отвод обработанной воды
3. *Подача реагентов*
4. Камера датчиков pH и rH, по значениям которых регулируют расход реагентов
5. Рециркуляция для измерения rH, pH
6. Выпуск воздуха

Рис. 5. Схема смесителя Turbactor



Фото 1. Смеситель Turbactor

и рассеиваемая в нем энергия различаются в зависимости от его назначения и характера обрабатываемой жидкости.

Флокулятор, в который поступает предварительно скоагулированная вода, характеризуется (см. гл. 3, п. 1) следующими показателями: **градиент скорости G, время контакта**, предельные локальные скорости жидкости и флокул, под действием которых не должны возникать усилия сдвига, способные разрушить уже сформировавшиеся флокулы.

Геометрические параметры резервуара, системы перемешивания и всего сопутствующего оборудования флокулятора выбраны таким образом, чтобы:

— предотвращать формирование застойных зон (например, зоны осаждения на дне аппарата);

— наилучшим образом распределять потоки жидкости по всему объему (например, благодаря установке периферийных отражателей в радиальных аппаратах);

— максимально ограничивать возможность «проскока» потоков между входом и выходом жидкости.

Наконец, конструкция сооружения должна обеспечивать **сохранность сформировавшихся флокул на всем пути их перемещения** от флокулятора в зону отстаивания или флотации. В зависимости от качества обрабатываемой воды скорость перехода потока поверхностных вод в зону осветления адаптирована к свойствам флокул гидроксидов металлов и составляет:

— для неустойчивых хлопков: $v \leq 0{,}20$ м/с;

— для прочных хлопков: $v \leq 0{,}50$ м/с.

Применяются флокуляторы двух типов:

— флокуляторы, оборудованные подвижным устройством перемешивания (флокуляторы с механическим перемешиванием);

— флокуляторы с отражателями (перегородчатые флокуляторы) или статические флокуляторы.

2.1. Флокуляторы с механическим перемешиванием

2.1.1. Флокуляторы с барьерными мешалками

Флокуляторы с барьерными мешалками в наибольшей степени подходят для крупных станций (высокий расход обрабатываемой воды) и используются, например, при обработке питьевой воды.



Фото 2. Флокуляторы с барьерными мешалками

Мешалки состоят из укрепленных на одной оси решеток, составленных из пластин (фото 2). Мешалки устанавливаются в плоскости, поперечной потоку воды, на равном расстоянии друг от друга, на горизонтальной или вертикальной оси. Комплекс таких мешалок приводится в движение редукторным двигателем, который может оснащаться регулятором скорости. Возможны конструкции цепного или прямого привода. В последнем случае устраняются возможные проблемы, связанные с коррозией цепи и уходом за ней. При установке мешалок на горизонтальной оси необходимо обеспечить герметичность ее прохода через стенку.

2.1.2. Флокуляторы с пропеллерными мешалками

Движущим элементом пропеллерной мешалки является трех- или четырехлопастный винт (пропеллер), устанавливаемый на вертикальной оси и приводимый в движение непосредственно редукторным двигателем, обычно имеющим регулятор скорости (фото 3).

В общем случае конструкция таких аппаратов соответствует схеме на рис. 1, однако используется винт другого типа, и работает он на других скоростях вращения, что обусловлено необходимостью соблюдения условий, накладываемых на компоненты флокулятора (градиент энергии, отсутствие локальных превышений скорости). Так, например, для флокул гидроксидов металлов окружная скорость перемешивающего пропеллера не должна превышать 50 см/с.

Для сохранения целостности флокул предпочтительно применять профилированные винты со значительной осевой составляющей, которые обеспечивают более высокую окружную скорость и больший поток воды при наименьшей локальной турбулентности.



***Фото 3.** Пропеллерные («сабельные») винты для флокуляторов*

2.2. Статические флокуляторы

Статические флокуляторы используются реже, чем упомянутые выше. Конструктивно они представляют собой набор отражающих пластин (фото 4), с помощью которых осуществляются резкие изменения направления «поршневого» потока обрабатываемой жидкости. При этом происходит выделение энергии, необходимой для флокуляции, что сопровождается потерей напора.



***Фото 4.** Статический флокулятор (вид на отражатели). Станция питьевой воды «Lake DeForest» (Нью-Йорк, США)*

Поскольку величина этой энергии прямо пропорциональна поперечной скорости, особое внимание следует уделять системам с переменным расходом обрабатываемой воды.

Подобные флокуляторы целесообразно использовать для обработки воды, содержащей небольшие количества взвешенных веществ (опасность отложений осадка).

2.3. Практическая реализация

Для повышения качества флокул полезно в течение заданного времени производить обработку на двух (или даже трех) флокуляторах, установленных последовательно. Такая компоновка оборудования позволяет:

— регулировать градиент скорости (снижение его величины от одного резервуара к другому);

— при применении флокуляторов с перемешиванием осуществлять смещенное во времени или дробное введение реагентов;

— ограничить глубину сооружения при больших расходах.

В качестве примера оптимизации можно привести **флокулятор с перемешиванием в комбинации с «поршневым» флокулятором** (рис. 6).

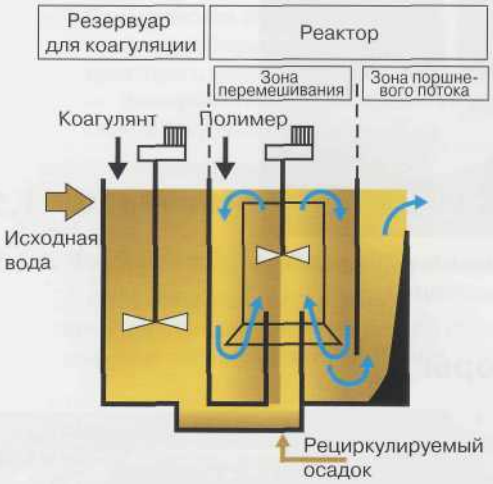


Рис. 6. Флокулятор с перемешиванием в комбинации с «поршневым» флокулятором

В качестве флокулятора с перемешиванием используется реактор с выделением значительной энергии, в котором формируются небольшие, но плотные флокулы, а «поршневой» флокулятор представляет собой реактор с малым выделением энергии, в котором происходит увеличение размеров флокул. Комбинация двух флокуляторов — это наиболее совершенная разработка в серии аппаратов подобного типа компании «Дегремон». Она применяется, в частности, в установках **Densadeg**.

В этом конкретном применении флокуляция оптимальна за счет следующего:

— сильно концентрированные осадки рециркулируют с регулируемым расходом;

— в первом реакторе пропеллерная мешалка помещена в цилиндрический корпус, что позволяет надлежащим образом перемешивать системы вода–осадок и вода–полимер (подача полимера производится под пропеллер мешалки) до однородной жидкости во всем объеме реактора и тем самым избежать появления донных отложений;

— скорость вращения пропеллера в 2–3 раза превышает таковую у обычных флокуляторов, благодаря чему легкие крупные хлопья разрушаются; но образующиеся фрагменты при введении полимера сразу же объединяются в агломераты, в результате чего формируются более плотные флокулы; именно этим объясняются высокие скорость осветления и концентрация осадков, извлекаемых из установки **Densadeg**;

— наличие двух последовательно установленных реакторов минимизирует опасность замыкания потока;

— в результате «поршневого» потока в завершающей зоне обработки (фактически она формируется двумя последовательно размещенными камерами с нисходящим и восходящим потоками и уменьшающимся градиентом скорости) обра-

зуются флокулы среднего размера, но отличающиеся высокой плотностью и однородностью.

3. Отстойники

Элементы, определяющие скорость осаждения флокул после физико-химической обработки воды в различных типах отстойников, описаны в гл. 3, п. 3. Поскольку вторичные отстойники (осветлители в системах очистки сточных вод активным илом) имеют особые ограничения, обусловленные специфическими свойствами активных илов (см. гл. 4, п. 2.1), семейство соответствующих сооружений производства компании «Дегремон» рассматривается отдельно от остальных (в п. 3.6), как и отстойники, работающие в качестве сгустителей осадка (гл. 18, п. 2).

В п. 3.8 кратко рассмотрены устройства для отвода осадков, общие для большинства отстойников.

3.1. Статические отстойники

К статическим отстойникам относят сооружения, в которых нет ни рециркуляции осадка, ни слоя осадка, хот фактически отстаивание в этих сооружениях осуществляется в непрерывном, а не в периодическом режиме.

В зависимости от расхода поступающей на обработку исходной воды, количества взвешенных веществ (ВВ) в ней и их природы, объема подлежащих отводу осадков и наклона днища отстойник оснащается (или не оснащается) механической скребковой системой сдвига осадка.

Статическое отстаивание, как правило, применяют:

— при обработке **речных вод**:

• для загрязненной воды — на первой ступени отстаивания (**грязеудаление**) перед основным отстаиванием в контакте с осадком и предпочтительно после коагуляции с высоким градиентом скорости и с использованием, в зависимости от содержания ВВ в исходной воде (см. гл. 22, п. 1.4.3.1), анионного или катионного полимера (если применение последнего разрешено); при этом целесообразно устанавливать отстойники с механической скребковой системой;

• для основного отстаивания после коагуляции и флокуляции на небольших **простых водопроводных станциях**, сооружаемых в развивающихся странах с невысокой стоимостью земли, особенно если строительство, оборудование и эксплуатация отстойников других типов обходится слишком дорого;

— при обработке **сточных вод**:

• наиболее часто для **первичного отстаивания**, независимо от расхода, или при **физико-химической обработке** (коагуляция-флокуляция) городских и промышленных сточных вод (например, гальваническое производство, металлообработка, горнодобывающая, металлургическая и другие отрасли промышленности) по меньшей мере при невысоких расходах (< 500 $м^3$/ч);

• для **вторичного отстаивания**; в этом случае отстойники называют также осветлителями (см. п. 3.6).

Допустимые значения скорости Хазена (Hazen) (см. гл. 3, п. 3.1.1.4) для сфлокулированной воды обычно лежат в области от 0,5 до 2 м/ч; при наличии зернистых материалов (например, окалины, оябразующейся при прокатке) или при предварительном отстаивании (например, грязеудаление) эти скорости более высоки.

3.1.1. Простые отстойники без скребкового механизма

■ Статические цилиндроконические отстойники

В статических цилиндроконических отстойниках обрабатываемая вода течет практически вертикально. Их применяют на станциях с небольшим расходом (примерно до 20 $м^3$/ч), особенно при физико-химической очистке промышленных сточных вод (ПСВ). Их используют также на более крупных станциях, если объем подлежащего отделению осадка незначителен, а его плотность велика. Поскольку угол наклона стенки конической части аппарата в зависимости от природы осадка должен составлять от 45 до 65°, диаметр отстойника ограничивается 6–7 м.

■ Прямоугольные статические отстойники с горизонтальным потоком

Отстойники данного типа применяются только в качестве грязеудалителей. Когда требуется извлечь осадок, работу сооружения останавливают, спускают воду и удаляют скопившийся осадок чаще всего с помощью гидромонитора или, реже, скреперного транспортера. Из-за необходимости перерывов в работе таких отстойников и потребности в дополнительной рабочей силе их использование можно рекомендовать лишь на станциях небольшой мощности.

3.1.2. Статические отстойники с механической скребковой системой удаления осадка

Применение механических скребковых устройств для удаления осадка целесообразно при площади поверхности отстойника свыше 30–40 $м^2$. В таких сооружениях становится излишним создание значительного наклона днища, необходимого для естественного стекания осадка, поэтому его существенно уменьшают (до 2 % при образовании легких осадков), что делает возможным строительство экономически более эффективных крупных сооружений небольшой глубины.



Фото 5. Радиальный отстойник EFA с мостовым скребковым механизмом (см. п. 3.6.2.1)

Скребковая система состоит из одного или нескольких скребков, перемещающих осадок по днищу сооружения; она крепится к передвижному мостику, который и приводит ее в движение (фото 5): мостик может либо перемещаться в продольном направлении, осуществляя возвратно-поступательное движение (прямоугольные отстойники), либо вращаться вокруг центральной оси (радиальные отстойники); мостик с подвешенными к нему скребками образует так называемый **мостовой скребковый механизм**.

Скребковая система позволяет сдвигать осадки в одну или несколько ям для последующего отвода; такой способ сбора осадков способствует их сгущению, которое при определенных условиях можно повысить за счет устройства ям-концентраторов. Осадки откачивают из ям-концентраторов специальной автоматизированной системой по мере истечения допустимого срока их накопления (который обычно небольшой, поскольку при слишком долгом хранении в яме существует опасность затвердевания осадка в результате схватывания или анаэробного разложения).

3.1.2.1. Радиальные отстойники

В зависимости от массы удаляемого осадка используется тот или иной тип радиального отстойника со скребковым механизмом; такие сооружения различаются конструкцией донного скребка (сплошной одиночный скребок или несколько скребков, расположенных в форме жалюзи) и передвижного мостика, несущего скребковый механизм (радиальный, оснащенный противолежащими консолями или без таковых, либо диаметральный), причем привод мостика может быть как периферийным, так и центральным (фото 6 и 7).

Радиальные отстойники наиболее часто применяются для **первичного осветления** городских сточных вод (ГСВ); компания «Дегремон» предлагает два типа таких отстойников для сооружений различной мощности: **FA** (диаметр от 5 до 24 м) и **P2R** (диаметр от 26 до 40 м). Те и другие оснащены приводом периферийного типа: ко-



***Фото 6.** Комплекс первичных отстойников на очистных сооружениях в г. Газиантеп (Турция). Производительность 200 000 м^3/сут*

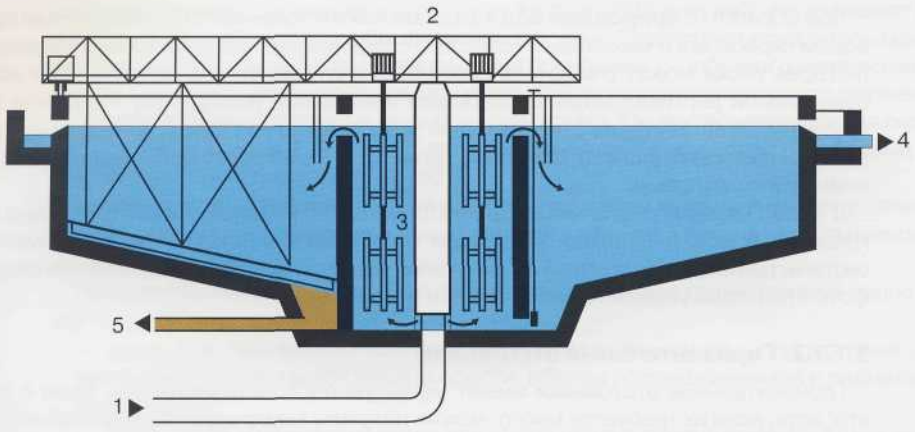


Фото 7. Головка привода скребкового механизма в бетонном резервуаре первичного отстойника



Фото 8. Отстойник типа P2R; двигатель-редуктор периферийного привода

леса с резиновыми шинами, приводящиеся в движение редукторным двигателем, перемещаются по внешней стенке отстойника (фото 8). Рекомендуемая средняя скорость отстаивания составляет 1,5–2 м/ч, максимальная скорость при пиковых нагрузках — 4 м/ч. В данном случае не требуется добиваться максимального удаления взвешенных загрязнений, определяющих величину БПК, что часто необходимо для проведения последующих процессов нитрификации–денитрификации. Скорость перемещения мостика — около 4 см/с. При необходимости отстойники могут оснащаться инфракрасными лампами в целях борьбы с обледенением рельса для приводных колес.



1. Поступление исходной воды
2. Передвижной мостик со скребками
3. Зона флокуляции
4. Отвод осветленной воды
5. Удаление осадка

Рис. 7. Статический отстойник со встроенной зоной флокуляции



Фото 9. Управляющая головка привода Centrideg

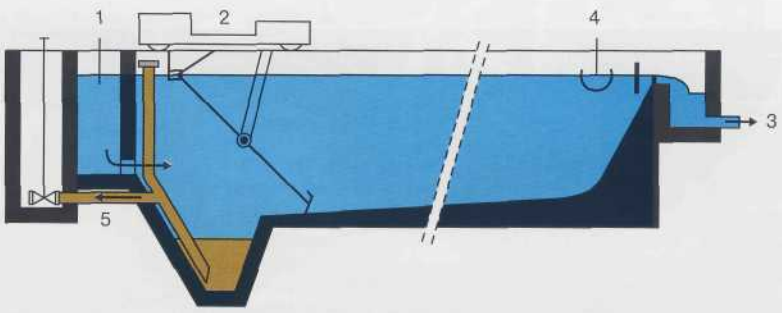
При обработке **природных вод** в радиальных отстойниках с периферийным приводом скребкового механизма возможно создание центральной зоны флокуляции (которая также может очищаться скребками в случае сильно загрязненных вод), оснащаемой вертикальными барьерными мешалками (см. фото 6). Подобное сооружение со встроенным флокулятором представляет интерес с точки зрения гидравлики и компактности конструкции; такие отстойники часто называют осветлителями-флокуляторами.

В особо крупных отстойниках (диаметр свыше 40 м) и при обработке сильно загрязненных вод (например, на стадии грязеудаления) можно также применять системы центрального привода, редукторные двигатели (головка привода **Centrideg** — фото 9) которых устанавливаются на оси резервуара.

3.1.2.2. Горизонтальные отстойники

Горизонтальные отстойники имеют меньшую распространенность. Дело в том, что, хотя, если их требуется много, можно получить выигрыш в занимаемой площади в сравнении с радиальными отстойниками, по своим технико-экономическим показателям они, как правило, уступают другим типам отстойников.

Горизонтальный отстойник (рис. 8) представляет собой резервуар с горизонтальным потоком обрабатываемой воды. На резервуаре установлен мостовой скребковый механизм, который перемещает осадок в приемную яму, находящуюся в начале отстойника. Уклон днища такого сооружения может ограничиваться 1 %.



1. Поступление исходной воды
2. Передвижной мостик со скребками
3. Отвод осветленной воды
4. Отвод плавающих продуктов
5. Удаление осадка

Рис. 8. Горизонтальный отстойник с мостовым скребковым механизмом

При такой конструкции отстойника очень важно обеспечить надлежащее распределение обрабатываемой воды по всей его ширине. Для этого оборудуют специальный канал с водосливами или отверстиями, расположенными ниже уровня воды (распределение воды должно оставаться равномерным в широком диапазоне значений расхода). По мере перемещения воды к выходу из отстойника вещества, способные к седиментации, оседают на его дно. На выходе из отстойника осветленная вода переливается в один или несколько сборных лотков.

Мостовой скребковый механизм, перемещающийся вдоль стенок отстойника, совершает возвратно-поступательное движение. Поверхностные гребки, связанные с

донными, сгоняют образовавшуюся пену к входу в отстойник либо перемещают ее к выходу из него при возвратном движении мостика. Существует показатель максимально допустимого времени между двумя проходами скребкового механизма через одну и ту же точку отстойника, при превышении которого начинается ферментация и образование скоплений неудаленного осадка. Скорость перемещения скребков составляет около 2–3 см/с, поэтому длина отстойника на один скребковый механизм не должна превышать 60–80 м.

Конфигурацию отстойника, отвечающую наилучшим гидравлическим условиям, получают при соотношении его длины к ширине менее 6. Глубина самого резервуара обычно составляет от 2,5 до 4 м.

Прямоугольные горизонтальные отстойники имеют два существенных недостатка:

— даже при тщательном контроле за распределением воды допустимая скорость ее потока остается ниже скорости, обычно поддерживаемой в радиальных отстойниках;

— устройства и приспособления для сбора осадка конструкционно более сложны, а их обслуживание сопряжено с определенными трудностями.

3.2. Тонкослойные статические отстойники

3.2.1. Трубчатые модули

Принцип действия трубчатых модулей подробно рассматривается в гл. 3, п. 3.3.

Выбор конструкции модуля и способа его размещения позволил компании «Дегремон» оптимизировать процесс тонкослойного отстаивания для различных типов подлежащей обработке воды.

■ Выбор модуля

— Выбор формы сечения модуля: было принято шестигранное сечение, поскольку помимо преимуществ, перечисленных ранее (гл. 3), оно позволяет формировать комплекты модулей, которые легко устанавливаются внутри отстойника и не изгибаются под воздействием веса скопившегося на них осадка.

— Выбор диаметра сечения модуля (табл. 1):

- тип DH50 предназначен для процессов осветления и декарбонатации;
- тип DH80 предназначен для очистки ГСВ; такой размер ячейки (прохода) вполне достаточен для предотвращения забивания модуля.

Таблица 1
Трубчатые модули компании «Дегремон»

Модули с шестигранным сечением

Гидравлический диаметр, мм	80	50	
Угол наклона	60°	60°	
Длина, м	1,5	0,75	1,5
Соотношение площадей, $м^2$ модуля/$м^2$ отстойника	10,8	8,7	17,4

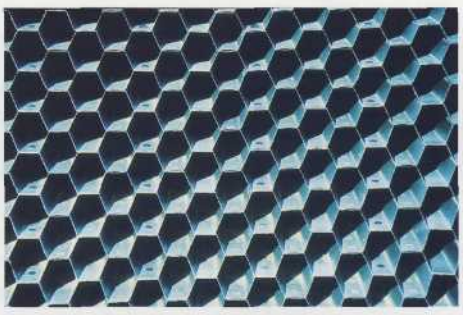


Фото 10. Трубчатые модули

■ **Размещение**

Эффективность разделения фаз зависит от достигаемой степени равномерности распределения воды по модулям отстойника. Система размещения модулей и гидравлического распределения по потоку на выходе, разработанная компанией «Дегремон» и защищенная ее патентом, позволяет добиться локальных скоростей в модуле, весьма близких к средней скорости, тогда как без применения этого эффективного устройства равномерного распределения жидкости локальные скорости в отдельных зонах тонкослойных отстойников могут вдвое превышать среднюю скорость.

Таким образом, надлежащий выбор модуля и обеспечение равномерного распределения воды по модулям позволяют получать качественную осветленную воду даже при высоких скоростях ее обработки.

3.2.2. Тонкослойные отстойники без флокуляции Sédipac D и 3D

Тонкослойные отстойники **Sédipac** используются главным образом для первичного осветления ГСВ без применения реагентов.

3.2.2.1. Отстойник Sédipac D

Основная функция первичного тонкослойного отстойника **Sédipac D** состоит в отделении осаждающихся веществ от исходной воды.

Отстойник **Sédipac D** устанавливают после сооружений традиционной предварительной обработки (сороудаление, удаление песка, извлечение жиров).

Примечание. Отстойник **Sédipac D** можно также применять в качестве установки **грязеудаления** для осветления воды, характеризующейся значительными колебаниями содержания ВВ, которое при пиковых нагрузках может достигать нескольких граммов на литр; в таких случаях на вход в отстойник следует подавать полимер с помощью статического смесителя.

■ **Принцип действия** (рис. 9)

Исходная вода, поступающая в подающий канал (1), распределяется по всей ширине отстойника **Sédipac D** через серию отверстий (2), расположенных ниже уровня воды. Отстойник можно разделить на следующие зоны:

— подача исходной воды (4);

— удаление плавающих веществ с помощью желобов (11);

— отстаивание (6); зона имеет квадратное сечение;

— осветление на тонкослойных модулях (7), обеспечивающих тонкое осветление;

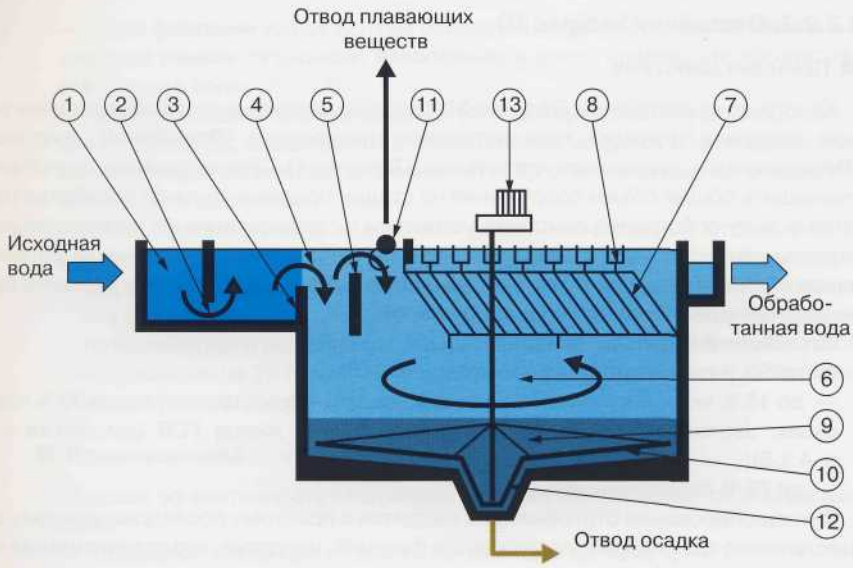
— отвод обработанной воды с помощью снабженных перегородками лотков (8) (защищены патентом);

— накопление осадка (9); сгущение осадка осуществляется скребком (10), снабженным приводом (13). Степень сгущения осадка зависит от времени его пребывания на днище аппарата и от способа его извлечения;

— центральный или периферийный отвод осадка (в зависимости от диаметра отстойника).

■ **Преимущества**

— **Доказавший свою работоспособность тонкослойный отстойник** [принцип действия и способ реализации аналогичны тем, что использованы в отстойнике **Densadeg** (см. п. 3.5), имеющем более 300 практических внедрений], сохра-



1. Подающий канал
2. Отверстие, расположенное ниже уровня воды
3. Стенка, рассеивающая энергию
4. Зона подачи исходной воды
5. Отражатель
6. Зона отстаивания
7. Тонкослойные модули
8. Лотки для отвода обработанной воды
9. Зона накопления осадка
10. Донный скребок
11. Желоб для отвода плавающих продуктов
12. Приямок для осадка
13. Привод

Рис. 9. Тонкослойный отстойник Sédipac D

няющий отличные рабочие характеристики вплоть до скорости воды 20 м/ч в расчете на площадь зоны тонкослойного отстаивания, что соответствует скорости 12 м/ч в расчете на полную площадь отстойника.

— Уменьшенные габариты: при равной производительности отстойник **Sédipac D** практически втрое меньше традиционного первичного отстойника нетонкослойной конструкции, о чем свидетельствуют сравнительные данные о поверхностных гидравлических нагрузках (табл. 2).

Таблица 2

	Пик сухого сезона, $м^3/(ч \cdot м^2)$	*Максимальный расход, $м^3/(ч \cdot м^2)$*
Традиционный отстойник	≤ 2	≤ 4
Отстойник Sédipac D	≤ 6	≤ 12

3.2.2.2. Отстойник Sédipac 3D

■ **Принцип действия**

Конструкция отстойника **Sédipac 3D** разрабатывалась в целях объединения в одном аппарате функций трех установок: песколовки (**D**essableur), жироловки (**D**égraisseur) и первичного отстойника (**D**écanteur). Это позволило значительно уменьшить общий объем сооружений на стадии предварительной обработки (имеются в виду собственно очистные установки и связывающие их коммуникации) и сгруппировать в рамках одной зоны очистных сооружений все источники формирования отходов (песок, жир, первичный осадок), упростив тем самым решение задачи укрытия и дезодорации этих сооружений.

Отстойник **Sédipac 3D** позволяет удалять:

— до 90 % песка с размерами частиц 200 мкм;

— до 15 % экстрагируемых гексаном веществ, что составляет около 90 % плавающих, застывших, не эмульгированных в воде жиров ГСВ (см. также гл. 9, п. 4.2.5);

— до 75 % взвешенных веществ.

Функционирование отстойника не сводится к простому последовательному осуществлению трех перечисленных выше функций, напротив, его отличительная черта заключается в том, что в нем одновременно происходит:

— **разложение каждой функции** на элементарные процессы в целях улучшения рабочих характеристик;

— **объединение части этих гидравлически совместимых функций**, за счет чего он более компактен (примерно на 20 %) и более прост в эксплуатации.

■ **Описание конструкции** (рис. 10)

— Зона удаления песка (1), где производится очистка поверхности частиц песка; седиментация и накопление песка происходят под зонами (1) и (2).

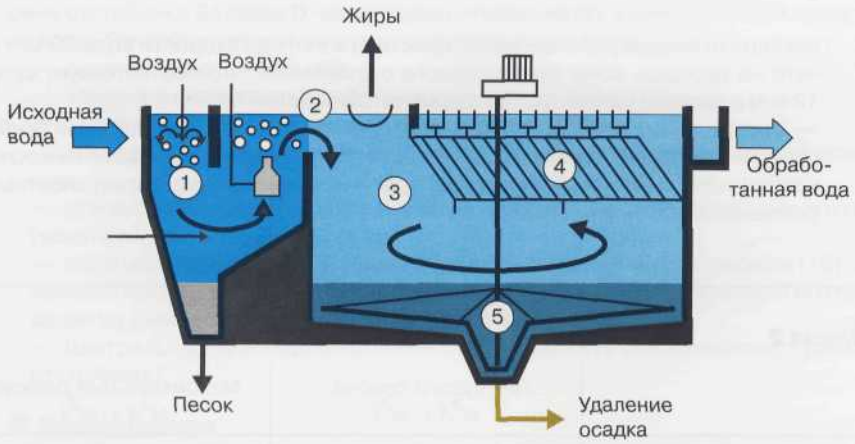


Рис. 10. Тонкослойный комбинированный отстойник Sédipac 3D

— Зона флотации жиров (2), где реализуется процесс формирования и перемешивания мелких пузырьков; накопление и отвод плавающих продуктов осуществляются в зонах (2) и (3).

— Зона тонкослойного отстаивания (4), в которой реализуются процесс отделения веществ, отстаивающихся в тонкослойных модулях; сбор и удаление скопившегося осадка производятся в зонах (4) и (5); степень сгущения осадка зависит от способа его удаления.

— Жироловка встроена в верхнюю часть песколовки и отстойника, поэтому удельная поверхность, занимаемая жироловкой, равна нулю; в результате площадь, занимаемая отстойником **Sédipac 3D** на производственной площадке:

- в 3–4 раза меньше площади, необходимой при использовании традиционного технического решения (песколовка-жироловка и статический отстойник);
- примерно на 20 % меньше по сравнению с сооружением, включающим песколовку-жироловку и отстойник **Sédipac D**.

■ Преимущества

Высокая эффективность отстойника **Sédipac 3D** объясняется следующими факторами:

— отделение песка при скорости потока воды до 40 м/ч;

— высокоэффективная жироловка оригинальной конструкции с реактором-смесителем и зоной отделения жиров, отличающаяся максимальным снижением турбулентности на входе и на выходе, а также наличием поверхностного потока, смещающего всплывающие вещества без их разрушения к вращающемуся ковшу, из которого они отводятся;

— тонкослойная конструкция отстойника, отлично зарекомендовавшая себя в практической эксплуатации (см. п. 3.2.2.1);

— простота встраивания в очистные сооружения за счет прямоугольной формы и отсутствия каналов, связывающих зоны удаления песка и жира и зону отстаивания;

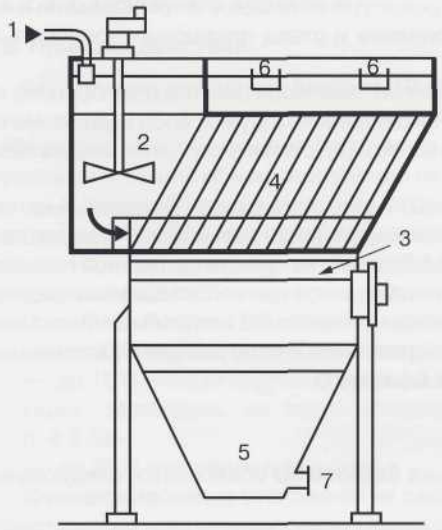
— простота дезодорирования за счет удобства размещения общего перекрытия над единым комплексом этого сооружения.

3.2.3. Тонкослойный отстойник с флокуляцией Sédipac FD

В отстойнике **Sédipac FD** (рис. 11) в одном корпусе объединены зона коагуляции-флокуляции (**F**loculation) и зона тонкослойного отстаивания (**D**écantation). В зависимости от расхода обрабатываемой воды зона отстаивания очищается (или не очищается) скребковым механизмом. Отстойник, в частности, применяется в компактных установках **UCD** (см. гл. 22, п. 4), что идеально подходит для простых водопроводных станций, сооружаемых в сельской местности. Его можно также использовать на станциях с более высокими расходами (до 450 м^3/ч), особенно для обработки воды с нестабильной загрязненностью.

3.3. Отстойники со слоем осадка

Основной принцип действия отстойников со слоем осадка рассматривался в гл. 3, п. 3.4.2. В них осадок, образующийся в результате флокуляции, представляет собой взвешенную в воде массу, через которую в вертикальном направлении снизу вверх проходит предварительно скоагулированная вода, причем этот поток воды имеет регулярный и равномерный характер. В этом сформированном осадком «фи-



1. Ввод исходной воды
2. Флокуляция
3. Канал распределения сфлокулированной воды
4. Тонкослойный отстойник
5. Уплотнение осадка
6. Отвод осветленной воды
7. Удаление осадка

Рис. 11. Отстойник Sédipac FD

льтрующем слое» происходит флокуляция, а осветленная вода отводится из верхней части отстойника.

При непрерывной подаче воды с постоянным расходом в нижнюю часть слоя осадка через определенное время можно наблюдать его постепенное уплотнение в некоторых зонах, в результате чего формируется компактная неоднородная масса взвешенного осадка, внутри которой вода формирует проходы для протекания: в таких условиях отсутствует эффективный контакт между водой, проходящей через слой, и осадком, который формирует этот слой.

Если же подача воды осуществляется в **пульсирующем режиме**, когда после кратковременной подачи с большим расходом следует период покоя, в течение которого вода поступает с невысоким расходом, вся масса осадка трансформируется в однородный концентрированный слой. При введении воды в отстойник восходящим потоком весь осадок увлекается вверх, а рассеивающаяся при этом энергия порождает турбулентность, которая разрушает образующиеся агломераты; но затем, в последующий период «покоя» (невысокий расход воды), осадок равномерно оседает в таком же режиме, как это происходит в лабораторных цилиндрах.

Подобный опыт можно выполнить в лаборатории, чтобы установить предельную скорость восходящего потока, действию которого может быть подвергнут слой осадка: в этом и заключается измерение **коэффициента когезии осадка K** (см. гл. 5, п. 4.1.2.3). Величина предельной скорости зависит от множества факторов: происхождения обрабатываемой воды, интенсивности обработки коагулянтом и флокулянтом, температуры, интервалов времени между введением различных реагентов и т. п.

3.3.1. Отстойник Pulsator

Отстойник **Pulsator**, разработанный более 50 лет тому назад, до сих пор остается наиболее часто применяемым при обработке природных вод. Такой успех обусловлен следующими его преимуществами:

— простота конструкции и адаптируемость к резервуарам любой формы;

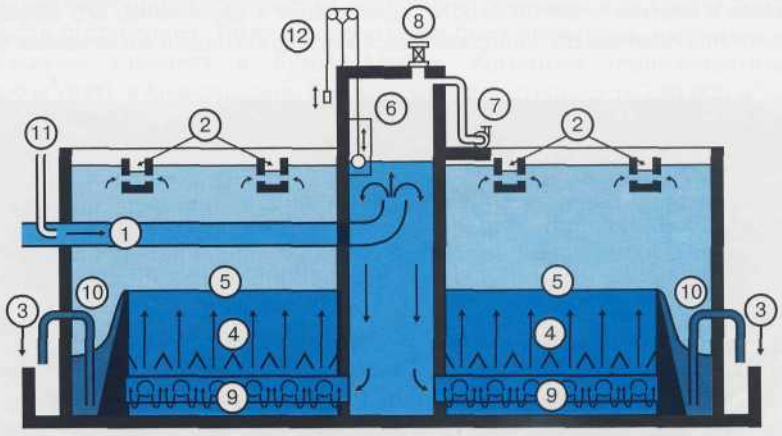
— более высокая скорость Хазена по сравнению с таковой в статических отстойниках: при осветлении природных вод она достигает 2–4 м/ч (при благоприятных значениях коэффициента когезии осадка этот показатель может быть еще выше); данное преимущество в сочетании с отсутствием отдельного флокулятора (напомним, что зоны флокуляции и отстаивания в описываемом отстойнике совмещены) обеспечивает возможность создания исключительно компактных сооружений;

— эксплуатационная гибкость: быстрота запуска, незначительное влияние изменений расхода и/или качества обрабатываемой воды (инерционность слоя осадка);

— высокая надежность, обусловливаемая в первую очередь тем, что в отстойнике нет механического оборудования (устройств перемешивания, скребковых механизмов и т. п.), погруженного в воду или в осадок;

— низкие эксплуатационные расходы (малое потребление электроэнергии, оптимизация расхода реагентов и т. п.).

Собственно отстойник (рис. 12) состоит из резервуара с плоским днищем, в нижней его части размещена система перфорированных труб (9), над которыми уста-



1. Подача исходной воды
2. Отвод осветленной воды
3. Удаление осадка
4. Гасители напора
5. Верхний уровень слоя осадка
6. Камера разрежения
7. Вакуумный насос или вентилятор
8. Автоматический клапан сброса разрежения
9. Перфорированные трубы распределения исходной воды
10. Камеры уплотнения осадка
11. Введение реагентов
12. Поплавковый переключатель

Рис. 12. Отстойник Sédipac FD

новлены гасители напора (4); такая схема обеспечивает равномерную подачу воды по всему поперечному сечению аппарата (в плане). Другая система, образованная в верхней части аппарата перфорированными трубами или лотками (2), обеспечивает равномерный отбор осветленной воды. Подобная система подачи и распределения исходной воды позволяет поддерживать равномерный ее поток во всех зонах слоя взвешенного осадка и предотвращает опасность возникновения застойных участков.

Наиболее экономичный способ обеспечения подачи исходной воды в нижний коллектор отстойника в пульсирующем режиме — встроить в отстойник промежуточную камеру (6), в верхней части которой создается разрежение с помощью вентилятора или компрессора, работающего в режиме вакуумного насоса (7) и откачивающего воздух с расходом, практически равным половине максимального расхода обрабатываемой воды.

В таких условиях уровень исходной воды в этой камере постепенно поднимается. По достижении высоты, которая на 0,6–1,0 м превышает уровень воды в отстойнике, электрическое реле, подключенное к датчику уровня [поплавковый переключатель (12) или электрод], автоматически открывает клапан сброса разрежения (8), соединяя камеру с атмосферой. При этом вода с большой скоростью устремляется в отстойник, а гасители напора обеспечивают нормальное распределение воды по сечению аппарата.

Отстойники **Pulsator** настраивают таким образом, чтобы импульс потока воды при сбросе разрежения длился 7–15 с, тогда как заполнение промежуточной камеры должно осуществляться в течение 30–40 с; при необходимости частоту и продолжительность этих пульсаций можно легко отрегулировать.

В результате пульсаций слою осадка сообщается возвратно-поступательное движение в вертикальной плоскости, приводящее к увеличению его объема за счет сфлокулированных ВВ, содержавшихся в исходной воде и захваченных массой су-



Фото 11. Станция питьевой воды «Morton Jaffray» в Хараре, Зимбабве (9 отстойников Pulsator, 1850 м^2)

ществующего осадка. Для поддержания постоянного уровня осадка (5) в отстойнике предусмотрены боковые зоны (10) в виде углублений с наклонным дном, в которые переливается избыток осадка для уплотнения и последующего извлечения. Удаление уплотненного осадка производится периодически (реле времени) по отводным трубам (3). Важное преимущество такой конструкции состоит в том, что в случае удаления слишком большого количества осадка происходящая при этом определенная потеря воды никоим образом не оказывает влияния на сформировавшийся слой осадка.

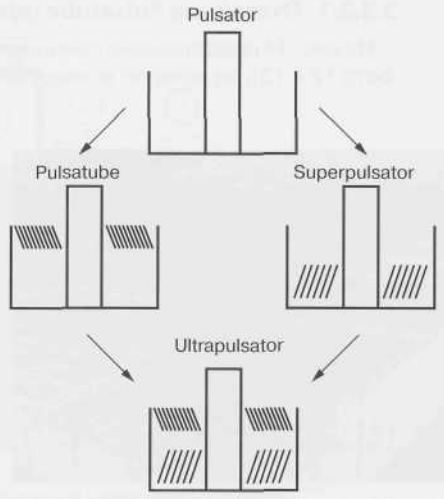


Рис. 13. Эволюция отстойников с пульсирующим слоем осадка

Отстойник **Pulsator** легко монтируется в уже существующем резервуаре (от статического отстойника, бывшего фильтра и т. п.). Это позволяет выполнять реконструкцию имеющихся сооружений, увеличивая примерно в 2–3 раза производительность отстаивания. Такая модернизация была проведена, например, на водопроводных станциях в Буэнос-Айресе, Аргентина (производительность 864 000 $м^3$/сут), в Александрии, Египет (производительность 240 000 $м^3$/сут), и других странах.

3.3.2. Комбинация с тонкослойным отстаиванием

Сочетать технологию отстаивания в контакте с осадком с тонкослойным отстаиванием можно двумя способами (см. также гл. 3, п. 3.4.3):

— или добавив тонкослойные модули (шестигранные трубки, см. гл. 3, п. 3.3.3, и гл. 10, п. 3.2.1) в зону осветленной воды; соответствующий аппарат носит название **Pulsatube** (или **Pulsator T**);

— или установив наклонные пластины непосредственно в слое осадка: такой аппарат называется **Superpulsator** (или **Pulsator S**).

Одновременно оба подхода компания «Дегремон» реализовала в отстойнике **Ultrapulsator** (или **Pulsator U**); на рис. 13 схематически представлена эволюция этого семейства отстойников.

В таких отстойниках объединены все преимущества соответствующих технологий: отстаивание в контакте с осадком, пульсация слоя осадка и тонкослойное отстаивание (влияние на скорость Хазена и процесс уплотнения слоя осадка). Они имеют ряд общих элементов (подвод и распределение исходной воды, отвод обработанной воды) с отстойником **Pulsator** и превосходят его по важным техническим параметрам (допустимая скорость, качество осветленной воды и т. п.), сохраняя при этом присущие отстойнику **Pulsator** компактность, гибкость в эксплуатации и надежность.

3.3.2.1. Отстойник Pulsatube (или Pulsator T)

На рис. 14 представлена принципиальная схема отстойника **Pulsatube** (см. также фото 12 и 13), из которой можно понять следующее:

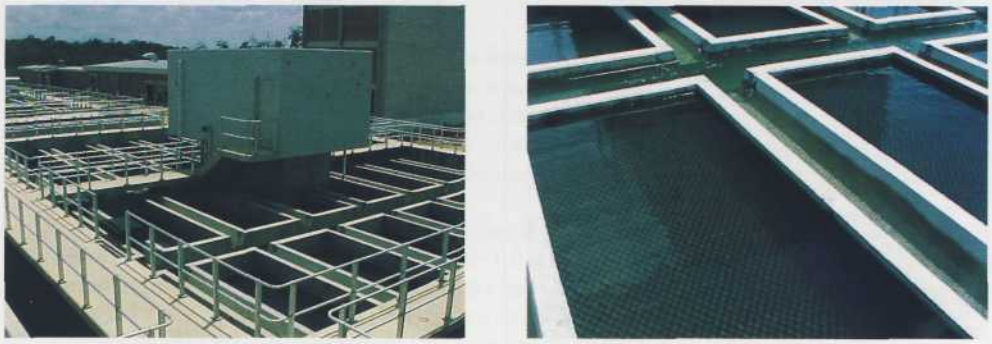


Фото 12. Восемь отстойников Pulsatube на станции питьевой воды «Kota Tinggy», Сингапур. Производительность 450 000 м^3/сут

— если скорость подачи воды превышает допустимую для данной величины коэффициента когезии осадка K и мелкие флокулы выносятся из слоя осадка восходящим потоком осветленной воды, то они перехватываются системой тонкослойных модулей (12), где резкое снижение скорости Хазена обеспечивает их оседание и возвращение в слой осадка. В слое осадка эти флокулы скользят по стенкам модулей, что приводит к их частичному обезвоживанию и превращению в более плотные, крупные и слипаемые частицы. За счет такого «обогащения» слой осадка может выдерживать более высокие восходящие скорости потока воды;

— сочетание этого эффекта с процессом доочистки осветленной воды на тонкослойных модулях позволяет работать при скорости восходящего потока, примерно вдвое превышающей эту же скорость в классическом отстойнике **Pulsator** (на практике от 4 до 9 м/ч).

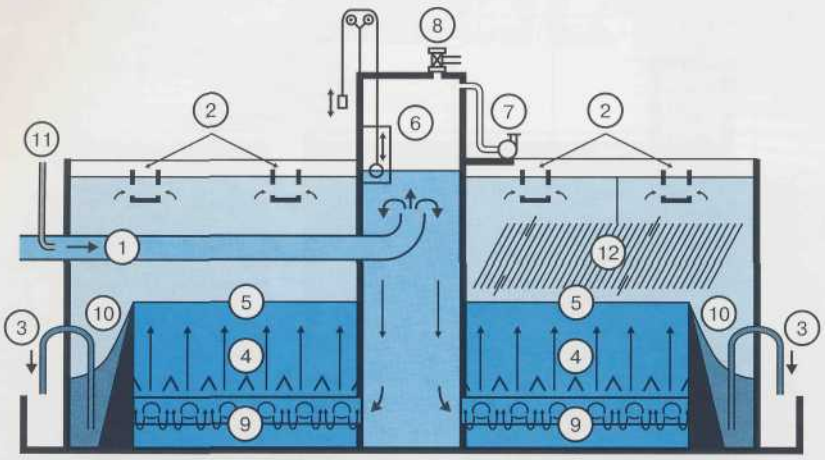
Для преобразования в целях увеличения производительности существующего отстойника **Pulsator** в отстойник **Pulsatube** иногда требуется изменить системы распределения исходной и/или осветленной воды (из-за повышения скорости воды и потери напора, опасности перелива и т. п.).

3.3.2.2. Отстойник Superpulsator (или Pulsator S)

В отстойнике **Superpulsator** (рис. 15) применяется принцип флокуляции–отстаивания, реализуемый в условиях совместного действия наклонных пластин и слоя осадка (см. гл. 3, п. 3.4.3). Пластины, погруженные в слой осадка, способствуют хорошему распределению воды, так что необходимость в гасителях напора потока вводимой воды, как правило, отпадает.

В отстойнике **Superpulsator** используются два явления, имеющих место одновременно:

— в процессе флокуляции вода поступает в систему параллельных пластин, установленных под углом 60° к горизонтали. Нижняя поверхность каждой пластины оснащена отражателями, которые создают вихревые потоки, способствующие процессу флокуляции (фото 14);

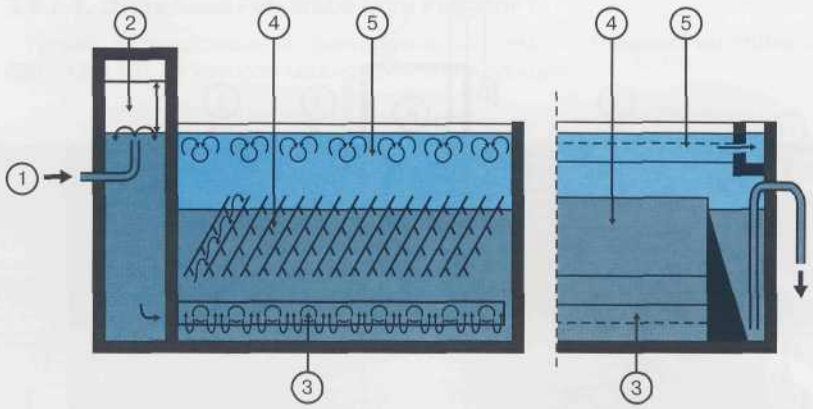


1. Подача исходной воды
2. Отвод осветленной воды
3. Удаление осадка
4. Гасители напора
5. Верхний уровень слоя осадка
6. Камера разрежения
7. Вакуумный насос или вентилятор
8. Автоматический клапан сброса разрежения
9. Перфорированные трубы распределения исходной воды
10. Уплотнители осадка
11. Введение реагентов
12. Тонкослойные модули

Рис. 14. ***Условная схема, показывающая разницу между отстойниками Pulsator (слева) и Pulsatube (справа)***



Фото 13. ***Шесть отстойников Pulsatube на станции питьевой воды «Sélangor», Малайзия. Производительность 1 040 000 м^3/сут***



1. Подача исходной воды
2. Камера разрежения
3. Сеть распределения исходной воды
4. Система пластин с отражателями
5. Система отвода осветленной воды

Рис. 15. Отстойник Superpulsator в разрезе

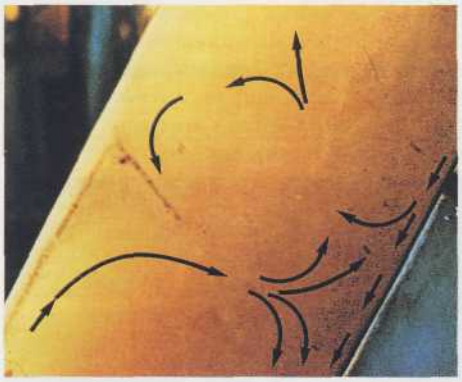


Фото 14. Циркуляция осадка между пластинами в отстойнике Superpulsator

— одновременно пластины позволяют поддерживать концентрацию слоя осадка на уровне, вдвое превышающем таковую в отстойнике **Pulsator**, работающем при той же скорости.

Благодаря сочетанию этих двух эффектов в отстойнике **Superpulsator** можно вдвое увеличить допустимую скорость по сравнению с классическим отстойником **Pulsator** — от 4 до 8 м/ч (что приближает его к отстойнику **Pulsatube**, который, правда, работает более стабильно в условиях интенсивного внешнего солнечного освещения и/или значительных колебаний температуры).

3.3.2.3. Отстойник Ultrapulsator (или Pulsator U)

Вышеизложенные рассуждения позволяют понять, что, сочетая два технических решения, а именно:

— применение наклонных пластин в слое осадка;

— применение тонкослойных модулей над слоем осадка,

можно еще более повысить эффективность отстаивания. В отстойнике **Ultrapulsator**, разработанном на основе этих принципов, допускается скорость восходящего потока по меньшей мере втрое выше скорости в классическом отстойнике **Pulsator**, т. е., как правило, от 9 до 12 м/ч.

Отстойник **Ultrapulsator** особенно эффективен:

— для обеспечения простоты эксплуатации сооружения при минимальной занимаемой площади;

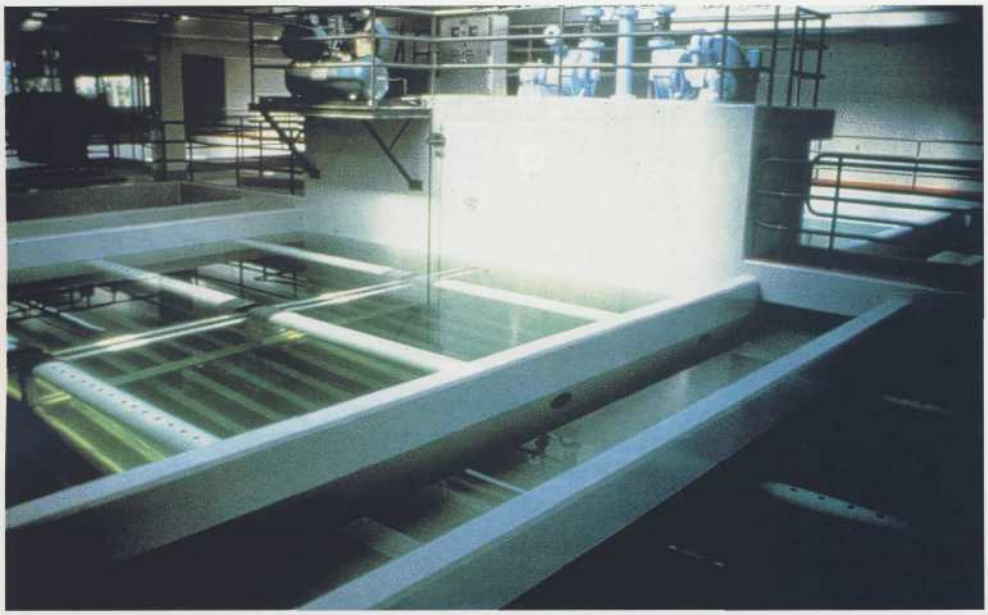


Фото 15. Станция питьевой воды в Бурлингтоне, штат Вирджиния, США. Производительность 36 000 м^3/сут. Размещение двух отстойников Superpulsator в существующих резервуарах

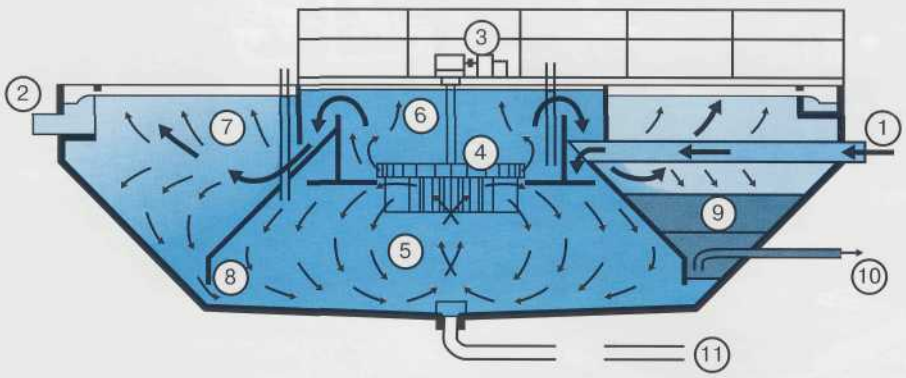
— при решении особых проблем обработки природных вод (например, маломутных высокоцветных вод с низкой температурой, что характерно для Канады, северных штатов США и России; на стадии предварительной обработки перед мембранами ультрафильтрации).

3.3.3. Область применения

Описываемые отстойники со слоем осадка способны осуществлять осветление любой природной воды, мутность и содержание взвешенных веществ в которой не превышают 1500 NTU и 2 г/л соответственно (в противном случае следует проводить надлежащую предварительную обработку, например удаление песка или грязеудаление), а также прекрасно справляются с удалением планктонных микроводорослей (при их содержании до нескольких сотен тысяч единиц на 1 мл), снижением цветности и извлечением глинистых коллоидов.

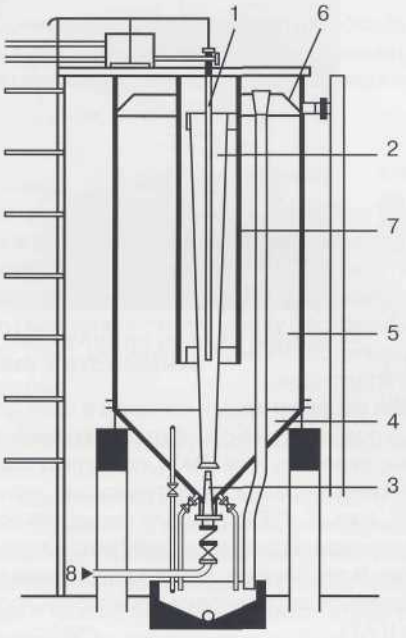
Более того, поскольку концентрация осадка и время контакта в слое осадка особенно велики, эти отстойники хорошо подходят для обработки загрязненной воды с использованием порошкового активированного угля (ПАУ), поскольку сорбционная способность ПАУ в этом случае практически равна теоретическому значению (см. изотермы Фрейндлиха в гл. 3, п. 10.1, и гл. 5, п. 7.2.2), и для снижения содержания как органических веществ (ОВ), так и микрозагрязнений требуются меньшие дозы ПАУ, чем в традиционных отстойниках. В тех случаях, когда загрязнения носят временный характер, можно даже отказаться от установки блока фильтров с гранулированным активированным углем (ГАУ).

Отстойники всего семейства **Pulsator** благодаря их многочисленным преимуществам работают в настоящее время в составе водопроводных станций, снабжающих питьевой водой примерно **полмиллиарда потребителей** в населенных пун-



1. Подача исходной воды
2. Отвод обработанной воды
3. Привод
4. Турбина
5. Зона первичного смешивания
6. Зона вторичного смешивания
7. Осветленная вода
8. Рециркуляция осадка
9. Уплотнитель осадка
10. Избыточный осадок
11. Труба опорожнения

Рис. 16. Отстойник Accelator



1. Реагенты (флокулянты, известь и т. д.)
2. Реакционная зона
3. Гидроэжектор
4. Уплотнение осадка
5. Зона отстаивания
6. Коллектор осветленной воды
7. Отражающий кожух
8. Подвод исходной воды

Рис. 17. Отстойник Circulator

ктах самых разных масштабов, в том числе около 50 столичных городов, а также множество промышленных центров: ежечасно по всему миру в отстойниках этого типа обрабатывается в общей сложности от 3 до 4 млн $м^3$ воды.

3.4. Отстойники с рециркуляцией осадка

В отстойниках этого типа осадок отделяют от осветленной воды в зоне отстаивания, после чего его возвращают в зону реакции и смешения, оборудованную средствами механического (**Accelator**, **Turbocirculator**) или гидравлического (**Circulator**, **Thermocirculator**) перемешивания, в которой выделяется энергия, необходимая как для флокуляции, так и для рециркуляции осадка. Исходная вода, содержащая введенные реагенты, подается в эту же зону смешения.

Отстойники с рециркуляцией осадка применяют только для осветления воды или для осаждения различных солей (например, $CaCO_3$, $CaSO_4$, CaF_2 и т. д.) и металлов в форме гидроксидов [$Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ и т. д.].

3.4.1. Отстойник Accelator

Отстойник **Accelator** (рис. 16) — наиболее старая разработка аппаратов этого типа. Он имеет центральную реакционную зону (5)–(6), окруженную зоной отстаивания (7). Обе зоны сообщаются между собой сверху и снизу.

Турбина (4) в верхней части реакционной зоны обеспечивает циркуляцию воды в зону отстаивания. Осадок, скапливающийся в этой зоне, возвращается (8) в центральную зону. Происходящее при этом обогащение осадка позволяет осуществить быструю флокуляцию.

Для смешивания исходной воды с осадком и реагентами отстойник можно оборудовать придонной мешалкой. Кроме того, такое перемешивание предотвращает скопление тяжелых осадков, способных вызвать забивание. Один или несколько уплотнителей осадка (9) позволяют удалять его избыток в максимально концентрированной форме.

Отстойник модели **Accelator IS** оснащен скребком в нижней части зоны отстаивания и применяется для декарбонатации известью; возможность увеличения диаметра отстойника позволяет использовать его в самых различных случаях.

3.4.2. Отстойник Circulator

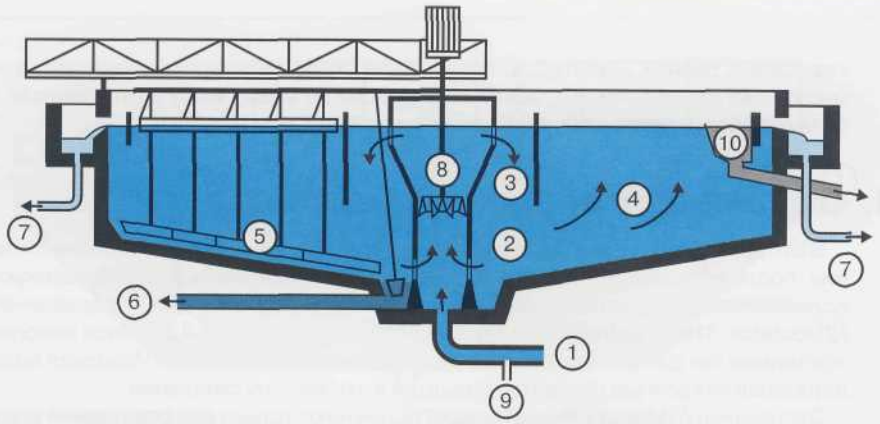
Отстойник **Circulator** (рис. 17) имеет простую конструкцию и прекрасно вписывается в сооружения малой и средней мощности. Гидроэжектор (3) обеспечивает рециркуляцию осадка и/или образовавшихся флокул, а также их смешение с реагентами и обрабатываемой водой в центральной реакционной зоне (2). Коническое днище отстойника облегчает соскальзывание осадка к эжектору. Таким образом, отстойник не содержит каких-либо движущихся механических частей.

Применяемый в основном для декарбонатации и умягчения известью, этот отстойник может использоваться также для флокуляции и отстаивания под давлением.

В режиме осветления скорость восходящего потока воды не должна превышать 2,5 м/ч, а в режиме чистого умягчения — 5–7 м/ч.

3.4.3. Отстойник Turbocirculator

В отстойнике **Turbocirculator** (рис. 18) рециркуляция флокул и/или образующегося осадка обеспечивается лопастной мешалкой (8) со специально рассчитанным профилем.



1. Подача исходной воды
2. Рециркуляция осадка
3. Созревание флокулы
4. Зона отстаивания
5. Скребки
6. Избыточный осадок
7. Отвод обработанной воды
8. Лопастная мешалка исходной воды и рециркулируемого осадка
9. Введение реагентов
10. Удаление образующейся пены

Рис. 18. Отстойник Turbocirculator

Применение мешалки предотвращает разрушение хрупких осадков гидроксидов металлов, которые не выдерживают воздействия гидравлического эжектора, а также дает возможность использовать один и тот же аппарат как для осветления, так и для умягчения воды, допуская значительные колебания расхода и максимальную скорость потока, сравнимую по величине со скоростью в отстойниках **Circulator**.

В реакционной зоне, расположенной в центре аппарата, управление процессами флокуляции и химическими реакциями осуществляется с помощью мешалки, скорость вращения которой можно регулировать в зависимости от устойчивости обра-

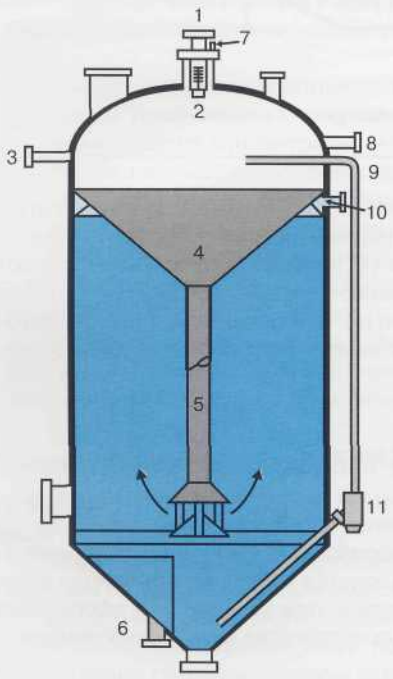


Фото 16. Отстойник Turbocirculator, диаметр 55 м. Первичное отстаивание сточных вод. Компания «James MacLaren Industries» (Канада)

зовавшихся флокул, т. е. от вида обработки. Скребковая система (5) постоянно сдвигает в центр днища осадок, который затем либо направляется в систему рециркуляции (2), либо поступает в накопители, откуда он периодически извлекается (6).

3.4.4. Отстойник Thermocirculator

Отстойник **Thermocirculator** (рис. 19), являющийся разновидностью отстойника **Circulator**, применяют для обработки воды, исходно имеющей повышенную температуру (например, при декарбонатации известью в сочетании с обескремниванием магнезией), или для подпиточной воды некоторых котлов среднего давления. Он позволяет также производить частичную дегазацию воды (кислорода).



1. Подача исходной воды
2. Разбрызгиватель
3. Подача реагентов
4. Конический бункер
5. Канал подачи воды
6. Трубопровод для удаления осадка
7. Отвод неконденсируемых газов
8. Ввод нагревающего пара
9. Рециркулируемый осадок
10. Вывод конденсированной воды на фильтрацию
11. Пароструйный эжектор

Рис. 19. Отстойник Thermocirculator

Отметим, что при повышенных расходах применяют аппараты семейства **Densadeg**, а не отстойник **Thermocirculator**.

3.5. Отстойник-уплотнитель с рециркуляцией осадка Densadeg

Отстойник **Densadeg** со встроенным уплотнителем и с внешней рециркуляцией осадка обеспечивает оптимальную флокуляцию и работает с использованием принци-

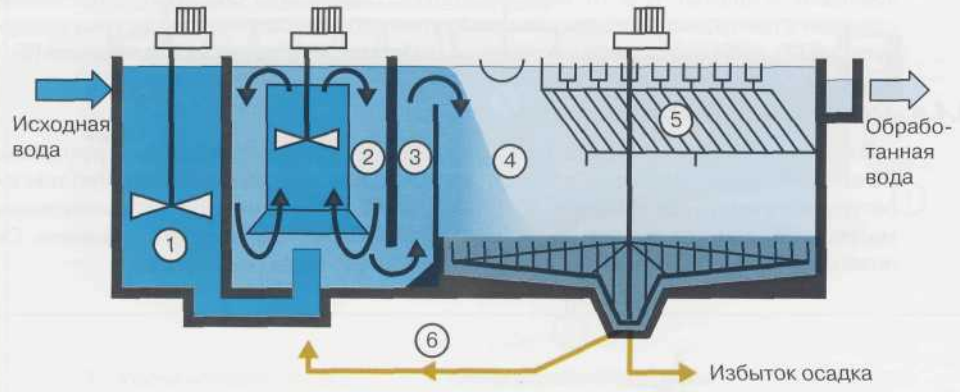


Рис. 20. Отстойник-уплотнитель Densadeg

па тонкослойного отстаивания. В его состав входят следующие элементы (рис. 20): быстрый смеситель (1); флокулятор с перемешиванием (2); флокулятор с поршневым потоком (3); резервуар-отстойник (4) (около 90 % флокул подвергаются в нем отстаиванию и уплотнению и не поднимаются в зону тонкослойного отстаивания); тонкослойный модуль с перегородками (5), над которым установлены зубчатые отводные лотки; система возврата уплотненного осадка на вход в отстойник (6).

3.5.1. Принцип действия

■ Отстаивание с рециркуляцией осадка

Сконцентрированный осадок небольшим расходом возвращают в цикл обработки воды с помощью насоса с эксцентрическим ротором (чтобы не разрушить образовавшиеся флокулы); как уже говорилось, за счет рециркулированного осадка увеличивается площадь контакта и ускоряется процесс агломерации флокул. Флокуляция в аппарате **Densadeg** оптимальна при условии, что сформировавшиеся флокулы осадка занимают около 10 % пространства внутри флокулятора с перемешиванием.

■ Оптимизированная конструкция системы флокуляции

Флокулятор отстойника **Densadeg**, имеющий два последовательно установленных реактора (высокоскоростной с перемешиванием и низкоскоростной с поршневым потоком), уже был описан в п. 2.3 настоящей главы.

■ Тонкослойный отстойник-уплотнитель

В отстойнике-уплотнителе **Densadeg** происходят следующие процессы:

— отстаивание в поршневом потоке большей части осадка, которое происходит за счет значительного увеличения скорости отстаивания, что становится возможным благодаря размерам и в первую очередь плотности флокул;

— доочистка в тонкослойных модулях: оставшиеся флокулы задерживаются тонкослойными модулями с системой **распределения по потоку на выходе**, благодаря чему скорость потока обрабатываемой воды не увеличивается (в противопо-

ложность системам распределения по входу) и флокулы сохраняют свою целостность; кроме того, равномерность скоростей потока воды и флокул исключает вероятность локального взмучивания осадка, так что осветленная вода имеет одинаковое качество на всей поверхности ее отвода;

— уплотнение осадка, производимое с помощью донного скребка с граблями; оно осуществляется гораздо быстрее благодаря повышенной плотности флокул [нагрузка, выраженная в кг/(ч · м^2), намного превышает соответствующий показатель, получаемый на более ранних моделях отстойников со слоем осадка].

■ Двойное введение электролита

Не так давно в аппарат **Densadeg** было внесено значительное усовершенствование — двойное введение полимера (защищено патентом). Полимер вносится в две зоны: в реактор-флокулятор и в зону рециркуляции осадка.

При равном потреблении полимера такое решение имеет целый ряд преимуществ:

— флокулы еще более уплотняются в результате «самоутяжеления» и становятся еще более устойчивыми к повышенным скоростям;

— увеличивается концентрация извлекаемого осадка. В большинстве случаев она возрастает в 2 раза и превосходит по величине концентрации, характерные для статических отстойников. Таким образом, благодаря специальному режиму введения полимера концентрация осадка, получаемого в отстойнике **Densadeg** при обработке слабо загрязненной поверхностной воды, возрастает от среднего показателя, равного 25 г/л, до 50 г/л и более (в обычном уплотнителе осадка эта величина составляет 25–30 г/л);

— за счет более рационального использования полимера забивающая способность осветленной воды существенно снижается, что при наличии последующего фильтрования значительно увеличивает продолжительность фильтроцикла.

3.5.2. Преимущества отстойника-уплотнителя Densadeg

Densadeg — аппарат, испытанный на практике, и при его эксплуатации выявлен целый ряд преимуществ:

— он обладает высоким быстродействием, что позволяет делать его более компактным по сравнению с другими отстойниками (табл. 3);

— достаточно гибок в эксплуатации и малочувствителен к изменениям качества и расхода обрабатываемой воды, поскольку концентрация твердой фазы в зоне флокуляции главным образом зависит от рециркуляции уплотненного осадка и в меньшей степени — от сфлокулированных ВВ в обрабатываемой воде;

— позволяет достигать значительного снижения уровня загрязненности (особенно это касается мутности осветленной воды), что свидетельствует о высоком качестве работы реактора и выходных тонкослойных модулей и делает излишней установку последующих фильтров при обработке многих видов промышленных вод (например, подпиточная вода систем охлаждения). Во всех случаях сочетания осветления с химическим осаждением качество обработанной воды свидетельствует о превосходных результатах: удаление тяжелых металлов, осаждение $CaCO_3$, $CaSO_4$, $2H_2O$, $Fe_2(PO_4)_3$ до практически равновесного состояния (см. гл. 25);

— вырабатывает концентрированный осадок (> 30 г/л), который можно обезвоживать без применения промежуточных уплотнителей.

В табл. 3 приведены значения некоторых показателей, получаемых в различных областях применения аппарата **Densadeg** (в зависимости от доз вводимых реагентов).

Таблица 3

	Осветление	*Декарбонатация*	*Первичная обработка ГСВ*	*Третичная очистка ГСВ*	*Обработка ливневых вод*	*Обработка ПСВ*
Максимальная скорость на тонкослойных модулях, м/ч	30	45	35	30	100	12–40
Концентрация извлекаемого осадка, г/л	30–100	200–700	30–100	25–50	30–100	30–500
Содержание ВВ в обработанной воде, г/м^3	< 5	< 5	< 20	< 5	< 50	< 10

Примечание. Как уже отмечалось, во всех случаях концентрация извлеченного осадка близка к предельной (получаемой в лабораторных условиях), а при двойном введении полимера этот показатель даже превышает лабораторные результаты.

3.5.3. Различные модели аппарата Densadeg (2D30, 4D30, 2D100)

Аппараты группы **Densadeg** предназначены для решения различных задач:

— **осуществление наиболее эффективного осветления: Densadeg 2D или 2D30 (отстаивание–уплотнение)**. Аппарат **Densadeg 2D** имеет более 300 реализаций и является в настоящее время базовым для обработки воды любого типа; он обеспечивает максимальное удаление ВВ и снижение мутности;

— **осуществление процессов, требующих очень высокой скорости обработки: аппараты Densadeg 2D100 или 2D TGV**. Предназначены для обеспечения максимальной скорости отстаивания. Аппарат **Densadeg 2D TGV** наиболее пригоден для первичного отстаивания сбросов ливневых вод в общесплавных или раздельных сетях канализации; он позволяет производить отстаивание воды с очень высокой скоростью (до 100 м/ч), однако это достигается за счет увеличения расхода полимера и некоторого ухудшения качества осветленной воды (удаление около 85 % взвешенных веществ).

Как и в случае с отстойником **Sédipac**, компания «Дегремон» стремилась в обработке ГСВ создать систему, объединяющую в **одном компактном сооружении** функции предварительной и первичной физико-химической обработки. Аппарат **Densadeg 4D30** одновременно выполняет функции удаления песка и жиров, первичного отстаивания с высокой скоростью и уплотнения формирующегося осадка. В определенных ситуациях на данном аппарате возможно достижение более высоких скоростей отстаивания (до 100 м/ч), однако это предполагает внесение соответствующих изменений в его конструкцию, использование повышенных доз реагентов и т. п. (см. 2D100).

3.5.4. Области применения

В табл. 4 представлены основные области применения аппаратов группы **Densadeg** в зависимости от цели обработки воды.

Таблица 4
Основные области применения аппаратов Densadeg

Назначение	*Обработка*	*Цель обработки*	*Тип аппарата Densadeg*
Производство питьевой и технической воды	Осветление	Удаление ВВ, микроводорослей, коллоидов, снижение цветности и т. д.	2D
	Декарбонатация	Удаление карбонатной жесткости	
	Обработка промывных вод фильтров и мембран (ультра- и микрофильтрация)	Удаление ВВ	
Очистка ГСВ и ПСВ	Первичное отстаивание с физико-химической обработкой	• Удаление ВВ, коллоидов и некоторой части растворенных макромолекулярных веществ перед стадией биологической очистки • Уплотнение образовавшихся осадков (> 50 г/л)	2D, 2D TGV или 4D
	Третичная очистка	• Удаление остаточного фосфора • Удаление ВВ, оставшихся после осветления	2D
	Удаление специфических соединений	Химическое осаждение анионов (карбонаты, сульфаты, фториды) или металлов (алюминий, железо, марганец, цинк, медь, никель и др.)	2D
	Обработка промывных вод биофильтров	Удаление ВВ	2D
Обработка ливневых вод (общесплавная или раздельная система канализации)	Первичное отстаивание	• Удаление взвешенных веществ, коллоидов и металлов перед сбросом воды или ее обеззараживанием • Уплотнение образовавшихся осадков (> 50 г/л)	2D TGV или 4D



Фото 17. *«Bastrop Energy» (Остин, США). Отстойник Densadeg, используемый для осветления воды реки Колорадо для подачи в градирни и котлы высокого давления. Производительность 2500 галлонов в минуту (19 000 м^3/сут); максимальная гидравлическая производительность 4000 галлонов в минуту (21 800 м^3/сут)*



Фото 18. *«Pinal Creek» (Аризона, США). Обработка шахтных вод, содержащих растворенные металлы (Al, Cu, Fe, Mn, Ca), SO_4^{2-}, CO_2. Две стадии (осветление с последующей декарбонатацией). Производительность 6500 галлонов в минуту (35 400 м^3/сут)*

Технологические линии обработки, описываемые в гл. 22, 23, 24 и 25, иллюстрируют различные области применения аппаратов этого семейства.

3.6. Вторичные отстойники

Вторичные отстойники, часто называемые осветлителями, применяются в сооружениях с активным илом и предназначены для осаждения ила и его уплотнения до такой степени, чтобы при рециркуляции ила на входе в аэротенк концентрация биомассы поддерживалась на нужном уровне.

Особенности такого применения определяют специфику режима отвода осадка: рециркулируемый ил имеет значительный объем, а его биологическая природа требует хорошего управления временем его пребывания на дне отстойника для предотвращения опасности возникновения в нем нежелательных процессов в случае продолжительного отсутствия аэрации.

3.6.1. Выбор типа осветлителя

Выбор типа осветлителя в большей степени определяется чисто техническими требованиями, связанными с его размещением и величиной расхода обрабатываемых сточных вод, и в меньшей степени зависит от их происхождения и характера.

■ Радиальные или прямоугольные осветлители?

Преимущество осветлителей прямоугольной формы, часто размещаемых рядом, состоит в большей компактности сооружения и удобстве встраивания в имеющиеся здания. Однако, как правило, их стоимость выше стоимости радиальных осветлителей (если только не требуется перекрытия последних).

■ **Отвод осадка с помощью скребкового механизма или с помощью отсасывающих систем?**

Применение скребков — вполне экономичное решение для сооружений небольших размеров; в более крупных сооружениях для перемещения ила скребками с периферии к центральному приямку за короткое время необходим значительный уклон днища, а это влечет за собой увеличение глубины сооружения и усложнение сопутствующего оборудования.

В крупных сооружениях более целесообразен отвод ила посредством его отсасывания, так как при этом легко контролируется время пребывания ила в осветлителе, а глубина сооружения невелика, поскольку оно имеет горизонтальное днище. На практике, начиная с диаметра 25 м, осветлители обычно оснащают илососами. Отметим, что для осветлителей диаметром от 25 до 35 м компания «Дегремон» предлагает интересное компромиссное решение — отстойник **Racsuc** (см. п. 3.6.2.3).

■ **Выбор материалов**

Осветлители изготавливают из алюминия, нержавеющей стали, окрашенной или оцинкованной стали. Выбор конкретного материала зависит от характеристик обрабатываемой воды (в частности, от присутствия в ней хлоридов), экономических соображений и местных условий.

3.6.2. Радиальные осветлители компании «Дегремон»

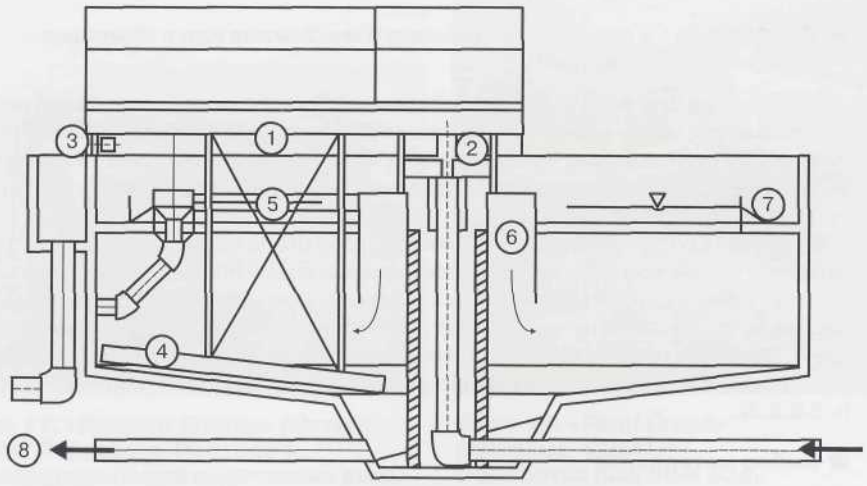
Компанией «Дегремон» разработан широкий ряд радиальных осветлителей, перекрывающий все потребности в них (рис. 21).



Рис. 21. Радиальные осветлители компании «Дегремон»

3.6.2.1. Радиальный осветлитель со скребковой системой (EFA)

Радиальный осветлитель со скребковой системой **EFA** оснащен радиальным передвижным мостиком, имеющим периферийный привод: нож скребка подвешен к несущей конструкции, образующей служебный мостик и вращающейся вокруг центральной оси резервуара (рис. 22). Мостик приводится в движение электродвигателем с редуктором, установленным на его периферийной части. Днище сооруже-



1. Мостик для обслуживания
2. Центральная опорная пята
3. Система привода
4. Донные скребки
5. Поверхностные гребки
6. Распределительный цилиндр
7. Водослив и сифон
8. Отвод осадка

Рис. 22. Осветлитель EFA (см. также фото 5)

ния имеет уклон, а в центре днища оборудован приямок, в который ножом скребка перемещается скапливающийся ил.

Мостик изготавливается из алюминия или нержавеющей стали; диаметр сооружения составляет от 6 до 25 м.

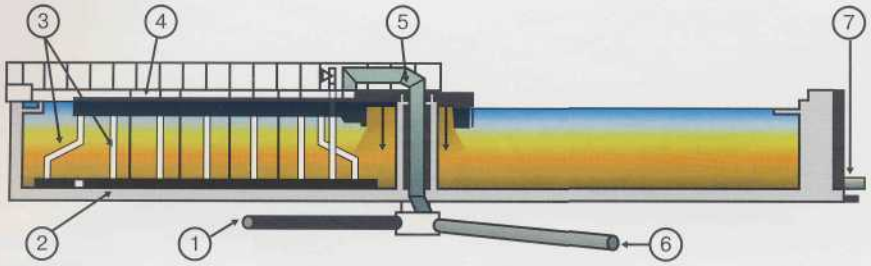
3.6.2.2. Радиальные осветлители с отведением осадка илососами (SV, SD, Succir)

Донные скребки подвешивают и перемещают, как правило, с помощью треугольного рычага, который крепится к несущей конструкции; к скребкам подведены отсасывающие трубы, расстояние между которыми изменяется от центра к периферии сооружения. Эти трубы «впадают» в отводной лоток. Телескопическая манжета с регулируемым уровнем перелива, установленная в устье каждой трубы, позволяет осуществлять индивидуальный визуальный контроль расхода в каждой трубе. Может также предусматриваться подача воздуха в восходящий прямолинейный участок каждой из труб, которые в результате этого будут функционировать в режиме эрлифта.

Удаление ила из движущегося бака в неподвижный отводящий трубопровод, встроенный в сооружение, осуществляется посредством сифона, оснащенного пусковым устройством. Эти сооружения могут также быть оборудованы поверхностными гребками для съема пены.

■ Осветлитель SV

Осветлитель **SV** (от фр. *succion verticale* — вертикальный отсос) имеет илосос, который устанавливается на радиальном мостике с периферийным приводом и опорной пятой на центральной колонне, с притопленной наклонной балкой, выполняющей роль лотка для отвода ила (рис. 23).



1. Подвод воды
2. Скребок
3. Отсасывающие трубы
4. Лоток для отвода осадка
5. Сифон
6. Удаление осадка
7. Отвод обработанной воды

Рис. 23. Осветлитель SV

В осветлителях диаметром до 40 м всасывающие трубы устанавливают на радиальном отводном лотке; в сооружениях большего диаметра передвижной мостик удлиняют в продолжение радиуса (примерно на треть), формируя консоль. Это позволяет улучшить отвод осадка из центральной зоны (фото 19).

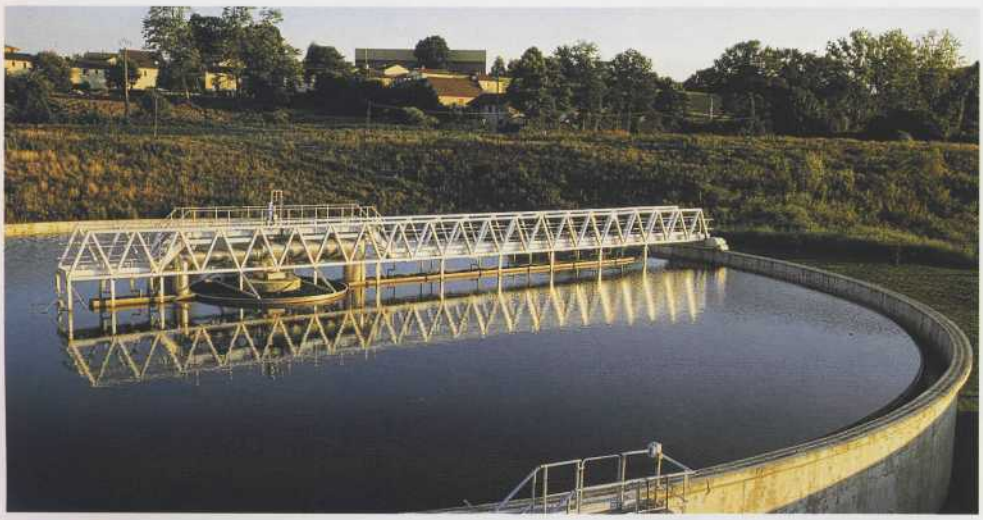


Фото 19. Осветлитель SV с консольным мостиком на очистных сооружениях в Лиможе, Франция. Производительность 120 000 м^3/сут

Мостик изготавливается из алюминия, нержавеющей стали или из стали с защитным покрытием; диаметр сооружения составляет от 25 до 52 м.

■ Осветлитель SD

В осветлителе **SD** (от фр. *succion diamétrale* — диаметральный отсос) совмещенный узел скребковой системы и илососа имеет радиальную конфигурацию и приво-



Фото 20. Осветлитель SD, диаметр 52 м. Очистные сооружения «La Farfana» (Сантьяго, Чили). Производительность 760 000 м³/сут

дится в движение центральным приводом; отводной лоток, имеющий форму окружности, также подвижен. Для отвода ила используется двойной сифон, который, как и служебный пешеходный мостик, устанавливается неподвижно.

Осветлитель типа **SD** наиболее приспособлен для обеспечения **непродолжительного времени пребывания ила** в сооружениях **большого диаметра**.

Мостик изготавливается из алюминия, нержавеющей стали или из стали с защитным покрытием; диаметр сооружения составляет от 40 до 60 м.

■ Осветлитель Succir

Осветлитель **Succir** с илососом имеет радиальный мостик с периферийным приводом. Большинство отсасывающих труб, вращающихся вместе с мостиком, рас-



Фото 21. Осветлитель Succir

положены по окружности, концентричной сооружению, на расстоянии, равном примерно $^1/_3$ радиуса; остальные трубы устанавливаются в одну линию со скребком.

Осветлители этого типа предназначены для более равномерного отвода ила из центральной зоны и наилучшим образом подходят для обработки осадков с **низким иловым индексом**.

Мостик изготавливается из алюминия, нержавеющей стали или из стали с защитным покрытием; диаметр сооружения составляет от 30 до 52 м.

3.6.2.3. Радиальные осветлители со скребковым механизмом и илососом (Racsuc)

Радиальные осветлители **Racsuc** со скребковым механизмом и илососом имеют радиальный мостик с периферийным приводом; отвод ила осуществляется скребковой системой в центральной зоне и илососом на периферии сооружения.

Донная скребковая система перемещает ил из центральной зоны в приямок; ил, отсасываемый из периферийной зоны, также направляется в приямок по системе горизонтальных труб и подается в него с медленной скоростью по общей вертикальной трубе (фото 22).



Фото 22. Осветлитель Racsuc

Данный аппарат дополняет группы осветлителей со скребковыми или отсасывающими системами удаления ила, при этом в нем сохраняются как экономические преимущества сооружений I типа, так и непродолжительное время пребывания осадка, отличающее осветлители II типа.

Мостик изготавливается из алюминия, нержавеющей стали или из стали с защитным покрытием; диаметр сооружения составляет от 20 до 40 м.

3.6.3. Прямоугольные осветлители SLG

Прямоугольная конфигурация в меньшей степени, чем радиальная, пригодна для строительства сооружений, имеющих очень большую единичную площадь. Особое



Фото 23. Прямоугольный осветлитель SLG. Очистные сооружения «Chelas», Португалия

внимание следует уделять должному равномерному распределению потока обрабатываемой воды на входе в сооружение и отводу осветленной воды, а также не допускать наличия неочищаемых скребком зон днища сооружения.

Прямоугольные осветлители **SLG** (от фр. *succion logitudinale grande* — продольный отсос для крупного осветлителя) являются отстойниками с горизонтальными потоком и днищем.

Скребковая система закреплена на поперечном мостике, совершающем возвратно-поступательное движение в автоматическом режиме; на мостике установлены трубы для отсоса ила. Ил извлекают с помощью сифона, закрепленного на мостике и обеспечивающего перелив ила из приямка в боковой лоток (фото 23).

Такую конструкцию можно рекомендовать для сооружений, имеющих ширину до 20 м и длину до 70 м.

3.7. Реактор Gyrazur с гранулированной контактной массой

3.7.1. Принципы и условия применения

Отстойник **Gyrazur** с **флюидизированным (псевдоожиженным) слоем**, как правило, применяется для **декарбонатации** подземных вод, имеющих повышенную кальциево-карбонатную жесткость; подземные воды не содержат взвешенных веществ, а значит, не нуждаются в осветлении (в то же время последующее фильтрование необходимо).

От аппаратов, работающих с использованием способа осаждения в контакте с осадком (см. пп. 3.4 и 3.5), реактор **Gyrazur** отличается возможностью создания центров кристаллизации гораздо бóльших размеров. В устройствах I типа размер

элементарных кристаллов карбоната кальция составляет около 0,01 мм, тогда как в реакторах **Gyrazur** для кристаллизации применяется масса, состоящая преимущественно из зерен песка, имеющих исходный размер от 0,2 до 0,4 мм. Карбонат кальция осаждается и кристаллизуется на поверхности зерен, между которыми с большой скоростью просачивается восходящий поток воды, в результате чего происходит флюидизация слоя, обеспечивающая оптимальный обмен между жидкой и твердой фазами без опасности агломерации зерен, образующих этот слой. Значительная величина поверхности зерен способствует быстроте и полноте реакции. По этой причине процесс иногда называют каталитической декарбонатацией.

Преимущества аппаратов **Gyrazur**:

— небольшая площадь занимаемой поверхности (но значительная высота сооружения);

— возможность функционирования под давлением; применение аппаратов **Gyrazur** в сочетании с закрытыми фильтрами позволяет осуществлять декарбонатацию воды без изменения гидравлической нагрузки;

— формирование осадка в виде сферических гранул диаметром 1–2 мм; такой осадок быстро обезвоживается и может использоваться повторно (промышленность, сельское хозяйство).

Поскольку процесс декарбонатации в реакторе **Gyrazur** представляет собой кристаллизацию карбоната кальция в форме кальцита (ромбоэдры) при контакте с массой гранул, играющих роль центров кристаллизации, обрабатываемая вода не должна содержать каких-либо соединений, не осаждающихся в кристаллической форме. То есть аппарат непригоден для обработки воды с высоким содержанием коллоидов или железа. Кроме того, требуется предотвращать осаждение магнезии (хотя магний часто присутствует в подземных водах), так как она не кристаллизуется и даже ингибирует осаждение кальцита. Таким образом, необходимо:

— либо обеспечить превышение кальциевого титра TCa исходной воды над полным щелочным титром TAC;

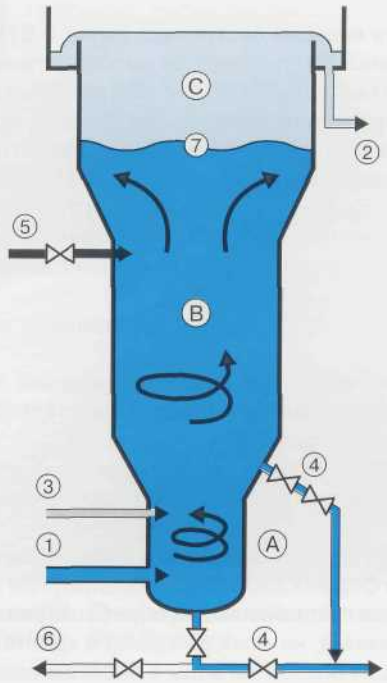
— либо осуществлять лишь частичную декарбонатацию, когда доза извести или каустической соды, выраженная в французских градусах (°F — см. гл. 1, п. 4), не превышает желаемого значения ΔTCa.

В обоих случаях необходимо также, чтобы магниевый титр TMg имел невысокое значение, что предотвратит помехи нормальному завершению реакции кристаллизации $CaCO_3$, которые могут быть созданы начинающимся соосаждением магнезии.

Реактор **Gyrazur** позволяет производить воду без карбонатов и с малым содержанием ВВ, причем появление последних преимущественно обусловливается наличием примесей в используемых реагентах. В то время, как каустическая сода не содержит каких-либо примесей, в коммерческой извести всегда присутствуют те или иные количества недожженного продукта. Для устранения проблемы плохого качества извести имеется эффективное, но дорогостоящее решение — установка сатуратора извести, вырабатывающего прозрачную известковую воду. При хорошем качестве извести достаточно установки выходных фильтров.

3.7.2. Описание

Реактор **Gyrazur** (рис. 24) состоит из трех поставленных друг на друга металлических цилиндров, диаметр которых возрастает от основания к верхней части аппарата. Цилиндры соединены между собой промежуточными секциями, имеющими форму усеченного конуса.



A. Камера смешивания
B. Реакционная зона
C. Зона разделения фаз

1. Подача обрабатываемой воды
2. Отвод обработанной воды
3. Введение извести
4. Удаление катализирующей загрузки
5. Введение мелких гранул
6. Опорожнение
7. Верхний уровень катализирующей загрузки

***Рис. 24.** Схема реактора Gyrazur*



***Фото 24.** Вид верхней части четырех из восьми реакторов Gyrazur. Ханнингфилд (Эссекс и Суффолк Уотер, Великобритания). Производительность 230 000 м^3/сут*

Принцип работы:

— исходная вода подается горизонтально и тангенциально (1) в камеру смешения, создающийся восходящий спиралеобразный поток переводит во взвешенное состояние наиболее крупные частицы контактной массы, являющиеся центрами кристаллизации. Образовавшаяся суспензия классифицируется, как и любой псевдоожиженный слой: мелкие, недавно введенные зерна остаются в верхней части слоя, а нарастившие наибольшую кристаллическую оболочку оседают на дно нижнего цилиндра, откуда их периодически извлекают (4);

— известь (или каустическая сода) подается в камеру смешения в точке (3) (зона интенсивного перемешивания) в виде сильноразбавленного известкового молока или известковой воды (или в виде раствора соды);

— обработанная вода, отделенная от контактной массы в верхнем цилиндре (7), собирается в верхней части аппарата и отводится в точке (2);

— вследствие непрерывного укрупнения зерен и необходимости компенсировать потери, которые образуются в результате удаления из аппарата наиболее крупных из них, в точке (5) добавляют мелкие зерна.

Скорость потока в зоне разделения фаз (С) может достигать 30–90 м/ч. Семейство реакторов этого типа позволяет обрабатывать широкий диапазон расходов — от 50 до 2000 $м^3$/ч. На фото 24 представлен вид верхней части четырех аппаратов **Gyrazur**, обеспечивающих частичную декарбонатацию известью воды эвтрофного водоема после ее предварительного осветления в отстойниках **Pulsator**.

3.8. Устройства для удаления осадка

3.8.1. Сбор осадка внутри отстойников

Во всех предшествующих описаниях отстойников обязательно уточнялось, имеются ли в них скребковые механизмы сбора осадка.

В отстойниках **без скребкового механизма** под действием силы тяжести осадок накапливается в одном или нескольких приемных бункерах. Наклон стенок бункеров должен превышать величину естественного угла откоса осадка (от 40 до 70°).

В отстойниках **со скребковым механизмом** осадок, скапливающийся на их дне, перемещается в один или несколько приямков, конструкция которых предотвращает образование отложений. В некоторых аппаратах, например в прямоугольных отстойниках большой ширины, сами приямки также должны быть оборудованы скребковыми механизмами или шнеком, поскольку экономически нецелесообразно придавать им наклон, который был бы достаточным для самотечного отвода осадка.

Только отсасывающие системы позволяют производить сбор слабоконцентрированных осадков и илов без использования бункеров.

3.8.2. Отвод осадка

Отвод осадка может осуществляться самотеком при условии, что имеющаяся нагрузка достаточна, а физические свойства осадка (вязкость, тиксотропность, текстура и т. д.) не препятствуют использованию этого способа. В остальных случаях осадок следует извлекать с помощью насосов.

Удаление осадка обычно производят в периодическом режиме. Исключение составляют несколько особых случаев:

— внешняя рециркуляция;

— высокий уровень опасности забивания системы.

3.8.3. Общие положения

Системы отвода осадка должны проектироваться таким образом, чтобы исключить любую опасность их забивания. При этом следует руководствоваться следующими правилами, адаптируя их к различным типам аппаратов:

— необходимо обеспечивать (по меньшей мере периодически) скорость, достаточную для предотвращения формирования отложений;

— нельзя устанавливать трубопроводы слишком маленького диаметра;

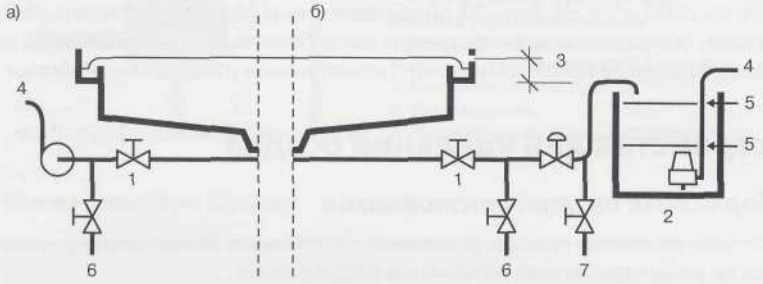
— по возможности нужно прокладывать трубопроводы прямолинейно;

— необходимо снижать длину всасывающих линий, ведущих к насосам;

— перфорированные трубы можно использовать лишь для отвода осадка на небольшие расстояния и при условии высокой его текучести;

— требуется предусматривать возможность опорожнения и промывки трубопроводов (водой и/или сжатым воздухом) и даже их механической прочистки (металлургия).

На рис. 25 представлены два примера устройств для отвода концентрированного осадка, образующегося при обработке промышленных сточных вод:



1. Отсечный вентиль
2. Промежуточный приямок
3. Необходимый перепад уровней при выгрузке осадка
4. Отвод осадка
5. Датчик уровня
6. Вода для промывки трубопровода при забивании
7. Опорожнение трубопроводов

Рис. 25. Примеры отвода концентрированных осадков промышленных сточных вод: а — прямой; б — с промежуточным приямком

— прямой отвод;

— отвод с применением резервуара промежуточного хранения; это решение предоставляет возможность визуального контроля и допускает извлечение осадка из отстойника и удаление его из резервуара с разными расходами.

В гл. 18, п. 8, содержатся рекомендации по осуществлению погрузочно-разгрузочных операций с осадками, в том числе с жидкими илами.

3.8.4. Автоматизация

Извлечение осадка практически всегда производится в периодическом режиме, поэтому немалый интерес представляет автоматизация данного процесса. В зависимости от назначения системы автоматического регулирования могут функционировать:

— с применением реле времени частота/длительность (особенно при постоянном расходе и невысокой концентрации извлекаемого осадка);
— пропорционально расходу (изменение частоты операций извлечения осадка при их постоянной продолжительности);
— в зависимости от концентрации осадка (измеряемой ультразвуковым датчиком или оцениваемой исходя из усилия при работе скребка); при этом рекомендуется измерение уровня слоя осадка;
— исходя из уровня осадка в отстойнике (определяемого ультразвуковым или оптическим датчиком).

3.8.5. Плавающие продукты

Чаще всего продукты, плавающие на поверхности воды, необходимо отделять от осадка. Как правило, они направляются с помощью поверхностных гребков в бункер или лоток, соединенный с резервуаром, в котором подвергаются уплотнению. Часто рекомендуется установка устройств автоматической очистки соединительных трубопроводов.

4. Флотаторы

Как рассматривалось в гл. 3, п. 4, из всех методов разделения твердой и жидкой фаз (в данном случае флокул и воды) именно флотация лучше всего подходит для отделения флокул невысокой плотности, какие образуются, например:
— при подготовке питьевой воды из вод, содержащих незначительные количества ВВ, но богатых склонными к коагуляции ОВ (гуминовые кислоты) или содержащих планктонные водоросли;



Фото 25. Передвижная флотационная установка. Производительность 10 м^3/ч

— при обработке промышленных сточных вод, когда в последних присутствуют волокна, жиры, углеводороды, полимеры и т. д.;

— при обработке промышленных или городских сточных вод на стадии осветления и уплотнения активных илов.

Кроме того, нельзя забывать два следующих важных условия:

— помимо флокул гидрофобных ВВ, перечисленных выше (волокна, жиры, углеводороды и т. п.), с помощью флотации можно отделять лишь такие флокулы, которые были образованы до входа воды во флотатор;

— флокулы должны обладать способностью к соединению с таким количеством пузырьков (при хорошем перемешивании), которого будет достаточно, чтобы образовавшийся комплекс из воздуха и флокул приобрел надлежащую скорость всплывания.

Для проверки выполнения второго условия необходимо предварительно провести лабораторное тестирование (**Flotatest** — см. гл. 5, п. 4.1.2.4) или пилотное испытание опытно-промышленного масштаба (фото 25).

4.1. Общее описание технологии

Флотаторы бывают радиальные и прямоугольные. Прямоугольная форма обычно предпочтительна для флотаторов, используемых в обработке больших расходов воды питьевого назначения — такая конфигурация позволяет объединить в блоке флокулятор, флотатор и фильтры при минимальной занимаемой площади.

По гидравлическим характеристикам радиальные флотаторы превосходят прямоугольные. Эти преимущества особенно ярко проявляются при обработке вод с высоким содержанием взвешенных веществ и при наличии достаточно прочных флокул и состоят в следующем:

— при равной производительности в радиальном флотаторе расстояние между верхней частью камеры смешения (вода / пузырьки воздуха) и нижней частью перегородки сифона меньше (более вертикальный поток воды);

— практически на всем горизонтальном сечении флотатора может поддерживаться равномерное распределение пузырьков воздуха;

— более простой сбор гребками больших количеств плавающих продуктов.

Однако при производстве питьевой воды забота о сохранности целостности хрупких флокул при их переносе из флокулятора во флотационную емкость все же вынуждает использовать флотаторы прямоугольной формы с примыкающим флокулятором.

4.1.1. Общее описание флотационной установки

Принцип действия флотатора, иллюстрируемый на рис. 26, одинаков как для радиальных, так и для прямоугольных установок.

Обрабатываемая вода (11), предварительно сфлокулированная реагентом (12) во флокуляторе (13), подается в камеру смешивания (1). Там она приводится в контакт с водой, насыщенной воздухом (или другим газом), из которой в результате снятия давления выделяются мельчайшие пузырьки воздуха. Создаваемые комплексы из флокул и пузырьков воздуха, плотность которых ниже плотности воды, отделяются в зоне (2) и скапливаются на поверхности. Плавающие продукты удаляют с помощью системы гребков (3) (можно также применять систему перелива), после чего удаляют по желобу (4). Осветленная вода отбирается с помощью сифонной пе-

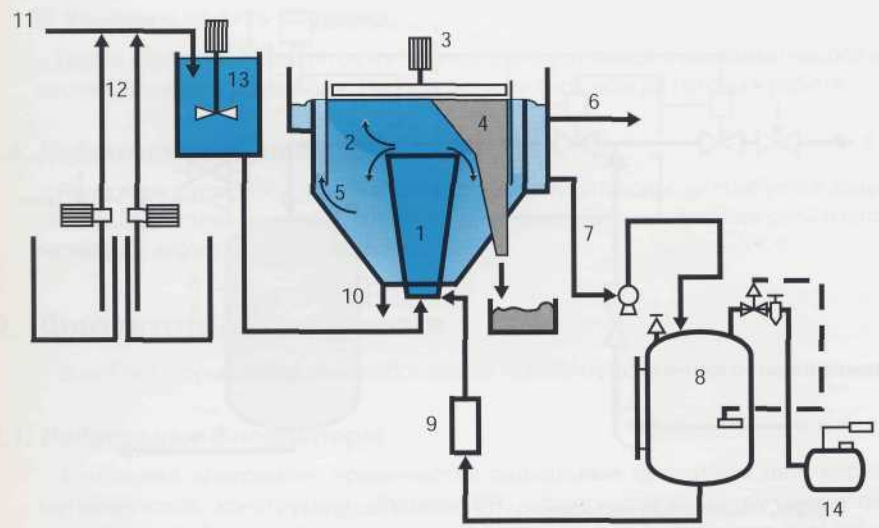


Рис. 26. Принципиальная схема флотационной установки

регородки (5) или более сложного устройства (см. п. 4.2.2.2), а затем выводится из флотатора в точке (6).

Насыщенную воздухом воду получают (см. также гл. 3, п. 4.3.1, рис. 35):

— **косвенным насыщением**: часть обработанной воды рециркулирует (7) и приводится в контакт со сжатым воздухом (14) в напорном баке (8);

— **или прямым насыщением**: вся обрабатываемая вода подается в напорный бак.

Насыщенная воздухом вода подается в камеру смешивания (1) сразу же после прохода через регулирующий вентиль (9) или непосредственно перед устройством снятия давления (форсункой).

В некоторых областях применения, а также когда флотатор имеет большой диаметр, его оснащают донным скребком, облегчающим удаление в точке (10) осадка, который может откладываться на дне флотатора.

Примечание. Камера смешивания имеет два назначения:

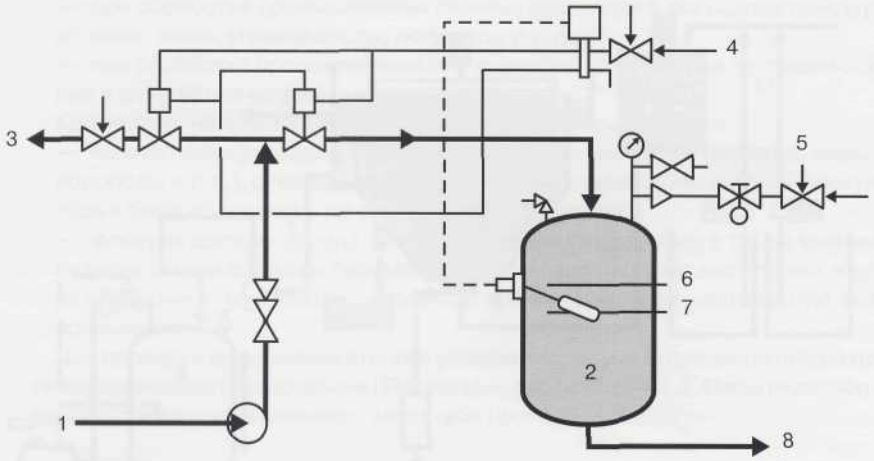
— введение обрабатываемой воды в контакт с водой, насыщенной воздухом;

— рассеивание кинетической энергии смеси перед ее подачей в зону разделения.

4.1.2. Напорные баки

Напорные баки, применяемые для растворения газа в воде (их также можно назвать сосудами насыщения под давлением или сатураторами воды), в зависимости от назначения могут изготавливаться из стали с защитным покрытием или из нержавеющей стали и бывают вертикальными или горизонтальными.

Стандартные напорные баки, используемые компанией «Дегремон», характеризуются временем контакта несколько десятков секунд (максимум 1 мин) и имеют вертикальную форму при производительности до 300 $м^3$/ч насыщенной воды.



1. Вода, подлежащая насыщению воздухом
2. Напорный бак
3. Рециркуляция
4. Воздух на управление вентилями
5. Сжатый воздух
6. Контакт «верхний уровень»
7. Контакт «нижний уровень»
8. Вода, насыщенная воздухом

Рис. 27. Схема установки насыщения воды воздухом под давлением

В системе может применяться схема регулирования подачи воздуха (по принципу «все или ничего») или расхода воды. На рис. 27 представлен пример установки насыщения воды воздухом, нашедшей широкое распространение благодаря своей простоте.

4.1.3. Флотопродукты (сбор и удаление)

■ Удаление из флотатора

Слой продуктов, плавающих на поверхности воды во флотаторе (флотопродукты), в некоторых случаях может достигать нескольких десятков сантиметров и при этом быть исключительно устойчивым (например, в случае уплотнения активных илов). Иногда толщина этого слоя невелика (несколько сантиметров), а сам он неустойчив (при флотации флокул гидроксидов металлов). Таким образом, система для сбора этого слоя должна соответствовать природе образующих его продуктов. Флотопродукты можно удалять из флотатора:

— переливом; чтобы облегчить отделение кекообразного слоя от стенок флотатора, их следует обрызгивать водой;

— с помощью гребков; число поверхностных гребков определяется скоростью их движения, расстоянием между соседними гребками, а также объемом удаляемого продукта. Нельзя допускать деаэрации или разрушения плавающего слоя в результате чрезмерного сжатия под действием гребков. Поэтому во флотаторах большого размера может потребоваться установка нескольких желобов, по которым флотопродукты отводятся с поверхности воды.

■ **Удаление из бака-сборника**

Перед удалением продуктов из бака-сборника откачкой с помощью насоса может потребоваться их деаэрация. Насосы должны быть всегда готовы к работе.

4.1.4. Перекрытие флотаторов

Поскольку флотопродукты плавают на поверхности воды, их требуется защищать от дождей (а также от ветра), которые могут разрушить плавающий слой и частично перевести его во взвешенное состояние.

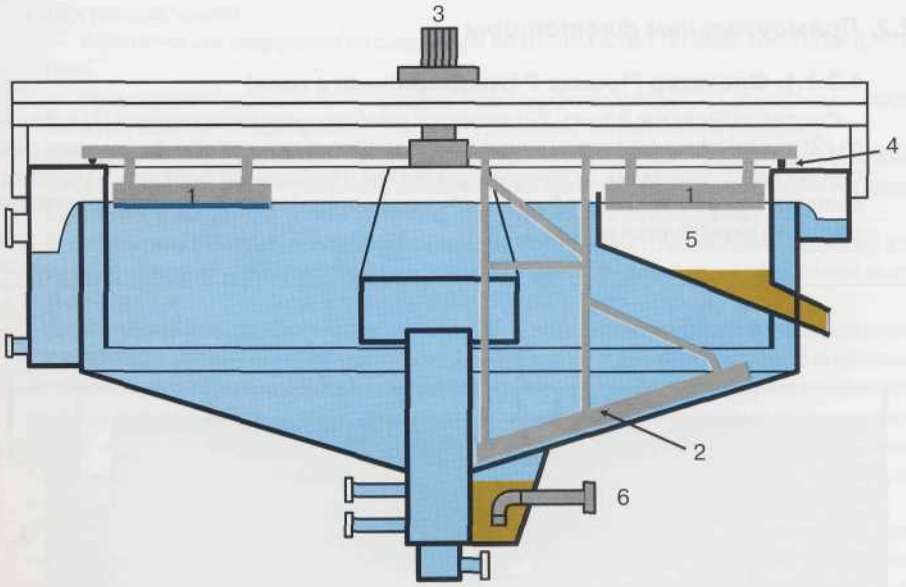
4.2. Флотаторы осветления

Все флотаторы осветления работают по принципу **косвенного насыщения**.

4.2.1. Радиальные флотаторы

Компанией «Дегремон» применяются радиальные флотаторы двух вариантов: металлическая конструкция (**Flotazur BR**), стандартизуемая до диаметра 8 м (рис. 28), либо бетонное сооружение, стандартизуемое до диаметра 20 м (фото 26).

Радиальные флотаторы оснащаются донными и поверхностными скребками. В зависимости от назначения скорость флотации варьируется от 2 до 10 м/ч, а доля



1. Поверхностные гребки (от 2 до 6)
2. Донные скребки
3. Привод электродвигателя с редуктором
4. Ходовой ролик
5. Удаление флотата
6. Отвод донного осадка

Рис. 28. Флотатор Flotazur BR



Фото 26. ***Флотационная установка «Barranca Berreja» (Колумбия) для компании «Ecopetrol». Производительность 72 000 м^3/сут. Флотация нефтесодержащих вод. Четыре аппарата Sediflotazur диаметром 15 м***

рециркулируемой насыщенной воздухом воды составляет от 15 до 60 %. Число скребковых элементов и отводных лотков устанавливается в зависимости от объема удаляемых флотопродуктов.

4.2.2. Прямоугольные флотаторы

4.2.2.1. Флотатор Flotazur P (традиционного типа)

Флотатор **Flotazur P** (рис. 29) является комбинацией флокулятора (1) и флотатора (2) прямоугольной формы и наиболее приспособлен для обработки воды с невысоким содержанием ВВ, формирующих легкие и непрочные флокулы. Скорость разделения фаз составляет от 6 до 12 м/ч, доля рециркулируемой насыщенной воздухом воды варьируется от 6 до 12 %.

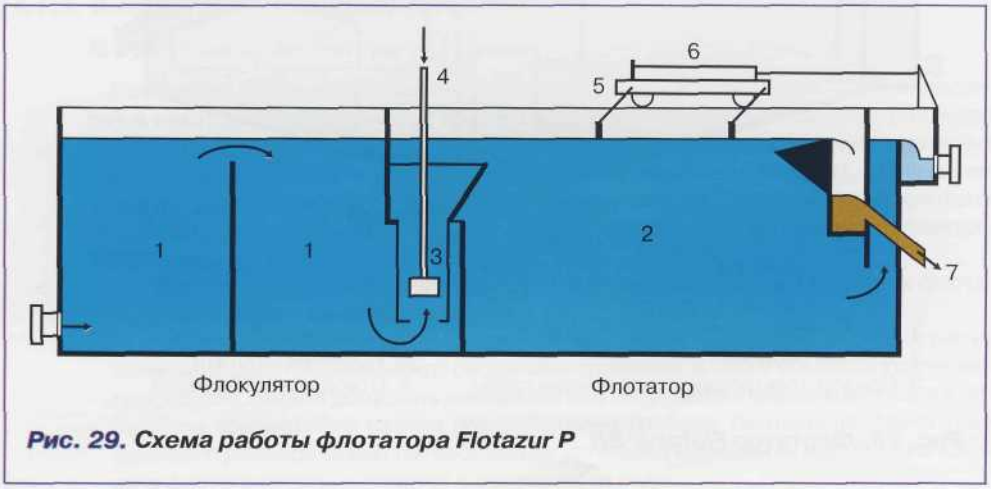


Рис. 29. ***Схема работы флотатора Flotazur P***

После пребывания в течение 15–30 мин во флокуляторе, оснащенном низкоскоростным перемешивающим устройством, вода поступает:

— либо в камеры смешения (3), размещенные параллельно;

— либо в зону размещения системы форсунок, где она вводится в контакт с насыщенной воздухом водой (4). Плавающие продукты с противоположного конца (7) флотатора удаляют с помощью гребков. Они установлены на подвижном мостике (5), возвратно-поступательное движение которого позволяет очистить от «пены» часть бассейна, где происходит уплотнение плавающего слоя (от трети до половины длины резервуара) без возмущения зоны расширения слоя над камерами смешения. В зависимости от размеров флотатора мостик может приводиться в движение винтовым домкратом (6) или электродвигателем.

Конструкция флотаторов стандартизована на площадь флотации до 120 м^2, и обычно они не оснащаются донными скребками.

4.2.2.2. Высокоскоростные прямоугольные флотаторы Rictor AquaDAF

■ Особенности флотации в слое пузырьков

Необходимость разработки высокоскоростной технологии флотации диктовалась стремлением повысить скорость разделения фаз сверх 10–12 м/ч и тем самым уменьшить размеры сооружения.

Совершенствование гидравлики традиционных флотаторов (теоретически поток циркулирует в них по диагонали резервуара) происходило с помощью различных способов «выпрямления» струй жидкости, причем основные работы велись в следующих направлениях:

— обеспечение диффузии насыщенной воздухом воды по всей площади флотации;

— применение донных коллекторов или перфорированного днища для сбора воды на всей площади флотатора, а не только на одном из его концов;

— применение погружных тонкослойных систем, главная роль которых заключается в задерживании пузырьков воздуха, обеспечении их коалесценции и, следовательно, в создании условий, благоприятствующих их всплытию.

В результате эмпирических усовершенствований конструкции флотатора во втором направлении удалось создать настоящий равномерный слой пузырьков высотой от 1 до 2 м.

Слой пузырьков, а фактически «подушка», концентрация которой уменьшается в направлении сверху вниз, продолжает флокуляцию, усиливает процесс сцепления флокул с пузырьками воздуха и позволяет увеличить скорость подъема комплексов из флокул и пузырьков воздуха за счет повышения скорости подъема микропузырьков с 5 до 30–40 м/ч в результате их коалесценции и/или агломерации. Дополнение такого подхода разработками в третьем направлении позволило еще немного увеличить эти скорости.

Действие слоя пузырьков чем-то подобно действию слоя осадка в отстойниках типа **Pulsator**: флокуляция внутри слоя может продолжаться, однако разделение твердой и жидкой фаз улучшается благодаря более высокой, чем в традиционных реакторах диффузионного типа, концентрации пузырьков и флокул, что увеличивает вероятность их столкновения. Кроме того, «свободные» пузырьки могут коалесцировать между собой.

В результате:

— конфигурация флотатора со слоем пузырьков отличается от формы традиционного флотатора: его «длина» (расстояние от входа до выхода) меньше



Вход воды во флокулятор | **Уплотненный слой флотопродуктов и выход флотированной воды**

Фото 27. Высокоскоростной прямоугольный флотатор Rictor AquaDAF, станция питьевой воды в Манаусе, Бразилия (8 камер флотации). Производительность станции 3,3 м³/с, или 285 000 м³/сут

«ширины», за счет чего слой пузырьков распространяется по всему объему аппарата;

— длительность предварительной флокуляции может быть сокращена до 10–15 мин (вместо 20–30 мин);

— полезная скорость флотации возрастает до 20–40 м/ч в зависимости от характеристик флокул и температуры воды;

— благодаря своей конфигурации флотатор удобен для отвода флотопродуктов переливом (небольшая высота при значительной ширине). «Гидравлический нож» позволяет отделить от стенок слой флотопродуктов, что уменьшает количество воды, сливающейся вместе с ними.

На рис. 30 схематически иллюстрируется различие масштабов традиционного флотатора и флотатора **Rictor AquaDAF**; последний является наилучшим аппаратом, который можно рекомендовать для обработки вод с относительно невысокой мутностью, особенно воды озер (даже эвтрофированных), и с высокой цветностью, а также для третичной очистки ГСВ и некоторых ПСВ и др.

4.2.2.3. Аппараты типа флотатор-фильтр

Близость скоростей обрабатываемой воды в традиционном флотаторе и фильтре (5–12 м/ч) навела на мысль об использовании нижней зоны флотатора в качестве верхней части фильтра (рис. 31): фильтрующий материал располагают не на традиционной донной плите, а на несущем полу с дренажными колпачками; регулирующее устройство (сифон или поплавковый клапан), установленное на выходе фильтрованной воды, сохраняет постоянство ее уровня независимо от степени загрязненности фильтра.

Аппараты такого типа должны состоять из отдельных секций, включающих в себя систему флокулятор–флотатор–фильтр, поскольку при промывке фильтра:

— во флокулятор не должна подаваться вода;

— флотатор должен быть приведен в состояние перелива (удаление промывной воды и, при необходимости, слоя флотопродуктов).

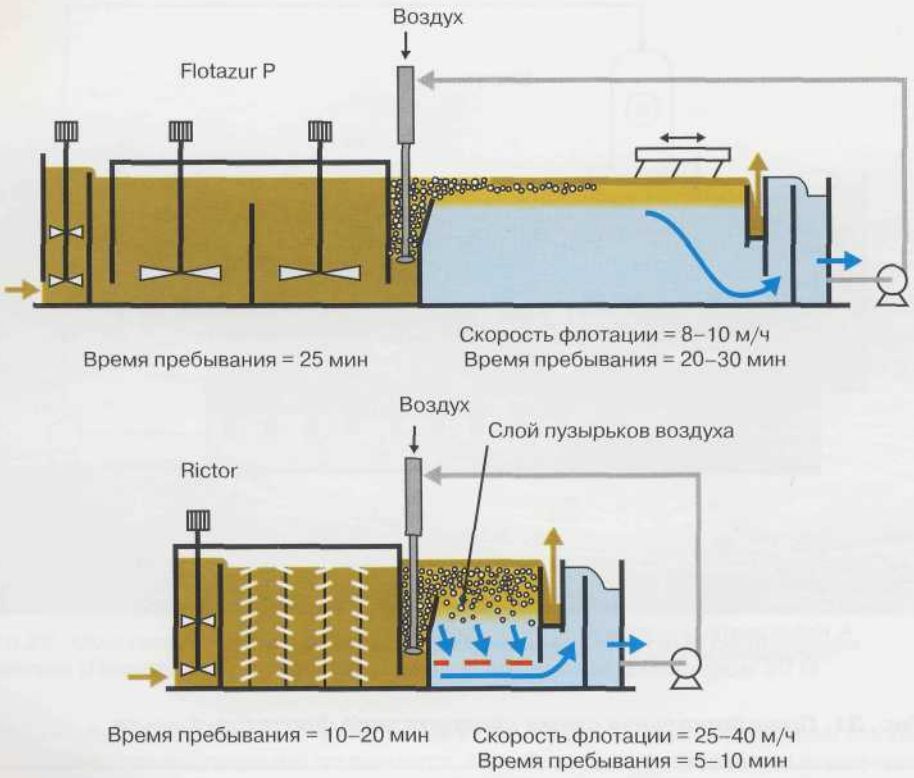


Рис. 30. Высокоскоростной прямоугольный флотатор Rictor AquaDAF, станция питьевой воды в Манаусе, Бразилия (8 камер флотации). Производительность станции 3,3 м³/с, или 285 000 м³/сут

4.3. Флотаторы для уплотнения осадков

4.3.1. Общие понятия

При высоком содержании в воде ВВ (*несколько граммов на 1 л*) флотацию производят в аппаратах, которые имеют следующие особенности:

— специально разработанная конструкция камеры смешивания;

— увеличенная высота флотатора (до 80 см), что позволяет накапливать значительные объемы флотопродуктов и тем самым оптимизировать их уплотнение;

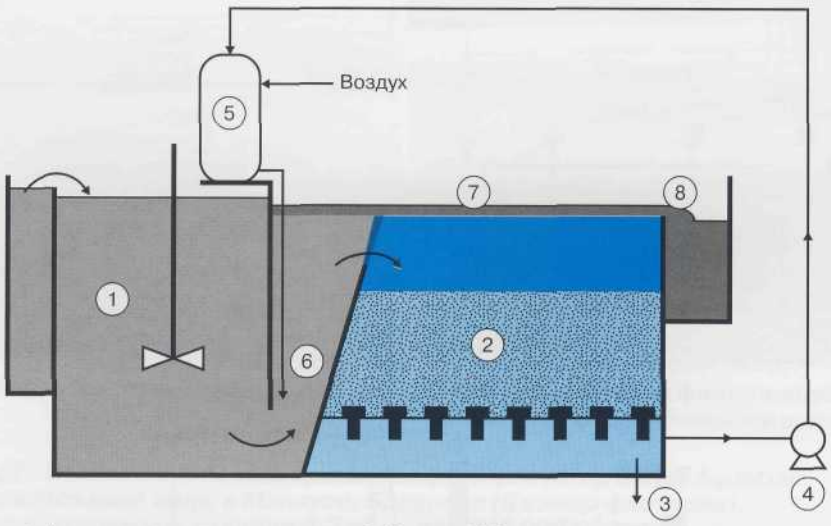
— наличие скребкового механизма с большим количеством скребков;

— специальная конструкция лотков для отвода флотопродуктов, позволяющая увеличить их объем, извлекаемый при каждом проходе скребка;

— возможность установки на рычагах скребков специального перекрытия, защищающего от распространения запахов (см. ниже).

Во флотаторах-уплотнителях обычно используют принцип **прямого насыщения**.

Хотя применение прямоугольных флотаторов в качестве флотаторов-уплотнителей вполне допустимо, следует помнить, что аппараты радиального типа позволяют



1. Флокулятор
2. Фильтрующий слой (песок, двойной слой и т. п.)
3. Отвод фильтрованной воды
4. Насос для подачи воды на насыщение воздухом
5. Напорный бак
6. Трубопровод для насыщенной воздухом воды
7. Уплотненный слой флотопродуктов
8. Отвод плавающих флотопродуктов и промывной воды фильтра

Рис. 31. Принципиальная схема аппарата типа флотатор-фильтр

получать более высокие рабочие характеристики (особенно на сооружениях большого размера) за счет использования несложного оборудования, не требующего значительного технического обслуживания.

Критерием при расчете сооружения является удельная массовая нагрузка, величина которой может изменяться от 3 до 12 кг сухого вещества/($м^2 \cdot ч$) в зависимости от концентрации и характера осадка (иловый индекс), а также от использования (или неиспользования) полимерного флокулянта. Концентрация отводимых флотопродуктов может варьироваться от 25 до 60 г/л в зависимости от его происхождения.

4.3.2. Перекрытие для защиты от распространения запаха

Над флотаторами-уплотнителями можно устанавливать защитные перекрытия (хотя это и необязательно), в частности вращающееся перекрытие из ткани, натянутой на рычаги скребков. При таком способе перекрытие осуществляется на уровне зеркала воды, что существенно снижает объемы воздуха, требующие дезодорирования (см. рис. 29).

4.3.3. Флотаторы-уплотнители типа FE и FES

Существует два типа флотаторов-уплотнителей (см. также гл. 18, п. 2):

— металлические (флотатор-уплотнитель **FE** — от фр. *flottateur-épaississeur*), стандартизуемые до диаметра 8 м. Система скребков оснащена центральным приводом;



Фото 28. Флотаторы-уплотнители с перекрытием. Очистные сооружения «Achères» (Парижский регион, Франция), 8 аппаратов диаметром 20 м

— бетонные (флотатор-уплотнитель **FES** — от фр. *flottateur-épaississeur standardisé*), стандартизуемые до диаметра 20 м. Система скребков имеет периферийный привод. Аппараты диаметром 15 м и более оснащают двумя желобами для отвода осадка, расположенными на противоположных сторонах флотатора друг напротив друга.



Глава 11

1. СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВОБОДНОЙ БИОМАССЫ 875
2. СПОСОБЫ С ФИКСИРОВАННЫМИ КУЛЬТУРАМИ 924
3. СТАНДАРТНЫЕ КОМПАКТНЫЕ УСТАНОВКИ 941
4. СНИЖЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ОСАДКА 946
5. ПРОГРАММЫ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: ONDEOR 954

Глава 11

Биологические способы обработки

В гл. 4 рассматриваются общие принципы и механизмы различных биологических процессов, применяемых для обработки как питьевых, так и сточных вод. В этой главе рассматриваются способы и технологии их реализации на практике.

Кроме того, в гл. 23 описываются технологические линии, в которых объединяются эти технологии и установки для комплексной обработки городских сточных вод (ГСВ).

1. Способы обработки вод с использованием свободной биомассы

Разнообразие упомянутых процессов с использованием активного ила (часто в литературе принимается сокращение АИ) и подобных культур, так же как и число конструкций биологических реакторов, возрастало со времени их первоначальной разработки под действием таких факторов, как необходимость в повышении качества очищенной воды, углубление знаний о микробиологических процессах, технологическое совершенствование оборудования, приборов и средств автоматизации, потребность в снижении инвестиционных и эксплуатационных расходов и др.

После того как в 1920 г. появился способ обработки активным илом, были созданы различные конструкции реакторов: с поршневым потоком, с полным перемешиванием, в виде канала окисления, биореакторы последовательного действия, в виде многоступенчатых систем обработки, в частности, для удаления азота и фосфора.

В течение последнего десятилетия с разработкой мембранных биореакторов в очистку сточных вод была внедрена и мембранная технология.

Эти разнообразные способы и технологии, а также необходимые для их эксплуатации функциональные элементы (системы аэрации, осветления, рециркуляции ила и т. д.) описываются ниже.

1.1. Общие принципы

По определению система обработки активным илом состоит из трех основных элементов:

— реактор (обычно называемый аэротенком), в котором находится аэрируемая суспензия микроорганизмов, осуществляющих очистку;

— вторичный отстойник, или осветлитель, в котором происходит отделение ила от воды;

— устройство для рециркуляции забираемого из отстойника ила в реактор.

В большинстве случаев технология с активным илом применяется в сочетании с физическими или химическими процессами, используемыми для предварительной и первичной обработки сточных вод, а также часто и для завершающей очистки, включающей обеззараживание и, возможно, фильтрование.

Основные параметры технологии обработки вод активным илом рассмотрены в гл. 4, п. 2.1. В табл. 1 приведена общая классификация биореакторов.

Таблица 1

Классификация реакторов с активным илом по их нагрузке и характеристикам

Тип реактора (по величине нагрузки)	*Нагрузка, кг $БПК_5$ на 1 кг ЛВ в 1 сут*	*Производительность, кг $БПК_5$ на 1 м³ объема реактора за 1 сут*	*Среднее время пребывания в реакторе, ч*	*Потребность в O_2, кг на 1 кг удаленной $БПК_5$*	*Эффект очистки, % по $БПК_5$*	*Прирост ила, кг СВ на 1 кг удаленной $БПК_5$*	*Нитрификация (окисление солей аммония)*
Очень высокая	3,0	6,0	1,0	0,6–0,7	75	1,5	Нет
Высокая	1,0	2,5	2,4	0,7–0,8	80	1,0	Нет
Средняя	0,5	1,5	4	0,8–1,1	85	0,9	Частичная (в зависимости от температуры)
Низкая	0,2	0,8	8	1,3–1,5	90	1,05[1]	Есть
Очень низкая	0,07	0,3	20	1,6–1,9	90–95	0,9[1]	Есть

[1] Без первичного отстаивания.

1.2. Системы аэрации

1.2.1. Критерии эффективности и сравнение аэрационных систем

Системы аэрации, предназначенные для реакторов с активным илом, служат двум целям:

— снабжают аэробные микроорганизмы кислородом, в котором они нуждаются, обычно получаемым из воздуха;

— обеспечивают гомогенизацию и перемешивание, необходимые для постоянного контакта живых организмов с аэрированной водой и загрязняющими веществами.

Системы аэрации состоят чаще всего из установки или группы установок, помещенных в сооружение определенной формы и размеров и выполняющих обе указанные функции одновременно.

В некоторых случаях аэрация и перемешивание разделены. Такую систему, в которой гомогенность смеси обеспечивает механическая мешалка, установленная в дополнение к аэратору или вместо него, называют раздельной системой аэрации–перемешивания.

1.2.1.1. Производительность систем аэрации

Для получения точных результатов по производительности системы аэрации следовало бы определять и контролировать ее в условиях эксплуатации — в присутствии активного ила и поступающего потока загрязнений. Однако проводить измерения при таких условиях очень сложно, в частности, по причинам биологической активности и из-за проблемы представительности точек измерения. Поэтому эффективность системы аэрации оценивают, как правило, на **чистой воде**, при этом величина погрешности снижается до ±5...±10 % в зависимости от формы испытательного резервуара. Результаты приводят затем к нормальным условиям:

— чистая вода;

— температура 20 °C;

— нормальное атмосферное давление 1013 мбар;

— постоянное содержание растворенного кислорода 0 мг/л.

Широко распространенной методикой измерения является повторное насыщение жидкости кислородом в резервуаре. Из чистой воды предварительно удаляют кислород введением сульфита натрия Na_2SO_3 с избытком в присутствии кобальта в качестве катализатора. После этого запускают систему аэрации и периодически измеряют концентрацию кислорода. Возрастание концентрации O_2 во времени вычисляют по формуле (см. гл. 9)

$$\frac{dC}{dt} = K_L a(C_S - C),$$

где:

C — концентрация кислорода, мг/л;

$K_L a$ — *общий коэффициент переноса, отражающий переход кислорода из газовой фазы (воздуха) в жидкую (воду)*, $ч^{-1}$;

C_S — концентрация кислорода в насыщенной воде, мг/л.

Переход от экспериментальных значений на чистой воде к величинам при нормальных условиях осуществляют путем внесения поправок на температуру воды и атмосферное давление:

$$K_L aS = K_L a \cdot 1024^{(20-t)};$$

$$C_S S = C_S \frac{C_S(20\ ^\circ C)}{C_S(t)} \frac{1013}{P_{атм}},$$

где:

$K_L aS$ и $C_S S$ — величины $K_L a$ и C_S при нормальных условиях;

$C_S(20\ ^\circ C)$ и $C_S(t)$ — насыщающие концентрации кислорода при абсолютном давлении 1013 мбар и, соответственно, при 20 °С [$C_S(20\ ^\circ C)$ = 9,09 мг/л] и температуре воды t во время испытания (см. норму EN 25814 во Франции);

$P_{атм}$ — атмосферное давление во время испытания, ГПа или мбар;

t — температура воды во время испытания, °С.

Измерения концентрации как функции времени позволяют определить общий коэффициент $K_L a$ при температуре t, а затем и $K_L aS$.

Часовая подача кислорода, кг/ч (фр. AH — *l'approt horaire* или англ. SOTR — *standard oxygen transfer rate*), является основным параметром аэратора. Она определяет количество кислорода, которое аэратор способен внести в массу жидкости при стандартных условиях. Часовую подачу вычисляют по результатам измерений согласно формуле

$$AH = K_L aS \cdot V \cdot C_S S/1000,$$

где V — объем жидкой массы, $м^3$.

1.2.1.2. Критерии эффективности

Полная удельная подача кислорода (фр. ASB — *apport spécifique brut* или англ. SAE — *standard aeration efficiency*) — это количество переносимого кислорода в расчете на единицу потребляемой энергии:

$$ASB = \frac{AH}{PA},\ кг\ O_2/(кВт \cdot ч),$$

где PA — общая мощность комплекта оборудования для аэрации в установившемся режиме (мощность, потребляемая электромотором или моторами), кВт.

Величина ASB особенно удобна для сравнения разных систем аэрации. Ее можно применять при любой используемой технологии, и она напрямую связана со стоимостью эксплуатации аэратора.

Эффективность насыщения кислородом (фр. RO — *rendement d'oxygénation* или англ. SOTE — *standard oxygen transfer efficiency*) применяется только для систем со сжатым воздухом. Она выражается долей кислорода (в процентах), перешедшего в раствор, от общей массы кислорода, поданного в воду системой сжатого воздуха. Принимая массу кислорода равной 0,3 кг/$Нм^3$ воздуха, можно вычислить эффективность насыщения кислородом:

$$RO, \% = \frac{AH \cdot 100}{0{,}3 \cdot Q},$$

где Q — объем подачи сжатого воздуха, $Нм^3$/ч (в нормальных условиях температура 0 °С, атмосферное давление 1013 мбар).

Заметим, что зачастую практичнее пользоваться величиной **удельной эффективности насыщения кислородом** (фр. ROs — *rendement d'oxygénation spécifique* или англ. SSOTE — *standard specific oxygen transfer efficiency*), выражаемой в процентах на метр (%/м), которая увязывает эффективность диффузора с глубиной его погружения.

Комплекс аэратор–резервуар неразделим, и любая характеристика системы аэрации должна связываться с параметрами всего комплекса. Например, извест-

но, что в исключительных условиях эффективность насыщения кислородом может быть повышена: при большой удельной мощности аэрирования (на 1 м^3 резервуара) для поверхностных аэраторов или при малом расходе воздуха на диффузор в пузырьковых системах.

1.2.1.3. Параметры для сравнения аэраторов и перехода от нормальных условий к условиям эксплуатации

Сравнительные характеристики аэраторов при действии на чистой воде могут отличаться от показателей, получаемых в реальных эксплуатационных условиях. Действительно, на процесс переноса кислорода значительно влияют состав сточных вод, качество ила, гидравлические и биологические условия функционирования.

В общем виде все величины, измеренные и определенные в реальных условиях, отмечаются знаком «'». Чтобы перейти от стандартных условий к реальным условиям эксплуатации, следует ввести поправочные коэффициенты T_p, T_d и T_t. В общем виде

$$AH' = TAH \text{ и } ASB' = TASB.$$

■ T_p — коэффициент перехода от чистой к сточной воде

В англоязычной литературе его часто обозначают α. Он зависит от состава сточных вод, и в частности от содержания поверхностно-активных веществ, жиров, взвешенных веществ (ВВ), а также от системы аэрации (интенсивности подачи воздуха):

$$T_p = \frac{K_L a'}{K_L a}.$$

■ T_d — коэффициент дефицита кислорода

Подача кислорода пропорциональна дефициту кислорода, вычисляемому по формуле

$$C_S' - C_X,$$

где:

C_S' — насыщающая концентрация кислорода в реальных условиях, зависящая:

- от солесодержания воды;
- от температуры (см. гл. 8, п. 3.3.2, табл. 36);
- от атмосферного давления;

C_X — содержание кислорода в сточной воде, чаще всего находится в пределах 0,5–2,0 мг/л.

Тогда

$$T_d = \frac{C_S' - C_X}{9{,}09}.$$

Для учета реальных условий в резервуарах с большой высотой слоя воды эта упрощенная формула должна быть дополнена. Отмечено, что в хорошо перемешиваемой системе насыщающая концентрация превышает табличные значения, приведенные для атмосферного давления. Поэтому для учета высоты водяного столба следует ввести коэффициенты K_H и K_{H0} (величина K_H в нормальных условиях):

$$T_d = \frac{C_S' K_H - C_X}{9{,}09 \cdot K_{H0}}, \; K_H = \frac{P_{атм} + 0{,}4gH}{P_{атм}} \text{ и } K_{H0} = \frac{1013 + 0{,}4gH}{1013},$$

где:

$P_{атм}$ — атмосферное давление в период испытаний;

g — ускорение свободного падения;

H — глубина погружения диффузоров.

В нормальных условиях $C_S = 9{,}09$ мг/л, а $C_X = 0$, тогда $T_d = 1$.

■ **T_t — коэффициент скорости переноса**

При повышении температуры скорость переноса кислорода из газа в жидкость увеличивается. Соответствующая поправка $T_t = 1{,}024^{t-20}$, где температура t выражена в градусах Цельсия.

Отметим, что коэффициенты T_d и T_t не зависят от системы аэрации в отличие от коэффициента перехода T_p. Вследствие этого характеристики различных систем аэрации при переходе от нормальных условий к реальным условиям эксплуатации изменяются по-разному. Точное определение коэффициента T_p требует тщательных измерений, которые лучше выполнять на пилотной установке биологической очистки, имеющей достаточно крупный размер и заполняемой реальными сточными водами.

Коэффициент T_p имеет гораздо меньшую значимость в случае диффузии воздуха в «мелких пузырьках», чем при диффузии в «крупных пузырях» или при поверхностной аэрации, в частности, из-за влияния поверхностно-активных веществ.

Показанный выше метод перехода от нормальных условий к реальным полностью приемлем в системах с невысокой эффективностью насыщения кислородом (порядка 5–6 %/м) и не слишком высоким слоем воды, как правило 4–8 м. Компания «Дегремон» использует адаптированную компьютерную программу, разработанную на основе моделирования процессов аэрации с погружением аэраторов на глубину до 25 м и при эффективности, достигающей примерно 85 %.

1.2.1.4. Критерии сравнения

Первый критерий сравнения аэраторов, разумеется, основан на их характеристиках насыщения кислородом, выраженных в показателях часовой и полной удельной подачи кислорода.

Но для сравнения требуется привлекать дополнительные критерии, которые с трудом выражаются в цифрах и могут оцениваться лишь качественно:

— перемешивание; оно должно обеспечивать хорошую гомогенизацию и предотвращать отложение осадков;

— гибкость по эффективности аэрации при различных режимах работы;

— надежность всех узлов системы аэрации, таких как редукторы, компрессоры, диффузоры, трубопроводы и т. д.

Бесполезным, например, окажется аэратор, имеющий превосходные характеристики насыщения кислородом за счет недостаточного гидравлического перемешивания или повышенного риска засорения, в результате чего в аэротенке может замедлиться окисление загрязнений или образоваться анаэробный осадок.

1.2.2. Аэрация сжатым воздухом

Аэрация сжатым воздухом заключается в продувании (барботаже) воздуха через жидкую массу с глубиной от 1 до 15 м и более в зависимости от типа используемого устройства.

Устройства аэрации сжатым воздухом делят на три большие группы, исходя из размеров образующихся пузырей воздуха:

— крупные пузыри (∅ > 3 см): вертикальные трубки, диффузоры с большими отверстиями;
— средние пузыри (∅ от 5 мм до 3 см): различные диффузоры, уменьшающие размер выпускаемых пузырьков, — клапаны, мелкие отверстия и др.;
— мелкие пузыри (∅ < 5 мм): пропускание воздуха сквозь пористые материалы или эластичные мембраны с тонкой перфорацией.

Приведенные ниже сравнительные величины являются обычными параметрами для очистных сооружений, работающих в обычных условиях.

1.2.2.1. Эффективность насыщения кислородом

Эффективность насыщения кислородом чистой воды для любой конкретной системы аэрации зависит от глубины введения воздуха. Увеличение глубины продлевает время пребывания пузырьков воздуха в жидкости и, следовательно, повышает эффективность переноса газа. В пределах глубины от 3 до 8 м эффективность почти пропорциональна глубине. Это позволяет определить эффективность в расчете на метр погружения. Удельная эффективность насыщения кислородом варьируется в зависимости от размера пузырьков:

— средние и крупные пузыри — от 2 до 4 %/м;
— мелкие пузырьки — от 5 до 7 %/м.

Влияние размера пузырей, существенное в чистой воде, в реальных условиях усредняется (коэффициент T_p менее значим для мелких пузырей):

— крупные и средние пузыри — T_p колеблется между 0,95 и 0,8 (для ГСВ);
— мелкие пузырьки — между 0,7 и 0,5 (для ГСВ).

Тем не менее экономия в энергии в системах с мелкими пузырьками оказывается существенной и оправдывает их использование, несмотря на более высокую стоимость установки.

На эффективность насыщения кислородом в системе со сжатым воздухом влияют и многие другие факторы:

— **удельная мощность**. По сравнению с поверхностными аэраторами наблюдается обратная тенденция. Увеличение мощности, как правило, обусловлено увеличением расхода воздуха. Однако больший расход воздуха приводит не только к увеличению размера пузырей, но и к возрастанию вероятности их коалесценции и к снижению эффективности насыщения кислородом;
— **гидравлика**. Она зависит от расположения диффузоров (как и от процесса перемешивания). Эффективность насыщения кислородом оптимальна при расположении диффузоров по всему дну аэротенка, поскольку при этом обеспечивается хорошее распределение пузырей в жидкой массе и максимальное время контакта (рис. 1). Расположение диффузоров в ряд приводит к снижению эффективности насыщения кислородом примерно на 25 %, что связано с возникновением внутренних циркуляционных потоков воды;
— **поперечное сечение** резервуара. В частности, каналы, имеющие в сечении форму трапеции, обладают значительно меньшей эффективностью по сравнению с прямоугольными.

1.2.2.2. Перемешивание

Общее правило гласит: чем выше уровень воды в резервуаре, тем эффективнее перемешивание сжатым воздухом. Оно обеспечивает хорошую гомогенизацию, поскольку вовлекает в движение всю массу жидкости.

Расположение диффузоров на дне (см. рис. 1) способствует эффективному перемешиванию при условии приемлемых значений минимального расхода воздуха и

частоты размещения диффузоров, кроме того, в таком случае можно не опасаться отложения осадков.

Расположение диффузоров в ряд (см. рис. 1 и фото 5) способствует возникновению спирального потока в резервуаре и достаточно эффективно, поскольку за счет явления *эрлифта* (движение воздуха вверх) возникает циркуляция всей массы жидкости в резервуаре. Скорость движения жидкости вдоль дна резервуара велика. Это позволяет обеспечить хорошее перемешивание, снизив объем подаваемого воздуха, при условии, что отношение высоты слоя жидкости к длине циркулирующего потока соблюдается в пределах 0,5–1,5.

Разделение аэрации и перемешивания приводит к тому, что перемешивающие устройства должны поддерживать иловую смесь во взвешенном состоянии в периоды остановки аэрации. В этом качестве лучше всего зарекомендовали себя медленные мешалки большого диаметра. Часто они размещаются в резервуаре в закрытом контуре круглой или продолговатой формы, чтобы снизить потери напора. Таким образом, минимальная скорость циркуляции 30 см/с достигается при затратах мощности всего лишь 1,5–5,0 Вт/м^3 в зависимости от размера и формы резервуара. Такой вариант часто применяется в установках с мембранными аэраторами **Flexazur**.

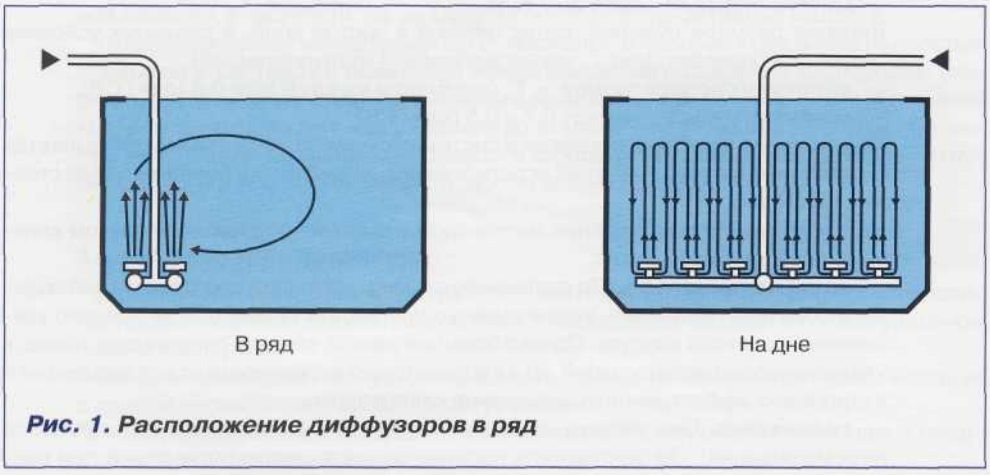


Рис. 1. Расположение диффузоров в ряд

В обработке ГСВ с использованием активного ила после первичного отстаивания либо без такового требуемая мощность перемешивания обеспечивается аэрацией с минимальной интенсивностью 2–6 Нм^3/ч на 1 м^2 поверхности жидкости в аэротенке в зависимости от высоты слоя воды и частоты установки диффузоров.

1.2.2.3. Диффузоры Flexazur

В этих диффузорах, имеющих форму трубок (**Flexazur T 80** — фото 1) или дисков (**Flexazur D 33** — фото 2), диспергирование воздуха на мелкие пузырьки осуществляется тонкой эластичной гибкой мембраной, пронизанной множеством тонких щелей. Щели открываются под напором воздуха, но вновь закрываются при падении давления, что препятствует попаданию ила внутрь диффузора и сети распределения воздуха. Это существенный момент, благодаря которому данные аэраторы идеально подходят для систем с раздельной аэрацией и перемешиванием. Оригинальный способ перфорации позволяет получить высокую эффективность насыщения



Фото 1. Система диффузоров Flexazur T 80



Фото 2. Система диффузоров Flexazur D 33

кислородом — от 20 до 25 % при глубине воды 4 м в стандартных условиях. При малом расходе воздуха эффективность может превышать 30 %.

Полная удельная подача кислорода на чистой воде (ASB) составляет 3,0–3,5 кг O_2/(кВт · ч), а в реальных условиях (ASB') — 1,8–2,1 кг O_2/(кВт · ч).

Диффузоры **Flexazur** из ПВХ или нержавеющей стали устанавливаются на неподвижной или подъемной конструкции в придонной зоне аэротенков глубиной до 11 м. В зависимости от интенсивности работы их долговечность составляет от 6 до 10 лет.

Главными преимуществами аэраторов **Flexazur** являются:

— высокая эффективность аэрации;
— отсутствие затруднений при остановке аэрации;
— простое обслуживание диффузоров без остановки работы аэротенка;
— долговечность;
— опорные конструкции из материалов, не подверженных коррозии;
— легкая замена диффузора или только мембраны.

1.2.2.4. Пористые диски DP 230

Пористый диск **DP 230** (фото 3) состоит из гранул искусственного корунда (оксид алюминия-α), сваренных с керамическим связующим материалом, остеклованным при высокой температуре. Выбранный размер гранул обеспечивает приемлемый компромисс между достаточно высокой эффективностью насыщения кислородом и долгой непрерывной работой (пока не произойдет засорения). Для гранул применяются также пластические материалы (например, литой полиэтилен).

Диски, закрепленные на опорных цоколях из ПВХ или из нержавеющей



Фото 3. Пористый диск во время работы

стали, монтируются аналогично диффузору **Flexazur D 33**. Обычно их устанавливают в аэротенках глубиной 3–8 м. Они обеспечивают хорошую номинальную эффективность насыщения кислородом, примерно 17–22 % при 4-метровом погружении. Полная удельная подача кислорода на чистой воде (ASB) составляет 2,4–2,8 кг O_2/(кВт · ч), а в реальных условиях (ASB') — 1,5–1,7 кг O_2/(кВт · ч).

Вводимый воздух предварительно должен быть тщательно профильтрован (содержание пыли 15 мг на 1000 $Нм^3$ воздуха).

Риск забивания илом существенно зависит от частоты перерывов в продувке, во время которых ил проникает через поверхность диска. Поэтому перерывов следует избегать. Срок непрерывной службы дисков, как правило, составляет 10 лет и более. По окончании этого периода диски можно регенерировать прокаливанием.

1.2.2.5. Диффузоры Vibrair



***Фото 4.** Диффузоры Vibrair*

Диффузоры **Vibrair** предназначены для формирования **пузырей воздуха среднего размера** и приспособлены для работы в трудных условиях: в иле, содержащем много волокон, углеводородов, жиров и т. п., которые быстро забивают аэраторы, формирующие мелкие пузырьки.

Диффузор **Vibrair** (фото 4) состоит из литого полиэтиленового корпуса, к которому прикреплен вибрирующий клапан. Постоянные колебания клапана препятствуют забиванию диффузора. Это оригинальное устройство не требует большого расхода воздуха, а размещение в аэротенке значительного числа диффузоров **Vibrair** благоприятствует высокой эффективности насыщения кислородом и перемешивания иловой смеси. Они устанавливаются на придонной распределительной сети, как показано на фото 5.

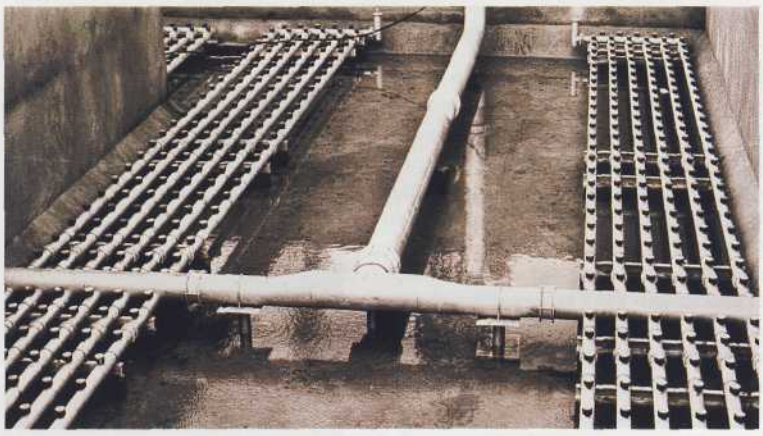


***Фото 5.** Аэротенк, оборудованный диффузорами Vibrair (вариант размещения в ряд)*

Обе модели диффузора **Vibrair** (см. фото 4) могут работать с расходом воздуха от 1–3 до 2–10 $Нм^3$/ч при потере напора порядка 20 мбар.

Эффективность насыщения кислородом с использованием диффузоров **Vibrair** достигает 10–15 % при их 4-метровом погружении, величина ASB на чистой воде составляет 1,8–2,2 кг O_2/(кВт · ч) и в реальных условиях (ASB') — 1,4–1,7 кг O_2/(кВт · ч).

Диффузоры **Vibrair**, несмотря на меньшую эффективность аэрации, чем у аэраторов с мелкими пузырьками, имеют и некоторые преимущества:

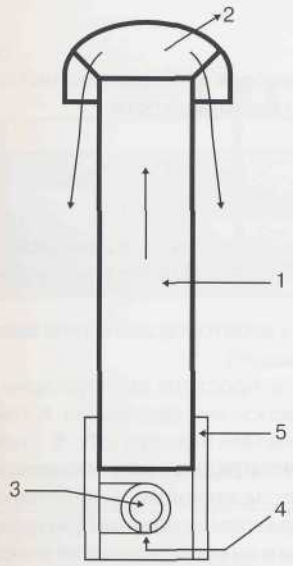
— постоянное гидравлическое сопротивление;
— надежность и долговечность (> 10 лет);
— пригодность для процессов очистки промышленных сточных вод (ПСВ): в аэротенках, в резервуарах-накопителях с пневматическим перемешиванием и т. д.

1.2.2.6. Диффузоры Dipair

Диффузоры **Dipair** являются погружными статическими аэраторами, предназначенными для размещения на дне сооружений глубиной от 7 до 12 м (рис. 2, фото 6).

Благодаря отсутствию подвижных элементов диффузор **Dipair** не подвергается износу. Изготовленный из полипропилена или нержавеющей стали, он устойчив к коррозии.

Расход воздуха через диффузор **Dipair** изменяется от 20 до 60 $Нм^3$/ч при потере напора около 30 мбар (полный расход через калиброванное отверстие). Предназначенный главным образом для аэротенков большой глубины, диффузор имеет эффективность насыщения кислородом 22–26 % при 8-метровом погружении. В реальных условиях коэффициент T_p может достигать 0,9. Действие эрлифта за счет подаваемого в него воздуха обеспечивает превосходное перемешивание обрабатываемой воды от самого дна, несмотря на редкую расстановку диффузоров **Dipair** (достаточно одного аэратора на 2 $м^2$ поверхности дна аэротенка).



1. Эрлифт
2. Колпак для поворота потока
3. Трубопровод подачи воздуха
4. Калиброванное отверстие
5. Ножки для крепления на дне

Рис. 2. Схема диффузора Dipair



Фото 6. Глубокий аэротенк с диффузорами Dipair на сооружениях в Тарасконе (Буш-дю-Рон, Франция) для целлюлозного предприятия «Cellulose du Rhône». Производительность сооружений 36 000 $м^3$/сут



Фото 7. Диффузор Oxazur

1.2.2.7. Диффузоры Oxazur

Диффузоры **Oxazur** (фото 7) формируют **пузыри воздуха среднего размера**; они предназначены для размещения на дне резервуара и разработаны для реакторов с культурами микроорганизмов, прикрепленными на гранулированном носителе.

Воздух выходит из диффузора через отверстие диаметром около 1 мм в эластичной литой мембране, сделанной из специального эластомера и помещенной в полипропиленовый корпус. Мембрана способна к деформации, при этом диаметр отверстия под действием потока воздуха может увеличиваться вдвое, что позволяет бороться с закупориванием отверстий бактериальными пленками.

Расход воздуха через диффузор составляет примерно 1–2 $Нм^3/ч$ при потере напора 50 мбар. Номинальная эффективность насыщения кислородом для сети диффузоров **Oxazur** достигает 15–25 % при 4-метровом погружении, чему способствует хорошее распределение воздуха в носителе (загрузке).

1.2.3. Погружные механические аэраторы

Существенное отличие погружных механических аэраторов от поверхностных состоит в том, что они вводят воздух непосредственно в объем жидкости.

Они состоят:

— из двигателя;

— из вращающейся турбины или насоса;

— из устройства для диспергирования воздуха.

По типу конструкции аэраторы могут быть самовсасывающими, т. е. не нуждающимися в подводе сжатого воздуха, или, наоборот, действующими только от источника сжатого воздуха.

Величина полной удельной подачи кислорода (ASB) у аэраторов этого типа варьируется, но она выше в системах с подачей сжатого воздуха.

Преимущества погружных аэраторов заключаются в простоте эксплуатации и особенно в легкости обслуживания по сравнению с насосными системами. К тому же их просто устанавливать.

Колеса турбин или насосов должны исследоваться на предмет возможности их засорения различными веществами и частицами, попадающими в аэротенки. Устойчивость к химическим веществам делает эти аэраторы особенно пригодными для ПСВ, но их с успехом можно использовать также и на сооружениях по очистке ГСВ.

1.2.3.1. Аэраторы с погружной турбиной

Турбины аэраторов должны проектироваться для работы в двухфазной среде (воздух + вода) и быть устойчивыми к загрязнению.

Воздух подводится на уровень турбины, где он и рассеивается. Турбина, приводя в интенсивное движение воду или водно-воздушную смесь, формирует пузыри воздуха от мелкого до среднего размера.

Перемешивание получается особенно эффективным, поскольку энергия расходуется вблизи дна (исключено отложение осадков), и затем водно-воздушная смесь рассеивается по всему объему (хорошая гомогенизация). Для самых крупных моделей аэраторов радиус действия превышает 10–13 м.

Эффективность аэрации описанными устройствами сильно зависит от геометрии аэротенка, а также от взаимодействия между соседними аэраторами. В частности, близость другого устройства или стенки значительно снижает перенос кислорода в раствор из-за создающегося восходящего потока.

Турбинные аэраторы можно устанавливать на глубине более 10 м. Скорость вращения турбины невелика, что позволяет избежать разрушения хлопьев ила. Для оптимальной работы в любом режиме достаточно регулировать расход воздуха и скорость вращения турбины.

Преимущество турбинных аэраторов состоит в том, что их функционирование возможно в режиме как перемешивания вместе с аэрацией, так и только перемешивания. Это придает очень большую гибкость в эксплуатации и возможность их адаптации к выбранной технологии обработки воды.

Аэратор с поверхностным приводом проще в обслуживании, поскольку для выполнения текущих операций не требуется грузоподъемного устройства (рис. 3, *а*). Но установка аэраторов с погружным двигателем (рис. 3, *б*) обходится дешевле.

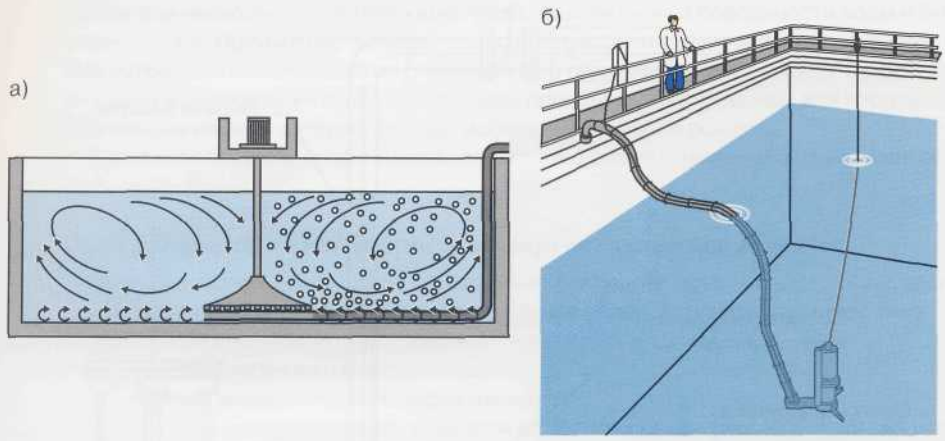


***Рис. 3.** Погружная механическая мешалка-аэратор: а — с поверхностным приводом; б — с погружным приводом*

Величина полной удельной подачи кислорода ASB существенно меняется в зависимости от конструктивного решения и условий использования, например глубины погружения. Механическая мощность привода турбины мало зависит от глубины ее размещения, и поэтому большое погружение турбины почти не сказывается на данном показателе.

Величина ASB при благоприятных условиях (на чистой воде) составляет обычно 2,0–2,5 кг O_2/(кВт · ч), а в реальных условиях (ASB') — 1,6–1,9 кг O_2/(кВт · ч).

Основными достоинствами аэраторов с погружной турбиной являются:

— высокая эффективность аэрации;

— возможность управления интенсивностью аэрации;
— простота обслуживания;
— слабая зависимость от состава сточных вод;
— постоянство показателя ASB во времени.

Некоторые из турбинных аэраторов на глубине до 4 м сами всасывают воздух и могут функционировать без компрессора, хотя и за счет снижения величины ASB.

Для подачи воздуха в некоторые из турбинных аэраторов больше подходят центробежные воздуходувки, а не объемные, поскольку они имеют более подходящие рабочие характеристики.

1.2.3.2. Аэраторы с трубкой Вентури, или гидроэжекторы

Вместо подачи воздуха на ротор его вводят в смеситель, часто выполненный в форме трубки Вентури, что позволяет сочетать большую скорость перемешивания с эффектом всасывания. Смесь, состоящая из воды и мелких или средних пузырей воздуха, выбрасывается в жидкость через сопло (рис. 4).

Насос может быть погружным или поверхностным, он может обеспечивать воздухом один или несколько комплектов трубок Вентури с соплами.

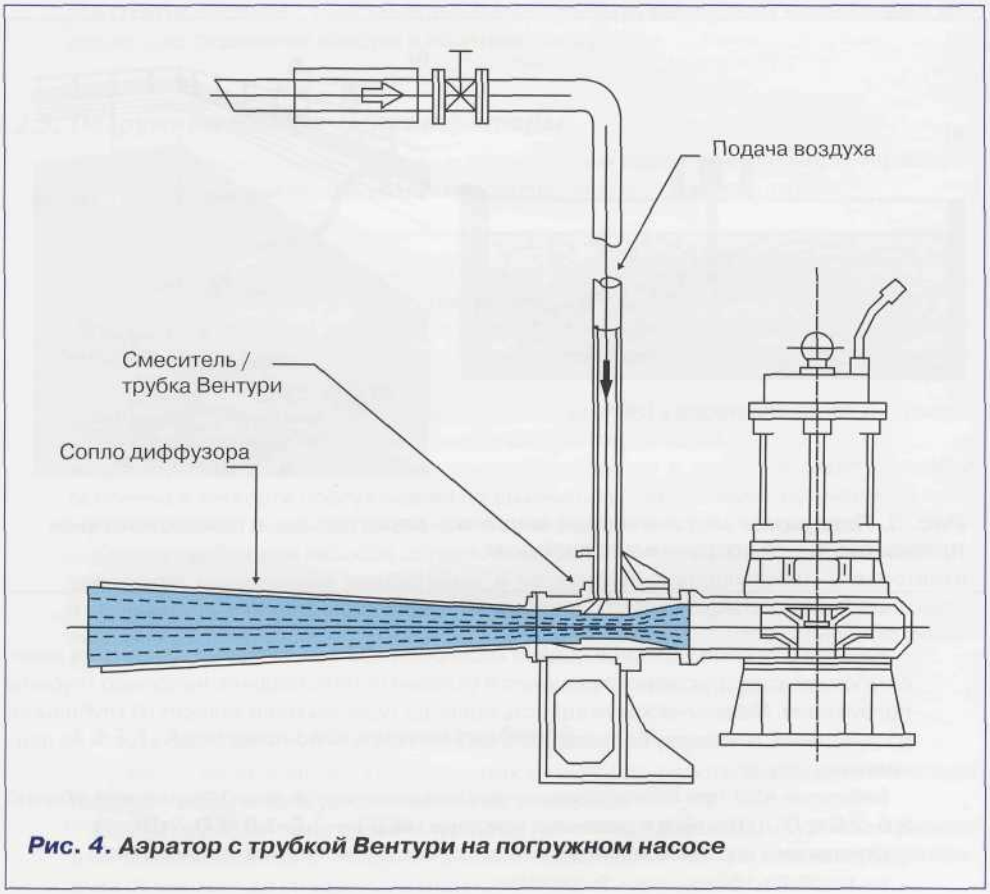


Рис. 4. Аэратор с трубкой Вентури на погружном насосе

Выгода от установки нескольких гидроэжекторов заключается в улучшении перемешивания и ликвидации мертвых зон.

Величина ASB варьируется от 1,2 до 1,7 кг O_2/(кВт · ч). Такие аэраторы часто используются с постоянной подачей чистого кислорода либо с его дополнительным введением в период сезонных пиков загрязнений. При введении чистого кислорода величина ASB может возрасти до 5 кг O_2/(кВт · ч).

1.2.4. Поверхностная аэрация

1.2.4.1. Различия в конструкции аппаратов

Поверхностные аэраторы делятся на три группы.

Две важнейшие из них — **аэраторы с малой скоростью вращения**:

— **на вертикальной оси**; они засасывают воду через трубу или без нее и разбрызгивают ее в воздухе;

— **на горизонтальной оси**; в них водяное колесо для насыщения кислородом или щетка взметает воду погруженной частью своих лопастей и выбрасывает ее вперед.

Третью группу составляют **аэраторы на вертикальной оси с большой скоростью вращения**, приводимые в движение непосредственно двигателем со скоростью 750–1500 об/мин без передаточного редуктора. Они часто поддерживаются одним или несколькими поплавками, чтобы находиться на поверхности воды и быть мобильными. Преимущество аэраторов третьей группы состоит в их дешевизне, но они потребляют много энергии [величина ASB редко превосходит 1,4 кг O_2/(кВт · ч)] и слабо перемешивают воду. Они больше пригодны для лагун, чем для аэротенков с активным илом, в которых следует избегать отложения осадков.

Поверхностные аэраторы изготавливаются с диапазоном изменения мощности от 2 до 50 кВт.

1.2.4.2. Аэратор малой скорости на вертикальной оси Actirotor

Аэраторы малой скорости на вертикальной скорости появились столь же давно, как и сама технология обработки сточных вод с использованием активного ила.

Они имеют следующие достоинства:

— простота установки и эксплуатации;

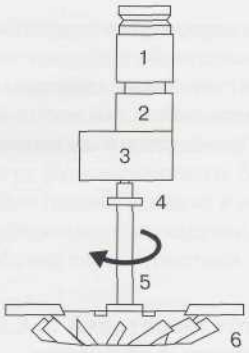
— средняя энергетическая эффективность;

— хорошее перемешивание жидкости (при соблюдении довольно строгих условий установки).

Аэраторы **Actirotor** (рис. 5, фото 8) — это поверхностные вертикальные установки, разработанные компанией «Дегремон». Они выпускаются в диапазоне мощности от 4 до 90 кВт. Тысячи таких аэраторов находятся в эксплуатации, тем не менее их применяют все меньше и меньше из-за невысокой величины показателя ASB' и создаваемых ими неудобств (аэрозоль и шум). Эти неудобства можно ограничить при помощи надлежащей защиты от брызг в сочетании со звукоизоляцией редукторного узла.

■ Подвижный элемент

Подвижным элементом аэратора **Actirotor** (см. рис. 5) является открытое колесо, что исключает всякую возможность засорения. Оно представляет собой закрытую полую ступицу, на которой укреплены тонкие нагнетающие лопасти с изогнутым профилем и лопасти для рассеивания брызг.



1. Мотор
2. Соединительный узел
3. Редуктор
4. Соединительная муфта
5. Передаточный вал
6. Турбина

Рис. 5. Поверхностный аэратор Actirotor

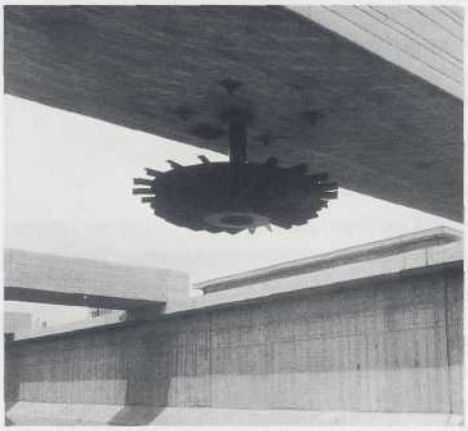


Фото 8. Actirotor R 8020 мощностью 75 кВт, установленный на железобетонном мостике

При скорости вращения примерно от 100 об/мин у небольших аппаратов и до 37 об/мин у крупных (90 кВт) окружная скорость составляет 4–4,5 м/с. Работа с ограничением мощности возможна на моторах двухскоростных либо с переменной скоростью.

■ Установка

Оборудование чаще всего монтируют на неподвижной опоре, мостике (см. фото 8) или круглой платформе и при необходимости отгораживают полужестким кожухом, защищающим от аэрозоля и шума.

■ Энергетическая эффективность; условия для возможности перемешивания

Показатель полной удельной подачи кислорода ASB на чистой воде составляет от 1,6 до 1,8 кг O_2/(кВт · ч), а его величина в реальных условиях ASB' — 1,3 кг O_2/(кВт · ч). Чтобы достичь оптимальной эффективности переноса кислорода, необходимы перегородки, сдерживающие внутреннюю циркуляцию воды.

Для эффективного перемешивания уровень воды не должен быть выше 4,5 м.

1.2.4.3. Аэраторы малой скорости на горизонтальной оси: щетки Oxyfa и Bigox

Аэраторы малой скорости на горизонтальной оси подобны аэраторам на вертикальной оси в том, что они одновременно насыщают жидкость кислородом, разбрызгивая ее в воздухе, и перемешивают ее, приводя в движение. Щетки, используемые компанией «Дегремон» (**Oxyfa** и **Bigox**), предназначены для аэротенков с умеренной глубиной, построенных в форме вытянутых каналов или колец, в которых они возбуждают горизонтальное течение.

■ Подвижный элемент

Подвижным элементом щетки (фото 9) является горизонтальная труба диаметром 800–1000 мм и длиной 1–9 м с лопастями, установленными на кольцах таким образом, чтобы во время вращения щеток лопасти погружались в воду поочередно.

Щетка с двух концов опирается на достаточно прочные торцевые подшипники, которые тщательно герметизированы и защищены от брызг кожухами. Такое устрой-

ство гарантирует долговечность механизмов. Прикрытие трубы с лопастями кожухом со всех сторон обеспечивает снижение уровня шума и препятствует распространению аэрозоля.



Фото 9. Щетка Oxyfa. Труба, оборудованная коронками и крылышками

■ Характеристики

Щетки изготавливаются двух типов:

— **Oxifa** (мощность от 3,5 до 15 кВт), предназначенные для аэротенков глубиной 2,8–3,5 м;

— **Bigox** (мощность от 18,5 до 45 кВт), предназначенные для аэротенков глубиной 3,5–4,5 м.

Величина показателя ASB составляет 1,66 кг O_2/(кВт · ч).

При очистке ГСВ удельная мощность аэраторов малой скорости на горизонтальной оси около 35 Вт/м^3 позволяет обеспечить насыщение кислородом и перемешивание.

1.2.5. Производство сжатого воздуха

Важным элементом систем, работающих на сжатом воздухе, а иногда и погружных механических аэраторов является **производство сжатого воздуха**. Погружные диффузоры и аэраторы обычно находятся на глубине от 3 до 8 м, что приводит к необходимости использования машин среднего давления.

Рекомендуемый тип машин существенным образом зависит от размера сооружений и потребности в воздухе, а также от типа используемых диффузоров. Машины могут называться воздуходувками или компрессорами в зависимости от расхода и давления воздуха на выходе.

Различают машины объемные и центробежные. Их принцип действия и области применения различны.

1.2.5.1. Объемные машины

У объемных машин, которые обычно относятся к воздуходувкам, зависимость давления воздуха от его расхода (рис. 6) близка к вертикальной прямой. Это озна-

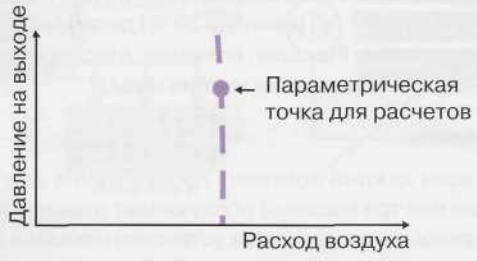


Рис. 6. График зависимости давления в воздуходувке от расхода нагнетаемого воздуха

чает, что расход воздуха практически постоянен, каково бы ни было противодавление. За один оборот воздуходувки сжимается определенный объем воздуха. Обладая способностью вырабатывать одно и то же количество сжатого воздуха при любых условиях, объемные машины особенно подходят для диффузоров, сопротивление (падение напора) в которых меняется во времени. Тем не менее для изменения расхода воздуха должно быть предусмотрено управление скоростью вращения воздуходувки. Для этого устанавливают двухскоростной мотор или частотный регулятор.

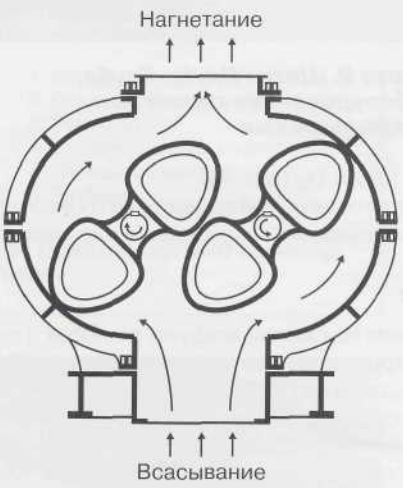


Рис. 7. Принцип действия воздуходувки с двухлопастными ротационными поршнями

■ Принцип действия

Принцип действия **воздуходувки с ротационным поршнем** (двухлопастным и даже трехлопастным) показан на рис. 7.

Расход воздуха от самых крупных воздуходувок этого типа может достигать 8000 м^3/ч при максимальном давлении нагнетания порядка 900 мбар. Поэтому они пригодны для аэротенков глубиной до 7, максимум 8 м. Их КПД составляет примерно 70 %.

Одним из ограничений для воздуходувок с ротационным поршнем является температура нагнетаемого воздуха. Как правило, температура воздуха вследствие его сжатия поднимается до 135 °С. При более высоких температурах происходит быстрое разрушение машины. Поэтому для правильного расчета системы аэрирования важно учитывать потерю напора на аэраторах к концу срока их службы.

Следует также отметить, что и уменьшение скорости вращения (например, при регулировке скорости) может приводить к усилению нагрева.

Винтовой компрессор относится к техническим средствам высокого давления (5 бар и более), и потому его можно приспособить для сооружений глубиной более 8 м. Надежность и высокий КПД (почти до 80 %) делают его идеальной машиной для эксплуатации с аэраторами **Flexazur**, позволяя, в частности, планировать и распределять обновление оборудования на многие годы.

■ Схема установки

Лучше всего, если каждый комплект оборудования для производства сжатого воздуха (одна, две или три машины) обслуживает отдельный резервуар.

Единственная рекомендуемая схема установки показана на рис. 8, *а*.

В самом деле установка по схеме рис. 8, *б* неизбежно приведет к дисбалансу подачи воздуха, а значит, и к ухудшению процесса обработки воды. Причиной этого в первую очередь является невозможность точно установить аэраторы на одинаковой глубине в разных резервуарах, так как уровни основания и перелива различают-

ся. Далее, поскольку изменение уровня воды и неравномерность гидравлического сопротивления неодинаковы в каждом резервуаре, воздух не может распределяться равномерно.

1.2.5.2. Центробежные машины

В центробежных воздуходувках расход нагнетаемого воздуха в сильной мере зависит от давления нагнетания, как показано на рис. 9. Исходя из этого, данный тип машины идеально подходит для аэраторов, у которых потеря напора не меняется со временем. Регулирование расхода легко выполняется с помощью контрольного вентиля. Как видно на рис. 9, левая сторона графика ограничена. Эта зона, называемая зоной помпажа, обусловлена внезапным обращением потока воздуха на рабочие колеса по причине сильного противодавления. Приближение к этой зоне вызывает сильную вибрацию, которая может разрушить машину за несколько минут.

■ Принцип действия

В **многоступенчатой центробежной воздуходувке** достижение нормальной величины эксплуатационного давления требует использования нескольких последовательных ступеней компрессии (рис. 10). При скоростях вращения около 6000 об/мин и давлениях, достигающих 1000 мбар, расход подаваемого воздуха варьируется в пределах 1000–30 000 м^3/ч.

Турбокомпрессор считается особым типом центробежной машины для производства сжатого воздуха. Благодаря огромной скорости вращения (10 000–12 000 об/мин) компрессия достигается в одну ступень. Объем подаваемого воздуха варьируется в диапазоне от 10 000 до 60 000 м^3/мин при давлении нагнетания, достигающем 1200 мбар. Как правило, турбокомпрессоры используют на очистных сооружениях мощностью свыше 200 000 эквивалентных жителей (ЭЖ). Высокий

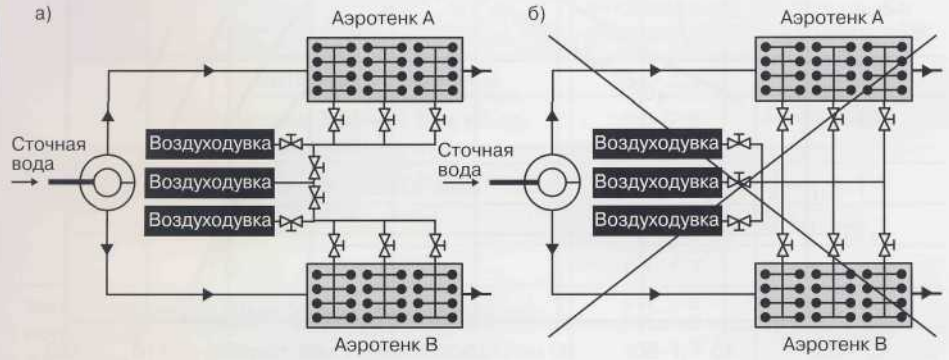


Рис. 8. Рекомендация по установке объемных воздуходувок

КПД (до 85 %) существенно улучшает показатель ASB. Более того, некоторые машины содержат энергетически эффективные интегрированные системы регуляции потока, обеспечивающие гибкость при эксплуатации.

■ Схема установки

Рекомендуемая схема установки (см. рис. 8, *а*) отличается простотой и надежностью.

Можно, однако, воспользоваться преимуществами в достижении больших объемов нагнетания и легкости регулирования расхода, предоставляемыми турбокомпрессором. Установка по схеме, показанной на рис. 8, *б*, возможна и даже рекомендуется при наличии расходомера и регулирующих вентилей на главном трубопроводе каждого резервуара.

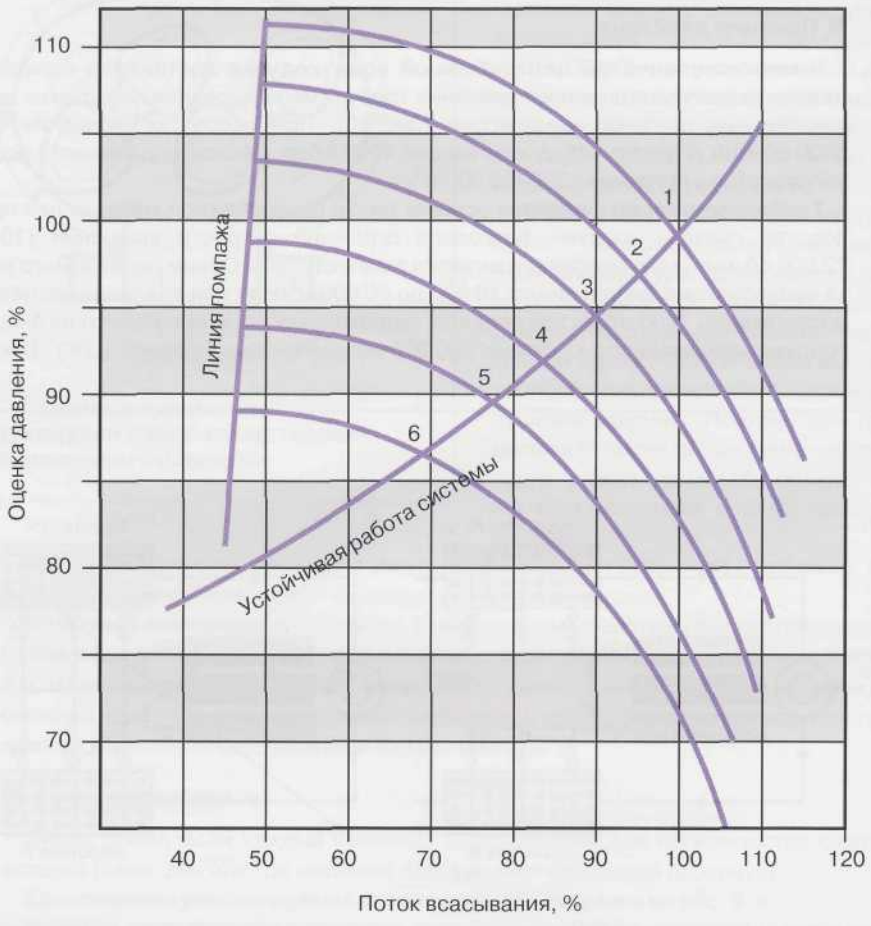


Рис. 9. График зависимости давления в центробежной воздуходувке от расхода воздуха

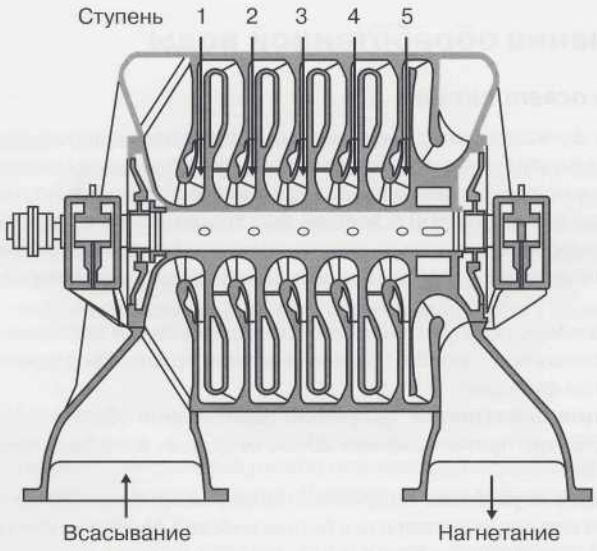


Рис. 10. Пятиступенчатая центробежная воздуходувка (вид в разрезе)

1.2.6. Сводка технических характеристик систем аэрации

Таблица 2
Сравнение систем аэрации

Устройство для аэрации		*Полная удельная подача кислорода, кг O_2/(кВт · ч)*	
		в нормальных условиях, ASB	*в реальных условиях, ASB'*
Системы со сжатым воздухом	Flexazur T 80 и D 33 новые	3,0–3,5	1,8–2,1
	Flexazur T 80 и D 33 к концу срока службы	2,6–2,8	1,6–1,8
	Пористый диск DP 230	2,4–2,8	1,5–1,7
	Vibrair	1,8–2,2	1,4–1,7
	Dipair	1,6–1,7	1,3–1,6
Механические погружные аэраторы	Аэраторы на сжатом воздухе	2,0–2,5	1,6–1,9
	Аэраторы эжекторного типа или самовсасывающие	1,2–1,7	0,9–1,2
Поверхностные аэраторы	Actirotor	1,6–1,8	1,2–1,4
	Щетки	1,6–1,8	1,2–1,4

1.3. Осветление обработанной воды

1.3.1. Функции осветлителя

Хорошее функционирование очистных сооружений с использованием активного ила требует тщательного отделения обработанной воды от массы ила для того, чтобы на выходе получить осветленную воду, соответствующую нормам сброса загрязнений. Разделение твердой и жидкой фаз традиционно выполняется осаждением под действием силы тяжести во вторичном отстойнике, или осветлителе, даже если возможно применение других (более дорогостоящих) технологий, таких как флотация.

Таким образом, осветлитель является существенной составной частью системы очистки сточных вод с использованием активного ила. Он должен выполнять одновременно три функции:

— **функция осветления**: получение осветленной обработанной воды с содержанием ВВ, как правило, менее 20–30 мг/л, т. е. с эффективностью осветления выше 98 %;

— **функция сгущения**: получение непрерывного потока концентрированного активного ила для его возврата в биологический реактор и для обеспечения в нем заданной концентрации биомассы;

— **функция накопления**: накопление дополнительной массы ила (осадка), возникающей при кратковременной гидравлической перегрузке (в частности, в дождливый период).

В случае невыполнения хотя бы одной из этих функций частицы осадка будут выноситься из осветлителя вместе с выходящей водой, что вызовет двоякие последствия: ухудшение качества очищенной воды по ВВ, ХПК, БПК, содержанию азота и фосфора и снижение эффективности биологической обработки вследствие неуправляемого снижения концентрации активного ила в аэротенке.

Выполнение осветлителем трех вышеназванных функций зависит от различных факторов. Наиболее важные из них при расчете его параметров — расход поступающей на очистку сточной воды и характеристики получаемого осадка (его способность к отстаиванию и сгущению). Другие факторы, такие как гидравлические и физические характеристики сооружений, конструкция зоны дегазации между биологическим реактором и осветлителем, особенно для реакторов большой глубины (свыше 7 м), также играют роль, в частности, для получения более низкой концентрации ВВ в очищенной воде.

1.3.2. Расчет параметров осветлителя

Расчет параметров вторичного отстойника возможен при наличии следующих данных: площадь сооружения, глубина сооружения и скорость рециркуляции ила.

Общие правила расчета, приведенные ниже, согласуются с рекомендациями по ATV (нем. *Abwassertechnischen Vereinigung e.V.*, версия 2000). Эти правила применяются как для круглых, так и для прямоугольных осветлителей. Тем не менее опыт показывает, что гидравлические характеристики прямоугольного сооружения уступают характеристикам круглого сооружения, и поэтому в его расчет должен вводиться некоторый коэффициент запаса.

■ Площадь сооружения

Площадь осветлителя определяется исходя из допустимой поверхностной гидравлической нагрузки, $м^3/(м^2 \cdot ч)$, обычно называемой восходящей скоростью V_a, м/ч, и определяемой по формуле

$$V_a = \frac{500}{C_{ba} \cdot I_B},$$

где:

C_{ba} — концентрация ВВ на входе в осветлитель, г/л;

I_B — иловый индекс, мл/г (объем ила VD30, содержащий 1 г ВВ, после 30 мин отстаивания 1 л образца в мерном стакане и такого возможного разбавления, чтобы он был в интервале 100–300 мл — см. гл. 3, п. 3.1.3.3). Иловый индекс I_B эквивалентен показателю DSVI (от англ. *diluted sludge volume index* — объемный индекс жидкого осадка), часто используемому во многих англоязычных странах.

Минимальная необходимая площадь отстойника S_{min}, $м^2$, определяется по формуле

$$S_{min} = \frac{Q_e}{V_a},$$

где Q_e — предельно допустимый расход подлежащей обработке сточной воды, равный максимальному расходу при сухой погоде или во время дождей, в зависимости от конкретного случая, $м^3/ч$.

Из приведенных формул следует, что площадь сооружения будет тем больше, чем выше расчетное значение илового индекса и/или концентрация ила в аэротенке. И наоборот, объем аэротенка будет тем меньше, чем выше концентрация активного ила в нем. Поэтому имеет смысл проводить расчет экономической оптимизации для сочетания аэротенк–осветлитель путем варьирования концентрации C_{ba}.

При расчете параметров осветлителя основной целью является получение содержания ВВ в воде на выходе из очистных сооружений менее 20 мг/л и хорошо сфлокулированного осадка. Следует, однако, заметить, что содержание ВВ связано не только с восходящей скоростью и индексом I_B, но и с конструктивными особенностями осветлителя и со структурой флокул осадка.

Зная о том, как сложно предвидеть характеристики флокуляции осадка (зависящие от создаваемых для бактерий экологических условий), трудно определить с достаточной точностью эффективность работы вторичного отстойника как осветлителя и, следовательно, реальную концентрацию ВВ в очищенной воде, которая в любом случае должна быть в интервале 5–30 мг/л.

■ Глубина сооружения

Глубина осветлителя также в большой мере определяет его эффективное функционирование. Она устанавливается по эмпирическим правилам и на основе следующего принципа: по высоте сооружение разделяется на четыре последовательные зоны, каждая из которых выполняет свою функцию (рис. 11):

— h_1 — зона осветленной воды;

— h_2 — зона разделения или свободного осаждения;

— h_3 — зона накопления осадка (резерв для дождливой погоды), размер которой соответствует потоку разбавленной иловой смеси из аэротенка;

— h_4 — зона сгущения и извлечения осадка.

Сумма четырех величин $h_m = h_1 + h_2 + h_3 + h_4$ представляет общую глубину сооружения. Для круглого сооружения с наклонным дном она соответствует высоте, измеренной на расстоянии $^1/_3$ радиуса от внешней стенки.

На практике высоту h_1 принимают равной 0,50 м. Высоты h_2, h_3 и h_4 рассчитывают для максимального расхода сточных вод и соответствующего расхода рециркуляции. Они зависят также от концентрации ила C_{ba} и индекса I_B. Кроме того, высота h_4 связана с максимальным временем пребывания сгущаемого осадка t_{th} в осветлите-



Рис. 11. Типичный профиль концентрации ВВ по высоте осветлителя

ле, которое составляет 1,0–2,5 ч в зависимости от параметров функционирования сооружений биологической обработки.

Общая высота осветлителя h_m никогда не должна быть менее 3 м для сооружений диаметром 20 м и более. При диаметре меньше 20 м высота h_m должна превышать 2,5 м.

■ Степень рециркуляции

Максимальную концентрацию ила у дна осветлителя C_{brmax}, г/л, определяют по формуле

$$C_{brmax} = (1000/I_B)\sqrt[3]{t_{th}}.$$

Величина C_{br} позволяет рассчитать минимальную степень рециркуляции ила R_{min} в зависимости от различных гидравлических режимов по формуле $R_{min} = C_{ba}/(C_{brmax} - C_{ba})$. В полученную величину рекомендуется ввести коэффициент запаса, чтобы учесть эффект разбавления ила водой в процессе его забора из осветлителя (скребковой системой или илососом).

Учитывая, что величина расхода поступающей на очистные сооружения сточной воды колеблется в течение суток между минимальным и максимальным значениями, расход рециркуляции ила должен по возможности регулироваться в определенном диапазоне, и поэтому выбор насосного оборудования должен обеспечивать такую гибкость функционирования.

■ Практическое применение

Понятие массовой нагрузки, хотя оно и не упоминалось явно в правилах расчета параметров ATV, также должно учитываться при расчете функционирования осветлителя. Массовая нагрузка соответствует общему количеству ВВ, поступающих

Таблица 3
Типичные параметры работы осветлителей

Величина нагрузки	Концентрация ила, г/л	I_B, мл/г	Восходящая скорость, м/ч		Массовая нагрузка, кг/(м^2 · ч)		Глубина сооружения h_m, м
			средняя	максимальная	средняя	максимальная	
Средняя	2,5	180	0,5	1,10	2,20	4,80	3,80
Низкая	4	150	0,4	0,80	3,40	5,80	4,35
Низкая с дополнительной дефосфатацией	4,5	130	0,4	0,85	3,90	6,70	4,10

в осветлитель (включая рециркуляцию), в расчете на единицу площади отстаивания и выражается в килограммах ВВ в час на квадратный метр [кг ВВ/(м^2 · ч)].

В табл. 3 приведены типичные условия функционирования осветлителей и их глубина, рекомендуемые для различных режимов работы сооружений биологической очистки сточных вод активным илом

1.3.3. Технологические аспекты

■ Труба подачи

Обычно называемое *clifford* (англ.) и выполняемое в виде центральной трубы устройство подачи воды в осветлитель должно обеспечивать равномерное распределение ила в нем и рассеивать энергию, которой обладает поток из аэротенка или дегазатора.

■ Отбор осадка со дна осветлителя

Устройства, выполняющие данную функцию, должны обеспечивать управляемый возврат уплотненного ила в биореактор и ограничивать время пребывания ила в отстойнике (t_{th} максимальное). Чтобы ограничить это время, используются различные технические решения:

— **ограничение размера** осветлителей со скребковой системой до максимум 30–35 м в зависимости от ряда параметров (температура, нагрузка и т. д.);

— **увеличение уклона** дна, позволяющее скребкам быстрее сдвигать ил в приямок, или, что еще лучше, **отсасывание ила**, теоретически позволяющее извлекать ил после каждого прохода скребка, каков бы ни был размер осветлителя (см. гл. 10, различные осветлители компании «Дегремон»).

■ Отвод очищенной воды

При отводе осветленной воды оседающие вещества не должны попадать в сливной лоток. Для этого требуется, чтобы слой осадка удерживался ниже зоны осаждения, а поток воды на гребне водослива не превышал 15–20 м^3/ч на 1 пог. м сливного лотка.

1.4. Типы и конструкции реакторов с активным илом

Общие характеристики реакторов с активным илом (часто называемых также биореакторами) были описаны в гл. 4, п. 1.6. В п. 1.4.1 даются определения специаль-

ных типов реакторов, используемых для обработки сточных вод активным илом, а также рассматривается влияние гидравлической схемы реактора на параметры очистки независимо от критериев нагрузки и возраста ила. Основные процессы обработки сточных вод активным илом, обычно используемые компанией «Дегремон», рассматриваются в п. 1.4.2.

1.4.1. Типы реакторов

■ Реактор с полным перемешиванием

По определению это реактор в виде бассейна с полностью однородным содержимым, в любой точке которого отмечаются одинаковые концентрации микроорганизмов, растворенного кислорода и остаточного субстрата (рис. 12).

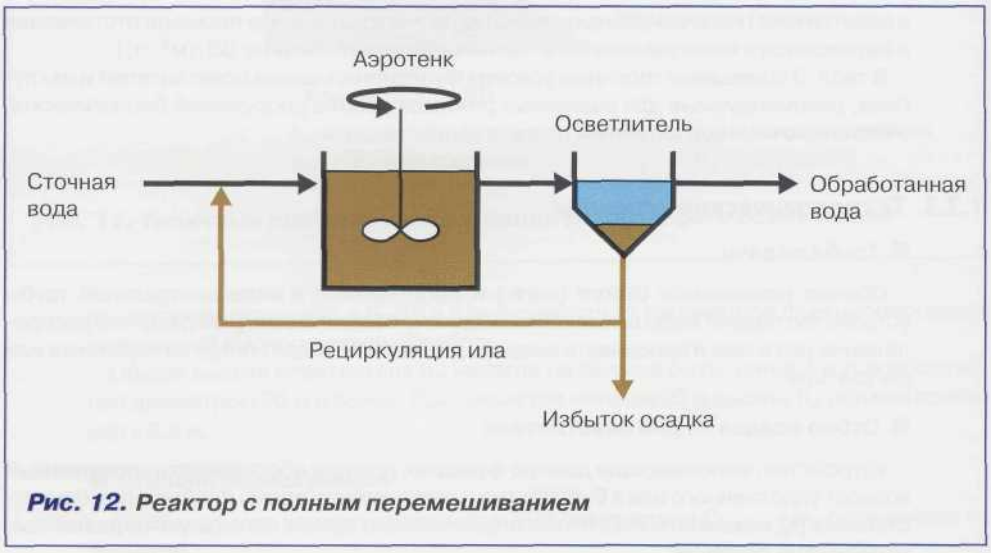


Рис. 12. Реактор с полным перемешиванием

Поступающая смесь сточных вод и активного ила немедленно распределяется по реактору, из которого отводится уже обработанная вода. Преимущества реактора с полным перемешиванием заключаются в устойчивости (в известных пределах) его работы при перегрузках и случайных поступлениях токсичных веществ.

С другой стороны, низкая концентрация субстрата, доступного микроорганизмам в окружающей их среде, способствует росту нитчатых бактерий и вызывает проблему вспухания ила (вспухание вследствие низкой пищевой нагрузки — англ. *low F/M bulking*).

■ Реактор с поршневым потоком

Поступающая сточная вода и рециркулируемый ил подаются на вход аэротенка, обустроенного с помощью перегородок как канал большой длины (рис. 13).

Концентрация субстрата в жидкости и потребность активного ила в кислороде изменяются по всей длине потока. Поэтому установленная интенсивность аэрации естественно снижается от входа в аэротенк к выходу из него. Такой тип реактора предназначен, прежде всего, для крупных очистных сооружений.

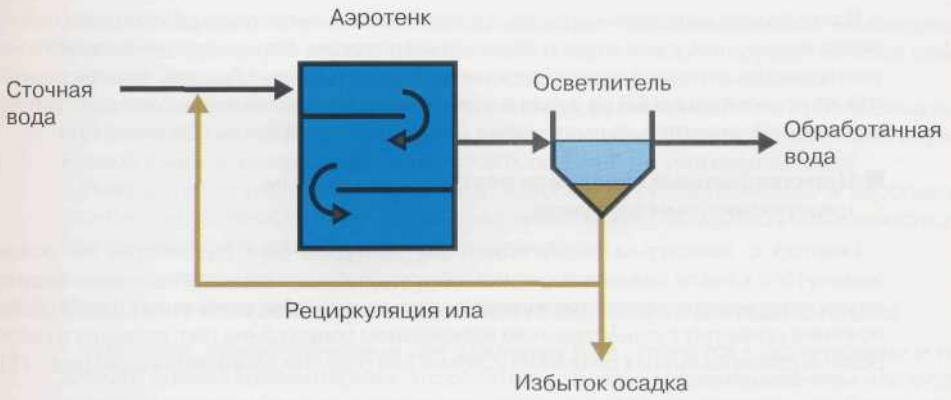


Рис. 13. Обычный реактор с поршневым потоком

Поскольку в начальной зоне реактора имеет место большая нагрузка по загрязнениям, рост большинства нитчатых бактерий ограничен и способность ила к отстаиванию повышается при условии поддержания достаточной концентрации растворенного кислорода.

■ Реактор со ступенчатой подачей

Реактор со ступенчатой подачей представляет собой модификацию реактора с поршневым потоком. В нем поступающая жидкость вводится в различных точках аэротенка, состоящего из ряда параллельных отсеков (иногда называемых коридорами). Рециркулируемый ил полностью поступает только на вход в аэротенк, т. е. в первый отсек (рис. 14).

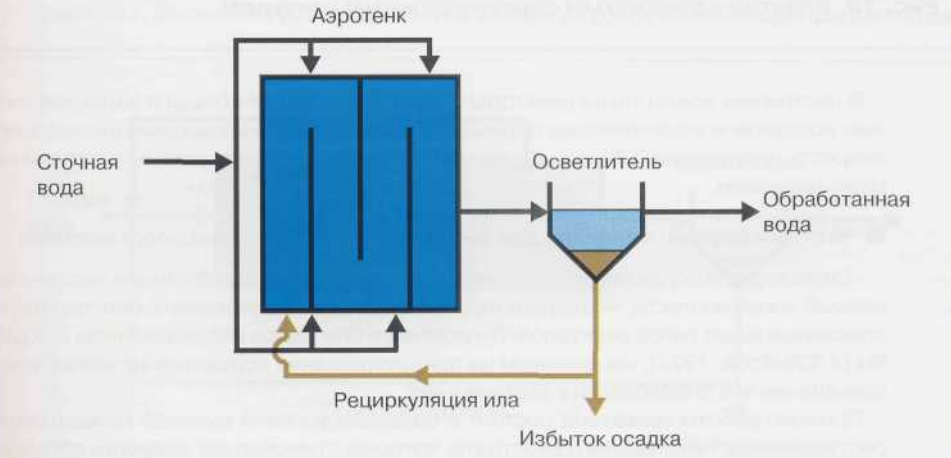


Рис. 14. Реактор со ступенчатой подачей

В результате массовая нагрузка и потребность в кислороде распределяются гораздо лучше, чем в реакторе с поршневым потоком. Концентрация активного ила уменьшается от начала аэротенка к выходу из него таким образом, что при одной и той же концентрации ВВ на входе в осветлитель масса ила в реакторе со ступенчатой подачей значительно выше, чем в реакторе с поршневым потоком.

■ Циркуляционный канал, или реактор с замкнутым циркуляционным контуром

Реактор с замкнутым циркуляционным контуром был разработан на основе замкнутого канала овальной формы, оборудованного горизонтальными аэраторами, которые располагаются в нескольких местах (канал окисления). Такое расположение приводит к существенным изменениям содержания растворенного кислорода по длине канала и к созданию условий для реакций денитрификации (рис. 15).

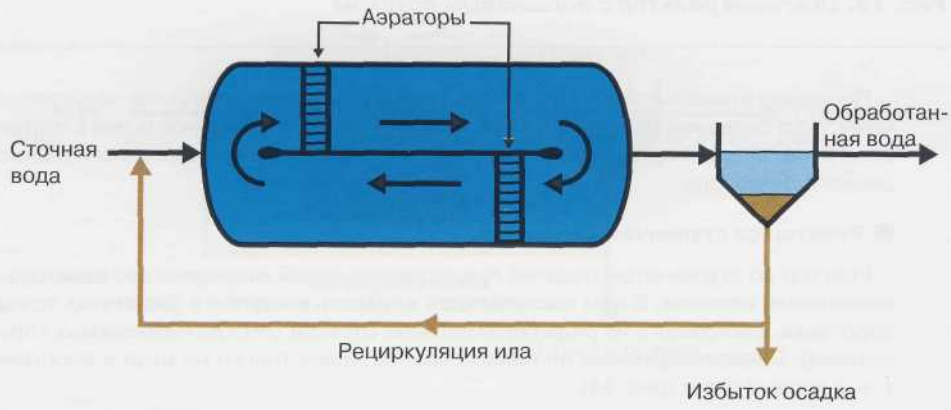


Рис. 15. Реактор с замкнутым циркуляционным контуром

В настоящее время такие реакторы строят также в виде кольца с аэрацией сжатым воздухом и механическим перемешиванием, обеспечивающим минимальную скорость циркуляции 0,30 м/с. В таком виде они похожи на реакторы с полным перемешиванием.

■ Частный случай: селектор для подавления нитчатых микроорганизмов

«Селектор для подавления нитчатых микроорганизмов», во Франции часто называемый зоной контакта, — это реактор, используемый в сочетании с некоторыми из описанных выше типов реакторов. Он появился благодаря исследованиям Я. Худобы (J. Chudoba, 1973), нацеленным на предотвращение вспухания активного ила и повышение его способности к отстаиванию.

Принцип работы селектора состоит в создании условий высокой концентрации растворенного питательного субстрата, которые стимулируют скорость поглощения и запасания субстрата микроорганизмами, не образующими нитей. Такие микроорганизмы размножаются с большей скоростью, чем нитчатые микроорганизмы, что позволяет им стать доминирующими видами.

На практике это означает, что непосредственно перед аэротенком необходимо установить резервуар малого объема (селектор), в котором осуществляется смешивание рециркулируемого ила и подлежащих обработке сточных вод.

Расчет селектора основан на двух параметрах: времени контакта при максимальном расходе (около 10 мин) и нагрузке по быстро ассимилируемой части ХПК, выраженной в миллиграммах (около 100 мг ХПК на 1 г ВВ), в упомянутой зоне.

Используются различные селекторы, которые могут действовать в аэробных, аноксидных и анаэробных условиях, с различной эффективностью в зависимости от причины проблем, возникающих при эксплуатации.

1.4.2. Основные способы использования технологии активного ила

Аэротенки, предназначенные для **удаления БПК**, являются классическими и не требуют особых комментариев: это реакторы с полным перемешиванием или с поршневым потоком (и их модификации), которые работают при средней, большой и даже очень большой нагрузке в зависимости от требуемой эффективности очистки и снабжены системами непрерывной аэрации.

Ниже рассматриваются только некоторые технологии (способы) с активным илом, используемые компанией «Дегремон» для **удаления азота** (нитрификация и денитрификация) или для **одновременного удаления азота и фосфора**.

■ Двухзонная технология

В этой широко распространенной технологии (рис. 16) исходная сточная вода подается в аноксидную зону (без аэрации), а затем она направляется в зону с периодической или непрерывной аэрацией. Образовавшиеся нитраты возвращаются в аноксидную зону частично за счет рециркуляции ила, частично благодаря внутренней рециркуляции иловой смеси. В зависимости от требуемой эффективности денитрификации объем внутренней рециркуляции может составлять 150–350 % от объема исходной сточной воды.

Эффективность денитрификации зависит от времени пребывания в аноксидной зоне и особенно от быстроразлагаемой доли БПК в исходной сточной воде. Отношение БПК к количеству азота по Кьельдалю (NK) в исходной сточной воде, равное 4 : 1, достаточно для получения на выходе из сооружений концентрации нитра-

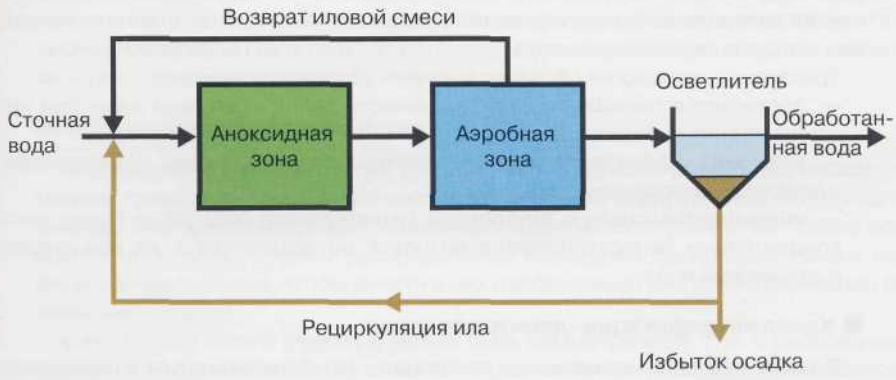


Рис. 16. Двухзонная технология

тов 5–7 мг/л и для обеспечения нормы сброса 10 мг/л общего азота при обработке разбавленной исходной сточной воды (максимальное содержание NK 40 мг/л).

При большей концентрации NK и меньшем отношении БПК к NK эффективность денитрификации при реализации способа двухзонной обработки ограничена, что определяет предельно достижимый уровень общего азота на выходе из сооружения.

■ Трехзонная технология

Двухзонная технология дополняется третьей зоной, называемой эндогенной и располагаемой после зоны с аэрацией (рис. 17). Эта третья зона оборудована системой аэрации периодического действия и отдельным устройством для перемешивания. Рециркуляция иловой смеси на вход аноксидной зоны выполняется путем возвращения иловой смеси из зоны аэрации.

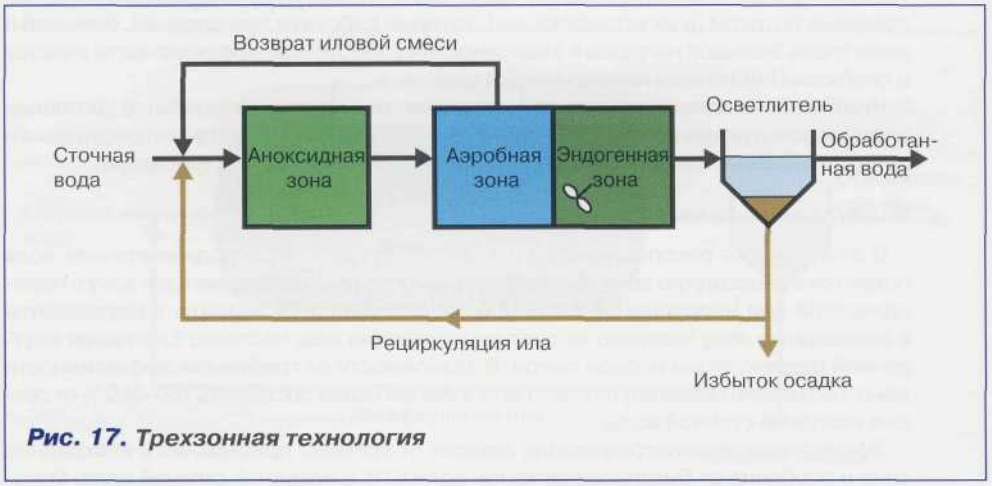


Рис. 17. Трехзонная технология

Расчет параметров аноксидной зоны производится так, чтобы обеспечить максимально возможную денитрификацию нитратов, допускаемую величиной быстроразлагаемой части БПК (с учетом растворенного в иловой смеси кислорода). Полное же завершение денитрификации происходит в процессе эндогенного окисления в эндогенной зоне реактора.

Трехзонная технология обладает многими достоинствами:

— достигается повышенная эффективность денитрификации даже при низких концентрациях общего азота;

— возможна эффективная очистка сточных вод с большим содержанием NK и/или низким отношением БПК/NK;

— уменьшается степень внутренней рециркуляции благодаря более высокой концентрации рециркулируемых нитратов по сравнению с их концентрацией в очищенной воде.

■ Канал нитрификации–денитрификации

В таком варианте применения канал (рис. 18) функционирует с чередованием аэробных и аноксидных условий, что обеспечивается периодическим включением аэрации и поддерживанием минимальной скорости циркуляции в сооружении при помощи погружной мешалки.

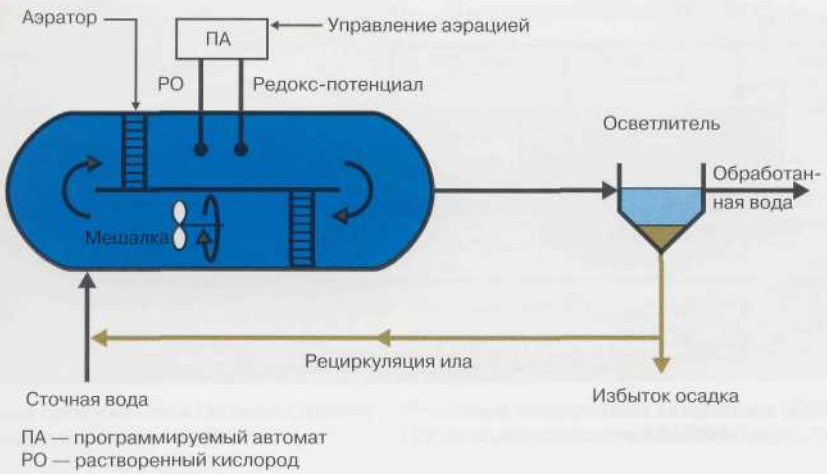


Рис. 18. Канал нитрификации–денитрификации

Работа системы аэрации регулируется по данным измерения окислительно-восстановительного (редокс) потенциала и, возможно, концентрации растворенного кислорода. Редокс-потенциал позволяет определять длительность периодов аэрации и аноксии, которые чередуются в течение суток. Во время остановки аэрации нитраты восстанавливаются до азота в процессе «смешанной» денитрификации. Их исчезновение сопровождается резким падением величины редокс-потенциала. При достижении его нижнего порога запускается система аэрации.

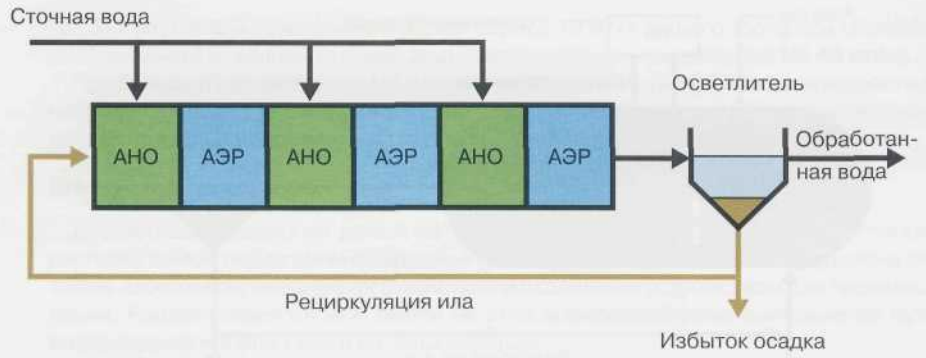
Число и продолжительность циклов включения и выключения аэрации в течение суток меняется в зависимости, прежде всего, от нагрузки по поступающему азоту. Как правило, длительность аэрации варьируется от 12 до 18 ч в сутки, в среднем примерно 14 ч.

Преимущество такой технологии состоит в возможности ее адаптации к сточным водам с переменными характеристиками. При правильно рассчитанных параметрах она позволяет снизить концентрацию нитратов до 4–7 мг/л. Перед входом в канал нитрификации–денитрификации настоятельно рекомендуется встраивать контактный резервуар (типа реактора с полным перемешиванием) для того, чтобы снизить риск развития нитчатых бактерий.

■ Многоступенчатая технология

Многоступенчатая технология (рис. 19) реализуется в реакторе с несколькими (двумя, тремя, даже четырьмя) последовательными аэрируемыми и аноксидными зонами. Она предусматривает описанную выше многоступенчатую подачу исходной сточной воды, причем распределение последней происходит только между аноксидными зонами, чтобы внести в них необходимый для денитрификации органический углерод.

Конструкция такого реактора может быть симметричной, т. е. с аноксидными и аэробными отсеками равного объема и с равномерным распределением исходной сточной воды, либо несимметричной — такой, чтобы извлечь максимум от повышенной концентрации ВВ в начале процесса. Многоступенчатая конфигурация позволяет уменьшить и даже полностью исключить внутреннюю рециркуляцию ило-

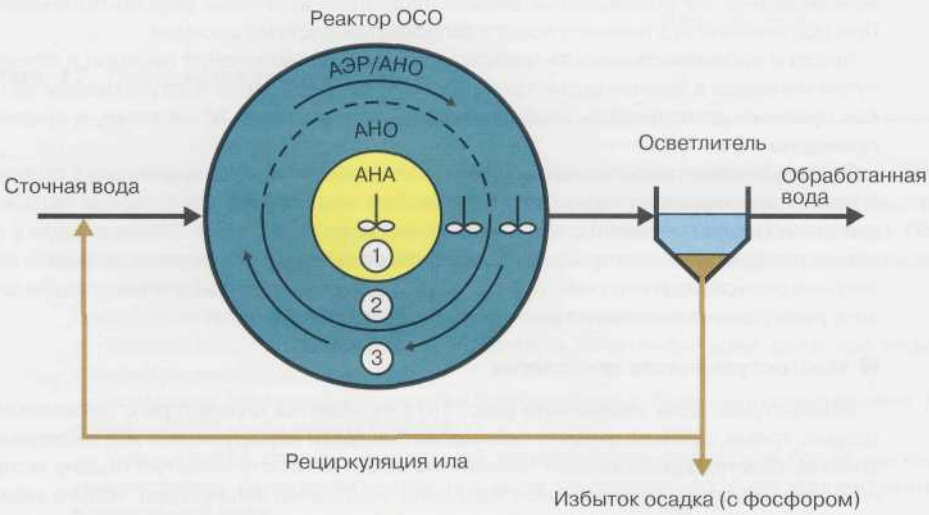


АНО — аноксидная зона
АЭР — аэробная зона

Рис. 19. Многоступенчатая технология

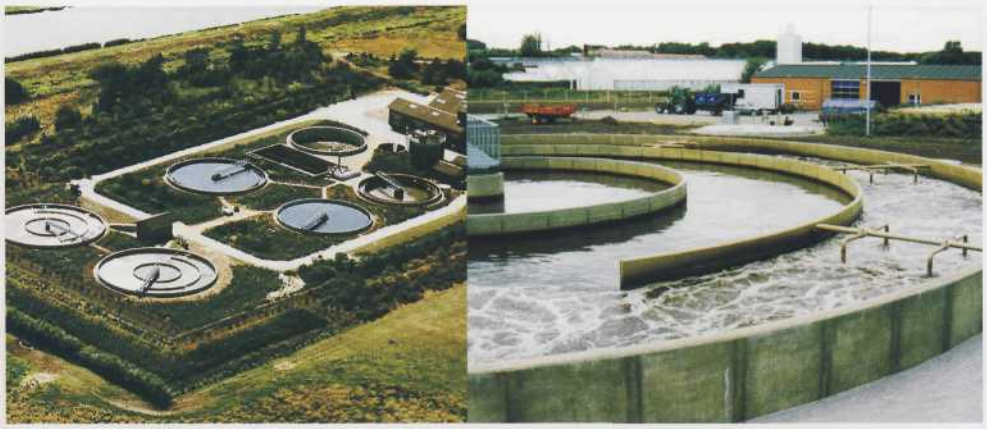
вой смеси благодаря тому, что нитраты, образованные на одной ступени, восстанавливаются на следующей ступени (за исключением последней).

Учитывая сложность многоступенчатых реакторов, их чаще всего применяют для очистных сооружений большой мощности (см. пример южного Милана, гл. 23).



АНО — аноксидная зона
АЭР — аэробная зона
АНА — анаэробная зона

Рис. 20. Способ ОСО



Очистные сооружения в Оддере (Дания). Производительность 18 000 м³/сут

Очистные сооружения в Скевинге (Дания). Производительность 17 000 м³/сут

Фото 10. Очистные сооружения по способу OCO

■ Способ OCO

Способ **OCO** (рис. 20) получил свое название по оригинальной конфигурации реактора, который состоит из трех сообщающихся концентрических зон — анаэробной, аноксидной и аэробной, предназначенных для удаления азота и биологической дефосфатации. В каждой зоне имеется мешалка, создающая горизонтальное течение. Воздушные диффузоры установлены только в одной половине кольцевой зоны (3).

В отличие от обычных технологий в способе **OCO** внутренняя рециркуляция нитратов обеспечивается не перекачиванием (насосами), а управлением потока иловой смеси между двумя аноксидными зонами и аэробной зоной при помощи погружных мешалок. Такое техническое решение делает способ **OCO** менее энергоемким.

Круглая форма бассейна **OCO** в сочетании с полукруглой внутренней перегородкой позволяет создать два относительно независимых циркуляционных потока в зонах (2) и (3) и управлять перемешиванием потоков между этими двумя зонами в той части, где нет разделительной перегородки.

Чтобы обеспечить достаточную внутреннюю рециркуляцию между аноксидной и аэробной зонами, условия аэрации (длительность, интенсивность) и перемешивания определяются запрограммированными и адаптируемыми циклами.

Значительными преимуществами способа **OCO** являются его гибкость функционирования, превосходные показатели денитрификации и биологической дефосфатации, а также многочисленные успешные реализации. Важность соблюдения гидравлических параметров сооружений делает возможным применение этого способа преимущественно на очистных сооружениях малой и средней производительности.

■ Способ «ISAH»

Способ «ISAH» близок к способу «JHB» (см. гл. 4, п. 2.1.4.3), в котором на линии рециркуляции ила из осветлителя установлен эндогенный денитрификатор, позволяющий снизить концентрацию нитратов в анаэробной зоне.

Способ «ISAH» (рис. 21) отличается добавлением внутренней рециркуляции между анаэробной и первой аноксидной (эндогенной) зонами, что позволяет использовать углеродный субстрат и улучшить восстановление нитратов. Эта схема была использована на очистных сооружениях города Брно, Чешская Республика (см. гл. 23).

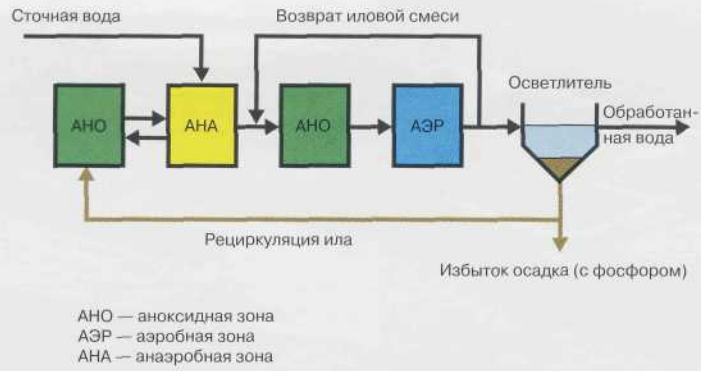


Рис. 21. Способ «ISAH»

Таблица 4
Критерии выбора способов удаления азота

	50 000 ЭЖ; содержание общего азота в очищенной воде 15 мг/л			*150 000 ЭЖ; содержание общего азота в очищенной воде 10 мг/л*		
	Пример A[1]	*Пример B*[1]	*Пример C*[1]	*Пример A*[1]	*Пример B*[1]	*Пример C*[1]
Исходная БПК, мг/л	300	250	150	300	250	150
Концентрация исходного NK, мг/л	75	45,5	37,5	75	45,5	37,5
Отношение БПК к NK	4	5,5	4	4	5,5	4
Концентрация $N\text{-}NO_3$, подлежащего денитрификации, мг/л	46	20	18	51	25	23
Потенциал аноксидной денитрификации, мг/л	40	33	20	40	33	20
Достаточно ли предварительной аноксидной зоны	Нет	Да	Да	Нет	Да	Нет
Требуемая степень рециркуляции	4	1,9	1,7	8	4,2	3,3
Необходимость эндогенной зоны	Да	Нет	Нет	Да	Нет	Да
Рекомендованная конфигурация[2] сооружений	A/OE (A/O/E)	A/O	A/O	(A/O/E)	A/O (A/O/E)	A/OE

[1] Обозначение примеров буквами A, B или C дано в соответствии с величиной исходной БПК.
[2] Технология: A/O — двухзонная; A/OE — двухзонная с периодической аэрацией; A/O/E — трехзонная. Технология типа циркуляционного канала может применяться во всех случаях.

Выбор технологии

Учитывая многочисленность и разнообразие существующих в настоящее время способов и технологий с использованием активного ила, часто бывает трудно сделать выбор наиболее подходящего из них. Помимо прочих параметров, при этом выборе должны учитываться состав исходных сточных вод, установленные нормы сброса очищенной воды и допускаемый размер сооружений.

В табл. 4 сведены в качестве примера критерии, помогающие сделать выбор технологии удаления азота.

1.5. Биореакторы последовательного действия

1.5.1. Общие сведения

Биореакторы последовательного действия более известны под английским названием *sequencing batch reactors (SBR)* (во Франции используется сокращение RBS — от фр. *réacteur biologigue seguentiel*). Процесс биологической обработки осуществляется в одном реакторе с полным перемешиванием, в котором последовательно производится аэрация и затем осветление. Отсюда и название реакторов — «последовательные». Отстаивание ила происходит во время остановки аэрации, а чтобы удалить отстоявшуюся воду, используется устройство для слива. Различные стадии обработки выполняются через заранее определенные и запрограммированные промежутки времени и образуют полный цикл.

Типичный цикл состоит из пяти последовательных операций, объединенных в три фазы процесса обработки (рис. 22):

— подача (исходной сточной или уже отстоянной воды) и ее биологическая обработка (аэрация/перемешивание в реакторе);

— отстаивание (отделение ила);

— опорожнение (слив очищенной воды) и затем перерыв (удаление избытка осадка).

Последняя стадия (перерыв) может быть пропущена за счет удаления избытка осадка в конце периода опорожнения. Указанная продолжительность операций обработки в процентах от общей длительности цикла приведена на рис. 22 лишь в качестве примера. Цикл может продолжаться от 4 до 12 ч, и даже дольше для некоторых ПСВ. Длительность цикла меняется в зависимости от концентрации поступающих сточных вод и поставленной цели обработки: удаление только углерода, либо углерода и азота, либо еще и фосфора.

В этом одном биореакторе подача сточных вод и выпуск очищенной воды осуществляются периодически. Чтобы сделать возможным постоянный прием сточных вод, нужно добавить второй реактор, цикл работы которого сдвинут по отношению к первому на половину полного цикла (для случая, показанного в примере). А чтобы непрерывным был отвод очищенной воды, требуется не меньше четырех реакторов.

Совокупность параметров, свойственных для технологий с использованием активного ила (объемная нагрузка, массовая нагрузка, возраст ила), также применима и к биореакторам последовательного действия, даже притом что их биологические и гидравлические режимы работы несколько различаются.

На основе базового принципа биореактора последовательного действия было разработано множество технологий с периодическим опорожнением реактора. Ранее применявшаяся лишь на малых и средних очистных сооружениях, эта технология используется теперь и в крупных городах (свыше 1 млн ЭЖ).

Преимущества и недостатки такой технологии приведены ниже.

Преимущества:
— принципиальное отсутствие вторичных отстойников и рециркуляции ила;
— устойчивость к колебаниям расхода и загрязненности поступающих сточных вод;
— превосходные условия для осветления, в частности хороший контроль времени аноксии и даже анаэробиоза во время отстаивания ила, что в результате дает хороший иловый индекс и малое содержание ВВ в осветленной воде;
— простота и компактность конструкции, что дает значительный выигрыш при строительстве.

Недостатки:
— необходимость в усиленной сети распределения воздуха, поскольку время аэрации в каждом реакторе ограничено;
— необходимость использования сложной и высокопроизводительной системы опорожнения;
— риск появления плавающих примесей и необходимость в специальном устройстве для их удаления.

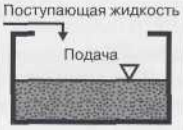
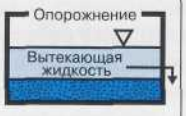
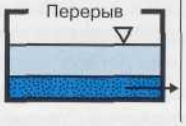
Операция	Занятый объем, % от общего	Длительность операции, % от длительности цикла	Фаза цикла	Цель операции	Аэрация
1	60–100	33		Внесение субстрата (денитрификация)	Есть или нет (по выбору)
2	100	33		Окисление углерода (и нитрификация)	Есть
3	100	16		Осветление	Нет
4	100–65	14		Выпуск очищенной воды	Нет
5	65–60	4		Избыток осадка	Нет

Рис. 22. Типичный цикл биореактора последовательного действия

Компания «Дегремон» уже давно начала разрабатывать системы последовательной обработки, в первую очередь с реакторами постоянного уровня воды, применяемые на малых очистных сооружениях: **Diapac UI**, затем **Alter 3** (70–80-е гг.). Наконец, признав преимущества систем, работающих в циклическом режиме (90-е гг.), компания «Дегремон» предлагает сегодня две системы подобного типа:

— **Bio-S** (см. п. 3.1, компактные стандартные установки) — для малых станций;

— **Cyclor** (рассматривается ниже) — для средних и крупных очистных сооружений.

1.5.2. Установка Cyclor

Установка **Cyclor** состоит, как минимум, из двух реакторов, что позволяет обеспечить непрерывность приема сточных вод. Каждый из этих реакторов имеет цилиндрическую или прямоугольную форму и характеризуется переменным уровнем воды в нем.

1.5.2.1. Главные фазы цикла обработки

Последовательные фазы обработки сточной воды в одном реакторе установки **Cyclor** проходят в следующем порядке (рис. 23):

— **заполнение реактора и аэрирование (фаза I)**: исходная сточная вода поступает в распределитель (зона с поршневым потоком на входе в реактор), где она входит в контакт с частью циркулирующего ила. Уровень жидкости в реакторе поднимается, и запускается аэрация. На этой стадии протекают различные био-

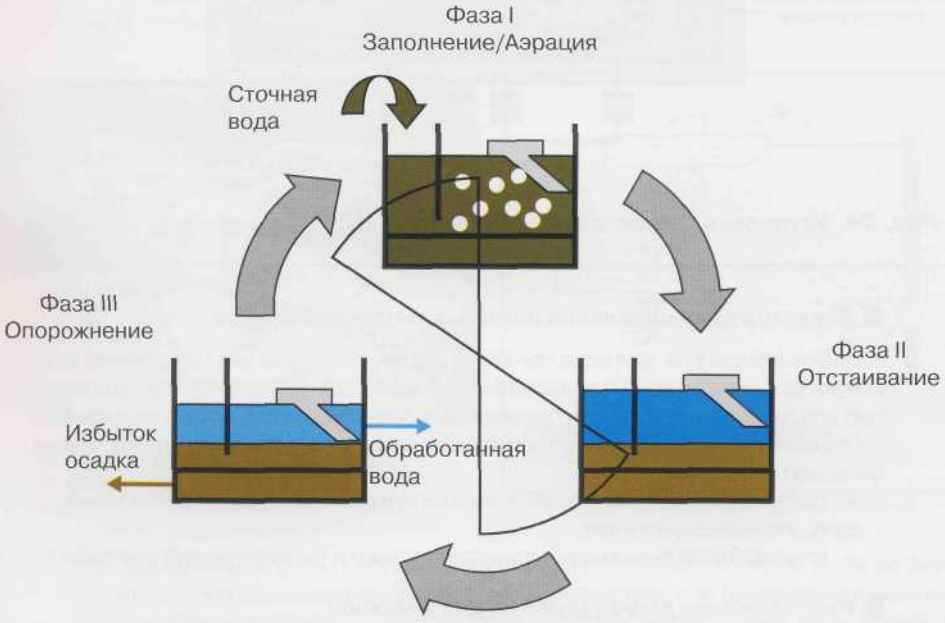


***Рис. 23.** Установка Cyclor: основные фазы цикла обработки*

логические реакции: окисление углерода и нитрификация во время аэрации, денитрификация во время возможной остановки аэрации (что всегда допустимо);
— **отстаивание (фаза II)**: аэрация и рециркуляция ила остановлены. Именно в этот период времени происходит статическое осаждение ила, а также эндогенная денитрификация на накопленном биологическом субстрате;
— **опорожнение реактора (фаза III)**: после отстаивания осветленная вода отводится с помощью специального подвижного устройства, при этом отстаивание ила и эндогенная денитрификация в его флокулах продолжаются. В конце периода опорожнения удаляется избыточный объем осадка.

1.5.2.2. Главные элементы реактора Cyclor

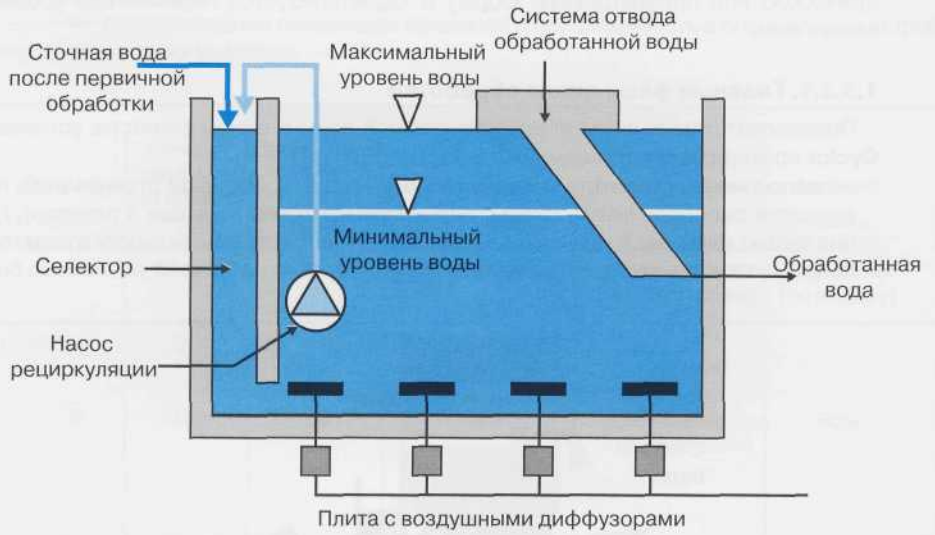


Рис. 24. Установка Cyclor: схема реактора

■ **Селектор для подавления нитчатых микроорганизмов**

Поступающая сточная вода попадает в зону селектора для подавления нитчатых микроорганизмов (зона с поршневым потоком), где осуществляется контакт с частью ила, рециркулированного из реактора с помощью погружного насоса.

Правильный подбор параметров работы селектора (поршневой поток, время пребывания) позволяют:
— снизить риск вспухания ила, препятствуя развитию нитчатых бактерий, и улучшить отстаиваемость ила;
— способствовать реакциям денитрификации и биологической дефосфатации.

■ **Расположение диффузоров на дне реактора**

Подача воздуха в реактор осуществляется с помощью сети воздушных диффузоров, создающих мелкие и средние пузыри и расположенных на полу реактора. Управление аэрацией происходит по данным измерения концентрации растворен-

ного кислорода в реакторе **Cyclor** и с учетом контрольных значений, заложенных в программу управления.

Стандартный реактор **Cyclor** не оборудован мешалкой. Перемешивание в бассейне осуществляется подаваемым воздухом, а поддерживание ила во взвешенном состоянии во время завершающей фазы аноксии обеспечивается равномерными кратковременными включениями аэрации. Предусмотрена возможность установки погружной мешалки.

■ Система отвода обработанной воды

Оборудование, обеспечивающее отвод обработанной порции воды, имеет первостепенную важность для нормального функционирования реактора **Cyclor**. Оно должно справляться с отводом очищенной воды за время, предназначенное для опорожнения реактора, не захватывая при этом плавающие частицы и не всасывая ил из слоя ниже уровня осветленной воды.

Реакторы **Cyclor** оборудованы системой отвода обработанной воды через плавающий перелив по патентованной компанией «Дегремон» технологии (свыше 50 примеров реализации).

Устройство отвода всегда находится на поверхности воды, и в начале фазы опорожнения, и в момент ее завершения. Минимальный допустимый уровень воды устанавливается таким образом, чтобы оставалось достаточное расстояние до верхней части слоя осадка во избежание его засасывания вместе с обработанной водой.

Система отвода воды (фото 11, рис. 25) состоит:

— из плавающего устройства;

— из перелива с сифонной перегородкой, расположенного ниже поплавка;

— из жесткой трубы на шарнирах для отвода обработанной воды (гравитационным потоком).



Фото 11. Очистные сооружения в Ара Анерланд (Швейцария)

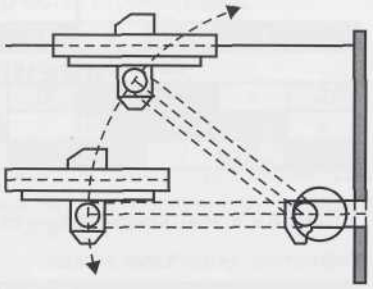


Рис. 25. Система отвода очищенной воды

За исключением фазы опорожнения система обработки сточной воды остается изолированной благодаря пневматической блокировке, т. е. блокировке введением воздуха. Сформированный слой воздуха под поплавком делает зону обработки сточной воды герметичной и предотвращает попадание ила в нее. С началом фазы опорожнения открывается электровентиль сброса пневмоблокировки, что приводит к началу отвода обработанной воды.

Во время опорожнения реактора плавающее устройство отвода воды опускается вместе с уровнем воды. В конце опорожнения и перед следующей фазой заполнения реактора его пневматическая блокировка возобновляется.

Такая система отвода обработанной воды специально разработана для способа **Cyclor**: не происходит захвата плавающих частиц (сифонная перегородка находится на 10 см ниже уровня воды), для введения системы в действие или ее блокировки не используются электромеханические узлы.

Расход отводимой обработанной воды меняется в зависимости от высоты уровня воды в реакторе: сначала он большой, а затем уменьшается по мере приближения уровня воды к слою осадка. Таким образом, расход отводимой воды зависит от уровней воды в начале и в конце фазы опорожнения, от высотной отметки сливного конца отводной трубы и последующих гидравлических ограничений на очистных сооружениях.

Системы для отвода воды производятся четырех размеров с единичным расходом от 250 до 1200 $м^3$/ч. Разумеется, в одном реакторе можно установить несколько таких систем.

■ Конструкции реакторов и длительность циклов

Форму реакторов **Cyclor**, а также их количество выбирают в зависимости от местных условий и размера очистных сооружений.

Длительность циклов программируется и адаптируется к характеристикам поступающих на обработку сточных вод. Применяются три стандартных цикла: кратковременный, средний и долговременный. Они различаются по времени, отведенному на фазу биологической обработки, а время отстаивания и опорожнения остается одинаковым. Это позволяет очищать более или менее концентрированные сточные

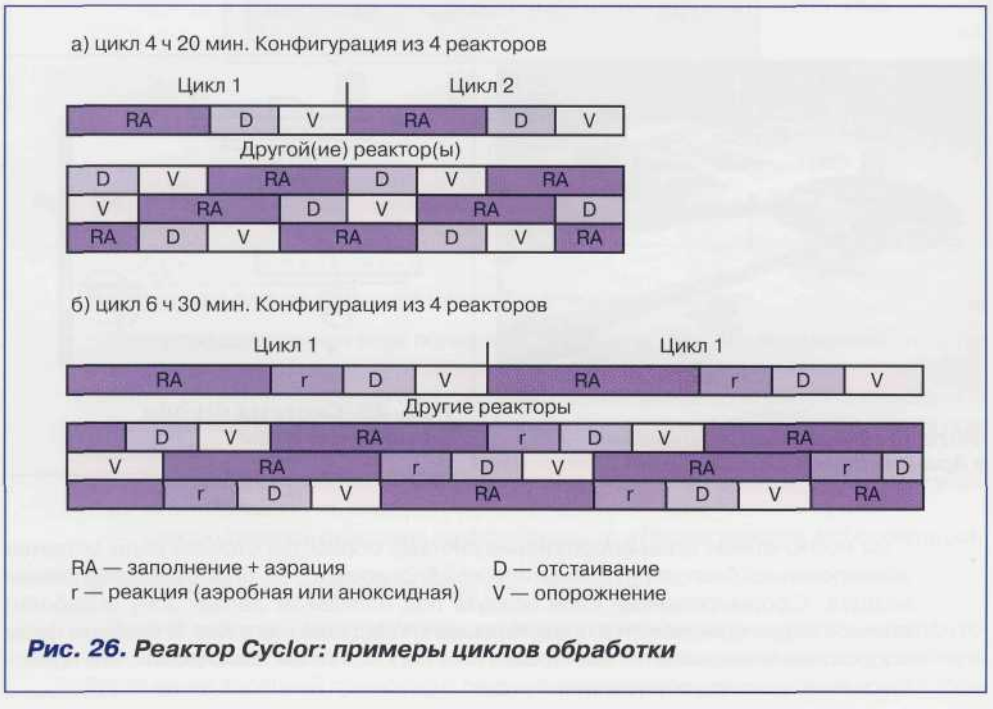


Рис. 26. Реактор Cyclor: примеры циклов обработки

воды, обеспечивать более высокую надежность качества сброса, особенно по общему азоту, и приспосабливаться к неблагоприятным условиям по температуре (нитрификация в зимний период).

Кроме того, опыт показывает, что при известных условиях реактор **Cyclor** позволяет достигать высокой эффективности биологической дефосфатации.

Два примера конфигурации циклов обработки показаны на рис. 26.

■ **Достоинства и недостатки**

По сравнению с классической технологией очистки активным илом установка **Cyclor** имеет следующие **главные преимущества**:

— оптимальное отстаивание ила — статическое отстаивание без гидравлических возмущений, очень хороший иловый индекс (роль зоны селектора и коротких перерывов аэрации);

— простая, удобная для строительства конструкция, существенное уменьшение размеров производственной площадки ввиду отсутствия отдельных осветлителей. Установка **Cyclor** является также приемлемым решением в случае земельных или природоохранных ограничений (необходимость закрытых сооружений), поскольку ее можно разместить между традиционными очистными сооружениями с активным илом и биофильтрами;

— модульный принцип конструкции и функционирования;

— полностью автоматизированное управление с возможностью легкой настройки длительности фаз процесса обработки.

Недостатки те же, что у всех биореакторов последовательного действия:

— необходимость создания усиленной сети распределения воздуха из-за цикличности работы реактора (ограниченное время аэрации);

— увеличенный объем реактора из-за необходимости учета пиковых гидравлических нагрузок (коэффициент неравномерности выше 3);

— в некоторых случаях появляется необходимость в дополнительном резервуаре-накопителе для проведения третичной очистки сточной воды.

1.6. Мембранный биореактор Ultrafor

1.6.1. Общие сведения

Биореактор **Ultrafor** — это способ и установка для биологической очистки сточных вод. Он относится к семейству биореакторов с погружными мембранами (BRM — от фр. *bioréacteur á membranes*), см. гл. 4, п. 4.

В биореакторе **Ultrafor** используются органические мембраны ультрафильтрации «Zenon 500» типа полых волокон с внешней мембранной пленкой на поддерживающей основе. Фильтрация жидкости происходит при прохождении воды через мембрану с наружной поверхности волокна к внутренней благодаря разнице давлений, создаваемой отсасывающим насосом (рис. 27).

Наружный диаметр волокна составляет 1,9 мм, внутренний — 0,9 мм. Номинальный диаметр пор — 0,04 мкм, что обеспечивает превосходный порог отсечения загрязнений.

Кассета является первичным функциональным узлом системы ультрафильтрации. Она содержит следующие составные части (фото 12):

— элементы фильтрации (до 22 шт.) с фильтрующей поверхностью одного элемента 20,4 м^2;

— детали подключения и сборки элементов фильтрации;



Рис. 27. Мембранная фильтрация



Фото 12. Кассета мембранного биореактора Ultrafor

— система распределения и диффузии воздуха вдоль элементов фильтрации (функция «воздух для чистки мембраны»);

— устройство крепления кассеты в биореакторе, в составе которого она будет работать.

1.6.2. Принцип действия

Погруженная в глубину иловой смеси мембрана обеспечивает отделение обработанной воды от очищающей биомассы. Таким образом, мембрана заменяет традиционное осветление и возможную третичную фильтрацию.

Существует две основные конструкции установок **Ultrafor** (рис. 28 и 29):

— конструкция, в которой мембраны погружены прямо в биологический реактор (**Ultrafor I** или с встроенным мембранным блоком);

— конструкция, в которой мембраны установлены в отдельном бассейне фильтрации. В этом случае необходима рециркуляция биологической жидкости между ним и резервуаром биореактора (**Ultrafor S** или с отдельным бассейном мембранной фильтрации).

Установка **Ultrafor** работает циклами фильтрация–промывка.

Фильтрация происходит в результате отсасывания воды или под действием силы, возникающей за счет трансмембранного давления менее 0,55 бар. Часть фи-

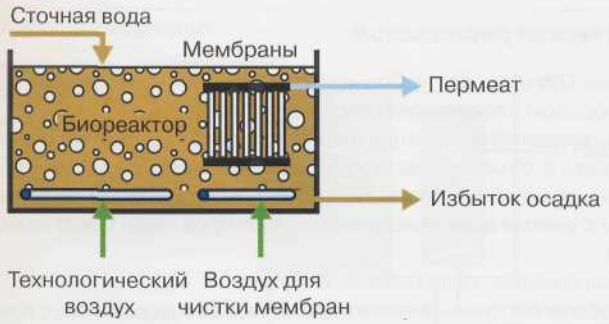


Рис. 28. Установка Ultrafor I

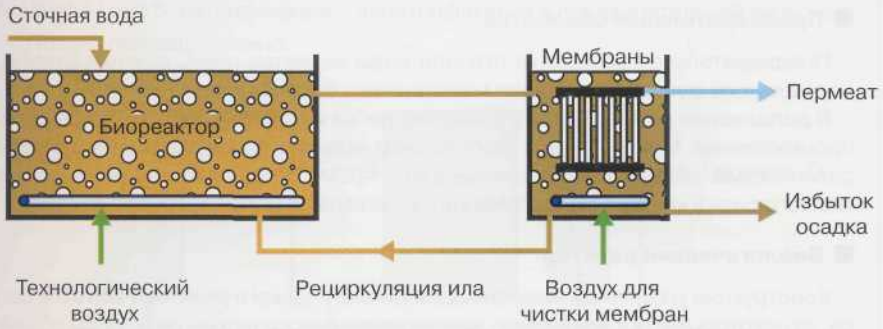


Рис. 29. Установка Ultrafor S

льтрованной воды отводится для выполнения операций по чистке мембран. Циклический барботаж воздуха (функция «воздух для чистки мембраны») создает восходящий поток пузырьков воздуха вдоль волокон мембран, вызывает их вибрацию и движение прилегающей к ним жидкой смеси.

Кроме того, с переменной частотой используются **разные типы специальной промывки**, позволяющие предотвратить зарастание мембран и повышение трансмембранного давления с течением времени:

— обратная промывка (или англ. *backpulse*). Выполняется пропусканием пермеата противотоком через волокна мембран, что обеспечивает смыв загрязнений, закрепившихся на их стенках. Длительность обратной промывки составляет около 30 с; она проводится примерно через каждые 10–15 мин работы в режиме фильтрации;

— чистка реагентами. Имеет профилактический характер и заключается в обратной промывке пермеатом с добавлением химического раствора. Длительность такой чистки составляет около 1 ч; она проводится 1 раз в 3–7 дней работы установки;

— регенерация. Применяется для восстановления фильтрующей способности мембран и осуществляется путем их замачивания в химическом растворе. Длительность регенерации составляет до 24 ч, а частота применения — 1–3 раза в год.

1.6.3. Практическая реализация

Установка **Ultrafor**, как и большинство мембранных биореакторов, отличается главным образом следующими особенностями:

— повышенная концентрация иловой смеси (8–12 г/л), что позволяет существенно выиграть в объеме реактора. Еще более высокие концентрации использовались раньше и сейчас продолжают использоваться, но экономически разумный оптимум с учетом всей совокупности факторов чаще всего находится в пределах 8–10 г/л;

— большой возраст ила (свыше 10 сут);

— мембраны погружены непосредственно в жидкую смесь сточной воды и активного ила.

Эти особенности предполагают необходимость в определенных мерах предосторожности и ограничениях, которые требуется учитывать при проектировании и расчете параметров таких установок.

■ Предварительная обработка

Предварительная обработка сточной воды является очень важным этапом для нормального функционирования мембранного биореактора.

В дополнение к тщательному удалению песка и масел необходимо эффективное процеживание. Минимальным требованием является фильтрация через сито с гидравлическим диаметром отверстий 2 мм. Кроме того, рекомендуется установка мелкого сита в контуре биологического реактора.

■ Биологический реактор

Конструкция различных модификаций биологического реактора **Ultrafor** остается, за некоторыми исключениями, аналогичной классическим реакторам обработки активным илом.

Три возможных типа реакторов показаны на рис. 30.

Повышенная концентрация ила и применение мембран вносят, однако, существенные различия в параметры работы установки:

— для получения сточной воды с хорошей фильтруемостью параметры реактора должны обеспечивать **полную и стабильную нитрификацию** (менее 1 мг/л остаточного $N\text{-}NH_4$) при наиболее напряженных условиях по нагрузке и температуре воды. Но денитрификация в пределах нормы, установленной для общего азота, необязательна, поскольку отсутствует риск всплывания ила в процессе осветления, в отличие от обычной схемы вторичного отстаивания. По сравнению с классической обработкой активным илом необходимый объем реактора уменьшен, по крайней мере, в два раза благодаря повышенной концентрации ила;

— более высокое содержание ВВ оказывает неблагоприятное воздействие на коэффициент T_p (см. п. 1.2.1.3), а значит, на перенос кислорода. Это приводит к увеличению удельного потребления электроэнергии, выражаемого в киловатт-часах на 1 кг БПК, существенно превышающего показатель для обычной обработки активным илом;

— при проведении ультрафильтрации вокруг кассет происходит сгущение жидкой смеси, которым нужно управлять путем постоянной рециркуляции смеси от кассет с мембранами в аэробную и аноксидную зоны. Расход рециркуляции жидкой смеси обычно устанавливают на величине от 200 до 500 % от расхода поступающей на обработку сточной воды.

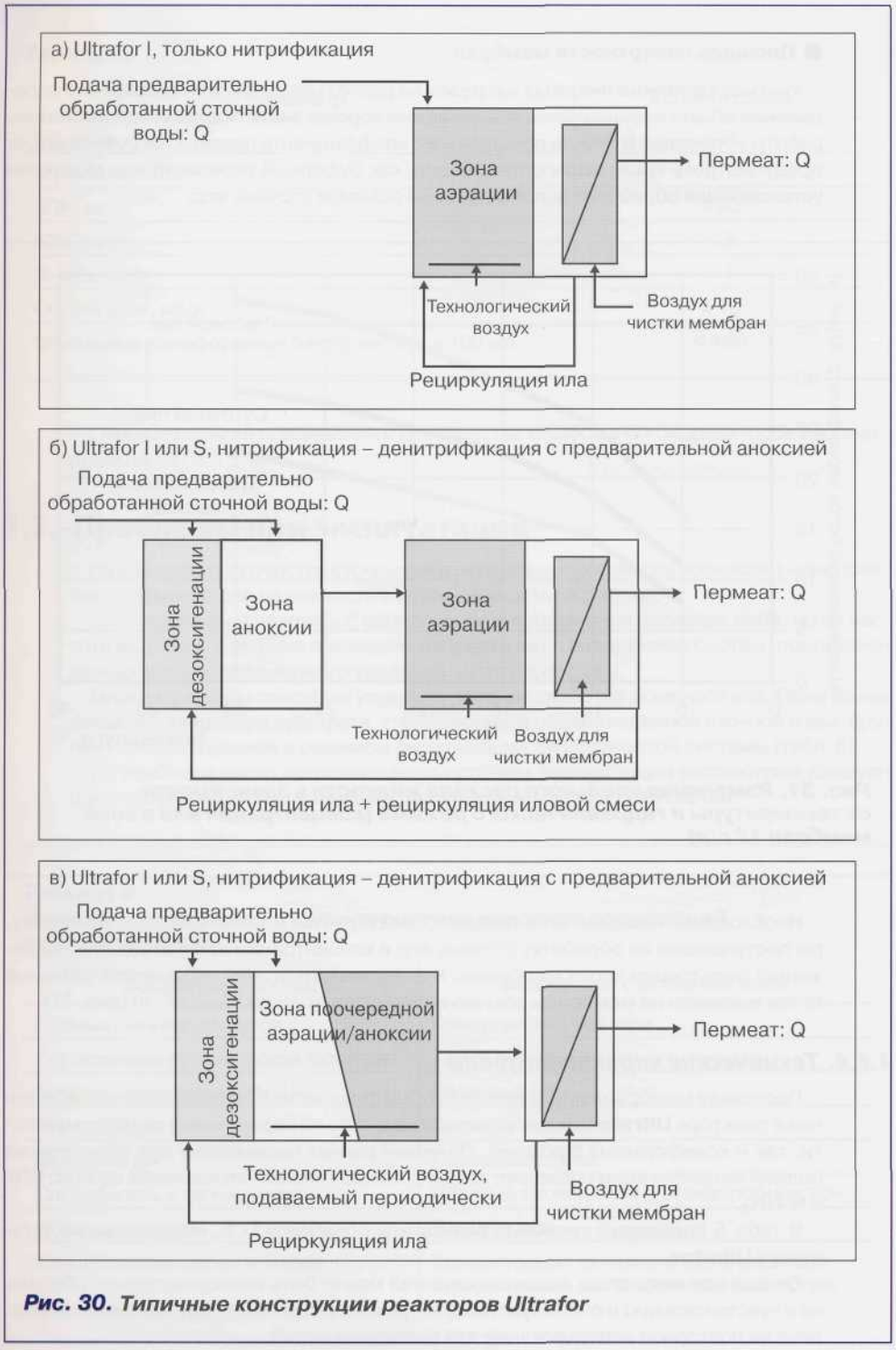


Рис. 30. Типичные конструкции реакторов Ultrafor

■ **Площадь поверхности мембран**

Учитывая **влияние пиковых нагрузок** на расчет мембран, для правильного определения общей площади фильтрации важно хорошо знать гидравлические режимы работы установки. В случае повышенного коэффициента пиковых нагрузок следует предусмотреть такие меры оптимизации, как буферный резервуар или отдельная установка для обработки дополнительных объемов сточных вод.

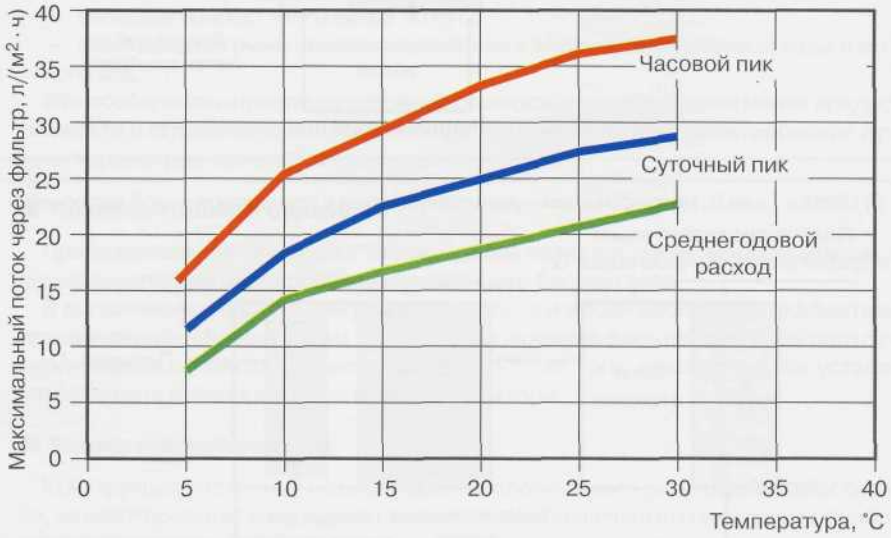


Рис. 31. Изменения удельного расхода жидкости в зависимости от температуры и гидравлического режима (концентрация ила в зоне мембран 12 г/л)

Необходимая площадь фильтрации корректируется в зависимости от температуры поступающих на обработку сточных вод и концентрации ила в жидкости, подлежащей фильтрации через мембраны. В зависимости от этих параметров удельный поток жидкости на мембраны обычно изменяется от 15 до 35 л/(м^2 · ч) (рис. 31).

1.6.4. Технические характеристики

Поскольку мембрана представляет собой физический барьер, вода, обработанная в реакторе **Ultrator**, имеет отличное качество по содержанию как ВВ и мутности, так и колиформных бактерий. Должный расчет параметров для обеспечения полной нитрификации позволяет также добиться низких показателей по ХПК, БПК и N-NH_4.

В табл. 5 приведены типичные результаты обработки ГСВ, полученные на установках **Ultrator**.

Очищенная вода столь высокого качества может быть непосредственно сброшена в чувствительную и очень чувствительную к загрязнению среду или даже направлена на повторное использование для различных целей.

Таблица 5

Параметр	*Концентрация*
ВВ, мг/л	< 2
Мутность, NTU	< 1
ХПК, мг/л	< 30
БПК, мг/л	< 3
$N\text{-}NH_4$, мг/л	< 1
Общий азот, мг/л	< 10
Фекальные колиформные бактерии, шт. в 100 мл	< 100

Главные области применения и достоинства мембранных биореакторов рассматриваются в гл. 15, п. 4.

1.7. Проблемы при эксплуатации

На сооружениях очистки сточных вод активным илом иногда возникают неисправности, снижающие надежность и эффективность их работы.

Эти проблемы появились с самого начала применения активных илов, но их частота возросла в течение последних двадцати лет с внедрением систем, предназначенных для одновременного удаления азота и фосфора.

Многие факторы способны ухудшить рабочие свойства активного ила. Одни из них связаны с качеством субстрата, т. е. с составом обрабатываемой сточной воды, другие — с конструкцией и режимом эксплуатации биологической системы (табл. 6).

Из наиболее часто встречающихся проблем эксплуатации рассмотрим следующие: вспухание ила, вспенивание, всплывание ила при осветлении.

Таблица 6
Факторы, влияющие на характеристики очистных сооружений с активным илом

Состав сточных вод	*Биореактор с активным илом*
Промышленные примеси	Конструкция реактора
Растворимая органическая фракция	Температура
Биогенные элементы (N и P)	Величина pH
Температура	Система аэрации
Величина pH	Перемешивание
Способность к загниванию	Наличие аноксидных или анаэробных зон
Общая соленость	Возраст ила
Концентрация масел и жиров	Концентрация активного ила в реакторе Концентрация растворенного кислорода в реакторе

1.7.1. Вспухание ила

Под вспуханием ила (англ. *bulking sludge*) подразумевается наличие в активном иле нитчатых бактерий, которые влияют на его способность к отстаиванию (индекс ила поднимается выше 200 мл/г) и потому ухудшают качество очищенной воды. Негативные явления, вызванные бактериальными нитями, пропорциональны плотности и в особенности длине последних. Они также зависят от имеющихся видов нитчатых бактерий: некоторые из них более опасны, чем другие.

На основании работ, проведенных рядом исследователей, в частности Эйкельбаумом (Eikelbaum) и Дженкинсом (Jenkins), создана классификация 29 типов нитчатых бактерий. В табл. 7 (см. также гл. 6, п. 3.3.1, табл. 8) приведены чаще всего наблюдаемые типы волокон и основные причины их развития.

Таблица 7
Типы нитчатых бактерий, встречающиеся в активном иле, и причины их появления

Причина развития	*Определяемый тип нитчатых бактерий*
Низкая концентрация кислорода	S. natans, H. hydrossis, тип 1701
Слабая массовая нагрузка в реакторе с однородной смесью	M. parvicella, Nocardia spp., H. hydrossis, типы 021N, 0041, 0675, 0092, 0581, 0961 и 0803
Загнивающие сточные воды, наличие соединений серы	Beggiatoa spp., Thiotrix spp., тип 021N
Недостаток биогенных элементов (азота и фосфора)	Thiotrix spp., типы 021N, 0041 и 0675
Низкая величина pH (менее 6,5), недостаток биогенных элементов	Грибы

Учитывая разнообразие нитчатых бактерий и условий, которые могут вызвать негативное явление, практические действия при обнаружении вспухания ила заключаются в следующем:

— оценка масштаба зарастания нитчатыми бактериями;
— определение (под микроскопом) видового состава бактерий;
— определение соответствующих мер борьбы:
  • краткосрочных (оперативных): изменение скорости циркуляции ила, добавление вспомогательных средств для осаждения ила, хлорирование ила (более подробно способы проведения этих мероприятий описаны в гл. 6, п. 3.3.1);
  • долгосрочных (стратегических): проверка способности поступающих сточных вод к загниванию, внесение биогенных элементов, изменение массовой нагрузки, интенсивность аэрации и т. п.

Часто применяемым методом борьбы с явлением вспухания является **хлорирование активного ила**, цель которого состоит в уничтожении нитчатых бактерий на поверхности хлопьев ила без слишком сильного воздействия на флокулирующие бактерии. Для эффективной борьбы необходимо строго соблюдать условия применения: соответствующую дозировку в расчете на общую массу активного ила в системе (от 2 до 6 кг Cl_2 на 1 т ила в 1 сут), правильную частоту и точку ввода (отличное

перемешивание, концентрированный ил) с последующей частой проверкой качества очищенной воды.

Также можно использовать другие окислители — озон или перекись водорода.

1.7.2. Вспенивание

Вспенивание активного ила — явление, выражающееся в образовании коричневой пены на поверхности аэротенка («шоколадной пены»); стабильная и вязкая, она может выноситься на поверхность осветлителя и попадать в отводимую воду.

Вспенивание вызывают два основных нитчатых микроорганизма — *Nocardia spp.* и *Microthrix parvicella*, которые можно определить под микроскопом. Эти медленно размножающиеся бактерии часто связаны с наличием в сточной воде масел и жиров, относительно высокой температурой (выше 18 °С) и со значительным возрастом активного ила (более 9 сут). Избирательное накопление *Nocardia spp.* в всплывшей на поверхность пене приводит к увеличению времени их задерживания в аэротенке и благоприятствует их размножению даже в системах с меньшим возрастом ила.

Вспенивание, вызванное *Nocardia spp.*, по-видимому, является следствием гидрофобных свойств клеточной мембраны и обусловливает всплытие бактерий на поверхность аэротенка.

Пену очень трудно устранить химическими средствами по причине ее устойчивости, хотя орошение ила хлорированной водой может представлять интерес как краткосрочная мера.

Самые действенные средства борьбы направлены на устранение причин, стимулирующих размножение *Nocardia spp.*, а именно:

— устранение предпочтительных для нее субстратов, таких как жиры, жирные кислоты;

— проектирование аэротенков, в которых невозможно накопление плавающих веществ: следует избегать погружных перегородок, которые удерживают пену, и предусматривать уловители-дегазаторы для удаления плавающих веществ;

— удаление пены из биологических реакторов во избежание ее циркуляции и постоянного возобновления в системе.

1.7.3. Всплывание ила

Проблема, которая иногда встречается в осветлителях, — всплывание, или флотация, хлопьев ила с хорошей отстаиваемостью. Наиболее частой причиной является денитрификация — биохимическая реакция, в результате которой нитраты и нитриты восстанавливаются до газообразного азота.

Начиная с некоторой критической концентрации пузырьков газа в гуще илового слоя, часть хлопьев всплывает на поверхность. Этот феномен отличается от вспухания наличием мелких пузырьков газа, прилипших к взвешенным частицам.

Часто такое явление наблюдается на очистных сооружениях с нитрифицирующим активным илом, где денитрификация недостаточна, а также на сооружениях, рассчитанных на окисление только углеродных соединений, когда повышение температуры стимулирует нитрификацию или когда биомасса ила проявляет высокую активность из-за своего малого возраста. Это объясняет факт, что всплывание ила часто происходит в жарких странах (с температурой выше 25 °С), где практически невозможно избежать нитрификации в обрабатываемых сточных водах.

Средства для решения проблемы всплывания ила следующие:

— увеличение расхода рециркуляции ила с целью уменьшить время его пребывания в осветлителе;

— ускорение отвода ила;

— уменьшение возраста ила во избежание нитрификации.

В жарких странах по указанным выше причинам настоятельно рекомендуется конструировать биологические реакторы так, чтобы можно было при необходимости проводить в них денитрификацию.

Максимально возможная концентрация нитратов на входе в осветлитель, не вызывающая всплывания ила, зависит от температуры. В качестве ориентира можно указать величину 8–10 мг/л $N\text{-}NO_3$ при 20 °С.

2. Способы с фиксированными культурами

2.1. Орошаемые биофильтры

2.1.1. Основные характеристики

Орошаемые биофильтры, также называемые иногда бактериальными фильтрами, уже почти 100 лет используются для биологической очистки ГСВ и ПСВ.

Как указывалось в гл. 4, п. 2.2.2, орошаемые биофильтры являются биологическими реакторами с прикрепленными культурами микроорганизмов, развивающихся на поверхности не погруженного в воду контактного материала, либо традиционного (пуццолан, галька), либо пластикового, через который непрерывно протекает подлежащая обработке вода.

Орошаемые биофильтры с традиционными природными загрузками по причине недостатков, упомянутых в гл. 4, сегодня практически полностью уступили место биофильтрам с пластиковыми загрузками или другим биологическим процессам.

Орошаемые биофильтры с пластиковой загрузкой бывают круглой, восьмиугольной или прямоугольной формы с высотой от 4 до 10 м. Чтобы избежать заиливания фильтра и способствовать циркуляции воздуха в нем, загрузка поддерживается решетками или системой арматуры. Обрабатываемая вода, прошедшая фильтрование, направляется во вторичный отстойник для отделения образовавшегося осадка. Часть воды после фильтрования или отстойника возвращается на вход биофильтра для разбавления подлежащих обработке сточных вод и обеспечения достаточного «смачивания» биопленки на загрузке.

2.1.2. Применение и характеристики

Учитывая чувствительность данного способа к заиливанию, обработку на орошаемых биофильтрах лучше проводить после первичного отстаивания или обработки на тонких ситах (с отверстиями менее 3 мм). Орошаемые биофильтры могут применяться для очистки от углеродных загрязнений, для удаления БПК и нитрификации, а также для третичной нитрификации на стадии доочистки.

■ Удаление БПК

Показатели удельной площади поверхности различных пластиковых загрузок широко варьируются. Поэтому расчет орошаемых биофильтров рекомендуется проводить с использованием **удельной поверхностной нагрузки** (кг БПК в 1 сут на 1 $м^2$ рабочей поверхности), а не объемной нагрузки (кг БПК в 1 сут на 1 $м^3$ загрузки). Удельная поверхностная нагрузка позволяет также точнее оценить характеристики процесса очистки.

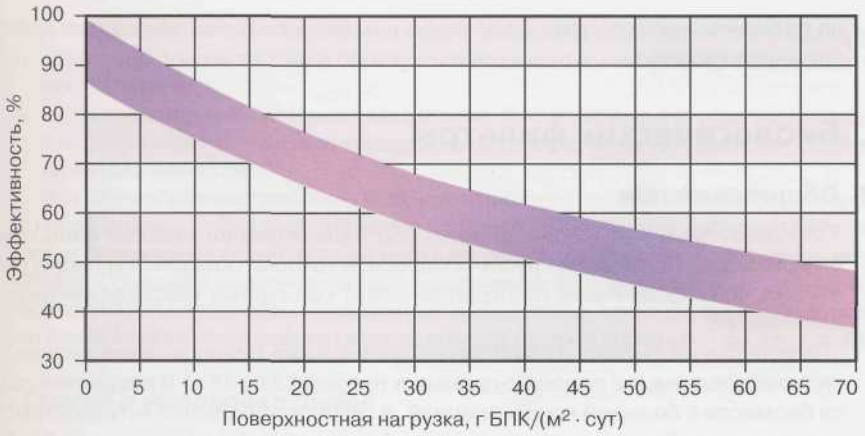


Рис. 32. Эффективность удаления БПК в зависимости от величины удельной поверхностной нагрузки (при 15 °С)

На рис. 32 показана оценка эффективности удаления БПК в зависимости от величины удельной поверхностной нагрузки. При обработке типичных ГСВ после их первичного отстаивания поверхностная нагрузка порядка 5 г БПК/(м^2 · сут) позволяет получить на выходе менее 30 мг БПК/л.

■ Нитрификация

В принципе можно совместить удаление БПК и частичную нитрификацию на одной ступени обработки. Тем не менее по причине влияния величины нагрузки по БПК предпочтительнее использовать две, даже три последовательные ступени обработки с промежуточным отстаиванием (рис. 33). В этих условиях использование орошаемого биофильтра для третичной нитрификации позволяет достигать 80%-й эффективности извлечения аммонийного азота при поверхностной нагрузке порядка 1–1,5 г $N\text{-}NH_4$ в 1 сут на 1 м^2 развитой поверхности загрузки.

В заключение отметим, что при кажущейся простоте орошаемые биофильтры с точки зрения биологической кинетики и внутренней гидродинамики являются сложными системами. Расчет их параметров основывается только



Рис. 33. Эффективность нитрификации в зависимости от величины удельной поверхностной нагрузки по БПК (при 15 °С)

на эмпирических формулах, полученных в пилотных исследованиях и на действующих сооружениях.

2.2. Биологические фильтры

2.2.1. Общие сведения

Используемый в обработке сточных вод термин **биологические фильтры**, или **биофильтры**, обозначает группу способов, в которых объединены биологическая очистка фиксированными (прикрепленными) культурами микроорганизмов и извлечение ВВ.

В технологии биофильтров применяются тонкие биологические пленки, регулярно обновляемые с помощью промывок (цикл от 12 до 48 ч). В результате создается биомасса с большей концентрацией, а главное, с большей активностью, чем у активного ила. Основные преимущества биофильтров по сравнению с обработкой активным илом следующие:

— **меньшая занимаемая площадь**, в частности, благодаря отсутствию стадии осветления. Компактность дает возможность строить закрытые очистные сооружения, ограничивать распространение запаха и шума, придавать им эстетичный внешний вид;

— **нет риска вымывания**, поскольку биомасса закреплена на носителе, позволяющем ей противостоять изменениям расхода воды;

— приспособленность к очистке **разбавленных сточных вод**: скорость потока обрабатываемой воды может быть повышена без вреда для процесса обработки (см. далее);

— **модульная конструкция** и удобство для автоматизации (можно сравнить с батареями фильтров на станциях питьевой воды).

Аэрация может осуществляться путем предварительного насыщения обрабатываемой воды кислородом воздуха (биофильтр **Flopac**) или прямым введением воздуха в реактор (биофильтр **Biofor**).

Способ с **предварительным насыщением** обрабатываемой воды кислородом был разработан для третичной фильтрации в целях снижения остаточной БПК и, кроме того, более полного удаления ВВ. Этой технологии соответствует способ **Flopac**, разработанный компанией «Дегремон» в 70-х гг. Ограничения в его применении обусловлены максимально возможным количеством растворенного кислорода. При атмосферном давлении на практике трудно добиться более 85 % насыщения воды кислородом, т. е. 6–9 мг O_2/л в зависимости от температуры. Можно удвоить эту цифру, рециркулируя 100 % обработанной воды, но это позволит извлечь в лучшем случае 15–20 мг/л БПК.

Попытки преодолеть это ограничение привели к разработке в начале 80-х гг. установок с **подачей кислорода внутрь реактора**. В этом случае особую важность представляют соответственные направления движения потоков воздуха и воды. Практика фильтрации питьевой воды привела к первому из реализованных подходов — реакторам с нисходящим потоком воды и противотоком воздуха. Такой способ создал некоторые проблемы:

— забивание поверхности взвешенными веществами. Перемещение фронта фильтрации и отложение осадка в толще фильтра нарушаются восходящим потоком воздуха, что выражается в быстром росте потерь напора, снижении выхода очищенной воды и сокращении длительности циклов;

— закупорка газом. Противоток газа и жидкости приводит к слиянию пузырей воздуха. В толще загрузки образуются воздушные «карманы», создающие газовую закупорку;

— распространение неприятных запахов. Поступающие сточные воды находятся в верхней части фильтра, и выходящие пузыри воздуха увлекают за собой дурно пахнущие вещества.

Эти разнообразные проблемы вызвали отрицательное отношение к биофильтрации с нисходящим потоком воды и привели компанию «Дегремон» к выбору в 1982 г. технологии **смешанных (сопоточных) восходящих потоков воды и воздуха** — способа **Biofor**. Обращаем внимание на одно исключение: при нитрификации питьевой воды принцип противотока воды и воздуха еще может использоваться, так как риск закупорки газом снижен из-за малого расхода воздуха (способ **Nitrazur** — см. гл. 4, п. 6).

2.2.2. Способ и установка Biofor

2.2.2.1. Общие характеристики

Установка **Biofor** — биологический реактор с культурами микроорганизмов, закрепленных на погруженном в воду слое специального материала. Этот материал на основе вспученной глины, называемый **Biolite**, с плотностью более 1,2 т/м^3 имеет большую удельную поверхность при сильной шероховатости. Такие свойства позволяют сохранять бактериальную пленку, достаточную для очень быстрой активизации биологического процесса, даже после энергичной гидропневматической промывки.

Реактор **Biofor** функционирует с **восходящим потоком воды и воздуха**, что предоставляет многие преимущества: достаточно большую скорость прохождения воды, повышенное задержание ВВ (за счет равномерного распределения ВВ во всем объеме фильтра), высокую эффективность аэрации.

Аэрация осуществляется путем **распределения воздуха, называемого технологическим**, в объеме фильтрующей загрузки. Равномерность распределения обеспечивается сетью коллекторов, на которых установлены мембранные диффузоры **Oxazur**.

Периодические промывки позволяют удалить ил, накопившийся в загрузке вследствие задержания ВВ и размножения бактерий. Промывки водой и воздухом автоматизированы и запускаются в действие либо при достижении максимальной потери напора, либо по окончании предустановленной максимальной длительности цикла. Грязная промывная вода собирается в резервуар, а затем подвергается обработке и используется вновь.

Реактор **Biofor**, разработанный в начале 80-х гг. для вторичной очистки ГСВ, постепенно преобразовался в несколько разновидностей, обеспечивающих решение различных задач. Их можно объединить в два семейства:

— аэрируемые реакторы: **Biofor C** для удаления углерода, **Biofor CN** для удаления углерода с частичной нитрификацией, **Biofor N** для глубокой нитрификации;

— реакторы без аэрации: **Biofor pré-DN** или **Biofor post-DN** для соответственно предварительной или окончательной денитрификации.

2.2.2.2. Аэрируемые установки Biofor

■ Описание

Установка **Biofor** состоит из батареи одинаковых реакторов (биофильтров), построенных на единой бетонной прямоугольной основе, в каждом из которых имеется (рис. 34):

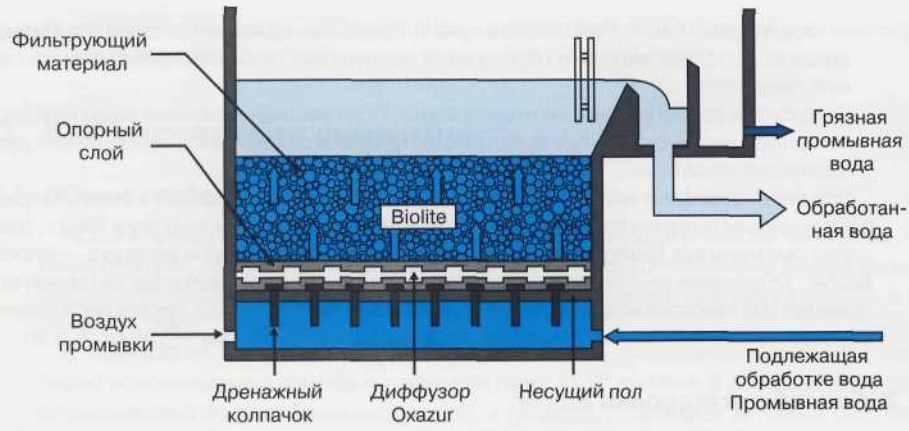


Рис. 34. Принципиальная схема аэрируемого биофильтра Biofor

— колодец подачи исходной воды с защитным ситом;

— несущий пол, поддерживающий гранулированную загрузку и оснащенный дренажной колпачковой системой ввода и распределения жидкостей (воды и воздуха);

— два фронтальных водослива для отвода очищенной воды и промывных вод. Водосливы защищены вертикальной решеткой для успокоения турбулентности и облегчения всплывания пузырей воздуха, прилипших к гранулам загрузки **Biolite**;

— фронтальный сборный желоб, являющийся частью общего коллектора отвода воды от батареи биофильтров.

На несущем полу расположены два промежуточных опорных слоя и около 3–4 м загрузки из материала **Biolite**. Равномерное распределение жидкостей, поступающих под несущий пол фильтра (*исходная сточная вода, промывная вода, воздух промывки*), обеспечивается дренажными колпачками того же типа, что и в песчаных фильтрах, но приспособленными специально для сточных вод; частота их размещения — примерно 50 колпачков на 1 м^2 площади.

Ввод и распределение технологического воздуха осуществляется через опорный слой с помощью диффузоров с эластичной мембраной; частота их размещения — 25 или 50 штук на 1 м^2 площади.

Плотность и гранулометрический состав загрузки **Biolite** выбирают в зависимости от применения биофильтра. Для аэрируемых реакторов **Biofor** в настоящее время используют два типа материала:

— **Biolite L 2,7** с эффективным размером гранул от 2,5 до 2,9 мм;

— **Biolite P 3,5** с эффективным размером гранул от 3,2 до 3,8 мм.

Для особых целей можно выбрать материал **Biolite** с другим гранулометрическим составом.

Кроме описанной батареи реакторов, действующих параллельно или (при необходимости) в параллельных сериях, установка **Biofor** содержит (рис. 35):

— сооружение для распределения подлежащей обработке воды;

— галерею доступа к автоматическим задвижкам, распределительным сетям, дну фильтров, сливным желобам и т. д.;

— помещение с насосами, используемыми для промывки;

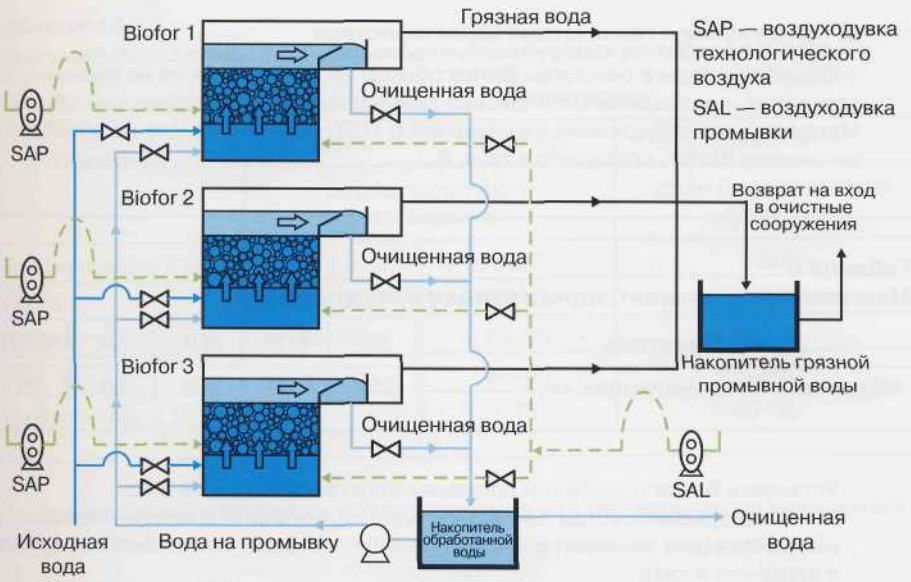


Рис. 35. Принципиальная схема аэрируемого биофильтра Biofor

— помещение для различных воздуходувок и компрессоров;
— резервуар очищенной воды, используемой для промывки (возможна также взаимная промывка между биофильтрами);
— резервуар для сбора загрязненных промывных вод с насосом перекачивания.

■ Работа установки, автоматизация

Сточные воды, пропущенные через сито, подаются в пространство под несущим полом реактора. Число действующих биофильтров устанавливается либо с учетом расхода поступающего потока сточных вод, либо в зависимости от нагрузки по загрязняющим веществам, приходящейся на всю батарею реакторов.

Технологический воздух подается на действующие реакторы постоянно. Его поток обеспечивается или собственной воздуходувкой каждого реактора, или (особенно на крупных сооружениях) центральной воздуходувной станцией с управляющими вентилями на входе в каждый биофильтр.

Обработанная вода, вытекающая через фронтальный слив, после заполнения резервуара для промывки направляется самотеком на выпуск либо подается на вторую ступень биологической обработки.

Процедуры цикла промывки автоматизированы и продолжаются около 50 мин. Цикл состоит из нескольких фаз: промывка воздухом и водой, промежуточная промывка только водой, а затем окончательное ополаскивание водой. Потребность в очищенной воде для промывки составляет около 10 $м^3$ на 1 $м^2$ фильтра. Промывная вода обычно составляет 5–8 % от объема воды, обработанной на данной ступени очистки.

Управление циклами промывки, включение всех двигателей и автоматических задвижек обеспечиваются программируемым автоматом (см. гл. 21, п. 2.1.2).

■ Применение и технические характеристики

Обработка воды в реакторах **Biofor** обычно проводится после ее первичного отстаивания, предварительной физико-химической или биологической обработки. Максимальное содержание загрязнений в ГСВ, допустимое для их обработки на установках **Biofor**, приведено в табл. 8.

Таблица 8
Максимальные концентрации на входе в реактор Biofor

Показатель	*ВВ*	*БПК*	*ХПК*	*NK*	*N-NH_4*
Максимальная концентрация, мг/л	250	300	800	90	75

Установки **Biofor** в основном применяются в следующих случаях:

— на сооружениях, когда компактность установки **Biofor** дает значительные преимущества (*она занимает в 3–5 раз меньше площади, чем обычные сооружения* с активным илом);

— на сооружениях с резкими гидравлическими перегрузками (например, в период дождей). Закрепленная на загрузке биомасса не вымывается, и технические характеристики работы установки, включая возможность процесса нитрификации, восстанавливаются после первой же промывки.

В табл. 9 и 10 приведены скорости и нагрузки, допустимые для различных аэрируемых типов установки **Biofor**, а также средние значения технических характеристик. Эти величины могут изменяться в зависимости от определенных условий: температуры, возможности биоразложения загрязнений и характеристик подлежащей об-

Таблица 9
Допустимые скорости и нагрузки для аэрируемых реакторов Biofor (при температуре 15–20 °С)

Тип реактора Biofor	*Назначение*	*Параметры*		*Величина*
Biofor C	Удаление углерода (БПК)	Скорость воды	$м^3/(м^2 \cdot ч)$	3–16
		Нагрузка по БПК	кг БПК/$(м^3 \cdot сут)$	3–6
Biofor CN	Удаление углерода и частичная нитрификация	Скорость воды	$м^3/(м^2 \cdot ч)$	3–12
		Нагрузка по БПК	кг БПК/$(м^3 \cdot сут)$	1,2–2,0
		Нагрузка по нитрификации	кг N-NH_4/$(м^3 \cdot сут)$	0,4–0,6
Biofor N	Третичная нитрификация	Скорость воды	$м^3/(м^2 \cdot ч)$	3–12 3–20[1]
		Нагрузка по нитрификации	кг N-NH_4/$(м^3 \cdot сут)$	1,2–1,6

[1] Без задачи по задержанию ВВ.

Таблица 10
Типичные показатели эффективности аэрируемых реакторов Biofor

Показатель	Тип реактора		
	Biofor C	*Biofor CN*	*Biofor N*
	после первичного отстаивания		*после биологической обработки*
Тип материала Biolite	P 3,5	L 2,7	L 2,7
ВВ, %	60–80	65–85	40–75
БПК, %	65–85	70–90	40–75
ХПК, %	55–75	60–80	30–60
Нитрификация, %	–	< 75	80–95

работке воды, в частности от соотношения в ней растворенных и взвешенных загрязнений.

■ Снижение БПК

На рис. 36 более наглядно показаны объемные нагрузки по БПК, которые можно допустить на установке **Biofor** в зависимости от цели обработки и величины БПК в исходной воде.

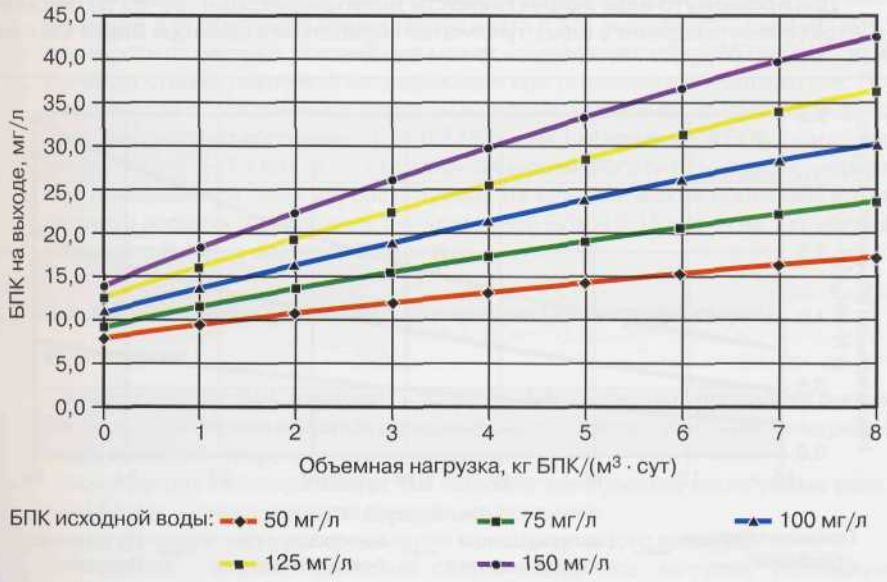


Рис. 36. Влияние объемной нагрузки по БПК на величину БПК в обработанной воде (при 15 °С)

При обработке ГСВ средней концентрации после первичного отстаивания и при нагрузке 2–4 кг БПК/($м^3$ · сут) можно надежно получать БПК на выходе ниже 25 мг/л. На разбавленной воде (БПК менее 70 мг/л) удается даже поднять величину нагрузки до 6 кг БПК/($м^3$ · сут).

Величина допустимой нагрузки зависит от температуры, а гранулометрический состав материала загрузки мало сказывается на удалении БПК.

■ Нитрификация

Максимальная нагрузка по нитрификации [кг $N\text{-}NH_4$/($м^3$ · сут)], как и весь процесс нитрификации, существенно зависит от температуры, а также от соотношения концентраций легко ассимилируемого углерода и $N\text{-}NH_4$, т. е. от проведенной первичной обработки воды. Именно это следует из табл. 9 и видно на рис. 37. Данные в табл. 9 показывают, что нагрузка по БПК около 1,5 кг/($м^3$ · сут) приводит к снижению допустимой нагрузки по нитрификации приблизительно в 3 раза, а кривые на рис. 37 тоже наглядно демонстрируют влияние растворимой БПК на процесс нитрификации (снижение эффективности физико-химической обработки при средней нагрузке).

Когда требуется **частичная нитрификация** (эффективность по параметру NK ниже 70 %), достаточно лишь одной ступени биофильтрации на установке **Biofor CN**. При этом рекомендуется удалять максимальное количество углерода на стадии первичной физико-химической обработки.

Когда необходима **полная нитрификация** (эффективность по параметру NK 80–96 %), выгодно удалять максимальное количество углерода на первой ступени обработки. В таком случае реактору **Biofor N** должен предшествовать реактор **Biofor C** или, при средней нагрузке, аэротенк с активным илом. При этом возможна нитрификация порядка 1,6 кг $N\text{-}NH_4$/($м^3$ · сут) при температуре 20 °С.

Для **промежуточной эффективности денитрификации** (65–85 %) рекомендуется сравнить вариант с одноступенчатой обработкой в реакторе **Biofor CN** с вари-

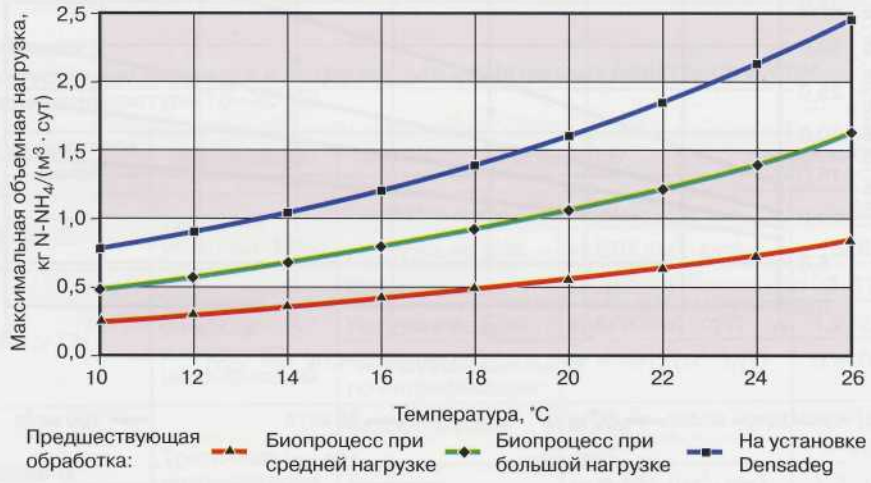


Рис. 37. Влияние температуры на максимальную нагрузку биофильтра по нитрификации

антом двухступенчатой обработки (сначала в реакторе **Biofor C**, а затем в реакторе **Biofor N**) и лишь после этого сделать выбор.

■ **Удаление ВВ**

Технические параметры реактора **Biofor** зависят от выбранного материала загрузки, от концентрации ВВ в поступающей воде и от гидравлической нагрузки на фильтр. Для подлежащей обработке воды с содержанием ВВ менее 100 мг/л эффективность их удаления изменяется от 75 до 85 % при средней скорости воды 3–6 м/ч.

■ **Производство избыточного ила**

Образование избыточной биомассы является следствием извлечения ВВ и роста гетеротрофной и автотрофной биомассы. Оно характерно для биологических систем со средней нагрузкой, рассчитанных на эффективное задержание ВВ. Емкость фильтра по ВВ между двумя промывками обычно составляет 2,5–4,0 кг ВВ на 1 $м^3$ материала загрузки.

Задержанные ВВ извлекаются вместе с промывной водой, где их содержание колеблется от 200 до 1500 мг/л в зависимости от процесса обработки в установке **Biofor**. Промывную воду либо возвращают на сооружения первичной обработки, либо подвергают отдельной обработке отстаиванием или флотацией. Заметим, что этот излишний ил обладает гораздо лучшими характеристиками для отстаивания и обезвоживания, чем обычный активный ил.

■ **Скорость подачи технологического воздуха**

Скорость подачи технологического воздуха, $Нм^3/(м^2 \cdot ч)$, должна быть достаточной для покрытия потребности обрабатываемой воды в кислороде: для окисления углерода, для окисления аммонийного азота и для эндогенного дыхания ила. В зависимости от местных условий она может изменяться от 5 до 25 $Нм^3/(м^2 \cdot ч)$ и даже более на стадии третичной нитрификации при повышенной температуре. При эффективности обогащения кислородом в реальных условиях от 15 до 25 % энергозатраты на аэрацию составляют 0,5–0,7 кВт · ч на 1 кг удаленной БПК (при полной нагрузке), или 2,5–3,1 кВт · ч на 1 кг нитрифицированного $N\text{-}NH_4$. К этим энергозатратам прибавляется энергия, расходуемая на периодические промывки материала загрузки порядка 0,1 кВт · ч на 1 кг удаленной БПК и 0,15 кВт · ч на 1 кг нитрифицированного $N\text{-}NH_4$ в реакторе **Biofor N.**

2.2.2.3. Реакторы Biofor DN без аэрации (денитрификация)

■ **Описание**

Реактор **Biofor без аэрации**, или **Biofor DN**, позволяет проводить биохимическое восстановление нитратов до молекулярного азота с участием денитрифицирующих бактерий, закрепленных на загрузке.

Конструкция реактора **Biofor DN** подобна конструкции аэрируемых реакторов типа **Biofor**. Однако имеются следующие различия:

— отсутствует сеть распределения технологического воздуха;

— другой гранулометрический состав материала загрузки: используется в основном материал **Biolite P 4,5** с эффективным размером гранул 4,2–5,0 мм без опорного слоя. В некоторых случаях также можно использовать **Biolite P 3,5**.

В зависимости от места размещения в технологической линии обработки различаются два типа реакторов **Biofor DN** (рис. 38), которые можно сочетать с другими

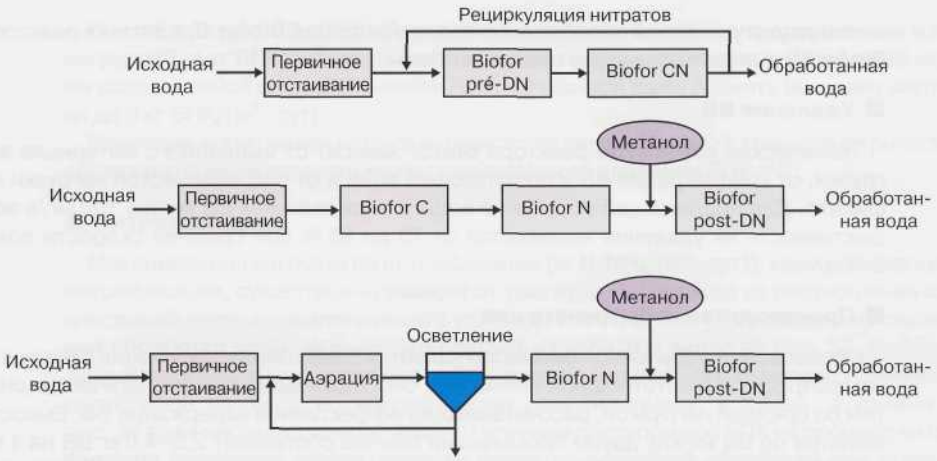


Рис. 38. Примеры технологических линий с использованием реактора Biofor DN

реакторами типа **Biofor** или с установками, использующими активный ил: **Biofor pré-DN** и **Biofor post-DN**. Наличие легко усваиваемого органического ассимилируемого углерода, необходимого для денитрификации, обеспечивается либо (в первом случае) за счет быстро биоразлагаемой части БПК исходной воды после первичного отстаивания, либо (во втором случае) за счет внешнего источника углерода, обычно метанола.

■ Применение и технические характеристики

Критерии применения и расчета параметров двух типов реакторов **Biofor DN** существенно различаются (табл. 11).

Реактор Biofor pré-DN

Реактор **Biofor pré-DN** применяется после первичного отстаивания, с добавлением или без добавления химических реагентов, в сочетании с установленным за ним

Таблица 11
Допустимые скорости и нагрузки для реакторов Biofor DN (при температуре 15–20 °С)

Тип реактора	*Назначение*	*Параметр*		*Величина*
Biofor pré-DN	Предварительная денитрификация	Скорость воды	$м^3/(м^2 \cdot ч)$	10–30
		Нагрузка по денитрификации	кг $N\text{-}NO_3/(м^3 \cdot сут)$	1,0–1,2
Biofor post-DN	Конечная денитрификация (с добавлением метанола)	Скорость воды	$м^3/(м^2 \cdot ч)$	10–35
		Нагрузка по денитрификации	кг $N\text{-}NO_3/(м^3 \cdot сут)$	3,5–5,0

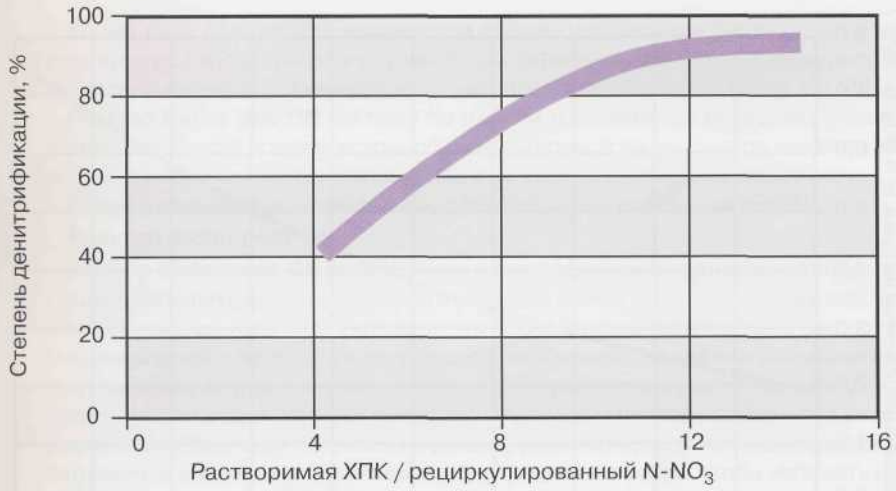


Рис. 39. Степень денитрификации в зависимости от отношения растворимой части ХПК к рециркулированной части N-NO_3

реактором **Biofor N**. Нитраты, образованные при окислении аммонийного азота в реакторе **Biofor N**, частично возвращаются обратно на вход в **Biofor pré-DN** и денитрифицируются благодаря органическому углероду в отстоянной воде.

Эффективность денитрификации находится в прямой зависимости:

— от содержания быстро биоразлагаемой фракции ХПК в исходной сточной воде, другими словами, от *отношения растворимой* части ХПК к рециркулированной части N-NO_3. Именно это показано на рис. 39. Заметим, что задействована также коллоидная часть ХПК, чем частично и объясняется разброс данных, наблюдаемый на графике;

— от степени рециркуляции нитратов, которая может варьироваться от 100 до 400 % от входящего потока.

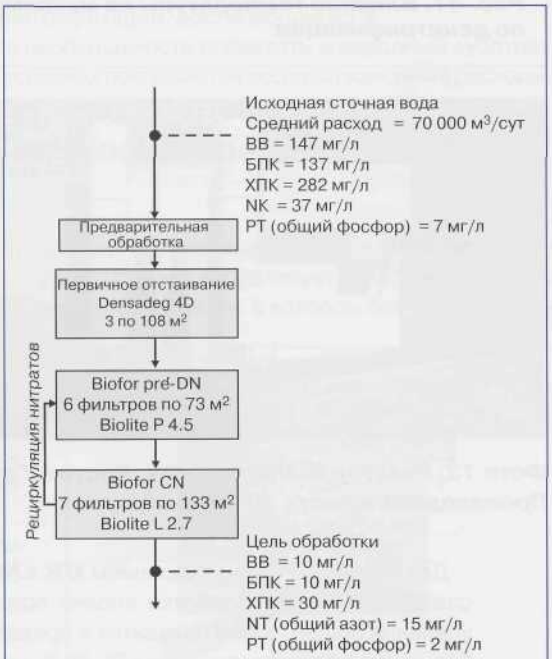


Рис. 40. Очистные сооружения «ShinChun Yang Ju» в Южной Корее

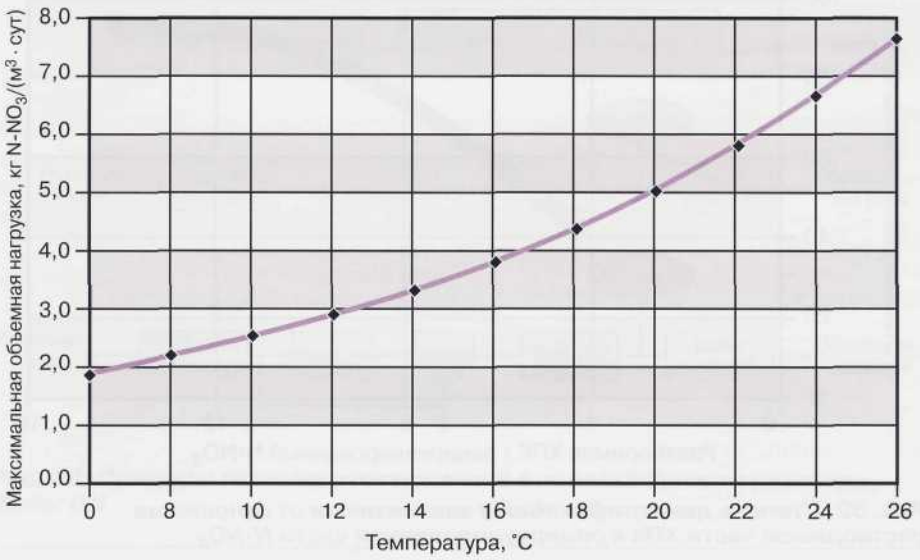


Рис. 41. Влияние температуры на максимальную нагрузку по денитрификации



Фото 13. Реактор Biofor post-DN, Росток (Германия). Производительность 120 000 м³/сут

Для типичных ГСВ с отношением ХПК к NK примерно 10–13 упомянутая выше последовательность обработки вполне пригодна, если требуемая эффективность удаления общего азота находится в пределах 65–70 %. Можно предусматривать и бóльшую эффективность, около 70–80 %, но при этом возникает необходимость в дополнительных внешних источниках углерода и в повышенной степени рециркуляции, что неблагоприятно сказывается на габаритных характеристиках установки, несмотря на значительные скорости воды, допускаемые в реакторе **Biofor pré-DN** (см. табл. 11). Для эффективности свыше 80 % рекомендуется дополнительная ступень обработки в реакторе **Biofor post-DN**.

Кроме того, при расчете параметров должен учитываться растворенный кислород, присутствующий в рециркулируемом потоке, который будет конкурировать с нитратами (понятие так называемого нитратного эквивалента: $[NO_3^-] + 0{,}35[O_2]$).

Реактор **Biofor pré-DN** выгоден по многим причинам: он позволяет утилизировать органический углерод исходной сточной воды, а также снизить количество кислорода, необходимого для удаления БПК, и восстановить щелочность воды.

Пример реализации такой технологической линии показан на рис. 40.

Реактор Biofor post-DN

Реактор **Biofor post-DN** размещается в технологической линии обязательно после стадии нитрификации, реализуемой в реакторе **Biofor N** или в установке с активным илом при низкой нагрузке. Учитывая, что после нитрификации в воде уже нет легко биоразлагаемого органического углерода, необходимо **введение дополнительного углерода** (метанола или его аналога). Этот реагент смешивается с подлежащей нитрификации водой, которая поступает в пространство под несущий пол реактора. Дозирование реагента обязательно должно увязываться с величиной расхода обрабатываемой воды и эквивалентной концентрацией нитратов, чтобы избежать избытка метанола и не ухудшать показатели ХПК и БПК на выходе.

Реактор **Biofor post-DN** имеет следующие особые достоинства:

— очень высокая допустимая гидравлическая нагрузка (см. табл. 11);

— очень высокая допустимая нагрузка по денитрификации, превосходящая 5 кг $N\text{-}NO_3/(м^3 \cdot сут)$ при температуре выше 20 °C (рис. 41);

— высокая эффективность денитрификации, достигающая 95 %.

Главным недостатком является необходимость добавлять углеродный субстрат, из-за чего при неблагоприятных условиях повышаются эксплуатационные расходы.

2.3. Смешанные культуры: способ и реакторы Météor

2.3.1. Общие сведения

Способ **Météor** входит в группу технологий, называемых технологиями со смешанными культурами (см. гл. 4, п. 2.2.4.1). Способ реализуется в биологическом реакторе для удаления углерода и/или нитрификации, в котором бактерии закреплены на подвижном носителе. Носитель представляет собой пластиковые колечки с удельным весом, несколько меньшим, чем у воды, специально предназначенные для длительного и устойчивого заселения бактериями.



Рис. 42. Принцип действия реактора Météor

Реактор **Météor** постоянно аэрируется сжатым воздухом, роль которого заключается, с одной стороны, в доставке необходимого для бактерий кислорода, а с другой — в поддержании взвешенного состояния материала-носителя.

Обрабатываемая вода и ил, покидающие реактор, направляются либо на вторую ступень обработ-



а) Météor C



б) Météor N

Фото 14. Типы носителей, используемых в реакторе Météor

ки, либо в отстойник. Часть отстоянного ила возвращается на вход в реактор **Météor**. Носитель задерживается в реакторе при помощи неподвижной решетки с соответствующим по размеру прозором между прутьями (рис. 42).

Имеются два типа реактора с разным материалом-носителем (фото 14):

— **Météor C**, предназначенный для очистки от углеродного загрязнения;

— **Météor N**, применяемый в основном для нитрификации.

Во всех случаях использования реактора **Météor** настоятельно рекомендуется тщательная предварительная обработка воды: процеживание через тонкие решетки или сита после первичного отстаивания.

2.3.2. Реактор Météor C

Носитель в реакторе **Météor C** (см. фото 14, *а*) представляет собой полиэтиленовые элементы диаметром 45 мм и длиной 35 мм, имеющие удельную поверхность примерно 310 $м^2/м^3$. Прозор между прутьями задерживающей решетки — 25 мм.

Météor C — способ биологической обработки с высокой нагрузкой [до 30 кг ХПК/($м^3$ · сут)], предназначенный главным образом для обработки ПСВ. Максимальная степень заполнения материалом составляет 40 % от объема реактора.

В зависимости от требуемой степени очистки реактор может использоваться:

— для предварительной обработки перед очисткой активным илом (такая схема с успехом используется для расширения очистных сооружений или при их реконструкции);

— для последовательной двухступенчатой обработки с последующим отстаиванием или, для некоторых видов ПСВ, с флотацией.

Две эти схемы показаны на рис. 43.

2.3.3. Météor N

В реакторе **Météor N** материал-носитель состоит из полиэтиленовых колец меньшего размера, чем носитель в реакторе **Météor C** (см. фото 14, *б*): диаметр — 10 мм, длина — 7 мм. Удельная поверхность увеличена приблизительно до 870 $м^2/м^3$. Прозор между прутьями задерживающей решетки уменьшен до 5 мм.

Реактор **Météor N** применяется по двум различным схемам:

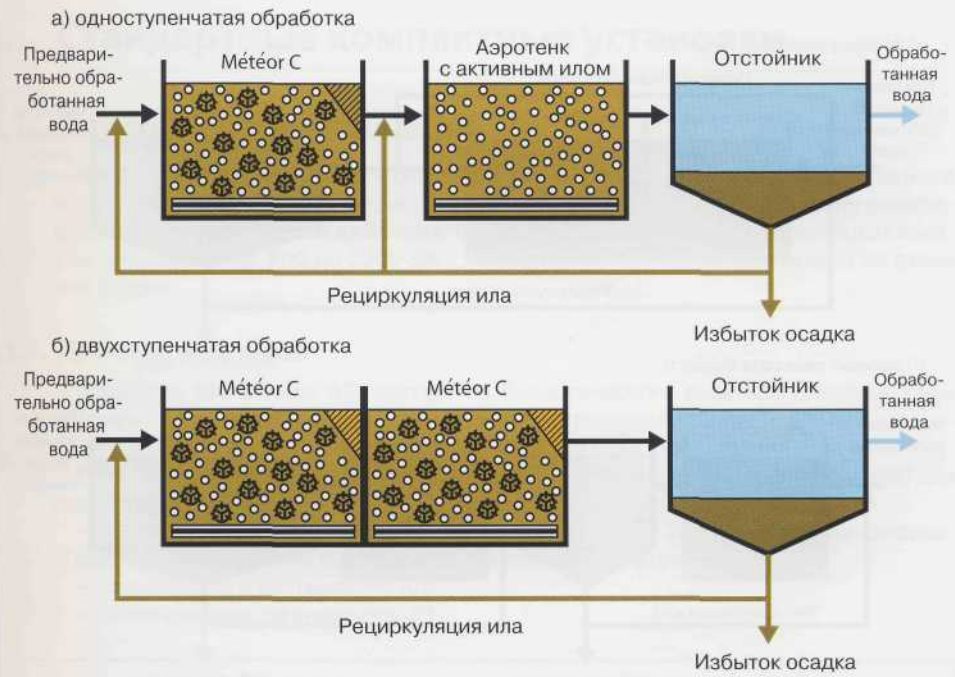


Рис. 43. Схемы использования реактора Météor

— **нитрификация предварительно обработанной воды** в реакторе **Météor** (так называемая версия **Météor CN**) после денитрификации в аноксидной зоне и с рециркуляцией иловой смеси из отстойника на вход в линию обработки. Работа такой технологической линии подобна обычной обработке активным илом, рассчитанной для полного удаления азота, но с одним существенным отличием: поскольку нитрифицирующие бактерии иммобилизованы на материале-носителе, минимальный возраст ила больше не является расчетным параметром. Эта особенность позволяет значительно (приблизительно в 3 раза) уменьшить необходимый объем аэрируемого реактора. Кроме того, задействование ила с меньшим возрастом позволяет усилить роль более активной популяции бактерий-гетеротрофов и тем самым ускорить динамику денитрификации. Таким образом, реактор **Météor CN** особенно подходит для следующих случаев:

- **реконструкция** очистных сооружений без значительной их модификации: разделение существующего аэротенка на две различных зоны (аноксии и реактора **Météor CN**), усиление системы аэрации, установка насосов рециркуляции иловой смеси и задерживающих решеток; это позволит обеспечить необходимое удаление общего азота на сооружениях, первоначально предназначенных только для удаления углерода;
- **малые очистные сооружения в зонах с холодным климатом** или подверженных сезонным изменениям поступления загрязнений: наличие иммобилизованных бактерий обеспечивает быстрое возобновление работы сооружений после остановки и поддерживает нитрифицирующую активность бактерий даже при низких температурах;

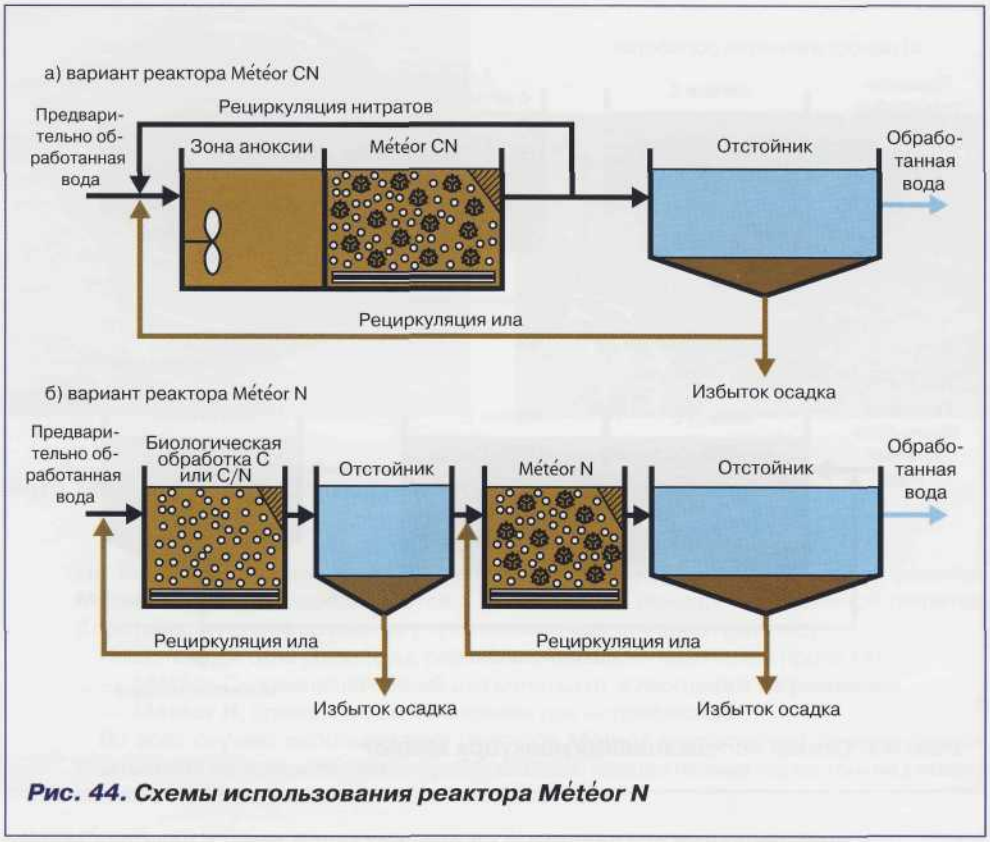


Рис. 44. Схемы использования реактора Méteor N

— **третичная нитрификация** (на стадии доочистки) предварительно обработанных сточных вод, за которой следует ступень сепарации (вариант реактора **Méteor N**). Главной целью в этом случае является удаление аммонийного азота или достижение необходимого содержания NK на выходе. Реактор **Méteor N** также используется для нитрификации сточных вод с высокой концентрацией $N\text{-}NH_4$, например таких, как потоки, образующиеся при метановом сбраживании осадков и возвращаемые на очистные сооружения.

Две эти схемы показаны на рис. 44.

2.3.4. Достоинства и недостатки

Главными достоинствами способа **Méteor** являются:

— быстрое и эффективное устранение углеродных загрязнения [при нагрузке до 30 кг ХПК/($м^3$ · сут)] или аммонийного азота [при нагрузке до 0,6 кг $N\text{-}NH_4$/($м^3$ · сут)];

— существенный выигрыш в объеме реактора;

— стабильная и надежная обработка сточных вод;

— отличное решение для реконструкции или расширения очистных сооружений.

Из недостатков можно указать следующие:

— сложность полного удаления общего азота на некоторых видах сточных вод (при низком соотношении БПК/NK, при повышенном содержании NK);

— получение нестабилизированного избыточного биологического ила (осадка), характерного для очистных сооружений со средней нагрузкой.

3. Стандартные компактные установки

3.1. Способ и установка Bio-S

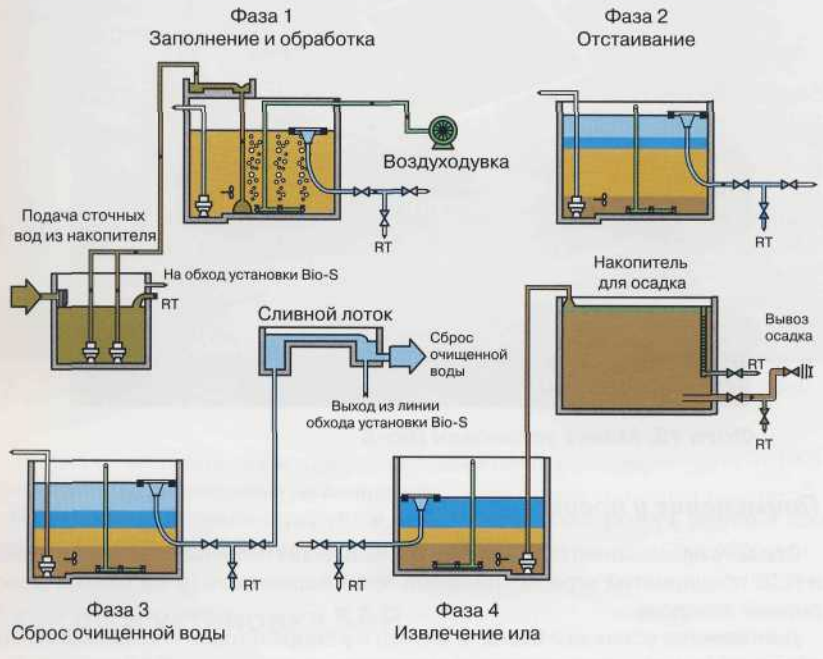
Bio-S — способ и установка очистки сточных вод с использованием **активного ила при низкой нагрузке**, в едином реакторе, действующем **по принципу реакторов последовательного действия**. Он предназначен и рассчитан для малых населенных пунктов (от 200 до 2000 ЭЖ). Установка может быть изготовлена из стали или бетона.

3.1.1. Принцип действия

Установка **Bio-S** (рис. 45) состоит из биологического реактора с переменным уровнем сточных вод, который соединен с резервуаром-накопителем, предназначенным для периодической подачи сточных вод в реактор.

Реактор работает в циклическом режиме. Типичный цикл включает обычные для реакторов такого принципа действия последовательные фазы:

— заполнение с аэрацией для окисления углеродных загрязнений и нитрификации и/или заполнение без аэрации для денитрификации;
— осветление и отстаивание ила;
— слив очищенной воды;



RT — возврат на вход в установку

Рис. 45. Принципиальная схема установки Bio-S

— удаление избыточного биологического ила (осадка).

Количество циклов в сутки и длительность фаз программируются в соответствии с изменениями расхода и характеристик сточной воды. Предусмотрена работа установки **Bio-S** в цикле 24 ч, или в двух циклах по 12 ч для обработки концентрированных сточных вод, или в двух циклах по 12 ч, или в четырех циклах по 6 ч для более разбавленных сточных вод (какими обычно являются ГСВ).

3.1.2. Описание установки

Установка **Bio-S** (фото 15) включает:

— **резервуар-накопитель**, выполняющий три функции: перекачивание процеженной сточной воды, сглаживание пиковых гидравлических нагрузок, накопление сточных вод во время фаз осветления и слива очищенной воды;

— **один биологический реактор** с системой аэрации барботажем воздуха, перемешиванием с помощью погружной мешалки, автоматизированным плавучим сливным устройством и системой отвода избыточного осадка;

— **накопитель для хранения избыточного осадка** с вертикальной дренажной решеткой;

— блок управления установкой, оборудованный **программируемым автоматом и устройством дистанционного наблюдения**.



Фото 15. Макет установки Bio-S

3.1.3. Применение и преимущества

Область применения способа **Bio-S**: в основном типичные бытовые сточные воды и ПСВ предприятий аграрно-пищевой промышленности (в частности, молочных и сырных заводов).

Достоинства установки **Bio-S** те же, что и у биореакторов последовательного действия:

— простота функционирования;

— отсутствие погружного подвижного оборудования (в частности, нет мостового скребка);

— превосходное отстаивание ила;



Фото 16



Фото 17

— полная автоматизация с дистанционным наблюдением;
— удобство размещения на площадке.

На фото 16 и 17 демонстрируется компактность сооружения (единый корпус) и удобство его размещения на площадке.

3.2. Способ и установка S&P

Установка **S&P** — компактное сооружение для обработки бытовых сточных вод с **изменяемой производительностью от 50 до 3000 ЭЖ**, основанное на **системе биологических дисков**.

Принцип действия установки **S&P** основан на технологии полной обработки сточных вод, поэтому она предусматривает в стандартном варианте следующее:



***Фото 18.** Собранный элемент установки для размещения в контейнере*

— механическая **предварительная обработка** процеживанием, удалением песка и жира, а также первичным отстаиванием в мультисекционной камере;
— **ограничение и регулирование расхода** сточных вод с использованием либо черпакового колеса, либо распределителя потока (на несколько параллельных блоков);
— **биологическая обработка на дисках**, предназначенная для удаления углеродных загрязнений. Диски из полипропилена смонтированы на горизонтальном валу, вся конструкция размещается в емкости из полипропилена или бетона. Вал напрямую соединен с редуктором двигателя;
— **тонкослойный отстойник** для отделения осадка от обработанной воды. Так как от дисков отделяется только поступающий на отстойник избыточный ил, использование такой технологии позволяет уменьшить занимаемую площадь больше чем на 75 %. Осадки извлекаются периодическим откачиванием;
— в зависимости от требуемых норм очистки сточных вод установка может быть дополнена следующими видами обработки:



***Фото 19.** Собранный элемент установки для размещения в контейнере*

- нитрификация (вторая ступень дисков);
- химическая дефосфатация (синхронное дозирование $FeCl_3$);
- третичная очистка фильтрацией и обеззараживание (гипохлоритом натрия или кальция).

Предусмотрены три варианта размещения установки: в здании, заглубленное или в контейнере (см. фото 18 и 19).

Технология **S&P** пригодна для обработки сточных вод гостиниц, центров отдыха, отдельных коттеджей и малых населенных пунктов и имеет следующие преимущества:

— удобство эксплуатации и обслуживания;
— приспособленность к переменным расходу сточных вод и нагрузке по органическим загрязнениям;
— быстрота проектирования и монтажа на месте размещения;
— отсутствие внешних раздражителей (шума и запаха) при работе.

3.3. Способ Rhizopur

Rhizopur — это новый запатентованный компанией «Дегремон» способ обработки бытовых сточных вод, предназначенный для мелких населенных пунктов. В нем сочетаются орошаемый биофильтр и площадки инфильтрации, засаженные тростником, которые называют **ризофильтрами** (от фр. *rhizofiltres*). Взятые по отдельности, оба элемента хорошо известны. Оригинальность способа **Rhizopur** состоит как раз в их объединении.

На рис. 46 представлена общая технологическая линия обработки сточных вод и осадка по способу **Rhizopur**.

После предварительной обработки исходная сточная вода поступает на насосную установку, которая подает воду на верх **орошаемого биофильтра** 4-метровой высоты **с пластиковой загрузкой**. Эта первая ступень обеспечивает обработку растворимых и коллоидных углеродных соединений и, возможно, нитрификацию.

Смесь биомассы с обработанной водой подается насосным агрегатом на ступень обработки на ризофильтрах. Число используемых ризофильтров равно или кратно

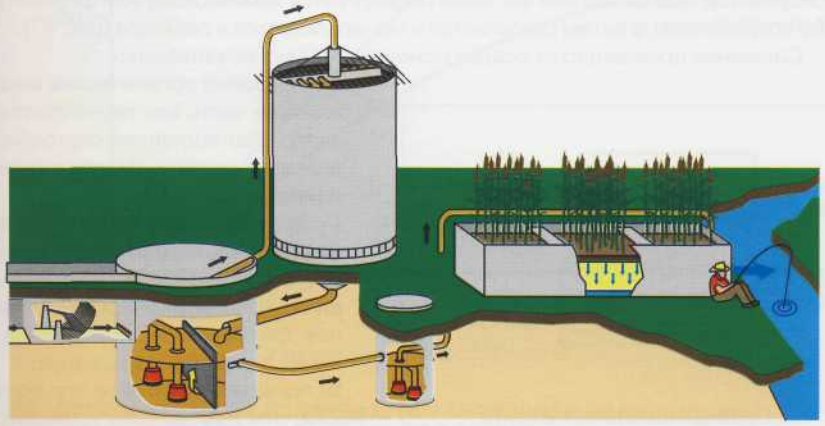


Рис. 46. Схема способа Rhizopur

трем, чтобы можно было чередовать периоды фильтрации и перерыва в их работе. Период созревания ризофильтра должен быть в два раза больше периода подачи на него упомянутой смеси.

Фильтрующая масса состоит из трех слоев с величиной гранул, возрастающей от поверхности ко дну: в верхнем слое — песок, в нижних слоях — гравий.

В песок высаживаются растения тростника (*Phragmites australis*), устойчивые к таким условиям грунта. Их главная роль заключается в стабилизации проницаемости фильтрующей загрузки за счет механического действия корневищ (ризом), которые также служат носителем для прикрепления на них бактерий.

Решение проблемы осадков существенно упрощено. Осадок поступает вместе с жидкостью на поверхность ризофильтров и подвергается медленному аэробному сбраживанию. Накопленный слой осадка достигает 25 см за год при полной загрузке установки. Извлечение сброженного осадка должно производиться, когда толщина слоя достигнет 1–1,5 м, и выполняется механическими средствами. Дальнейшее назначение осадка выбирается в зависимости от местных условий.

Правильно спроектированная и рассчитанная технологическая линия по способу **Rhizopur** обеспечивает соблюдение требований по сбросу очищенных сточных вод для обычных зон: ХПК <125 мг/л, БПК < 25 мг/л, содержание ВВ < 35 мг/л. Степень нитрификации аммонийного азота зависит от местных условий (температуры, фактической нагрузки и т. д.).

По своим техническим характеристикам (малая потребность в обслуживании, малое энергопотребление, медленное и стабильное производство осадка) способ **Rhizopur** особенно подходит для небольших сооружений. В настоящее время в эксплуатации находятся три десятка станций производительностью от 100 до 1000 ЭЖ.

4. Снижение производства осадка

Понятие **снижение производства осадка** применяется к технологиям, позволяющим снизить массу ила непосредственно в источнике их образования. Включенные в линию обработки сточных вод, эти технологии реализуются совместно с процессами обработки сточных вод активным илом: рециркулирующий ил до своего возвращения в биореактор полностью или частично подвергается химическому или ферментативному воздействию, а затем разлагается и минерализуется в реакторе (рис. 47).

Снижение производства осадка основано на двух механизмах:

— **гидролиз органических веществ** — плотная часть ила переводится в частично растворенное состояние, превращаясь в легко биоразлагаемые соединения;

— воздействие **химического или биологического стресса** — микроорганизмы вынуждены направить большую часть своей энергии на обеспечение физиологических функций выживания в ущерб размножению.

Используемые вместе или по отдельности, эти два явления приводят к значительному уменьшению массы производимого осадка (до 80 и даже до 95 % в очень благоприятных случаях).

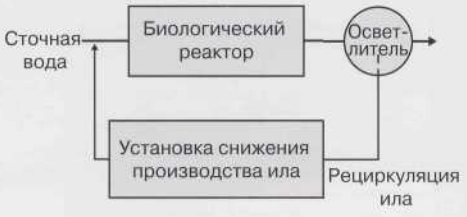


Рис. 47. Принципиальная схема снижения производства осадка на очистных сооружениях

Поскольку уменьшение массы осадка получают за счет органической фракции (минеральные вещества в основном находятся в растворе и проходят очистное сооружение насквозь), технологии снижения производства осадка используются только в отношении ила, который проходит через аэратор и рециркулируется в аэротенк. Подобная обработка осадка после первичного отстаивания не производится.

Компания «Дегремон» предлагает два различных способа снижения производства осадка (ила): один основан на химическом окислении озоном — способ **Biolysis O**, другой — на ферментативном гидролизе органических веществ (ОВ) — способ **Biolysis E**.

4.1. Общие соображения

Интеграция технологии снижения производства осадка (ила) в технологическую линию обработки сточных вод затрагивает функционирование и параметры различных установок очистных сооружений. Внедрение этой технологии требует рассмотрения общей проблематики обработки воды и осадка в комплексе.

■ Биологический реактор (аэротенк)

Солюбилизация ила сопровождается высвобождением легко биоразлагаемых ОВ и питательных веществ, поглощаемых активной биомассой. Эта добавочная нагрузка возрастает настолько, насколько интенсивно проводится снижение производства осадка. Минерализация углеродной и азотной фракций (нитрификация)

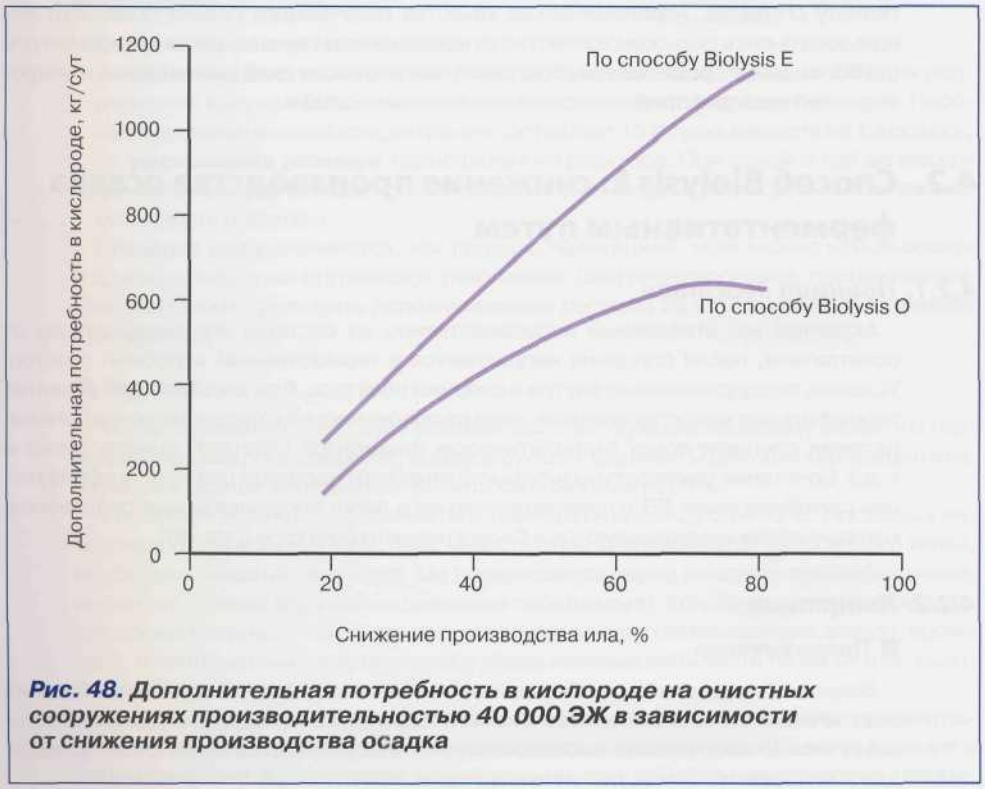


Рис. 48. Дополнительная потребность в кислороде на очистных сооружениях производительностью 40 000 ЭЖ в зависимости от снижения производства осадка

влечет за собой дополнительную потребность в кислороде, которая может достигать 40 % от обычной потребности очистных сооружений (рис. 48).

Кроме того, снижение производства ила сопровождается ростом его **минерализации** примерно на 10 %. С другой стороны, озонирование прямым образом действует на нитчатые бактерии и ограничивает их рост. Таким образом, технология снижения производства осадка повышает надежность технологической линии обработки сточных вод и дает возможность увеличить концентрацию активного ила в биологическом реакторе.

■ **Проблема сброса очищенной сточной воды и осадков**

Солюбилизация (гидролиз) ВВ также высвобождает фракцию ОВ, неразлагаемых биологическим путем (клеточные структуры, продукты метаболизма микробов и т. д.), за счет которой после разбавления сточными водами, поступающими на станцию, **несколько повышается величина ХПК** обработанной воды (на 5–15 мг O_2/л). Этот небольшой «довесок» пропорционален величине снижения производства осадка (ила).

Таким же образом при сокращении избыточного ила в обработанную воду высвобождается ранее ассимилированный фосфор, концентрация которого изменяется в зависимости от типа используемого процесса обработки ила.

Технологии снижения производства осадка оказывают слабое влияние на **состав ила**. Снижение содержания ОВ примерно на 10 % при установившемся режиме позволяет, тем не менее, сохранить вполне достаточную для сжигания ила низшую теплоту сгорания. Агрономические качества получаемого осадка позволяют использовать его в сельском хозяйстве за исключением случаев, когда в исходном иле (до проведения процесса его обработки) концентрация тяжелых металлов и микрозагрязнителей уже приближается к предельным нормам.

4.2. Способ Biolysis E: снижение производства осадка ферментативным путем

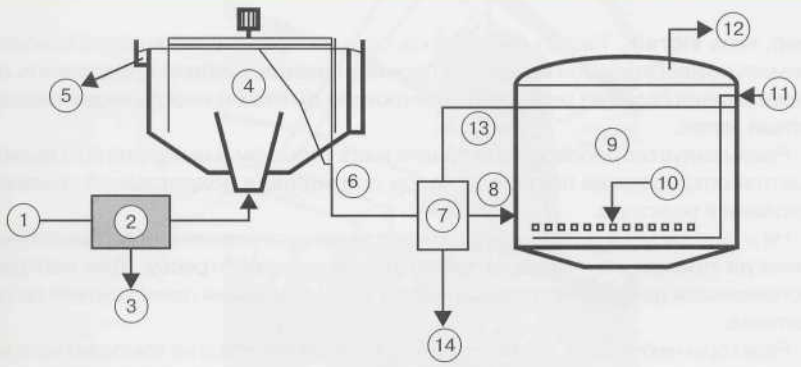
4.2.1. Принцип действия

Активный ил, отведенный непосредственно из системы его рециркуляции от осветлителя, после сгущения направляется в термофильный аэробный реактор. Условия, поддерживаемые внутри и снаружи реактора, благоприятны для развития термофильных микроорганизмов, одна из особенностей которых заключается в выделении специфических гидролитических ферментов (протеаз, амилаз, липаз и т. д.). Сочетание температуры и ферментативного гидролиза приводит к эффективной солюбилизации ВВ с превращением их в легко биоразлагаемые соединения, которые затем минерализуются в биологическом реакторе (рис. 49).

4.2.2. Концепция

■ **Процеживание**

Защита оборудования (приборов и теплообменников) от засорения и забивания обеспечивается процеживанием биологического ила перед его сгущением. Установку можно оборудовать системой автоматической чистки и винтовым прессом для уменьшения объема удаляемых отходов.



1. Поступление рециркулируемого ила
2. Узел процеживания
3. Отбросы с сита
4. Флотатор
5. Осветленная вода
6. Сгущенный ил
7. Теплообменник поступающего/выходящего ила
8. Холодный ил на входе в реактор
9. Термофильный реактор ферментации
10. Диффузоры по дну реактора
11. Подача воздуха
12. Выход газов
13. Перелив из реактора
14. Солюбилизированный ил, направляемый в аэротенк

Рис. 49. Способ Biolisis E

■ Сгущение

Сгущение выполняет две функции:

— **внесение достаточного количества субстрата** (разлагаемых ВВ) для поддержания высокой биологической активности в термофильном реакторе. Необходимая минимальная концентрация составляет 15 г сухих веществ на 1 л осадка;

— **уменьшение размера** термофильного реактора. При одной и той же массовой нагрузке чем больше концентрация ила на входе в реактор, тем компактнее может быть реактор.

Сгущение ила выполняется, как правило, флотацией, хотя можно использовать и другие технологии: статическое уплотнение, центрифугирование, процеживание. При этом важно учитывать дополнительные расходы на использование полимера (флокулянта).

■ Реактор

Чтобы определить сочетание условий, способствующих хорошему развитию термофильных микроорганизмов, продуцирующих ферменты для солюбилизации ила, изучались разные конструкции реакторов и режимы работы.

В реакторе должна поддерживаться температура между 55 и 65 °С. Поскольку интенсивность окисления в системе недостаточна для выработки эндогенного тепла, необходим внешний подогрев. Он производится через внешние теплообменники, питаемые горячей водой и соединенные параллельно. Конструкция теплообменников предусматривает предотвращение потерь тепла (теплоизоляция, кожух); кроме того, теплообменники ила позволяют вновь использовать часть тепла от ила, выходящего из реактора.

Поскольку термофильные микроорганизмы также микроаэрофильны, концентрация растворенного кислорода поддерживается на уровне ниже 0,5 мг/л. Аэрация и перемешивание выполняются одновременно при действии диффузоров (напри-

мер, типа **Vibrair**). Расчет параметров сети распределения воздуха основан на минимально необходимой мощности перемешивания. Следует предпринять меры для улавливания газов из реактора, содержащих аммиак и иногда выделяющих неприятный запах.

Рекомендуется непрерывная подача ила в термофильный реактор. Однако допускаются остановки на несколько часов при условии поддержания температуры и аэрации в реакторе.

На этапе запуска могут наблюдаться случаи вспенивания, если биологический ил никогда прежде не подвергался энзиматическому стрессу. Для нейтрализации вспенивания достаточно предупредительного введения пеногасителя по сигналам датчика.

Реакторы небольших размеров могут изготавливаться из композитного материала или из стали, а крупные установки — из бетона. Для предотвращения коррозии выполняется специальная облицовка до верхнего уровня жидкости.

4.2.3. Технические характеристики

Способ **Biolysis E** можно применять на существующих или вновь строящихся сооружениях для обработки ПСВ и ГСВ. Можно рассчитывать на снижение производства осадка **до 80 %** по массе сухих веществ, если продолжительность пребывания жидкости в термофильном реакторе составляет 24–48 ч. Жидкость на выходе из реактора, состоящая из легко усваиваемых соединений углерода (3–5 г/л по ХПК), используется для увеличения эффективности биологической денитрификации и дефосфатации.

Для достижения номинальных характеристик работы системы может потребоваться от одной недели до одного месяца после ввода установки в действие и до 48 ч после недельной остановки при условии поддержания в реакторе температуры, оптимальной для развития бактерий.

На фото 20 и 21 приведены два примера реализации данной технологии. На фото 20 показаны сооружения, на которых с помощью установки **Biolisys E** достигнуто снижение производства избыточного ила на 2,6 т сухих вещества в сутки, т. е. на 70 %. Технологическая линия установки **Biolisis E** состоит из реактора термофильной ферментации объемом 600 м^3 и флотатора диаметром 12 м.



Фото 20. Очистные сооружения «Vannes Tohannic» (Бретань, Франция). Производительность 60 000 ЭЖ



***Фото 21.** Реактор ферментации — пилотная установка в Вербери (Уаза, Франция). Производительность 3000 ЭЖ*

4.3. Способ Biolysis O: снижение производства осадка химическим путем

4.3.1. Принцип действия

Ил, отведенный из биологического реактора, обрабатывается содержащим озон газом и возвращается на вход очистных сооружений (рис. 50). Окисляющее действие озона, особенно на ОВ, влечет за собой частичную солюбилизацию ВВ и высвобождение биоразлагаемой фракции. После возвращения в биологический реактор эти соединения разлагаются и минерализуются. Оставшийся в газе-носителе кислород используют для частичного покрытия дополнительной потребности в кислороде при разложении солюбилизированного ила.

4.3.2. Концепция

■ Сгущение

В зависимости от содержания ила в аэротенке и режима работы мешалки может оказаться необходимым сгущение ила.

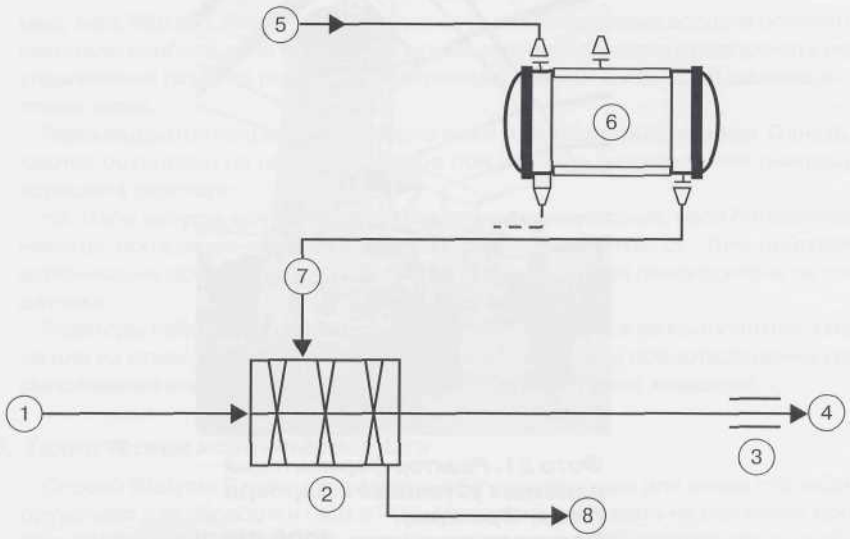
■ Смеситель газа и жидкости

Роль смесителя, специально разработанного для данного способа, заключается в обеспечении наиболее полного контакта озона с обрабатываемым илом. Солюбилизация происходит за счет следующих двух процессов, проходящих одновременно:

— разрушение структуры флокул ила механическим воздействием;

— химическое окисление ОВ, приводящее к лизированию микроорганизмов и, следовательно, к солюбилизации плотной части осадка.

Химические реакции, происходящие между озоном и ОВ, идут с достаточно большой скоростью, что приводит к быстрому — за несколько секунд перемешивания — поглощению всего введенного озона.



1. Поступление биологического ила
2. Смеситель газа и жидкости
3. Система диспергирования
4. Возврат солюбилизированного ила в аэротенк
5. Подача чистого кислорода
6. Озонатор
7. Озонсодержащий газ
8. Отработанный газ, направляемый в аэротенк

Рис. 50. Способ Biolysis O

■ Производство озона

Процесс обработки ила протекает оптимальным образом, если содержание озона в газе-носителе превышает 10 %. Для этого необходимо получать озон из чистого кислорода (см. гл. 17, п. 4). На малых и средних очистных сооружениях снабжение кислородом может осуществляться из емкости с жидким кислородом, снабженной испарителем, например, «Oxyduc». На крупных сооружениях необходима отдельная установка для производства кислорода (типа генераторов кислорода PSA, VSA — см. гл. 17, п. 4.1.1).

■ Рекуперация кислорода

Жидкость после смесителя, обогащенная растворенным и газообразным кислородом, возвращается в аэротенк. Устройство для распределения позволяет вернуть значительную часть кислорода для компенсации возросшей потребности ила в кислороде, возникшей в результате его обработки.

4.3.3. Технические характеристики

Способ **Biolysis O** можно использовать на существующих или вновь строящихся сооружениях очистки сточных вод. Можно рассчитывать на снижение производства осадка **до 80 %** по массе сухих веществ (рис. 51). При любом выбранном уровне снижения производства осадка способ **Biolysis O** повышает надежность работы технологической линии обработки сточных вод, подавляя размножение нитчатых бактерий, вследствие чего иловый индекс остается в пределах 50–80 мл/г (рис. 52).



Рис. 51. Очистные сооружения в Эйдуалле (Франция): производство осадка было снижено на 60 % (по массе сухих веществ) при максимуме до 80 %

С другой стороны, изменение структуры флокул осадка позволяет получить лучшие показатели влажности при последующем обезвоживании излишков ила.

Установка по способу **Biolysis O** легко модифицируется в зависимости от потребности биологического реактора в кислороде. Для этого достаточно изменить коли-

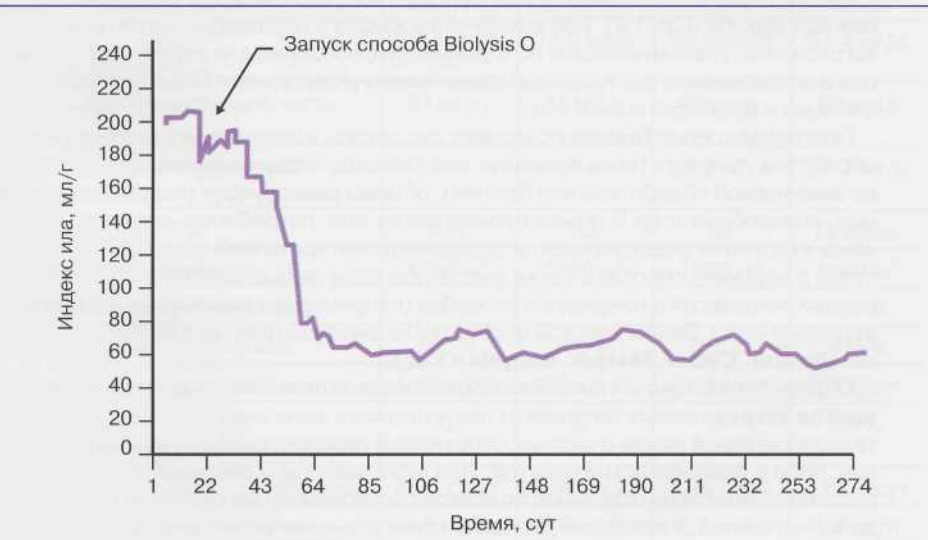


Рис. 52. Влияние способа Biolysis O на очистных сооружениях в Эйдуалле (Франция) на способность активного ила к отстаиванию

чество вводимого озона или массу ила, направляемого в смеситель. Полезно проводить снижение массы ила во время периодов низкой нагрузки (по ночам, в конце недели), чтобы использовать запас производительности воздуходувного оборудования.

5. Программы расчета параметров биологических процессов: Ondeor

Расчет параметров очистных сооружений может выполняться в общем виде на основе обобщенных параметров, соответствующих конкретной величине производительности, выраженной в ЭЖ. Такой подход дает грубую оценку необходимого объема резервуаров.

Однако для точного определения параметров с учетом особенностей очистных сооружений, а главное — качества подлежащей обработке сточной воды необходимо воспользоваться специальным **программным обеспечением**.

С этой целью компания «Дегремон» разработала **серию собственных программ Ondeor** для расчета параметров сооружений с активным илом, с биофильтрами и мембранными биореакторами.

Алгоритмы расчета, использованные в этих программах, базируются на основных теоретических формулах [уравнения Моно (Monod), влияние температуры на кинетику и т. д.], подкрепленных результатами долгосрочных наблюдений на действующих сооружениях. Особенно это относится к расчету эффективности первичного отстаивания, кинетики нитрификации и денитрификации, биологического удаления фосфора к производству осадка и потребности в кислороде.

Кроме того, необходимые первичные данные основываются на типологии сточных вод (см. гл. 4, п. 1.9). Все компоненты каждого параметра, характеризующего загрязнение, рассчитываются по отдельности, особенно для первичного отстаивания и потребности в растворимых соединениях углерода при биологической нитрификации и дефосфатации и т. д.

Программы серии **Ondeor** позволяют рассчитать в целом технологическую линию обработки, получить такие величины, как площадь первичных отстойников (с физико-химической обработкой или без нее), объемы резервуаров (аэробных, аноксидных, анаэробных и др.), объем производства ила, потребность в кислороде, площадь вторичных осветлителей, и определить тип третичной обработки в соответствии с нормами сброса, а также учесть при этом любые особенности предусмотренных технологий и конкретных способов (например, разных вариантов обработки активным илом, биологической обработки на биофильтрах типа **Biofor**, на установках **Ultrator**, **Cyclor**, **Météor**, **Biolysis** и т. д.).

Определение и расчет линии обработки осадков позволяет оценить **объемы возвратов загрязненных потоков** от нее, которые в зависимости от своего состава и технологической линии очистных сооружений подаются либо в первичный отстойник, либо в биологический реактор. При этом частицы и растворимые соединения рассматриваются по отдельности: всякое растворенное загрязнение считается как дополнительное, а всякое загрязнение минеральными частицами считается инертным, проходящим через очистные сооружения на установку обработки осадка. Эти возвраты, как правило, составляют порядка 2–15 % от расхода исходной сточной воды и содержащихся в ней загрязнений в зависимости от выбранной технологической линии обработки осадков.

Учет возвратов влечет более или менее значительные поправки в расчет технологических линий обработки воды и осадка.

В табл. 12 приведены примеры расчета параметров для одних и тех же очистных сооружений с производительностью 10 000 м^3/сут в нескольких вариантах: бóльшая или меньшая концентрация сточных вод, учет возвратов от обработки осадка, наличие или отсутствие первичного отстаивания.

Исходные данные:

— расход сточных вод 10 000 м^3/сут;

— температура 12 °С;

— общий азот на выходе 15 мг/л.

Технология очистки активным илом: первичная аноксия, аэрация, осветление с первичным отстаиванием или без него.

Как можно видеть из этих примеров, отношение БПК — NK существенно влияет на расчет денитрификации:

— **в примере 1**: БПК исходной сточной воды позволяет денитрифицировать только $^2/_3$ азота. Оставшаяся часть будет денитрифицирована по кинетике эндогенного дыхания ила более медленной, вследствие чего требуется увеличение объема аноксидной зоны;

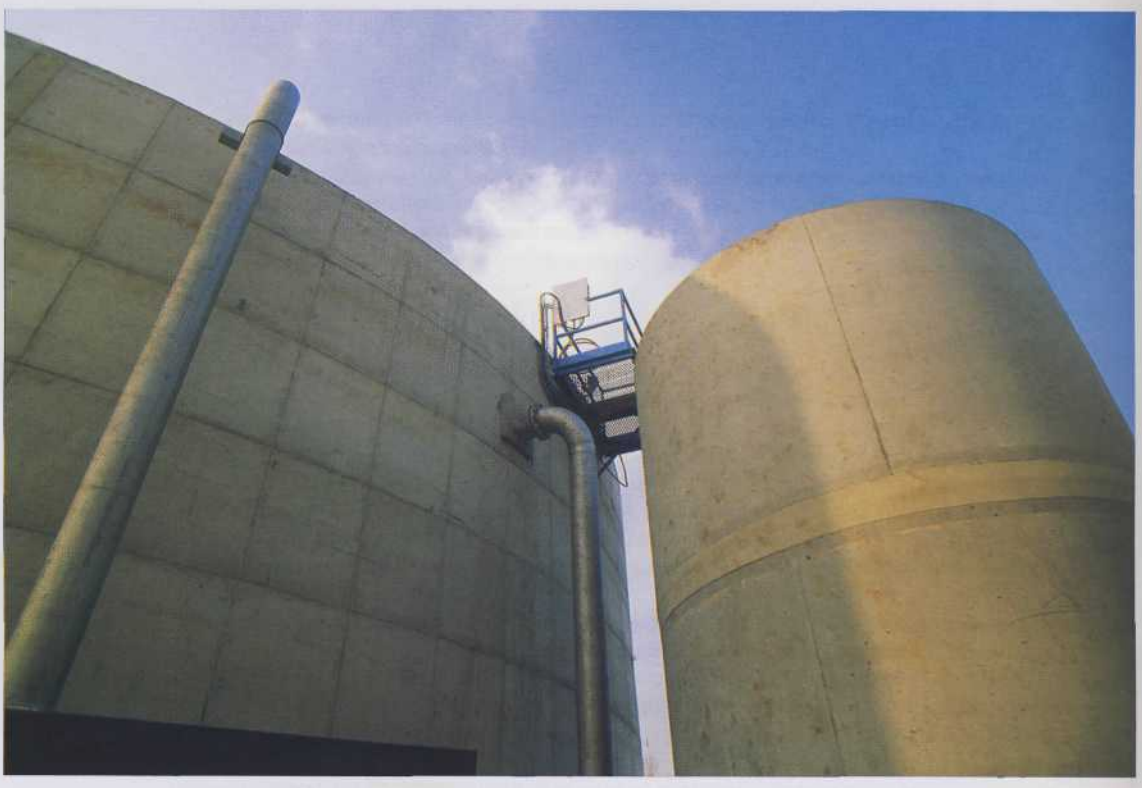
— **в примере 2**: бóльшая величина БПК при том же содержании NK позволяет использовать кинетику экзогенной реакции для полной нитрификации азота. Объем аноксидной зоны уменьшается на 3100 м^3 в сравнении с примером 1, и также существенно снижается степень рециркуляции смеси сточной воды и активного ила. На сооружениях, обрабатывающих в 1,6 раза больше БПК, объем аэротенка возрастает на 2200 м^3, а также сильно возрастает количество фосфора, поглощенного простой ассимиляцией. Как можно заметить, возрастание потребности в кислороде не строго пропорционально возрастанию содержания $БПК_5$. В самом деле рост потребности на окисление углерода компенсируется снижением потребности на окисление азота, поскольку естественная ассимиляция последнего усиливается, а содержание биомассы в бассейне уменьшается;

— **в примере 3**: учитываются возвраты от обработки осадков сгущением, сбраживанием и обезвоживанием. Это, особенно по растворенным веществам, влечет за собой увеличение объемов (особенно аноксидной зоны) и степени рециркуляции смеси — 110 вместо 70 %;

— **в примере 4**: можно увидеть влияние первичного отстаивания по сравнению с примером 3. Объем резервуаров значительно снижен. Однако общее производство осадков, включая осадки из первичного отстойника, повышается, и возвраты от их обработки, в свою очередь, также возрастают.

Таким образом, программное обеспечение для расчета параметров сооружений биологической очистки позволяет разработчику просчитать несколько вариантов конфигураций, оптимизировать проект и определить общую стоимость очистных сооружений (см. гл. 23).

Тем не менее для расчета параметров сложных технологических линий или для учета ситуаций с сильными колебаниями концентрации загрязнений совершенно необходимо использование средств моделирования (см. гл. 4, п. 2.1.5).



Глава 12

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ 960
2. СВОБОДНЫЕ КУЛЬТУРЫ 963
3. ФИКСИРОВАННЫЕ КУЛЬТУРЫ 967
4. ЗАПУСК УСТАНОВОК МЕТАНИЗАЦИИ И УПРАВЛЕНИЕ ИХ РАБОТОЙ 969

Глава 12

Метановое сбраживание

Для переработки осадков, образующихся на городских очистных сооружениях, уже на протяжении примерно ста лет используется метод метанового сбраживания (метанизация). Он позволяет уменьшить долю летучих компонентов, а соответственно, и общую массу осадков, гомогенизировать их (сбраживание с перемешиванием в течение 15–20 дней) и отрегулировать некоторые характеристики влагоотдачи. При этом процесс является минимально энергоемким, так как энергия, требуемая для нагрева и перемешивания, компенсируется энергией, получаемой из образующегося биогаза.

Достоинства метода (см. гл. 4, п. 3) — в основном это снижение $БПК_5$ при низких энергетических затратах и малом количестве образующегося избыточного ила — позволяют использовать метановое сбраживание и для предварительной обработки промышленных сточных вод (ПСВ) с высоким содержанием растворенных органических веществ.

В течение 20 лет компания «Дегремон» разрабатывала различные варианты технологического оформления этого метода с использованием либо свободных, либо фиксированных биокультур (табл. 1). Реакторы, в которых осуществляется процесс сбраживания, называются **метантенками**.

В данной главе *рассматривается только метанизация сточных вод*. Сбраживание же непосредственно осадков описывается в гл. 18, п. 4.

Таблица 1

	Тип реактора	*Название*	*Область применения*
Свободные культуры	Общая смесь	См. гл. 18, п. 4	Осадки и навозная жижа
	Анаэробный контакт	**Analift**	Сильноконцентрированные сточные воды
	Слой гранулированного осадка	**Anapulse**	Сточные воды с небольшим количеством взвешенных веществ
Фиксированные культуры	Псевдоожиженный слой гранулированного носителя	**Anaflux**	Сточные воды, легко подвергающиеся биоразложению, с небольшим количеством взвешенных веществ

1. Общие положения

1.1. Подкисление

Иногда следует предусматривать расположение перед метантенком специального резервуара, в котором осуществляется предварительное подкисление сточных вод (гидролиз). Резервуар нужен в следующих случаях:

— при непродолжительном пребывании смеси в реакторе (например, в реакторе **Anaflux**);

— при повышенном содержании сульфатов в жидкости (> 500 мг/л), что определяется по отношению содержания SO_4^{2-} к ХПК;

— в присутствии некоторых трудногидролизующихся субстратов.

Кроме того с помощью резервуара можно регулировать поток загрязнений.

Он закрыт в целях предотвращения воздействия кислорода и в большинстве случаев оснащен системой перемешивания.

Частичная рециркуляция стоков из метантенка в этот резевуар позволяет увеличить биомассу и главным образом стабилизировать величину pH, так как обработанный поток имеет достаточно высокую щелочность.

Обычно процесс подкисления проводят в течение нескольких часов (от 2 до 6) с использованием свободных биокультур, хотя в принципе это можно делать и путем применения фиксированных биокультур. Для некоторых субстратов [с высоким содержанием взвешенных веществ (ВВ)] время увеличивают до 24 ч.

1.2. Контроль температуры

Температура влияет на скорость разложения органической материи (закон Аррениуса), кроме того, ее тщательный контроль необходим для поддержания высоких

нагрузок и эффективности обработки сточных вод. Обычно температура в данном процессе поддерживается равной 37±2 °С. Следовательно, необходимо подогревающее устройство. Также рекомендуются наружные теплообменники, желательно слабо чувствительные к влиянию ВВ.

При непродолжительном пребывании смеси в реакторе чаще всего подогревается входящий поток сточных вод. При более длительном процессе (больше недели) нагревать следует содержимое реактора теплообменниками в виде концентрических труб (см. п. 2.1).

Однако, если не требуется сохранять нагрузку по загрязнениям и эффективность обработки на максимальном уровне и процесс ведется при более низких температурах (> 25 °С), метантенк можно и не нагревать.

Примечание. Если температура уменьшается на 10 °С, то для поддержания постоянной эффективности процесса нагрузка должна быть снижена на 30–40 %.

Если поступающие сточные воды имеют повышенную температуру, то может потребоваться система охлаждения.

Примечание. Метановое сбраживание в термофильных условиях (≈ 60 °С) проводить труднее, а частые переходы из мезофильных условий в термофильные невозможны — каждый раз нужно наращивать иную биомассу.

1.3. Величина pH

При обработке некоторых ПСВ необходимо повышать их щелочность, чтобы поддерживать значение pH в реакторе около 7. Щелочь добавляют в исходную сточную воду, при этом желательно вводить известь (в случае анаэробного сбраживания), так как это способствует флокуляции и лучшему отстаиванию ила. Напротив, в системах с иловым или псевдоожиженным слоем загрузки следует избегать извести — она провоцирует отложение солей. В этом случае рекомендуется использовать каустическую или кальцинированную соду.

1.4. Безопасность

В метантенке предусмотрены следующие элементы защиты:

— клапан выпуска избыточного газа в атмосферу (от повышения давления);

— ввод воздуха или инертного газа через вакуумный клапан (от понижения давления);

— огнезащитный экран (от воспламенения и взрыва в газовых контурах);

— емкость в нижних точках для приема слива (от конденсации воды, которая может блокировать трубопроводы с газом).

1.5. Хранение газа

Газ, полученный при метанизации ПСВ, чаще всего используется в качестве источника энергии непосредственно на предприятии или конкретной установке. Его можно собирать и хранить в газгольдерах, что позволяет компенсировать нестабильность газовыделения и облегчить питание горелок. Подобный газгольдер обычно представляет собой эластичную оболочку, размещаемую в здании. Установку может дополнить и газовый торшер. Если выделяющийся газ составляет незначительную часть потребляемого топлива, газгольдер можно не использовать и ограничиться регулированием давления в реакторе.

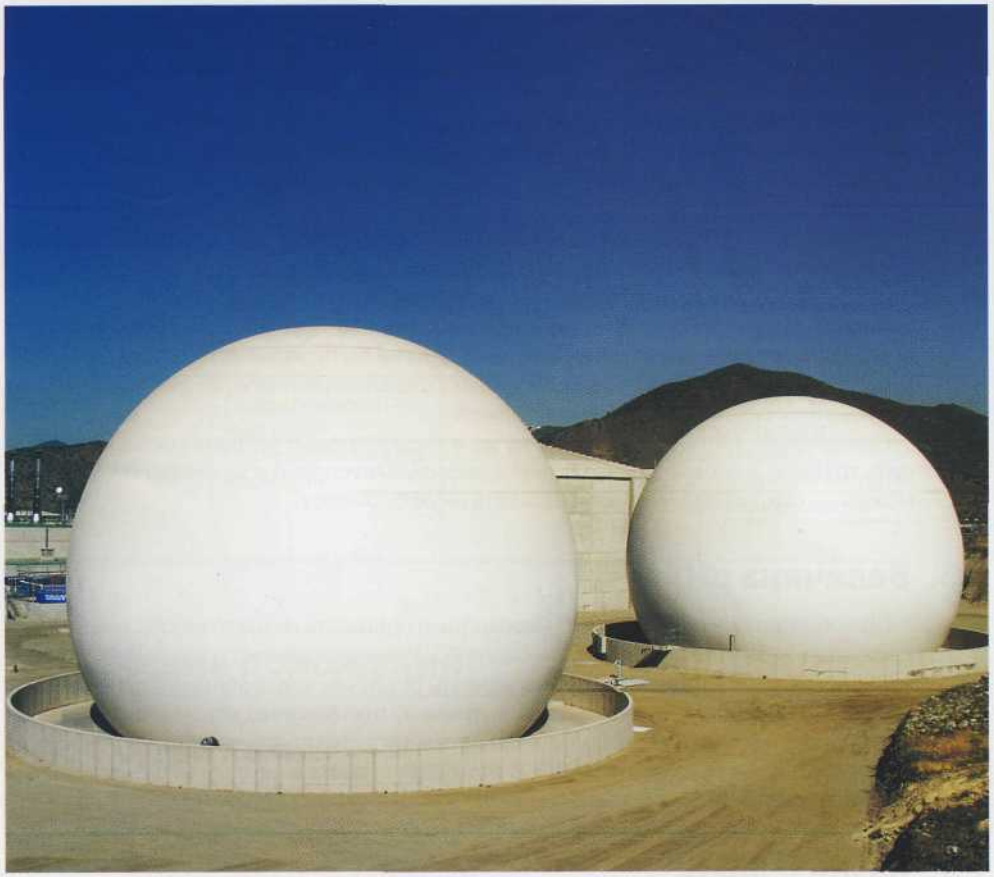


***Фото 1.** Эластичные газгольдеры. Установка на сооружениях в г. Ла Фарфана (Чили). Производительность 3 300 000 ЭЖ (эквивалент-жителей)*

1.6. Обработка газа

Помимо метана (70–80 %) и CO_2 (20–30 %) газ, получаемый при метанизации сточных вод, часто содержит H_2S, образующийся при восстановлении находившихся в исходной воде сульфатов.

В промышленных сточных водах содержание сульфатов может составлять более 200 мг/л, в этом случае доля H_2S возрастает до 2 %. Это может затруднить использование газа для внутренних нужд (он провоцирует коррозию горелок и повышенное содержание SO_x в дымовых газах). Тогда необходимо десульфирование биогаза следующим образом:

— либо в воде при давлении примерно 10 бар;

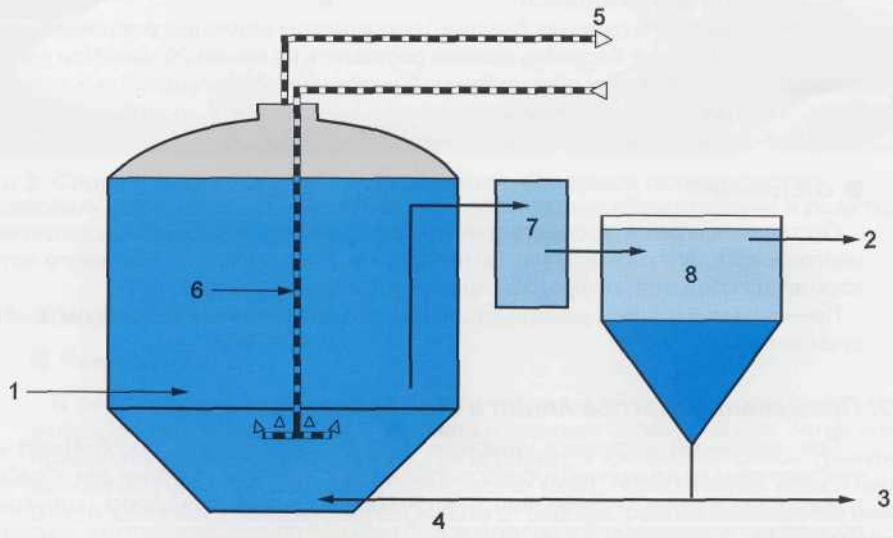
— либо биологическим окислением с получением элементарной серы, которую затем отделяют отстаиванием (для подобных случаев хорошо подходит система на фиксированных биокультурах типа **Azurair**). Такой прием используется на пивоваренном заводе в Сен-Мигеле (Испания);

— либо связывая ионы S^{2-} оксидами железа.

2. Свободные культуры

2.1. Analift (метантенк с перемешиванием + отстойник-сгуститель)

В данном способе, называемом также **анаэробный контакт**, используется следующее оборудование: реактор с системой перемешивания, отдельный отстойник и устройство для рециркуляции ила, позволяющее поддерживать наибольшую его концентрацию в реакторе (рис. 1).



1. Исходная вода
2. Обработанная вода
3. Избыточный ил
4. Рециркуляция ила
5. Газ
6. Перемешивание
7. Дегазация
8. Отстаивание газом

Рис. 1. Способ «анаэробного контакта» (Analift)

Между двумя основными аппаратами необходимо устанавливать дегазационное устройство для удаления лишнего биогаза, который может задерживаться в хлопьях и тормозить таким образом процесс их отстаивания.

2.1.1. Концепция

■ **Реактор**

Содержимое реактора необходимо перемешивать для обеспечения гомогенности среды и сглаживания неравномерностей нагрузки по загрязнениям. Перемеши-

вание осуществляется либо введением газа по специальным трубам из неокисляющегося материала (см. гл. 18, п. 4), либо механически (мешалкой).

Реактор может быть бетонным, стальным или пластмассовым. Часто требуется внутреннее антикоррозионное покрытие.

Для поддержания постоянной температуры в реакторе требуется обеспечить его хорошую термоизоляцию. Иногда этому способствуют благоприятные климатические условия.

■ Дегазация

Иловая смесь, вышедшая из реактора, проходит через дегазационный бассейн, роль которого состоит в следующем:

— обеспечение плавности перетекания смеси, так как между основными аппаратами существует большая разность уровней;

— удаление газа из жидкости;

— флокуляция ила (если необходимо) посредством медленного перемешивания.

Время обработки в бассейне должно составлять не менее 20 мин. При соответствующем расположении оборудования и необходимости осуществлять процесс в закрытом объеме (т. е. наличии укрытия) возникают условия, способствующие применению системы дегазации под частичным вакуумом.

■ Отстойник

Отстойник выполняет роль **сгустителя**, поскольку поступающий ил следует сконцентрировать. Его размеры рассчитываются в зависимости от массового потока, восходящая скорость которого находится в пределах 0,05–0,20 м/ч.

Принимаемая степень рециркуляции ила, возвращаемого в процесс, обычно составляет 50–150 %.

2.1.2. *Применение способа Analift и его характеристики*

При небольшой нагрузке в интервале 2–10 кг ХПК/($м^3$ · сут) способ **Analift** мало чувствителен к ее изменению и, следовательно, хорошо приспособлен для обработки концентрированных сточных вод (поступающих от винодельческих, консервных производств, химической и целлюлозно-бумажной промышленности) и суспензий. Также он подходит и для неконцентрированных сточных вод, когда есть риск выпадения в осадок минеральных солей (производство свекловичного сахара).

Разделение функций сбраживания и отстаивания позволяет воздействовать независимо на каждый процесс, в частности, в следующих случаях:

— за счет возможности перетекания ила между аппаратами облегчается их обслуживание и запуск;

— облегчаются отгонка H_2S из газа (он образуется при восстановлении сульфатов и может ингибировать дальнейший процесс) и последующая обработка газа;

— облегчается удаление минеральной фракции ила после центрифугирования (при производстве свекловичного сахара происходит известкование участка промывки свеклы).

Эффективность способа по ХПК варьируется от 65 % (перегонка патоки) до 90 % и более (производство свекловичного сахара), по $БПК_5$ — 80–95 %.

2.2. Anapulse (метантенк с иловым слоем)

Метод **Anapulse** применяется чаще всего. Он используется для обработки сточных вод и приводит к образованию гранулированного ила (см. гл. 4, п. 3).



Фото 2. ***Сооружения в Платтинге (Германия). Сахарное производство «Zudzücker». Мощность 30–38 т ХПК/сут. Метановое сбраживание в реакторе Anaflift***

2.2.1. Концепция

■ **Реактор** (рис. 2)

В реакторе подобного типа создается восходящий поток — исходная сточная вода поступает в нижнюю часть аппарата и проходит через слой ила. Затем она направляется в разделительную зону, где образуется трехфазная смесь: гранулированный ил (часто с прилипшими пузырьками газа), обработанная вода и биогаз. В этой зоне смесь освобождается сначала от биогаза [резким изменением направления потока (1)], затем она направляется в зону отстаивания (2), где ил отделяется и добавляется к фильтрующему слою. Обработанная вода удаляется через слив (4). Было предложено много технологических решений этого процесса, в частности системы тонкослойного отстаивания с параллельными пластинами или в виде «сот» (с перекрестным потоками или противотоком) для облегчения отделения ила от воды. Также надо отметить, что в малых отстойниках самой чувствительной зоной является зона у входа, так как здесь встречаются выходящие частицы ила и поступающая на обработку вода.

Примечания.

1. Исходная вода часто подается в импульсном режиме, чтобы обеспечить равномерное ее распределение по всей площади реактора. Подача осуществляется через систему трубопроводов с достаточно большими отверстиями во избежание их закупоривания.

2. Иловый слой перемешивается **только** посредством импульсной подачи исходной воды и в основном выделяющимся газом. Это требует достаточного количества затравки при запуске аппарата, так как в противном случае ко времени гранулирования добавляется время, когда перемешивание будет очень слабым, контакт ила со сточными водами — недостаточным, и, как следствие, скорость процесса будет невысокой.

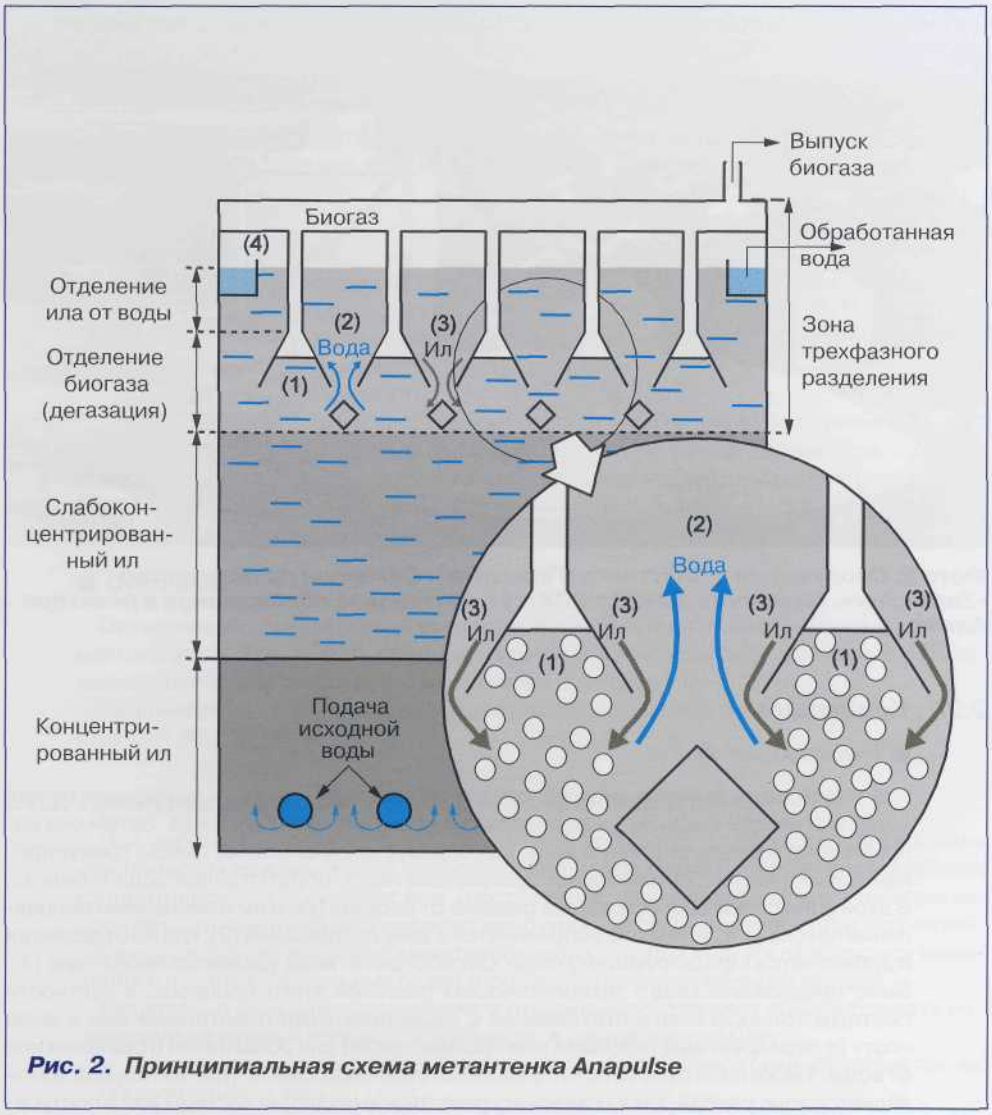
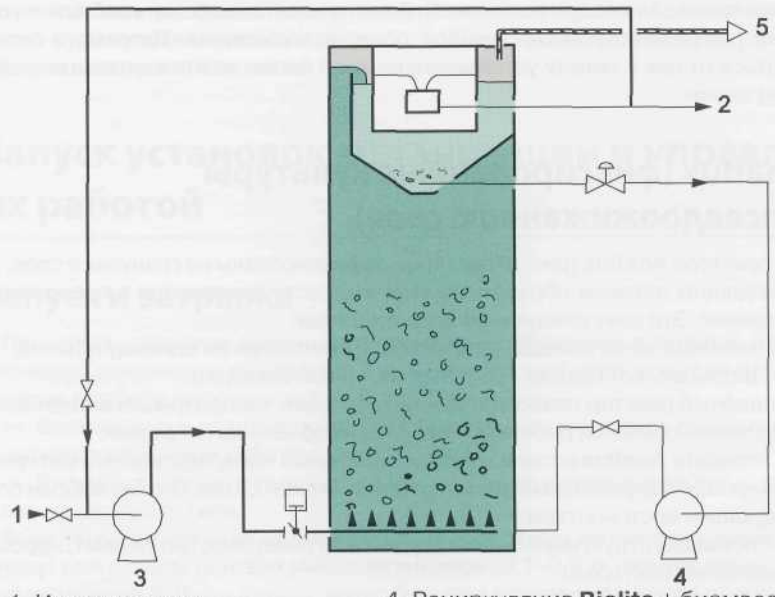


Рис. 2. Принципиальная схема метантенка Anapulse

Реактор может быть бетонным или из защищенной стали. Он должен быть термоизолирован.

2.2.2. Применение способа Anapulse и его характеристики

Способ **Anapulse** можно использовать для обработки неконцентрированных (ХПК = 1,5–10,0 г/л) и легкоразлагаемых сточных вод (например, пивоварение, производство сладких напитков, бумаги, крахмала и дрожжей). Для сточных вод, содержащих ВВ (глину, карбонат кальция, волокна), он не подходит, так как подобные примеси могут забить впускное отверстие реактора и зону трехфазного разделения.



1. Исходная вода
2. Обработанная вода
3. Насос для создания псевдовзвешенного слоя
4. Рециркуляция **Biolite** + биомасса
5. Выпуск газа

Рис. 3. Реактор с фиксированными культурами в кипящем слое (Anaflux)

Нагрузка для установки **Anapulse** составляет 6–15 кг ХПК/($м^3$ · сут) в зависимости от происхождения сточной воды. Учитывая небольшое время пребывания воды в реакторе (несколько часов), может понадобиться предварительное ее подкисление. В зависимости от происхождения сточных вод эффективность их очистки достигает 70–85 % по ХПК и 75–95 % по $БПК_5$.

Способ **Anapulse** подходит для предварительной обработки городских сточных вод (ГСВ) в теплых странах, где используется маломинерализованная вода (содержание SO_4^{2-} менее 50 мг/л). При минимальных энергетических затратах здесь можно достичь эффективности 60–80 % по $БПК_5$ при времени пребывания в реакторе 6–8 ч (при температуре ≥ 25 °C). Выходящая из реактора вода содержит весь азот в форме NH_4^+, что требует дополнительной ее обработки в биологических прудах (лагунах) в течение ≈ 20 дней либо в аппарате **Biofor C + N**.

3. Фиксированные культуры

В технологиях с использованием фиксированных культур восходящий или нисходящий поток обрабатываемой жидкости проходит через неподвижный слой носителя (пластмасса), на котором формируется тонкая пленка бактерий.

Было предложено несколько вариантов технического решения, но в большинстве из них при эксплуатации в течение 2–3 лет не удается избежать забивания оборудования (например, крупные примеси, осадки), и компания «Дегремон» советует отказаться от них в пользу установок с иловым слоем или псевдоожиженным (кипящим) слоем.

3.1. Anaflux (фиксированные культуры в псевдоожиженном слое)

В реакторе **Anaflux** (рис. 3) бактерии зафиксированы на гранулах в слое, который восходящим потоком обрабатываемой жидкости приводится в псевдоожиженное состояние. Это дает следующие преимущества:

— максимальная площадь поверхности биопленки на единицу объема;

— оптимальный контакт субстрата с пленкой бактерии.

Подобный реактор позволяет достичь бóльших концентраций активных биокультур и, таким образом, работать при бóльших объемных нагрузках.

В аппарате **Anaflux** используется специальный гранулированный материал **Biolite**, имеющий эффективный диаметр гранул менее 0,5 мм. Он был выбран благодаря следующим достоинствам:

— пористая структура с большой удельной поверхностью (значит, хорошее фиксирование бактерий);

— малая плотность (приемлемая скорость восходящего потока в кипящем слое ≈ 7 м/ч);

— устойчивость к истиранию;

— строго контролируемый процесс изготовления.

3.1.1. Концепция

Реактор **Anaflux** (рис. 3) может быть стальным или пластмассовым. Обычно требуются антикоррозийное покрытие и термоизоляция.

Чтобы обеспечить «кипение» материала, необходимо поддерживать скорость потока обрабатываемой воды 5–10 м/ч, что приводит к необходимости ее рециркуляции. Смесь равномерно распределяется в реакторе. Трехфазный разделитель, установленный в верхней части, позволяет удалять газ и возвращать вынесенные гранулы загрузки обратно. Прогрессивное развитие биопленки может привести к чрезмерному «облегчению» загрузки и выносу гранул за пределы аппарата. Отрыв части ила от гранул загрузки в турбулентной зоне реактора позволяет удалять лишнюю биомассу с обрабатываемой водой.

3.1.2. Применение способа Anaflux и его характеристики

Большие нагрузки (30–60 кг ХПК на 1 $м^3$ слоя загрузки при 30%-м его расширении) приводят к малому времени пребывания обрабатываемой воды в реакторе (несколько часов), что требует предварительного ее подкисления.

Основные преимущества способа **Anaflux**:

— отсутствие риска забивания материала носителя;

— быстрота запуска;

— небольшие габариты реактора;

— возможность изменения расхода в широких пределах.

В зависимости от природы сточных вод эффективность их очистки достигает 70–85 % по ХПК и 75–90 % по $БПК_5$. Способ **Anaflux** подходит для обработки сточных

вод с ХПК более 2 г/л, т. е. для аграрно-пищевой промышленности (пивоваренной, молочной, винной; производство сладких напитков, дрожжей, крахмала), целлюлозно-бумажной (например, производство бумаги, конденсаты паров), химической и фармацевтической отраслей промышленности.

4. Запуск установок метанизации и управление их работой

4.1. Запуск и затравка

При пуске установок метанизации **всегда необходима затравка**. Чем больше биомассы привнесено при затравке, тем меньше требуется времени для ввода аппаратов в работу, особенно если:

— биомасса уже адаптирована для обработки данного вида сточных вод (взята из аппарата, с ними работающего);

— биомасса находится в нужном виде, например в виде гранул для установок соответствующего типа.

Если затравки нет (или ее очень мало), необходимо постепенно увеличивать нагрузку; при слабом синтезе микроорганизмов (0,1–0,2 кг летучих веществ (ЛВ) на 1 кг удаленной $БПК_5$) и относительно больших потерях ила (из-за процесса акклиматизации) длительность ввода аппаратов в работу может достигать 6–8 мес!



***Фото 3.** Очистка кукурузного сиропа с высоким содержанием фруктозы. Пилотная установка Anaflux (диаметр 6 м), Каргил (США)*

Чтобы уменьшить перемещаемые объемы затравки, ее можно предварительно сгущать центрифугированием или фильтрацией (аппараты **GDE, Superpress**). Эти операции должны контролироваться (например, время хранения, доза полимеров).

После периода реактивации реактора и стабилизации температуры (в течение нескольких дней) применяемая нагрузка по ХПК должна быть примерно 0,1 кг на 1 кг ЛВ за 1 сут, затем ее необходимо постепенно повышать, следя за тем, чтобы отношение летучих жирных кислот (ЛЖК) к полному щелочному титру ТАС оставалось меньше 0,2 и значение pH было равно 7.

Можно попытаться удваивать нагрузку каждые 10–20 дней в зависимости от природы сточных вод и используемого способа.

■ Происхождение ила для затравки

При отсутствии уже адаптированного ила можно также использовать:

— сброженные осадки от обработки ГСВ;

— отходы животноводства (крупного рогатого скота, свиноводства).

Параметры, позволяющие проконтролировать их состояние до взятия пробы, следующие:

— массовая нагрузка метантенка, из которого берется проба;

— удельная выработка газа: 1 м^3 газа на 1 м^3 объема реактора в сутки;

— значение pH и рабочая температура;

— процентное содержание ЛВ в иле.

■ Необходимое количество затравки

Реактор **Analift**: 3–5 кг ЛВ на 1 м^3 реактора.

Реактор **Anapulse**: 20–60 % от объема реактора с гранулированной биомассой (в зависимости от времени, имеющегося для запуска).

Реактор **Anaflux**: приблизительно 10 % от объема реактора.

4.2. Рабочие параметры

При нормальном режиме эксплуатации необходимо контролировать следующие параметры:

— при ацидогенезе: величина pH, отношение ЛЖК/ХПК, температура;

— при метановом сбраживании:

- температура;
- ЛЖК: обычно менее 500 мг/л;
- отношение ЛЖК к титру ТАС менее 0,2 (мг/л на мг/л $CaCO_3$);
- pH = 7,0±0,3;
- выработка газа: около 0,40±0,05 м^3 на 1 кг извлеченной ХПК;
- доля CO_2 в газе, которая должна быть постоянной (20–30 %).

Нарушение нормального режима обычно выражается в понижении величины pH, повышении содержания CO_2 в газе, за которым следуют уменьшение выработки газа и повышение концентрации водорода в нем. Тогда необходимо быстро принять следующие меры:

— уменьшить нагрузку;

— проанализировать упомянутые параметры и характеристики подлежащих обработке сточных вод для того, чтобы понять причины сбоя.

Причиной постепенного снижения рабочих показателей может являться недостаток нутриентов (N, P) или олигоэлементов (Ni, Co и т. п.). Необходимо также проверить способность сточных вод к биоразложению (возможно присутствие ингибиторов и т. д.).

4.3. Дальнейшая обработка

Как было показано, чтобы получить требуемые значения по ХПК, $БПК_5$ и тем более по содержанию NH_4 (соответственно, и по общему азоту) метанового сбраживания обычно бывает недостаточно. Для этого необходима аэробная доочистка.

Можно использовать (в зависимости от норм сброса загрязнений) аэробные методы, рассмотренные в гл. 4, п. 2, и в гл. 11. Отметим, что анаэробный осадок, привносимый в систему с активным илом, ведет себя как инертный, образуя биохлопья и не требуя значительных количеств кислорода.

Если сточные воды содержат повышенное количество сульфатов, то вода, вышедшая из метантенка, работающего в равновесном режиме по газу, также будет обогащена ионами S^{2-}, которые лучше удалить перед дальнейшей обработкой. Это можно осуществить либо в системе с каталитическим окислением, либо биологическим путем на фиксированных биокультурах, позволяющих окислить сульфиды до свободной серы и удалить последнюю отстаиванием промывных вод.



Глава 13

1. ФИЛЬТРЫ С ГРАНУЛИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ 973
2. НАПОРНЫЕ ФИЛЬТРЫ 980
3. ОТКРЫТЫЕ ФИЛЬТРЫ 985
4. ОСОБЫЕ ФИЛЬТРЫ 995
5. КОНТРОЛЬ ЗА РАБОТОЙ ФИЛЬТРОВ И ИХ РЕГУЛИРОВАНИЕ 1003

Глава 13

Фильтры

Законы и общие механизмы фильтрации, так же как и проблематика промывок фильтров, рассматривались в гл. 3, п. 5. Эта глава посвящена характеристикам различных фильтров компании «Дегремон».

Разнообразие гранулированных фильтрующих материалов приводит к созданию большого числа фильтров, которые можно классифицировать согласно гидравлическим условиям их использования: по способу промывки (табл. 1) или по принципам их работы (см. п. 5):

— с постоянным расходом в процессе загрязнения;
— с постоянным расходом и компенсацией забивания загрузки с помощью специального сифона или задвижки;
— с убывающим расходом.

1. Фильтры с гранулированными материалами

Прежде всего следует напомнить общие технические положения для различных типов фильтров с гранулированной загрузкой, которые касаются:

— условий эксплуатации;
— внутренних устройств распределительной системы промывки.

1.1. Условия эксплуатации

1.1.1. Циклы

Почти все фильтры с гранулированными материалами работают циклами, состоящими из периода фильтрации, за которым следует промывка для восстановления

Таблица 1
Различные группы фильтров компании «Дегремон»

Тип промывки	*Напорные фильтры*	*Открытые фильтры*	*Особые фильтры*
Промывка только водой Однородный слой песка, антрацита или материала Médiaflo	Hydrazur		ABW Самопромывающийся фильтр Filtrazur Greenleaf
Промывка одновременно водой и воздухом Однородный слой песка	FEC M FH S FV2B	Aquazur T, V	Colexer
Промывка сначала воздухом, потом водой Двойной слой Однородный слой гранулированного активированного угля (ГАУ)	FEC B FH L	Mediazur B, BV Carbazur G, GH, V, DF	

фильтрующей способности. Основной параметр, ограничивающий продолжительность этих циклов, — потеря напора, но кроме максимально допустимой потери напора более важными могут оказаться и другие параметры:

— объем фильтрата или длительность цикла (например, 8, 24, 48 ч);

— мутность фильтрата, контролируемая измерителем мутности или даже счетчиком частиц.

Максимальная потеря напора определяется:

— имеющимся в наличии гидравлическим напором (высота гравитационной подачи или характеристика насосов, которые, в свою очередь, выбираются в зависимости от приемлемого потребления энергии) и/или гидравлическим сопротивлением дренажной системы фильтра (это касается напорных фильтров);

— **сохранением качества фильтрата** в течение всего цикла, что особенно важно при фильтрации подпиточной или питьевой воды. В обработке некоторых видов промышленных вод это условие может не выполняться, и потому напорные фильтры могут работать с высокими потерями напора (от 0,5 до 1,5 бар); тогда имеет значение только усредненное качество воды.

1.1.2. Запуск фильтра в работу после промывки

При вводе в работу после промывки каждого фильтра фильтрующей батареи нужно избегать его перелива. Это особенно важно, когда количество фильтров невелико; равнопоточное распределение обрабатываемой воды до или после фильтров обеспечивает наилучшее качество фильтрата.

В некоторых случаях даже без перелива при высоких требованиях к качеству фильтрованной воды уместно слить первую порцию фильтрата, имеющего более плохое качество либо из-за очень высокой скорости фильтрации воды, либо если вода предварительно не прошла осветление, например для выполнения гарантии мутности ме-

нее 0,2 или даже 0,1 NTU (нефелометрическая единица мутности), соблюдения требуемой величины индекса забивания мембраны и др. Эту фазу работы часто называют созреванием фильтра.

1.2. Поддержка загрузки

Поскольку эффективный размер (см. гл. 5, п. 7.1.1) зерен загрузки может на практике варьироваться от 0,25 мм (гранат или песок) до 2 мм (песок) или 5 мм (антрацит), фильтрующий материал может поддерживаться:

— или несущим полом, снабженным дренажными колпачками со щелями, ширина которых меньше размера гранул материала;

— или поддерживающим слоем (гравий, гранат и т. д.), если размеры гранул фильтрующей загрузки и щели колпачков не соответствуют друг другу.

Поддерживающий слой высотой от 5 до 40 см может состоять из 2–4 подслоев с различным гранулометрическим составом в зависимости от происхождения материалов и системы распределения (разветвленные трубопроводы или дренажные колпачки), которую он защищает.

1.3. Промывка фильтров

Промывка всегда осуществляется восходящим потоком воды или воздуха и фильтрованной воды (см. гл. 3, п. 5), кроме особых случаев, когда фильтрующие материалы легче воды (фильтр **Filtrazur**).

1.3.1. Распределение промывающих воды и воздуха

Под фильтрующей загрузкой должна быть предусмотрена система распределения потока воды или воды и воздуха, при этом к подаче воздуха предъявляются особые требования. Существуют два вида устройств ввода воды и воздуха:

— простые коллекторы, распределяющие только воду, возвращаемую для промывки;

— устройства, формирующие воздушную подушку под несущими полами или в специальных коллекторах (промывка водой и воздухом).

1.3.1.1. Устройства для противоточной промывки только водой

Они могут состоять из разветвленных трубопроводов, подключенных к центральной камере или к поперечному коллектору распределения. Разветвленные трубопроводы обычно имеют перфорацию или щели, обеспечивающие распределение воды.

1.3.1.2. Устройства, формирующие воздушную подушку

Поддержание воздушной подушки, необходимой для распределения смеси воды и воздуха, обеспечивается благодаря использованию трубчатых дренажных колпачков. На рис. 1 показан разрез длиннотрубчатого дренажного колпачка, закрепленного в бетонном несущем полу, в режиме промывки водой и воздухом.

Этот дренажный колпачок состоит из головки с узкими щелями, препятствующими прохождению частиц фильтрующего материала, и трубки с отверстием в верхней части и со щелью в нижней части.

Воздух, поданный под несущий пол, формирует воздушную подушку. Затем воздух начинает поступать в отверстия и щели дренажных колпачков; в них образуется

смесь воздуха и воды, которая в результате равномерно распределяется по всей площади фильтра. Такая особо эффективная система промывки позволяет экономить промывную воду.

Чтобы избежать образования зон уплотнений в фильтрующий загрузке, нужно

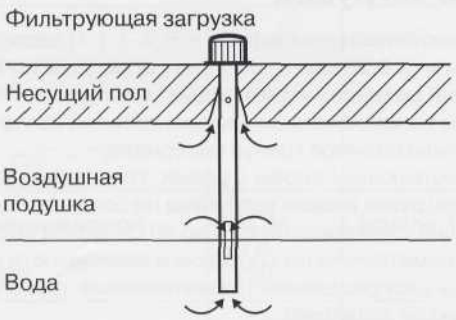


Рис. 1. Дренажный колпачок в режиме промывки фильтра водой и воздухом

установить порядка 55 дренажных колпачков на 1 м^2 несущего пола с расходом противоточного потока воздуха примерно от 1 м^3/ч через каждый колпачок.

Промывка с использованием воздушной подушки может быть реализована на металлических фильтрах двумя способами (рис. 2).

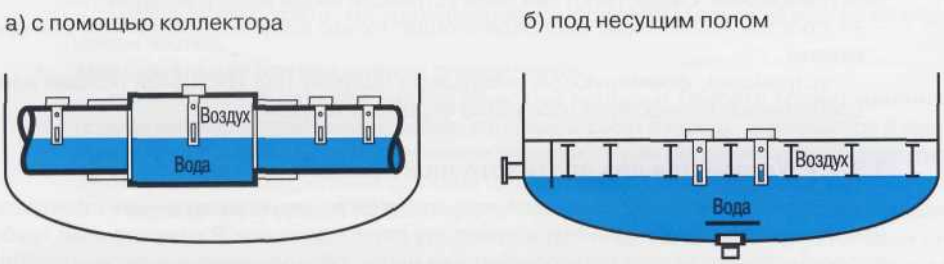


Рис. 2. Устройства системы промывки, формирующие воздушную подушку в металлических фильтрах

■ Легкие фильтрующие материалы

Для предотвращения выноса фильтрующей загрузки, который может происходить при промывке одновременно водой и воздухом, промывка проводится в два последовательных этапа — фильтры обычно промываются сначала воздухом, а потом водой (см. гл. 3, п. 5.4.4). Для предотвращения присутствия воздуха в начале промывки только водой сеть трубопроводов продувки должна собирать остаточную воздушную подушку и удалять ее за пределы фильтра. В этом случае верхнее отверстие колпачка должно располагаться ниже несущего пола и отверстий продувки.

■ Плотные фильтрующие материалы

Для промытых одновременно воздухом и водой плотных фильтрующих материалов присутствие воздуха в начале промывки только водой не представляет никакого риска, если фильтр оборудован так называемыми самопрочищающимися дренажными колпачками (см. рис. 1): после промывки воздухом воздушная подушка удаляется через верхнее отверстие трубки дренажного колпачка, и удаление заканчивается в процессе фазы промывки только водой. В этом случае верхнее отверстие дренажного колпачка расположено выше нижней поверхности несущего пола. Таким образом, фильтры, промываемые одновременно воздухом и водой, не имеют специальной сети продувки.

а) б)



Фото 1. Дренажные колпачки компании «Дегремон» для промывки воздухом и водой: а — колпачок 4DS27 из пластмассы с кольцом заделки в несущий пол Azurfloor; б — колпачок D25 из пластмассы с кольцом крепления на металлическом несущем полу

Опыт компании «Дегремон» позволил разработать разные типы дренажных колпачков (фото 1), оптимизированных для различных способов фильтрации, на основе материалов, стойких в более или менее агрессивных средах.

1.3.2. Потребление промывной воды по отношению к объему фильтрата

Потребление промывной воды по отношению к объему фильтрата сильно зависит от концентрации взвешенных веществ (ВВ), их природы и от температуры воды. Но все-таки для фильтрации предварительно осветленной воды можно дать приблизительные величины этого отношения:

— 1–3 % для промывки «воздух и вода» однослойных фильтров (**Aquazur**);
— 2–4 % для промывки «воздух, потом вода» двухслойных фильтров (**Médiazur**).

1.4. Несущие полы открытых бетонных фильтров

Качество проектирования и создания несущего пола является важнейшим элементом для обеспечения хорошей работы фильтра; несущий пол должен обеспечивать:

— однородное распределение промывающих воды и воздуха, и в особенности последнего, что требует строгого соблюдения горизонтальности;

— водо- и воздухонепроницаемость, особенно в фазе промывки;

— механическую прочность под действием усилий, направленных вверх (в режиме промывки) и вниз (в режимах фильтрации, быстрых опорожнений);

— длительное функционирование без вмешательства со стороны.

Несущие полы с дренажными колпачками компании «Дегремон» были разработаны в целях соблюдения всей совокупности этих требований.



***Фото 2.** Несущий пол из предварительно изготовленных бетонных плит*

Если необходим доступ в пространство под несущим полом фильтра, то пол укладывается на систему из балок и/или опор; в таком случае он может быть сделан:

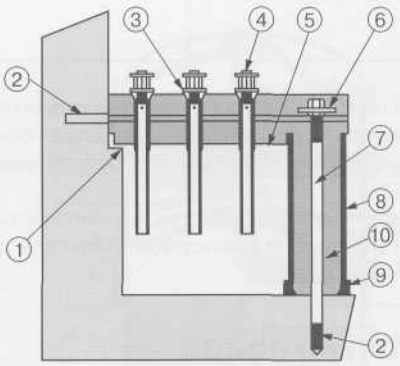
— из плит армированного полиэстера;

— из предварительно изготовленных бетонных плит (фото 2);

— из монолитной железобетонной плиты.

Компания «Дегремон» разработала два типа несущего пола в виде монолитной плиты: несущий пол **Monoflor** (рис. 3), плита которого отлита с помощью остающейся в сооружении опалубки из полистирола, и монолитный несущий пол (рис. 4), плита которого отлита на предплитах из бетона. Преимущество несущих полов из монолитных плит состоит в упрощенной конструкции и отсутствии уплотнений.

Если доступ под несущий пол не нужен, последний можно разместить в глубине фильтра. Несущий пол **Azurfloor** (рис. 5) — это пол из бетона, отлитый с помощью остающейся в сооружении опалубки, установленной прямо на днище фильтра. Оснащенный такими же колпачками, что и другие несущие полы компании «Дегремон», он обладает теми же гидравлическими характеристиками. Преимущества несущего пола **Azurfloor** заключаются в легкости изготовления и полном отсутствии уплотнений. Модульный и невысокий, он прежде всего подходит для реконструкции сооружений фильтрования.



1. Выступ
2. Химическая заделка (в бетон)
3. Адаптер колпачка
4. Дренажный колпачок
5. Остающаяся опалубка
6. Пластина для анкерного крепления
7. Анкерный болт (нержавеющая сталь)
8. Полихлорвиниловая опалубка стойки
9. Установочные клинья
10. Бетонная стойка

***Рис. 3.** Несущий пол Monoflor*

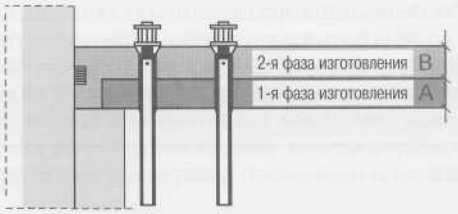
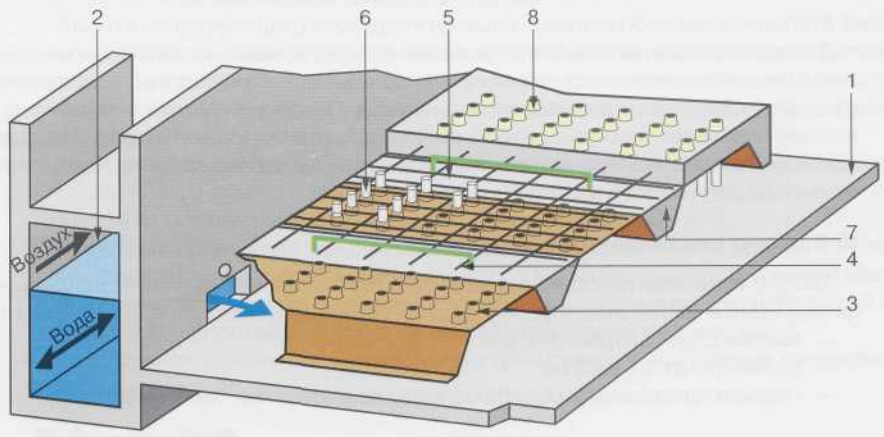


***Рис. 4.** Монолитный несущий пол*



1. Донная плита
2. Боковой канал
3. Остающаяся опалубка
4. Анкерные прутья
5. Стальная арматура
6. Защелкивающееся кольцо
7. Бетон
8. Дренажный колпачок

***Рис. 5.** Несущий пол Azurfloor*

2. Напорные фильтры

Напорные фильтры изготавливаются из материалов с поверхностным покрытием, приспособленным к условиям применения. Устройства для отвода промывных вод нуждаются в особенно тщательной проработке; они должны обеспечивать равномерный сбор воды.

Напорные фильтры подходят для работы в полностью автоматическом режиме. Компания «Дегремон» имеет опыт реализации напорных фильтров диаметром до 8 м.

2.1. Фильтры с промывкой только водой

Фильтры с промывкой только водой чаще всего загружены одним фильтрующим слоем — из песка или антрацита. Максимальная потеря напора в конце цикла может варьироваться от 0,2 до 2 бар в зависимости главным образом от размера зерен фильтрующего слоя и скорости фильтрации.

Промывка обеспечивается исключительно потоком фильтрованной воды, скорость которого должна быть адаптирована к гранулометрии фильтрующей загрузки и к вязкости воды, а следовательно, и к ее температуре. В табл. 2 приведена скорость промывки для песка при температуре воды от 15 до 25 °С.

Таблица 2

Эффективный размер, мм	0,35	0,55	0,75	0,95
Скорость, м/ч	25–35	40–50	55–70	70–90

Для нормальной работы фильтра важно контролировать скорость промывки; это легко осуществляется с помощью измерительного гребня (порога), установленного в колодце сбора загрязненных промывных вод. Одновременно можно наблюдать за изменением качества отводимой загрязненной промывной воды и регулировать таким образом длительность промывки. Она варьируется от 5 до 8 мин в зависимости от высоты слоя песка и задержанных загрязнений.

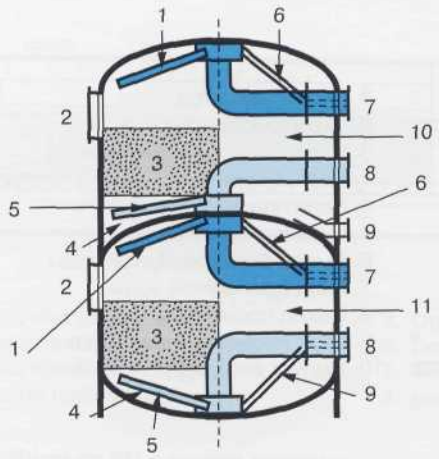
■ Вариант реализации

Фильтр **Hydrazur** из стали с покрытием предназначен для больших скоростей фильтрации и может иметь форму двойной колонны (рис. 6). Его характеристики:

— высота слоя загрузки от 0,6 м;
— диаметры от 1,4 до 3 м;
— главное применение: обработка воды плавательных бассейнов.

2.2. Фильтры с промывкой одновременно воздухом и водой

Так называются фильтры с одним однородным слоем загрузки, промываемые одновременно воздухом и водой.



1. Верхний коллектор
2. Заглушка доступа
3. Фильтрующий слой
4. Несущий слой
5. Нижний коллектор
6. Выпуск воздуха
7. Вход исходной воды (выход промывной воды)
8. Вход промывной воды (выход фильтрованной воды)
9. Опорожнение
10. Верхний фильтр
11. Нижний фильтр

Рис. 6. Двойная колонна фильтра Hydrazur

Фильтрующий слой, однородный по всей высоте, поддерживается металлическим нижним полом или коллектором, погруженным в поддерживающий слой, в котором установлены кольца для винтового крепления дренажных колпачков. Эти фильтры, как правило, загружаются песком, иногда антрацитом.

Обычные характеристики фильтров с промывкой одновременно воздухом и водой следующие:

— гранулометрический состав песка (эффективный размер частиц): 0,55–1,35 мм;
— расход воздуха: 55 $м^3/(ч \cdot м^2)$;
— расход воды во время промывки воздухом: 5–7 $м^3/(ч \cdot м^2)$;
— расход воды на стадии отмывки только водой: 15–25 $м^3/(ч \cdot м^2)$;
— потеря напора в конце цикла: 0,2–1,5 бар.

Высота фильтрующего слоя адаптирована главным образом к скорости фильтрации и задерживаемым загрязнениям. Скорость фильтрации обычно находится в интервале от 4 до 20 м/ч. В особых случаях можно использовать фильтр данного типа с высотой слоя от 1 до 2 м и размером частиц песка в пределах от 0,65 до 2 мм. При этом скорости могут достигать:

— 20–40 м/ч для грубой напорной фильтрации вод, загрязненных оксидами (см. гл. 25, п. 8);
— 25–40 м/ч для тонкой фильтрации глубинных морских вод.

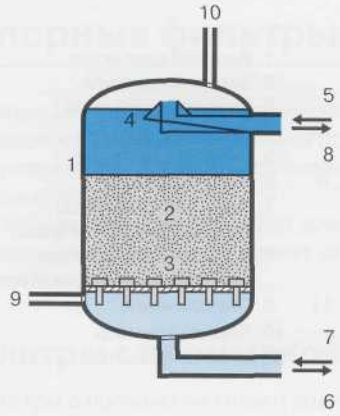
Фильтры с промывкой одновременно воздухом и водой очень хорошо приспособлены для работы в составе батареи фильтров большого диаметра и имеют большие преимущества: простота и полная безопасность использования; небольшой мгновенный расход промывной воды, потребление которой минимально.

Существуют различные модификации фильтров, промываемых одновременно воздухом и водой.

■ Фильтры FV2B

Стандартные вертикальные фильтры **FV2B** (рис. 7) используются для обработки воды котельных установок и производственных вод, для производства питьевой воды и т. д. Они могут быть сделаны в виде двойной колонны, если:

— высота фильтрующего слоя около 1 м;
— диаметры от 0,95 до 3,5 м.



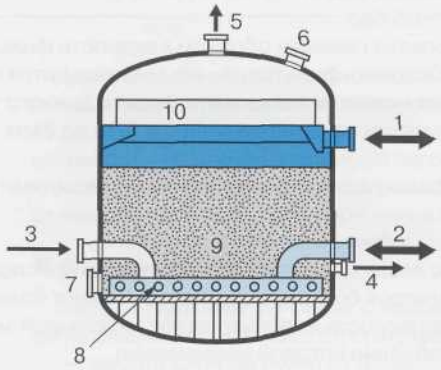
1. Корпус фильтра
2. Фильтрующая загрузка
3. Несущий пол с дренажными колпачками
4. Зона подачи воды
5. Вход исходной воды
6. Выход фильтрованной воды
7. Вход промывной воды
8. Выход промывной воды
9. Вход промывного воздуха
10. Выпуск воздуха

Рис. 7. Фильтр FV2B

■ Фильтры FECM

Компактные вертикальные фильтры **FECM** обладают большой скоростью фильтрации и предназначены для обработки коррозионных вод (рис. 8). Их характеристики:

- высота слоя около 1 м;
- диаметры от 1,6 до 3,5 м;
- покрытие окраской или эбонитом для работы в коррозионной среде;
- применение: рассолы, морская вода.

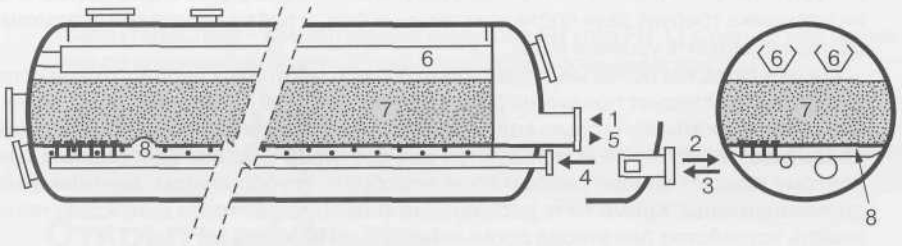


1. Вход исходной воды (выход промывной воды)
2. Выход фильтрованной воды (вход промывной воды)
3. Вход воздуха
4. Опорожнение
5. Вентиляционное отверстие
6. Ремонтный люк
7. Смотровое отверстие
8. Дренажные колпачки на разветвленных трубопроводах и коллекторе
9. Фильтрующая загрузка
10. Лоток для отбора промывных вод

Рис. 8. Фильтр FECM

■ Фильтры FH

Характеристики горизонтальных фильтров **FH** (тип **FH-S**) с одним или двумя лотками и со специальным устройством сбора промывных вод (рис. 9):



1. Вход исходной воды
2. Выход фильтрованной воды
3. Вход промывной воды
4. Воздух промывки
5. Отвод загрязненной промывной воды
6. Лотки для сбора стоков промывки
7. Фильтрующая загрузка
8. Несущий пол с дренажными колпачками

Рис. 9. Фильтр FH с двумя лотками

— высота слоя около 1 м;
— диаметры от 2,5 до 4 м, длина до 12 м;
— применение: фильтрация больших расходов технологических вод (декарбонатация, прокатные станы, морская вода).



Фото 3. Фильтры FH станции «Bahia» (Пальма-де-Майорка). Расход 7800 м^3/ч

2.3. Фильтры с промывкой последовательно воздухом и водой

Фильтры, о которых шла речь выше, можно также загрузить одним слоем легкого фильтрующего материала (антрацит, пемза, активированный уголь, материал **Biolite**)

или двумя слоями разных материалов (двухслойные фильтры). В последнем случае их промывка требует двух последовательных фаз, и перед продувкой воздухом необходимо снизить уровень воды.

Когда в качестве более мелкого фильтрующего материала двойного слоя используется песок, следует предусмотреть такие же расходы промывной воды, что и для фильтров с промывкой только водой для того же размера зерен песка. Эти расходы превышают те, которые используются для фильтров с одним однородным слоем, поэтому следует заново рассчитать и подобрать трубопроводы, вентили и насос промывной воды. Кроме того, расширение фильтрующего слоя вынуждает приподнимать устройство для отвода промывных вод из фильтра.

В табл. 3 приведены характеристики возможных сочетаний фильтрующих материалов для самого обычного двухслойного фильтрования.

Таблица 3

Сочетания		*1*	*2*	*3*
Песок	Номинальный эффективный размер, мм	0,55	0,55	0,75
Антрацит	Номинальный эффективный размер, мм	0,95		1,5
Пемза	Номинальный эффективный размер, мм		1,5	

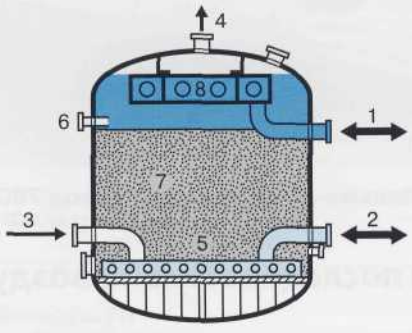
Примечание. Возможны другие сочетания песок/пемза при условии подбора плотности пемзы (например, песок 0,3 мм и пемза 1,6 мм).

Существуют различные модификации фильтров, промываемых последовательно воздухом и водой.

■ Фильтры FECB

Характеристики компактных вертикальных фильтров **FECB** (рис. 10) для коррозионных вод или морской воды:

— высота слоя порядка 1 м;
— диаметры от 1,6 до 3,5 м;
— применение: коагуляция на фильтре, деферризация, декарбонатация.



1. *Вход исходной воды (выход промывной воды)*
2. Выход фильтрованной воды (вход промывной воды)
3. Вход воздуха
4. Вентиляционное отверстие
5. Коллектор и ответвления с дренажными колпачками
6. Датчик уровня
7. Фильтрующая загрузка
8. Система отвода промывной воды

Рис. 10. Фильтр FECB

■ **Фильтры FH**

Характеристики горизонтальных фильтров **FH** (тип **FH-L**) с одним или двумя лотками со специальным устройством для сбора промывных вод (см. рис. 9):

— высота слоя порядка 1 м;
— диаметр от 2,5 до 4 м, длина до 12 м;
— применение: фильтрация больших объемов промышленных вод, морской воды.

3. Открытые фильтры

С учетом их стоимости открытые фильтры, которые строят в основном из бетона, предназначены, прежде всего, для крупных сооружений для производства питьевой воды и очень часто для сооружений осветления технологических или сточных вод.

Чаще всего речь идет о фильтрации предварительно отстоянной воды, иногда после флокуляции на фильтре, и даже о прямой фильтрации воды без добавления реагентов. Способ обработки воды оказывает влияние на конструктивные особенности фильтров и главным образом на общую концепцию батареи фильтров.

Из разработанных компанией «Дегремон» открытых фильтров наиболее часто применяются песчаные фильтры **Aquazur**, двухслойные фильтры **Médiazur** и фильтры с активированным углем **Carbazur**. Во всех этих фильтрах используется оборудование, описанное в п. 1, в частности несущие полы (см. п. 1.4).

3.1. Песчаные фильтры Aquazur

Промывка фильтров **Aquazur** осуществляется по принципу **одновременно воздухом и водой**: воздух с большим расходом и вода с умеренным расходом подаются противотоком на песчаную загрузку, а затем следует отмывка только водой со средним потоком, который не вызывает расширения фильтрующего слоя, так как эта вода играет лишь роль переносчика загрязнений из фильтрующей загрузки к лоткам отвода промывной воды.

Главным образом используются фильтры **Aquazur V**, работающие в стандартных условиях со скоростью от 7 до 20 и даже до 30 м/ч в специальных вариантах этого фильтра, а также в некоторых случаях — фильтры **Aquazur T**, в частности когда пьезометрическая линия очень напряжена.

3.1.1. Фильтры Aquazur V

Повышенная скорость фильтрации (от 7 до 20 м/ч) вызывает необходимость выбора особых технологических решений, касающихся, в частности:

— фильтрующего материала и высоты загрузки;
— способа промывки;
— общей гидравлики.

В результате фильтры **Aquazur V** (рис. 11) характеризуются:

— высоким уровнем воды над слоем фильтрующей загрузки, который равен как минимум 1 м, а в большинстве случаев — 1,20 м;
— высотой однородной фильтрующей загрузки в интервале 0,8 – 1,5 м;
— эффективным размером зерен фильтрующей загрузки, обычно 0,95 или 1,35 мм (крайние значения — 0,7 и 2 мм);

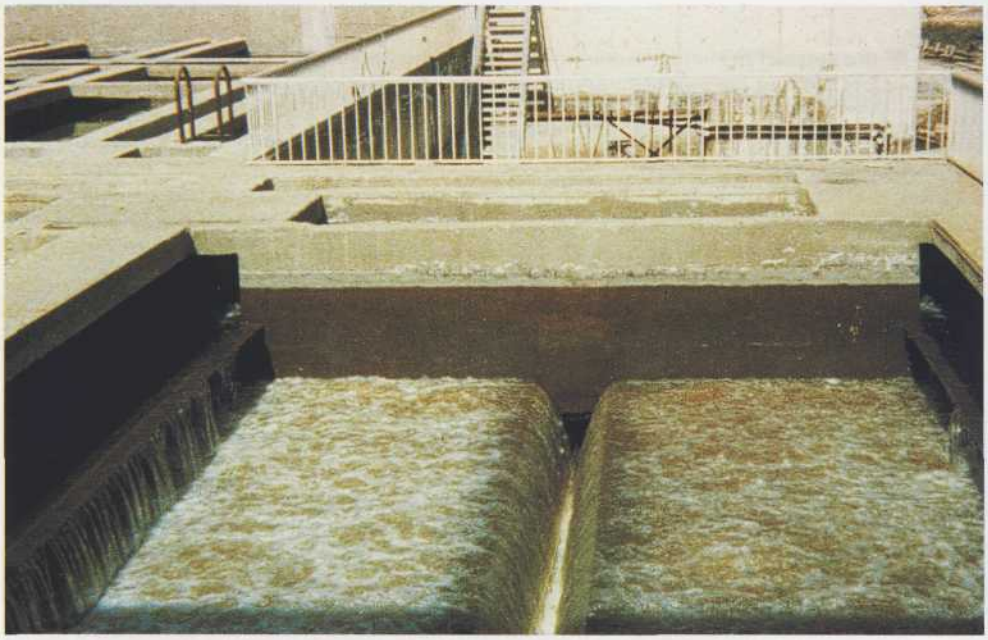
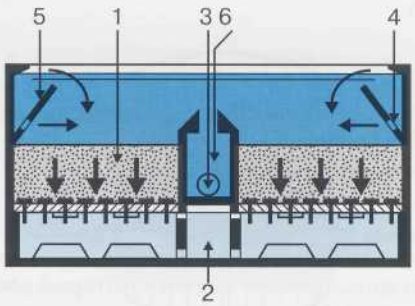


Фото 4. Фильтр Aquazur, фаза промывки «воздух–вода»

— одновременной промывкой воздухом и водой, которая сопровождается **поверхностным смывом загрязнений исходной водой**; затем осуществляется отмывка только водой без расширения слоя фильтрующей загрузки и с продолжением поверхностного смыва загрязнений. Такой смыв загрязнений с поверхности слоя загрузки ускоряет отвод выделенных загрязнений вне фильтра, что сокращает длительность промывки и, следовательно, потребность в возвращаемой для этого фильтрованной воде.

Уровень воды в фильтрах **Aquazur V** регулируется с помощью либо сифона, либо дискового затвора, который управляется устройством **Régulazur** (см. п. 5).



1. Песок
2. Канал фильтрованной воды, воздуха и промывной воды
3. Задвижка отвода промывных вод
4. Входное отверстие для смывающей воды
5. V-образный желоб
6. Желоб отвода промывных вод

Рис. 11. Фильтр Aquazur V, фаза фильтрации

Батареи фильтров **Aquazur V** могут состоять из простых фильтров (в этом случае каждый фильтр имеет свой регулятор) или двойных фильтров (две сообщающиеся сверху и снизу камеры и один регулятор).

3.1.1.1. Промывка фильтров Aquazur V

Промывка осуществляется в следующей последовательности (рис. 12):

— понижение поверхности воды до уровня верхних краев желоба отвода промывных вод (6) путем остановки подачи исходной воды;

— создание воздушной подушки;

— продувка введением воздуха и воды, дополняемая поверхностным смывом загрязнений;

— отмывка только водой с продолжением поверхностного смыва до тех пор, пока отводимая вода не станет чистой.

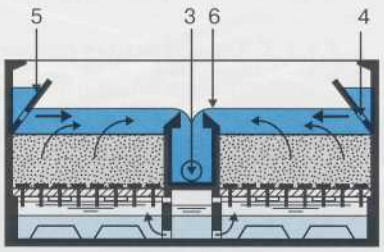


Рис. 12. Фильтр Aquazur V, фаза промывки «воздух–вода» с поверхностным смывом загрязнений

Расход воды и воздуха для промывки:

— возвращаемой для промывки фильтрованной воды: 7–15 $м^3/(ч \cdot м^2)$;

— воздуха: 50–60 $м^3/(ч \cdot м^2)$;

— воды для поверхностного смыва загрязнений: примерно 5 $м^3/(ч \cdot м^2)$;

— воды на завершающей стадии отмывки только водой: 15 $м^3/(ч \cdot м^2)$.

С учетом времени работы задвижек промывка длится 10–12 мин и заканчивается заполнением фильтра до его нормального уровня в режиме фильтрации.

3.1.1.2. Преимущества фильтра Aquazur V

В фильтре **Aquazur V** объединены все принципы фильтрования, которые характеризуют хорошую фильтрацию и эффективную промывку:

— он максимально приспособлен для повышенных скоростей фильтрации, при которых можно использовать высоту слоя загрузки от 1 до 2 м;

— в нем сохраняется нормальное положительное давление на всей высоте песчаной загрузки и в течение всего цикла фильтрации;

— способ его промывки без расширения фильтрующего слоя позволяет избежать любой гидравлической классификации материалов фильтрующего слоя, который остается однородным даже при использовании материалов с высоким значением коэффициента однородности (например, ≈ 1,7 — см. гл. 5, п. 7.1.1);

— расход возвращаемой для промывки фильтрованной воды небольшой, что сокращает размер оборудования и потребление энергии;

— гидравлическое устройство оптимизировано по примеру переливов промывной воды, профиль которых позволяет избежать выноса фильтрующей загрузки;

— промывка возвращаемой фильтрованной водой в течение всего периода продувки воздухом сочетается со смывом вынесенных на поверхность слоя загрузки загрязнений. Потребление промывной воды колеблется обычно в интервале от 1 до 3 % объема фильтрата в зависимости от качества обрабатываемой воды и ее температуры;

— исходная вода продолжает поступать на фильтр полностью или частично во время всей промывки, тем самым обеспечивая смыв загрязнений с поверхности

слоя загрузки; в результате для других фильтров той же батареи не происходит в течение этого времени резкого увеличения расхода и, следовательно, отсутствуют скачки скорости фильтрации;
— возвращение к режиму фильтрации осуществляется путем простого подъема уровня воды, что приводит к постепенному запуску фильтра после промывки независимо от типа используемого регулирующего устройства. Такой запуск может, при желании, растягиваться на период до 15 мин.

3.1.1.3. Стандартные размеры

Стандартизированные площади фильтрования однокамерных фильтров **Aquazur V** варьируются от 24,5 до 105 м^2. В варианте двухкамерных фильтров площади достигают 49–210 м^2.



Фото 5. Станция в Пертусилло (Италия). Расход 16 200 м^3/ч. Батарея из 14 двойных фильтров Aquazur V

На фото 2 представлен фильтр **Aquazur V** в процессе строительства; там хорошо видны:
— несущий пол из бетонных плит с дренажными колпачками;
— V-образный боковой канал подачи смывающей воды;
— желоб отвода промывных вод.

3.1.2. Высокоскоростные фильтры Aquazur

Фильтры **Aquazur V** могут работать со скоростями, превышающими 20 м/ч, но тогда к ним необходимо адаптировать конструкцию фильтра; фильтры **Aquazur V** на водопроводной станции «Prospect» в Сиднее (Австралия) являются тому примером.



Заказчик: Сиднейская водная корпорация (Sydney Water Corporation)
Тип воды: вода из водохранилища перед плотиной
Производительность (по обработанной воде): 125 000 $м^3$/ч
Применение: прямая фильтрация
Фильтрующая батарея: 24 двойных фильтра **Aquazur V**
Единичная площадь фильтра: 238 $м^2$
Общая площадь фильтрации: 5710 $м^2$
Фильтрующий материал: песок с эффективным размером 1,8 мм.

Фото 6. Aquazur V, Сидней (Австралия). Расход 3 000 000 $м^3$/сут

Основные параметры фильтрации и промывок были определены во время предварительных пилотных испытаний (см. также гл. 3, п. 5.4.5.1):

— кондиционирование хлорным железом, органическим коагулянтом (катионный полимер) и флокулянтом (анионный полимер);
— фильтрующая загрузка: 2,15 м песка (эффективный размер частиц 1,8 мм);
— максимальная скорость фильтрации: 24 $м^3/(ч \cdot м^2)$;
— условия промывки:
  • промывка одновременно воздухом и водой: расход воздуха — 70 $м^3/(ч \cdot м^2)$; расход воды — 30 $м^3/(ч \cdot м^2)$;
  • расход отмывки только водой 60 $м^3/(ч \cdot м^2)$ с дополнительным расходом воды на поверхностный смыв 7 $м^3/(ч \cdot м^2)$.

Чтобы обеспечить достаточное давление в фильтрующем слое, учитывая примененную скорость, высота воды над песком увеличена до 2 м.

Скорости основной промывки и окончательной отмывки существенно превосходят обычные скорости из-за реагентов, вводимых перед фильтрацией. Чтобы уменьшить размеры промывного оборудования, камеры промываются последовательно, в отличие от стандартного фильтра **Aquazur V**, обе камеры которого промываются одновременно.

3.1.3. Фильтры Aquazur T

Они характеризуются небольшой высотой слоя воды (50 см над песком), недостаточной для того, чтобы гарантировать положительное давление во всех точках загрузки и в течение всего цикла фильтрации; следовательно, существует риск дегазации, который нужно ограничивать следующими мерами:

— фильтрующий слой должен иметь однородный гранулометрический состав и высоту обычно в интервале 0,8–1 м;

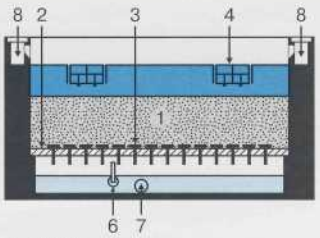
— размер гранул фильтрующей загрузки должен находиться в интервале 0,7–1,35 мм;

— необходимо обеспечить сокращенный высотный перепад (в целом 1,5–2 м), что позволяет избежать серьезной дегазации в результате слишком сильного загрязнения фильтра.

В зависимости от происхождения вод и их способности к дегазации максимальная скорость фильтрации может быть от 5 до 10 м/ч.

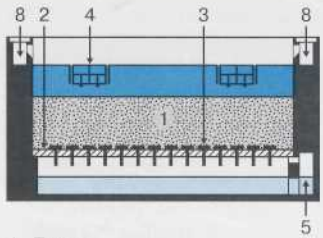
В фильтрах **Aquazur T** с маленькой площадью фильтрации воздух под несущим полом распределяется с помощью коллектора подачи воздуха с патрубками (рис. 13).

В фильтрах большего размера воздух распределяется бетонным каналом, расположенным под одним из желобов отвода промывных вод (рис. 14).



1. Песок
2. Бетонный несущий пол
3. Дренажные колпачки
4. Задвижка входа воды
5. Канал распределения промывки «воздух–вода». Выход фильтрованной воды
6. Коллектор системы промывки воздухом
7. Вход промывной воды / выход фильтрованной воды
8. Желоба для отвода загрязненной промывной воды

Рис. 13. Фильтр Aquazur T с бетонным несущим полом и коллектором подачи воздуха



1. Песок
2. Бетонный несущий пол
3. Дренажные колпачки
4. Задвижка входа воды
5. Канал распределения промывки «воздух–вода». Выход фильтрованной воды
6. Коллектор системы промывки воздухом
7. Вход промывной воды / выход фильтрованной воды
8. Желоба для отвода загрязненной промывной воды

Рис. 14. Фильтр Aquazur T с бетонным несущим полом и каналом распределения воздуха и воды

В обоих случаях этот воздух распределяется равномерно по всей площади фильтра благодаря формированию воздушной подушки и с помощью длиннотрубчатых дренажных колпачков.

Фильтры **Aquazur T** снабжены тремя главными задвижками и/или вентилями соответственно на фильтрованной воде, промывной воде и промывном воздухе.

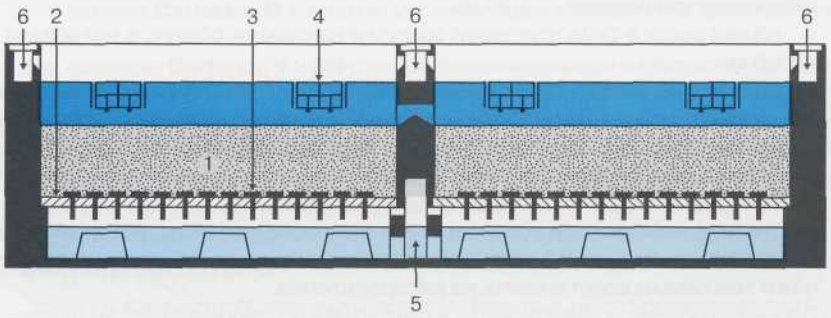
Подвод исходной воды управляется задвижкой, которая закрывается автоматически во время промывки, когда уровень воды в фильтре становится выше, чем уровень в подводящем канале.

Отвод промывных вод осуществляется переливом в продольные желоба.

Уровень воды в этих фильтрах регулируется либо специальным сифоном, либо дисковым затвором, управляемым с помощью регулятора.

Небольшая высота воды над песком (0,50 м) является важным преимуществом с точки зрения эксплуатации фильтра: это позволяет очень быстро осуществлять водную промывку, так как выделенные загрязнения, которые нужно удалить, не разбавлены в большом объеме воды. В результате одновременно получают экономию времени и промывной воды.

Фильтры могут быть как простыми, так и двойными. В последнем случае две фильтрующие камеры сообщаются друг с другом сверху и снизу и имеют один регулятор (рис. 15).



1. Песок
2. Бетонный несущий пол
3. Дренажные колпачки
4. Клапан входа воды
5. Канал распределения промывки «воздух–вода». Выход фильтрованной воды
6. Желоба для отвода загрязненной промывной воды

Рис. 15. Двойной фильтр Aquazur T с бетонным несущим полом и каналом «воздух–вода»

3.1.3.1. Промывка фильтров Aquazur T

Промывка осуществляется в следующей последовательности:

— создание воздушной подушки;

— промывка воздухом и водой: от 5 до 10 мин;

— отмывка только водой с большим расходом, до тех пор пока отводимая промывная вода не станет чистой.

Расходы для промывки:

— воды при основной промывке: 5–7 $м^3/(ч \cdot м^2)$;

— воздуха при основной промывке: 50–60 $м^3/(ч \cdot м^2)$;

— воды при отмывке: 20 $м^3/(ч \cdot м^2)$.

Промывка длится приблизительно 10 мин. Потребление промывной воды зависит главным образом от качества исходной воды и варьируется обычно в интервале 1–2 % объема фильтрата.

3.1.3.2. Стандартные размеры

Единичная площадь фильтрования однокамерного фильтра **Aquazur T** составляет от 6,5 до 70 $м^2$, двухкамерного — от 49 до 140 $м^2$.

3.2. Двухслойные фильтры Médiazur

Фильтры **Médiazur** заполнены двумя слоями разных материалов (например, песок и антрацит), они характеризуются большой высотой слоя воды и скоростью фильтрации в интервале от 7 до 20 м/ч. Двухслойные фильтры обычно промываются сначала воздухом, потом водой; промывка одновременно воздухом и водой возможна при условии адаптации к ней конструкции фильтров. Промывка фильтра **Médiazur B** осуществляется без поверхностного смыва загрязнений, промывка фильтра **Médiazur BV** — с поверхностным смывом загрязнений.

Их конструкция идентична конструкции фильтров **Aquazur V**, за исключением способов промывки и подачи исходной воды.

Фильтры **Médiazur B** и **BV** имеют следующие общие характеристики:

— большая высота слоя воды над фильтрующим слоем, равная как минимум 1 м и в большинстве случаев — 1,20 м;

— общая высота фильтрующией загрузки находится обычно в интервале от 0,9 до 1,6 м;

— одна или несколько задвижек или диафрагменных затворов, предназначенных для полного прекращения подачи исходной воды во время фаз опорожнения и промывки водой и воздухом. В фильтрах **Médiazur BV** подача исходной воды прекращается лишь частично в течение фазы промывки только водой, чтобы ограничить скорость поверхностного смыва загрязнений;

— значительный расход возвращаемой для промывки воды, который зависит от материала фильтрующей загрузки, поскольку он должен обеспечить ее разжижение и тем самым восстановить ее распределение.

Промывка обычно осуществляется в следующей последовательности (воздух, потом вода):

— опорожнение до уровня фильтрующей загрузки;

— создание воздушной подушки;

— продувка только воздухом с расходом 55–70 $м^3/(ч \cdot м^2)$;

— спуск воздушной подушки;

— промывка только водой с большой скоростью, чтобы расширить фильтрующий слой, удалить загрязнения, рассеянные по всей его высоте продувкой воздухом, и восстановить распределение материала загрузки. В фильтрах **Médiazur BV** эта фаза промывки сопровождается новым поступлением исходной воды через соответствующие каналы для поверхностного смыва загрязнений, ускоряя тем самым их удаление.

Фильтры **Médiazur B**, с учетом ширины слоя фильтрующей загрузки и скорости промывки, должны быть оборудованы несколькими поперечными желобами, чтобы избежать излишне высокой скорости на гребне переливов и выноса загрузки в канализацию во время фазы скоростной промывки водой.

Промывка фильтров **Médiazur BV** может включать в себя фазу промывки одновременно воздухом и водой благодаря изменению их конструкции. Тогда промывка выполняется в следующей последовательности:

— опорожнение до уровня фильтрующей загрузки;

— создание воздушной подушки;

— промывка с одновременной подачей воздуха с расходом 55–70 $м^3/(ч \cdot м^2)$ и воды с расходом 7–15 $м^3/(ч \cdot м^2)$, которая прекращается, прежде чем вода достигнет уровня перелива (промывка без переполнения);

— спуск воздушной подушки, затем скоростная промывка только водой без поверхностного смыва, чтобы расширить фильтрующий слой загрузки и удалить воздух до момента перелива воды;

— скоростная отмывка только водой, чтобы сохранить расширение фильтрующего слоя загрузки, восстановить распределение материала загрузки и благодаря поверхностному смыву водой расходом 5–7 $м^3/(ч \cdot м^2)$ ускорить отвод загрязнений.

Ввиду ограниченного времени фазы промывки воздухом и водой эти пять последовательных процедур повторяются от одного до трех раз.

3.3. Фильтры Carbazur с активированным углем

Фильтры **Carbazur** разработаны для обработки вод с использованием гранулированного активированного угля (ГАУ); они могут быть также приспособлены к работе с другими легкими фильтрующими материалами (пемза, антрацит и т. д.).

Различают:

— фильтр **Carbazur G** с низким уровнем воды и скоростью фильтрации от 5 до 10 м/ч;

— фильтры **Carbazur V** и **GH** с высоким уровнем воды и скоростью фильтрации от 7 до 20 м/ч;

— фильтр **Carbazur DF** с двойным потоком, высоким уровнем воды и скоростью фильтрации от 5 до 15 м/ч. Он состоит из двух ячеек фильтрации, в которые вода подается последовательно. **Carbazur DF** — это фильтр, специально разработанный для использования на стадии вторичной фильтрации через ГАУ.

3.3.1. *Фильтр Carbazur G*

Фильтр **Carbazur G** используется для фильтрации относительно слабо загрязненных вод, поскольку на таких водах потеря напора будет еще невелика (менее 50 см вод. ст.).

Обычно применяется мелкий фильтрующий материал с эффективным размером зерен примерно 0,55 мм. Чтобы избежать выноса частиц загрузки, необходимо собирать промывные воды на большой длине, что достигается размещением в фильтре нескольких поперечных лотков.

Имея такую же конструкцию, как и фильтры **Aquazur T**, фильтр **Carbazur G** отличается от них условиями промывки и подачей воды на фильтрацию.

Последовательность промывки:

— понижение уровня воды до уровня фильтрующей загрузки;

— создание воздушной подушки;

— продувка только воздухом с расходом 55–70 $м^3/(ч \cdot м^2)$;

— сброс воздушной подушки;

— промывка только водой до тех пор, пока отводимая промывная вода не станет прозрачной. Такая промывка обеспечивает восстановление распределения гранул загрузки, что важно для оптимального использования активированного угля.

Устройство подачи воды на фильтрацию снабжено задвижками или диафрагменными затворами.

3.3.2. *Фильтры Carbazur V и GH*

Фильтры **Carbazur V** и **GH** работают со скоростями фильтрации от 7 до 20 м/ч, их конструкция идентична конструкции фильтров **Aquazur V** за исключением способа промывки и подачи исходной воды.

Фильтр **Carbazur V** используется на первой ступени фильтрации, тогда как **Carbazur GH** — на второй ступени. Эффективный размер зерен ГАУ составляет примерно 0,95 мм для **Carbazur V** и 0,7 мм для **Carbazur GH**.

Фильтры **Carbazur V** и **GH** имеют следующие общие характеристики:

— высокий слой воды над фильтрующей загрузкой, равный как минимум 1 м, а в большинстве случаев — 1,20 м;

— высота слоя ГАУ составляет обычно от 1,2 до 2 м;

— одна или несколько задвижек или диафрагменных затворов, позволяющих полностью прекращать поступление исходной воды во время фаз опорожнения и промывки воздухом;

— значительный расход возвращаемой на промывку воды, который зависит от материала загрузки, поскольку он должен поддерживать ее расширение в период промывки.

Последовательность промывки:

— понижение уровня воды до уровня фильтрующей загрузки;

— создание воздушной подушки;

— продувка только воздухом с расходом 55–70 $м^3/(ч \cdot м^2)$;

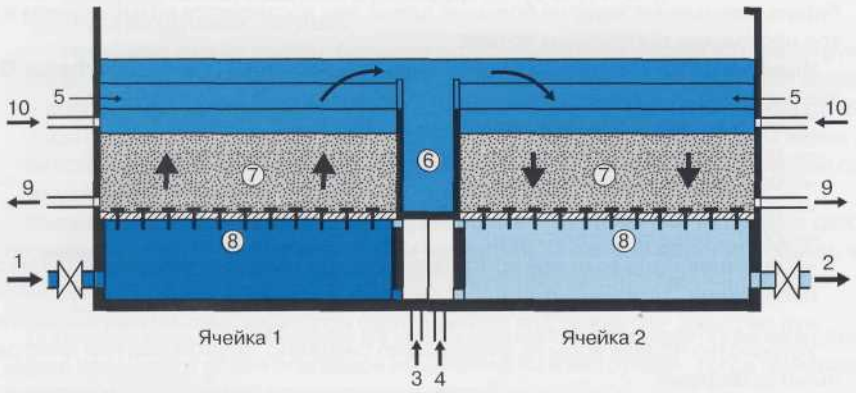
— спуск воздушной подушки;

— скоростная промывка только водой с большой скоростью, для того чтобы расширить фильтрующий слой загрузки, удалить загрязнения, рассеянные по всей его высоте продувкой воздухом, и восстановить распределение загрузки.

Фильтр **Carbazur GH** с учетом ширины фильтрующего слоя и скорости промывки должен быть оборудован несколькими поперечными желобами, чтобы избежать выноса ГАУ во время этапа промывки только водой.

3.3.3. Фильтр Carbazur DF

Фильтр **Carbazur DF** (с двойным потоком) используется на стадии вторичной фильтрации. Он состоит из двух ячеек , объединенных в единую конструкцию (рис. 16).



1. Вход исходной воды
2. Выход фильтрованной воды
3. Вход воздуха и воды промывки (ячейка 1)
4. Вход воздуха и воды промывки (ячейка 2)
5. Желоба сбора промывных вод
6. Канал удаления промывных вод
7. Активированный уголь
8. Несущий пол с дренажными колпачками
9. Устройство выгрузки угля
10. Устройство загрузки угля

Рис. 16. Фильтр Carbazur DF

Каждая ячейка содержит несущий пол с дренажными колпачками и слой активированного угля.

Обрабатываемая вода проходит через ячейку 1 восходящим потоком, а затем через ячейку 2 нисходящим потоком.

Обе ячейки промываются воздухом, потом водой согласно процедуре, идентичной процедуре промывки фильтров **Carbazur G**. Каждая ячейка оборудована поперечными желобами для сбора промывных вод, которые затем переливаются в главный канал отвода промывных вод.

В начале работы фильтра обе ячейки загружены свежим ГАУ. Когда ГАУ в ячейке 1 оказывается насыщенным, он извлекается и направляется на регенерацию. Затем ГАУ из ячейки 2 перегружается в ячейку 1. И наконец, ячейка 2 заполняется либо новым, либо регенерированным ГАУ.

Все эти манипуляции осуществляются с помощью устройств выгрузки и загрузки ГАУ, которыми снабжена каждая ячейка фильтра.

Принятая концепция фильтра с двумя ячейками обеспечивает «противоточный контакт» воды с ГАУ, что благоприятствует оптимальному использованию активированного угля; действительно, ГАУ, отправляемый на регенерацию, — это уголь, который полностью насыщен, поскольку качество фильтрованной воды обеспечивается в конечном итоге активированным углем в ячейке 2 (к моменту перегрузки он оказывается менее насыщенным загрязняющими веществами). Кроме того, если такой фильтр используется после озонирования, прохождение воды через ГАУ в ячейке 1 приводит к разрушению остаточного озона, в результате атмосфера над ячейками фильтрации освобождается от остаточного озона, благодаря чему упрощается конструкция покрытия фильтра.

4. Особые фильтры

4.1. Фильтры Filtrazur

Их особенность заключается в использовании **фильтрующего материала с плотностью, гораздо меньшей плотности воды**, что вызывает необходимость принятия особых технологических решений, касающихся:

— общей гидравлики: исходная вода проходит через фильтрующую загрузку снизу вверх, при этом сверху загрузка удерживается плитой перекрытия с дренажными колпачками;

— способа промывки: разжижение нисходящим потоком промывной воды.

Фильтры **Filtrazur** (рис. 17) характеризуются:

— фильтрующей загрузкой материалом **Médiaflo**, который представляет собой пенополистирол с кажущейся плотностью от 40 до 60 кг/м^3;

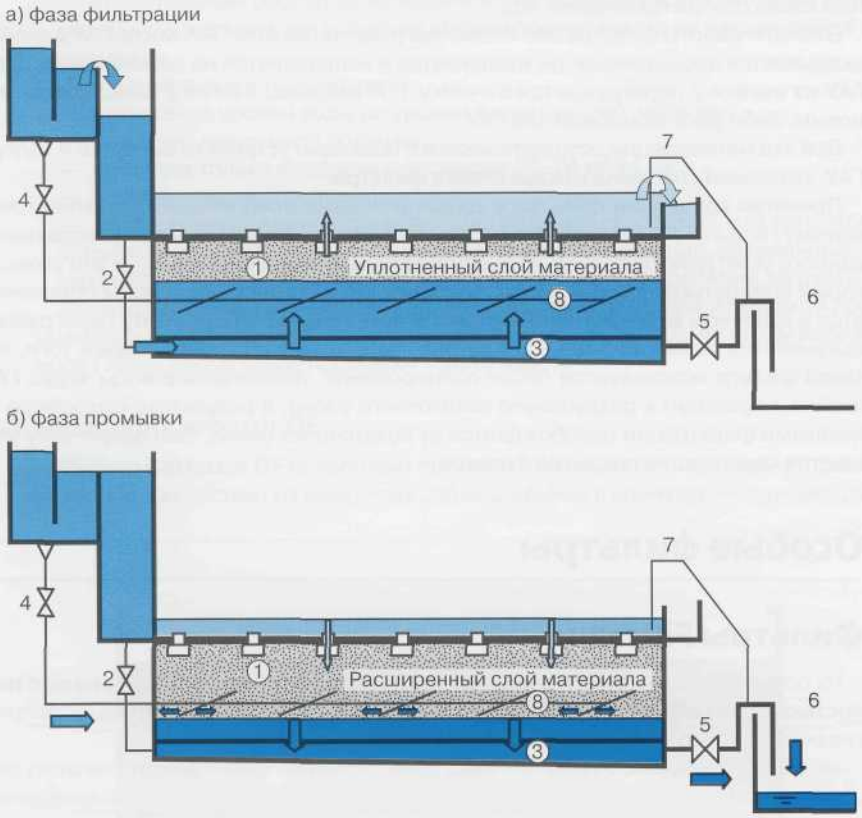
— высотой слоя фильтрующей загрузки в интервале от 1 до 1,5 м;

— эффективным размером частиц фильтрующего материала, близким к 1,1 мм (интервал 0,55–1,7 мм), и очень низким коэффициентом однородности, порядка 1,2–1,3;

— подачей исходной воды через закрытый канал, расположенный непосредственно под днищем фильтра, и отводом фильтрата через плиту перекрытия с дренажными колпачками и последующий перелив;

— резервом промывной воды (обычно 80 см) над плитой перекрытия с дренажными колпачками и высотой воды под слоем фильтрующей загрузки порядка 1,5 м, чтобы создать возможность его расширения в процессе промывки;

— противоточной промывкой с расширением слоя фильтрующей загрузки; при этом вода проходит сверху вниз в режиме быстрого опорожнения фильтра с расходом примерно 70 м^3/(ч · м^2) в зависимости от гранулометрии материала **Médiaflo**. Дополнительная промывка обеспечивается струями воды с расходом от 7 до 25 м^3/(ч · м^2), которые создаются колебаниями встряхивающей решетки.



1. Материал Médiaflo
2. Задвижка подачи исходной воды
3. Закрытый канал подачи и отвода
4. Вентиль подачи воды на встряхивающую решетку
5. Вентиль отвода промывной воды
6. Сифон промывки
7. Лирообразное устройство срыва сифона
8. Встряхивающая решетка

Рис. 17. Принципиальная схема фильтров Filtrazur

Фильтры **Filtrazur** могут быть металлическими (обычно круглого сечения) или выполненными из бетона (обычно прямоугольного сечения).

Они могут быть построены в виде батарей фильтров, снабжаемых через общий канал, при этом равнопоточное распределение обеспечивается переливами и колодцами. Как вариант, вода в них может поступать путем перекачивания через

встряхивающие решетки, потеря напора на которых подлежит в таком случае расчету для обеспечения достаточно равномерного распределения воды между фильтрами. В обоих случаях фильтры **Filtrazur** не нуждаются в каком-либо механизме регулирования.

4.1.1. Промывка фильтров Filtrazur

Промывка осуществляется в следующей последовательности (см. рис. 17, *б*):

— закрытие задвижки подачи исходной воды (2), которая в таком случае направляется к встряхивающей решетке (9) в результате открытия вентиля (4);

— частичное опорожнение фильтра путем открытия вентиля отвода промывной воды (5): вода проходит по контуру отвода промывных вод, который содержит закрытый канал подачи и отвода (3), регулируемый вентиль (5) и сифон (6); расход отводимой промывной воды устанавливается таким, чтобы скорость воды внутри фильтрующей загрузки вызывала его расширение;

— остановка промывки фильтра срывом сифона [воздух входит в лиру сифона (7), когда его отверстие оказывается выше уровня воды];

— промывка потоком исходной водой через встряхивающую решетку;

— заполнение фильтра: закрытие контура отвода промывных вод и контура подачи воды на встряхивающую решетку с возобновлением подачи исходной воды через канал (3).

Учитывая время работы задвижки и вентилей, промывка длится 10–20 мин и заканчивается заполнением фильтра исходной водой до его нормального уровня в режиме фильтрации.

4.1.2. Преимущества фильтра Filtrazur

В фильтре **Filtrazur** объединены все принципы, которые характеризуют хорошую фильтрацию и эффективную промывку:

— исходная вода течет в направлении прижимания фильтрующий загрузки к плите перекрытия, как и в песчаном фильтре, что обеспечивает качество фильтрации, идентичное тому, что достигается в фильтре с песком той же гранулометрии;

— исходная вода продолжает поступать в фильтр через встряхивающую решетку в полном объеме в течение всего периода промывки; в результате для других фильтров той же батареи не происходит в это время резкого увеличения расхода и, следовательно, нет увеличения скорости фильтрации;

— хорошая приспособленность к работе с высокими скоростями фильтрации — от 7 до 25 $м^3/(ч \cdot м^2)$, так как его фильтрующая загрузка не подвергается опасности расширения в ходе цикла фильтрации;

— очень узкий интервал гранулометрии фильтрующего материала **Médiaflo** (коэффициент однородности порядка 1,25) снижает риск его гидравлической классификации в процессе промывки;

— отсутствие оборудования с вращающимися элементами (нет ни насоса подачи промывной воды, ни воздуходувки) обеспечивает простоту эксплуатации и обслуживания, а потребление энергии на промывки очень незначительно;

— потребление промывной воды близко к ее потреблению фильтрами **Aquazur V** и варьируется обычно в пределах 1–3 % объема фильтрата в зависимости от качества обрабатываемой воды.

К тому же, если состояние поверхности фильтрующего материала **Médiaflo** благоприятно для закрепления на нем нитрифицирующих бактерий, фильтр **Filtrazur** может обеспечить дополнительное устранение аммония в пределах присутствия в

обрабатываемой воде растворенного кислорода и без дополнительной непрерывной аэрации.

4.1.3. Стандартные размеры

— Вариант металлической конструкции: диаметр от 0,95 до 3,5 м.
— Вариант конструкции из бетона: площадь от 30 до 75 м^2.



Фото 7. Установка «Flins Aubergenville» (Франция). Расход 1500 м^3/ч, 5 фильтров Filtrazur площадью по 42 м^2

4.2. Фильтры Greenleaf

В фильтре **Greenleaf** осуществляется оригинальный способ контроля фильтрации и промывки. Для промывки этого гравитационного фильтра используется фильтрованная на нем же вода, и он нуждается в дополнительной промывной воде лишь в том случае, если расход фильтрата оказывается недостаточным. Промывка может осуществляться только водой с расходом 35–50 м^3/(ч · м^2), одновременно воздухом с расходом 30–55 м^3/(ч · м^2) и водой с расходом 24–60 м^3/(ч · м^2) или, наконец, сначала воздухом с расходом 30–70 м^3/(ч · м^2) и потом водой с расходом 35–50 м^3/(ч · м^2).

Главный элемент системы **Greenleaf** — это устройство распределения и центрального контроля, управляющее четырьмя камерами. Последние могут быть круглыми (сталь или бетон), квадратными или прямоугольными (бетон).

4.2.1. Фильтрация

Исходная вода (рис. 18) поступает в центральную зону по кольцевому распределительному желобу (1).

Входной сифон (2) каждой камеры питает исходной водой входной канал (3), снабженный переливом равномерного распределения (4). Эти входные переливы с постоянным уровнем заменяют регуляторы расхода.

Фильтрат собирается в канале (5), общем для всех фильтрующих камер, и выходит из него через перелив (6), который поддерживает постоянной нагрузку воды на фильтрующую загрузку (12).

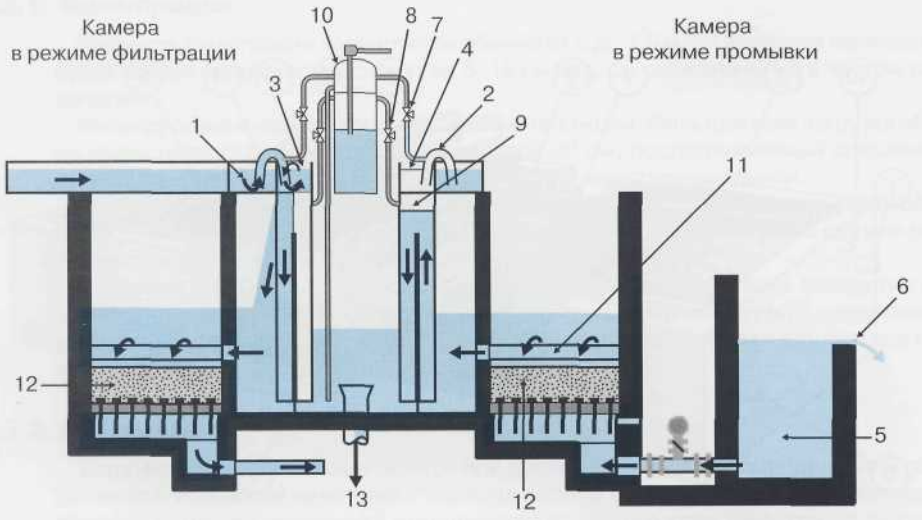
4.2.2. Промывка

Промывка начинается при достижении максимального уровня воды в одной камере фильтрации: входной сифон (2) фильтрующей камеры срывается открытием вентиля (7). Уровень воды понижается в этом случае до уровня перелива (6). Другие камеры по-прежнему функционируют.

При закрытии вентиля (8) сифон промывки (9) связывается с вакуумной камерой (10). В результате вода поднимается одновременно из резервуара отведения промывных вод и из центральной колонны фильтра и поступает в сифон вплоть до его запуска.

Промывная вода, поступающая из главного резервуара фильтрата, проходит противотоком через фильтрующую загрузку, собирается желобом (11), проходит через сифон (9), потом удаляется опорожнением (13).

Когда фильтр промыт, сифон (9) срывается открытием вентиля (8). Возвращение к режиму фильтрации происходит тогда закрытием вентиля (7) и возобновлением работы входного сифона (2).



1. Вход исходной воды
2. Входной сифон
3. Входной канал
4. Входной перелив
5. Канал выхода фильтрованной воды
6. Перелив выхода фильтрованной воды
7. Вентиль управления входным сифоном
8. Вентиль управления сифоном промывки
9. Сифон промывки
10. Вакуумная камера
11. Желоб приема промывных вод
12. Песок
13. Отвод промывных вод

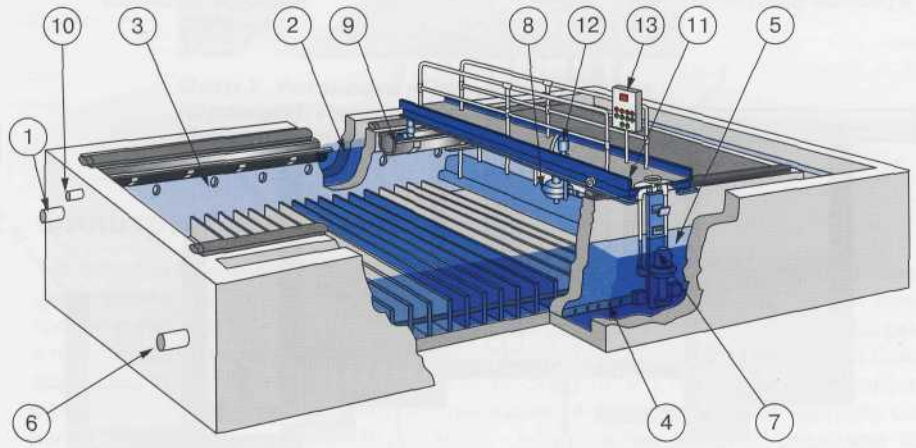
Рис. 18. Принципиальная схема фильтров Greenleaf

4.3. Фильтры ABW

Фильтры **ABW** (Automatic BackWash) (рис. 19 и фото 8) — это песчаные фильтры с автоматической посекционной промывкой (см. гл. 3, п. 5); они используются в производстве питьевых или технологических вод и особенно при третичной обработке *городских или промышленных сточных вод.*

Концепция фильтра **ABW** основана на очень неглубоком проникновении флокул взвеси в фильтрующий слой (загрязнение ограничено первыми 5–10 см фильтрующей загрузки) при нормальных условиях работы (мелкая загрузка, короткий цикл), что приводит к небольшим потерям напора (15–25 см вод. ст.). Это является важным преимуществом при модернизации существующих сооружений, поскольку фильтры данного типа часто могут входить в технологическую линию без изменения высотной схемы сооружений, т. е. без дополнительного перекачивания обрабатываемой воды (в результате обеспечивается снижение энергетических затрат и риска разрушения флокул).

Чтобы поддерживать небольшую потерю напора, фильтр **ABW** *промывается* автоматически и относительно часто. Слой фильтрующей загрузки фильтра **ABW** разделен на секции: автоматическое устройство промывает последовательно каждую секцию, в то время как другие продолжают работать.



1. Вход исходной воды
2. Канал исходной воды
3. Отверстие подачи воды на фильтрацию
4. Выход фильтрованной воды или вход промывной воды
5. Канал фильтрованной воды
6. Выход фильтрованной воды
7. Насос для нагнетания промывной воды
8. Колпак для отсоса промывной воды
9. Труба для сброса промывной воды
10. Выход промывной воды
11. Мостовой кран
12. Привод двигателя
13. Электрический шкаф

Рис. 19. Принципиальная схема фильтра ABW



Фото 8. Фильтр ABW

4.3.1. Фильтрация

Скорость фильтрации варьируется обычно от 5 до 7,5 м/ч. Промывка начинается, когда потеря напора превосходит на 5–15 см вод. ст. свое значение в чистом слое загрузки.

Фильтрующий и несущий полы разделены на секции. Фильтрующая загрузка обычно представляет собой слой песка высотой 30 см, поддерживаемый специально проработанными пористыми плитами из полиэтилена или керамики.

В производстве питьевой воды можно использовать слой из песка высотой до 60 см, или двухслойную загрузку песок/антрацит высотой от 40 до 60 см, или слой активированного угля высотой до 120 см.

Во время фильтрации вода из подающего канала входит через отверстия над фильтрующим слоем, потом проходит через фильтрующую загрузку и поддерживающую плиту и поступает в канал для фильтрованной воды через отверстия под каждой секцией.

4.3.2. Промывка

Устройство промывки запускается при достижении заранее определенной потери напора или после некоторого периода работы фильтра в режиме фильтрации. Начатая один раз, промывка выполняется от одного края фильтра до другого, причем все секции, кроме промываемой, продолжают работать. Автоматическое устройство обратной промывки, подвешенное на механическом мостовом кране, всасывает воду из канала обработанной воды и подает ее под несущий пол промываемой секции. Промывная вода расширяет фильтрующий слой загрузки до его разжижения, освобождая тем самым задержанные частицы загрязнений.

Эти частицы отсасываются устройством и насосом, подвешенными на мостовом кране, и потом сбрасываются в канал грязных промывных вод. Мостовой кран перемещается вдоль фильтра, промывая последовательно каждую секцию до тех пор, пока не пройдет их все и потеря напора не достигнет своего нормального значения. Так как канал обработанной воды содержит достаточное количество воды для питания насоса обратной промывки, нет необходимости в размещении накопителя чис-

той промывной воды. Как только мостовой кран достигает края фильтра, он останавливается, и насосы прекращают работу до тех пор, пока потеря напора снова не достигнет заранее установленного значения.

Промывка обычно не продолжается до достижения максимальной чистоты загрузки. Цикл очистки короткий, но повторяется регулярно (обычно в течение 30 с каждые 2–6 ч), поддерживает фильтрующую загрузку в достаточно чистом состоянии и ограничивает проникновение в нее загрязняющих частиц на глубину больше 5,0–7,5 см от верха слоя. Присутствие остаточных загрязняющих веществ в верхней части слоя загрузки является преимуществом, поскольку улучшает задерживание взвешенных частиц во время фильтрации.

4.4. Самопромывающиеся фильтры без задвижки

Эти фильтры работают в абсолютно автономном и автоматическом режиме как во время фильтрации, так и во время промывки. Исходная вода поступает из подающего бака и после фильтрации через слой загрузки малого гранулометрического состава снова поднимается к расположенному наверху накопителю фильтрата. Как только накопитель заполняется, вода через перелив поступает на использование.

Когда фильтрующий слой загрязняется, уровень исходной воды поднимается до подающего бака и в верхнюю ветвь сифона. При достижении максимальной потери напора сжатый воздух, содержащийся в сифоне, вырывается наружу, и сифон приводится в действие. Запас фильтрованной воды проходит противотоком через фильтр, чтобы тем самым обеспечить его промывку.

Фильтры этой конструкции защищены от слишком сильной загрязненности, так как промывка осуществляется автоматически по фиксированному и отрегулированному значению потери напора.

Самопромывающиеся фильтры без задвижки применяются, в частности, когда отсутствуют источники сжатого воздуха и электричества. Они подходят для вод с малой или средней степенью загрязненности взвешенными веществами и когда сеть распределения воды допускает остановку на время восстановления необходимого объема промывной воды.

Ввиду того что загрузка мелкозернистая (эффективный номинальный размер зерен 0,55 или 0,65 мм), а также вследствие малой высоты ее слоя, способность задерживания загрязнений довольно мала, а скорости фильтрации составляют обычно от 5 до 7,5 м/ч и не превышают 10 м/ч.

Фильтры данного типа используются:

— для прямой фильтрации без коагулянта и флокулянта (кроме особых случаев) и для обработки вод с низкой забивающей способностью (полуоткрытые системы охлаждения);

— для фильтрации предварительно отстоянных вод.

Такие фильтры имеют в диаметре от 1,6 до 4 м.

4.5. Фильтры Colexer с восходящим потоком для извлечения масел

В фильтре **Colexer** (рис. 20) мелкие капельки углеводородов (1–20 мкм) в водной суспензии задерживаются фильтрующей загрузкой согласно тем же механизмам, что и взвешенные вещества (см. гл. 3, п. 5), и подпитывают пленку углеводородов, которая постепенно смещается к верхней части слоя загрузки, откуда они выходят уже в виде более крупных капель размером от 0,2 до 2 мм. Твердые частицы также

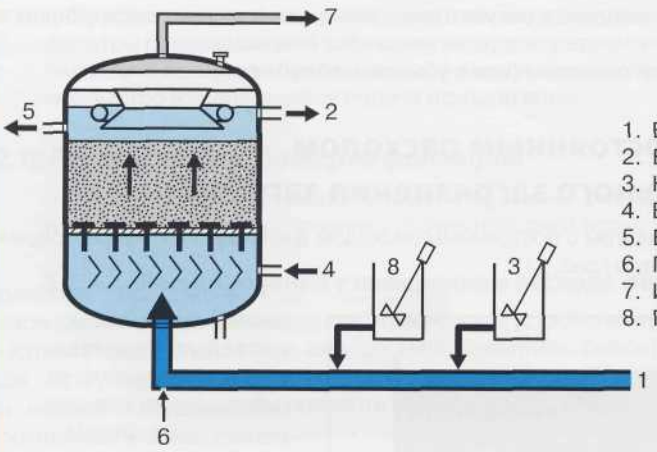


Рис. 20. Принципиальная схема фильтра Colexer

задерживаются и накапливаются в загрузке, но их аккумулирование нарушает понемногу механизм коалесценции, и, следовательно, фильтр должен регулярно промываться; кроме того, величина скорости восходящего потока не должна приводить к внезапному разжижению загрузки с выносом задержанных загрязнений. В этом случае при промывке должны удаляться загрязнения по всей высоте загрузки.

Фильтры **Colexer** дают наилучшие результаты в трех областях:

— извлечение масел из конденсатов (в таком случае процесс коалесценции масла должен быть преобладающим) с непрерывным сбором масла;

— извлечение масел из так называемых вод нефтяных месторождений (в этом случае процесс фильтрации может быть относительно более важным, чем коалесценция, за исключением случаев, когда отношение концентрации углеводородов к концентрации ВВ превышает 5);

— рекуперация органического растворителя в некоторых гидрометаллургических процессах, включающих стадию экстракции с помощью растворителя.

5. Контроль за работой фильтров и их регулирование

Фильтрующая батарея может состоять из нескольких фильтров, исходную воду на которые нужно подавать равномерно, избегая, в частности, перелива на любом из фильтров. Эта проблема требует особого внимания, когда батарея состоит только из двух или трех фильтров.

В батареях напорных фильтров особенно важно давление исходной воды, а способы регулирования достаточно просты: это диафрагма, в случае необходимости — регулирующий вентиль.

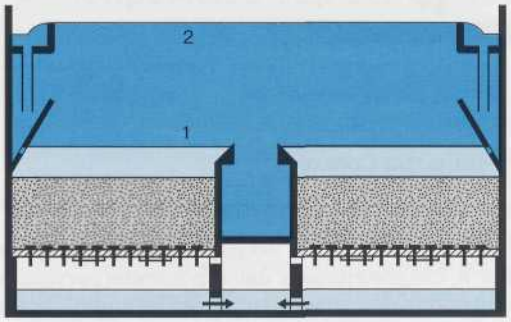
Открытые фильтры характеризуются тремя главными режимами гидравлического функционирования:

— с постоянным расходом до максимального загрязнения загрузки;

— с постоянным расходом, с регулятором, автоматически компенсирующим забивание загрузки;
— с изменяющимся расходом (или с убывающим потоком).

5.1. Фильтры с постоянным расходом до максимального загрязнения загрузки

Так называются фильтры с постоянным расходом фильтрата и с изменяющимся уровнем воды в фильтре (рис. 21).



1. Минимальный уровень, чистый фильтр
2. Максимальный уровень, загрязненный фильтр

Рис. 21. Фильтр Aquazur V с постоянным расходом до максимального загрязнения загрузки

Равномерное распределение полного потока исходной воды осуществляется на входе фильтров, где вода переливается с высоты, изменяющейся в зависимости от степени забивания загрузки. Когда фильтр чист, песок лишь немного покрыт водой, уровень которой (1) поддерживается за счет высоты перелива отвода фильтрованной воды. При максимальном загрязнении загрузки уровень воды достигает высотной отметки плоскости подаваемой исходной воды (уровень 2).

Обычно повышение уровня 2 составляет от 1,5 до 2 м в зависимости от гранулометрии фильтрующей массы. Эти фильтры наиболее просты, но отличаются риском повреждения флокул загрязнений, что может повлиять на качество фильтрата.

5.2. Фильтры с постоянным расходом и компенсацией забивания загрузки

Для нормальной работы фильтров этого типа необходимо одновременно выполнить два условия: уровень воды в фильтрах должен быть постоянным или мало изменяться и поток фильтрованной воды, отводимой на 2–3 м ниже, должен быть постоянным или равным общему входящему расходу исходной воды, разделенному на число фильтров.

Поддержание постоянного расхода фильтрата, какой бы ни была степень загрязнения загрузки фильтров, обеспечивается регулятором, расположенным на выходе из каждого из них, который действует либо как регулятор расхода фильтрата, либо как регулятор уровня исходной воды с предварительным сохранением равнопоточного распределения. Это устройство создает дополнительную потерю напора, которая существенна, когда фильтр чист, и отсутствует, когда фильтр полностью загрязнен; таким образом, регулятор компенсирует забивание фильтрующего слоя.

По сравнению с фильтрами с постоянным расходом фильтрата до загрязнения фильтры с компенсацией забивания загрузки предпочтительнее с точки зрения стабильности качества обрабатываемой воды и надежности эксплуатации даже в случае быстро изменяющейся подачи исходой воды.

5.2.1. Регулирование батареи фильтров

Обычно используются два типа регулирования: с измерением расхода фильтрата и с поддержанием постоянного уровня исходной воды.

5.2.1.1. Регулирование с измерением расхода фильтрата

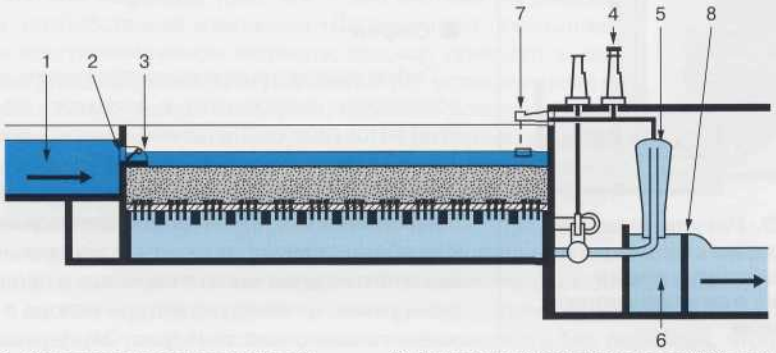
Каждый фильтр оснащен расходомером и устройством регулирования отвода фильтрата (дисковый затвор, диафрагменный вентиль, сифон), расположенными на выходе фильтра. Регулятор получает сигнал расходомера и воздействует на устройство регулирования, чтобы привести расход к предписанному значению.

Неизбежные расхождения между суммой установленных расходов в фильтрах и предписанным общим расходом фильтрата от всей батареи фильтров проявляются в изменении уровня воды в фильтрах. Эти уровни корректируются дополнительным регулированием путем изменения предписанного расхода каждого фильтра в зависимости от измерения уровня до батареи фильтров, если предписанный расход является расходом входящей исходной воды, и измерения уровня после нее, если *предписанный расход является расходом исходящего фильтрата.*

В обоих случаях колебание уровня воды в подводящем канале и фильтрах может достигать 30 см.

5.2.1.2. Регулирование с поддержанием постоянного уровня исходной воды

Чтобы расход фильтрата каждого фильтра был постоянным, можно воспользоваться критерием постоянства уровня воды. В этом случае сначала осуществляют равномерное распределение потока исходной воды между фильтрами, устройство регулирова-



1. Канал подачи осветленной воды
2. Калиброванное отверстие
3. Входная заслонка исходной воды
4. Индикатор забивания фильтра
5. Концентрический сифон регулирования
6. Резервуар приема фильтрованной воды
7. Коробка управления подачей воздуха в сифон регулирования
8. Выходной перелив фильтрованной воды

Рис. 22. Фильтр Aquazur: равнопоточное распределение и регулирование путем поддержания постоянного уровня воды над фильтрующей загрузкой

ния в каждом из которых работает по взятой в качестве критерия сравнения постоянной высотной отметке уровня воды до или, возможно, после фильтрующей загрузки.

При регулировании по высотной отметке уровня над слоем фильтрующей загрузки (рис. 22) входящий на сооружение поток исходной воды сначала равномерно распределяется между всеми фильтрами, которые получают, таким образом, расход воды, равный входящему потоку, разделенному на число фильтров.

Каждый фильтр оснащен регулирующим устройством, измеряющим уровень воды над загрузкой, который он поддерживает постоянным, воздействуя на устройство регулирования расхода воды на выходе фильтра. Благодаря этому расход воды на выходе фильтра равен расходу воды на входе в фильтр, и, таким образом, компенсируется забивание загрузки.

В этом способе регулирования с поддержанием постоянного уровня равномерное распределение входящего потока обеспечивается с помощью простых и надежных статических устройств (диафрагмы, переливы). Такое регулирование позволяет избежать расхождений между общим расходом выходящего фильтрата и расходом входящей исходной воды, как это происходит при регулировании по измерению расхода. Именно по этим причинам компания «Дегремон» предпочитает данный тип регулирования. Кроме того, когда один фильтр останавливается (для промывки), общий расход входящей исходной воды автоматически перераспределяется на продолжающие работать фильтры.

5.2.2. Регуляторы фильтров

5.2.2.1. Регулирование уровня с помощью сифона



***Рис. 23.** Регулирование с помощью сифона с устройством ввода воздуха для управления расходом*

Концентрический сифон компании «Дегремон» и его коробка управления (рис. 23) позволяют осуществлять регулирование уровня воды, при этом коробка управления является устройством измерения (уровня) и управления, а сифон — устройством регулирования расхода.

■ Сифон

Сифон состоит из двух концентрических цилиндров, образующих внутреннюю и внешнюю камеры, при этом поток идет от внутренней камеры к внешней.

Если ввести воздух в верхнюю часть сифона, он вовлекается водой в нижнюю камеру, где плотность потока смеси воздух–вода снижается, уменьшая таким образом высоту перепада в седловине сифона. Без этого воздуха высота перепада в седловине сифона равна, с точностью потери напора в ветви нижнего течения, высоте H (рис. 24) перепада между поверхностью воды над загрузкой фильтра и поверхностью воды в канале приема фильтрата. При введении в сифон воздуха эта высота сокращается на величину h_1, равную произведению высоты H на плотность потока смеси воздух–вода. Разница $H - h_1 \approx h_2$ представляет собой потерю напора, создаваемую в результате введения в сифон воздуха.

Если h_1 — это сумма потерь напора в чистом фильтре при прохождении исходной воды через фильтрующий слой, несущий пол с колпачковой дренажной системой и

трубопровод отвода фильтрованной воды вплоть до седловины сифона, то h_2 — это остающаяся для полезного использования высота забивания загрузки фильтрующего слоя.

Следовательно, достаточно в чистый фильтр ввести количество воздуха, необходимое для создания потери напора h_2, и тогда по мере загрязнения слоя фильтрующей загрузки можно снижать расход вводимого воздуха до полного его исчезновения, чтобы увеличить величину h_1 до H.

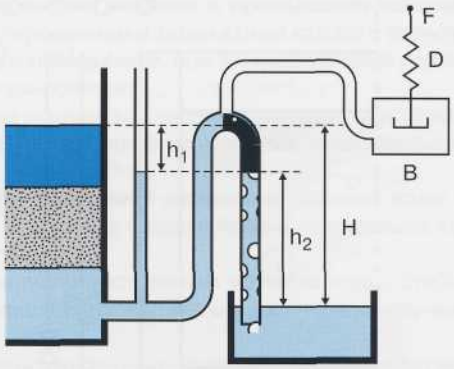


Рис. 24. Принцип работы сифона с подачей воздуха для управления расходом

■ Коробка управления подачей воздуха в сифон регулирования

Коробка управления подачей воздуха в сифон регулирования с поплавковым воздушным клапаном (фото 9) позволяет вводить воздух в верхнюю часть сифона, чтобы тем самым регулировать расход воды. Воздух проходит в сифон через отверстие, сечение которого изменяется с помощью подвижного приспособления, состоящего из поплавка и оттягивающей пружины (см. рис. 24).



Фото 9

5.2.2.2. Регулирование уровня с помощью дискового затвора: система Régulazur

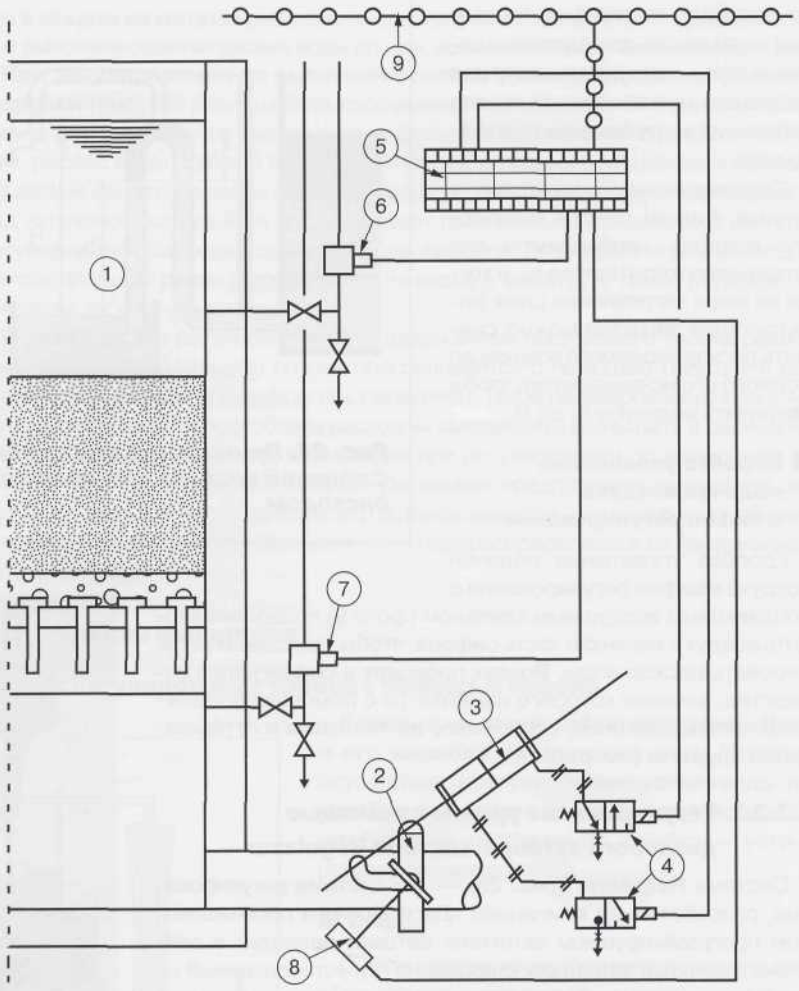
Система **Régulazur** (рис. 25) — это система регулирования, разработанная компанией «Дегремон» на промышленном программируемом автомате; автомат приводит в действие дисковый затвор регулирования (2), установленный на трубопроводе отвода фильтрата, создавая дополнительную потерю напора, компенсирующую загрязнение фильтра. Система **Régulazur** определяет движение затвора в зависимости от сигналов, поступающих от датчика уровня (6) и датчика положения затвора (8), для того чтобы:

— в установленном режиме уровень воды в фильтре поддерживался около своего установленного значения при любой величине расхода фильтрата;

— во время запуска после промывки или во время изменения подачи исходной воды фильтр поступательно увеличивал скорость без перебоев, чтобы свести к минимуму скачки мутности на выходе.

Система **Régulazur** получает также от датчика (7) информацию о степени забивания фильтрующего слоя и может, таким образом, начать промывку, когда достигнут ее максимальный уровень.

Каждый фильтр снабжен регулятором **Régulazur**; все устройства **Régulazur** фильтрующей батареи обычно связаны с сетью коммуникации (Unitelway, Modbus и др.), с которой также соединен главный автомат.



1. Фильтр
2. Затвор регулирования
3. Винтовой привод затвора
4. Электровентили управления винтовым приводом
5. Автомат Régulazur
6. Датчик уровня
7. Датчик забивания фильтра
8. Датчик положения затвора
9. Сеть Unitelway или Modbus

Рис. 25. Регулирование с помощью системы Régulazur. Принципиальная схема

В этом случае:

— многочисленное оборудование каждого фильтра (задвижки, датчики и т. д.) связано с соответствующим регулятором **Régulazur**, который через сеть передает в главный автомат информацию, выданную соединенными с ним датчиками;

— задвижки и датчики оборудования промывки и дополнительные устройства, общие для батареи фильтров, соединены с главным автоматом.

Главный автомат обеспечивает управление работой и промывками комплекса фильтрующей батареи, управляя регулированием и задвижками каждого фильтра и передавая свои команды через регулятор **Régulazur**, при этом последний управляет положением дискового затвора регулирования.

В системе **Régulazur** объединены все принципы, которые характеризуют хорошее регулирование фильтра, и, таким образом, она является наиболее завершенным решением в этой области, обеспечивая:

— устойчивый мгновенный расход и медленное изменение расхода воды при каждом изменении режима работы станции, а следовательно, постоянное качество фильтрованной воды;

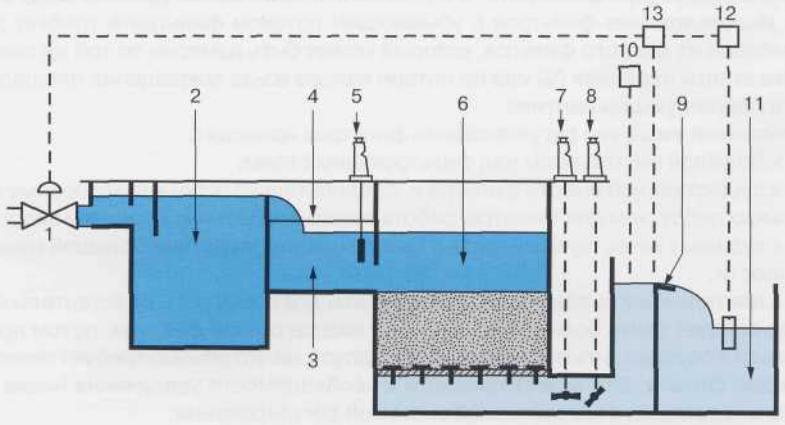
— регулирование по верхнему течению с постоянным уровнем воды: стабильность высоты воды над фильтрующим слоем позволяет избежать риска случайного снижения давления в фильтре;

— надежность (использование немногочисленных простых и надежных датчиков и сетевых автоматов в испытанной технологии фильтрования);

— оптимальное управление батареей фильтров, включая регулирование и управление промывками.

5.3. Фильтры с убывающим потоком фильтрата

Некоторые батареи открытых фильтров могут работать с изменяющейся подачей исходной воды без индивидуального регулирования и без больших колебаний уровня (рис. 26). В этом случае фильтры питаются отстоянной водой, поступающей из



1. Входной вентиль
2. Отстойник
3. Канал питания фильтров
4. Перелив переполнения
5. Входная задвижка
6. Фильтр с уменьшающимся расходом
7. Поворотный запорный вентиль выхода фильтрованной воды
8. Вспомогательный вентиль регулирования потери напора
9. Индивидуальный выходной перелив фильтров
10. Расходомер
11. Резервуар обработанной воды
12. Датчик уровня фильтрата в резервуаре
13. Регулятор расхода исходной воды

Рис. 26. Схема фильтра с убывающим потоком фильтрата с общим управлением по нижнему течению

одного трубопровода или канала без перепада по высоте, поскольку нет необходимости осуществлять распределение.

Фильтрат поступает в резервуары при фильтрах (у каждого фильтра свой резервуар), перелив (9) которых рассчитан так, чтобы фильтрующий слой был покрыт водой при остановке фильтров или работе с небольшим расходом исходной воды. Каждый выход фильтра снабжен поворотным запорным вентилем (7), который дублируется вспомогательным вентилем (8), создающим дополнительную потерю напора. Подача исходной воды через вентиль (1) регулируется в зависимости от уровня в резервуаре обработанной воды (11) благодаря датчику уровня (12) и общему регулятору (13).

В этой схеме регулируют дополнительную потерю напора p, созданную вентилем (8), таким образом, чтобы при максимальном расходе фильтрата Q на станции выполнялось следующее:

— расход фильтрата от каждого фильтра изменялся согласно его загрязнению ±m % среднего значения расхода Q/N, где N — число работающих фильтров. В результате после промывки расход фильтрата чистого фильтра равен $(1 + m/100) \times Q/N$, а расход фильтрата загрязненного фильтра до промывки равен $(1 - m/100) \times Q/N$. Обычно значения m удерживаются в районе 20–30 % согласно максимальной скорости на чистом песке;

— вызванная загрязнением фильтра потеря напора до промывки была такой, чтобы после возвращения к своему значению для средней скорости фильтрации она достигала обычных значений от 1,75 до 2 м.

Исходя из этих двух условий, определяют одновременно дополнительную потерю напора p и расчетный геометрический перепад на фильтрах.

Согласно схеме на рис. 26 поток исходной воды изменяется в зависимости от уровня в резервуаре фильтрата, и в результате изменяется уровень воды в фильтрах. Использование фильтров с убывающим потоком фильтрата требует знания его расхода из каждого фильтра, который может быть измерен по той же схеме: по высоте стенки перелива (9) или по потере напора из-за сокращения площади прохода в регулирующем вентиле.

Описанный выше тип регулирования фильтров приводит:

— к большой высоте воды над фильтрующим слоем;

— к существенной высоте фильтра и, следовательно, к большему объему строительных работ, чем для фильтра, работающего с постоянной средней скоростью;

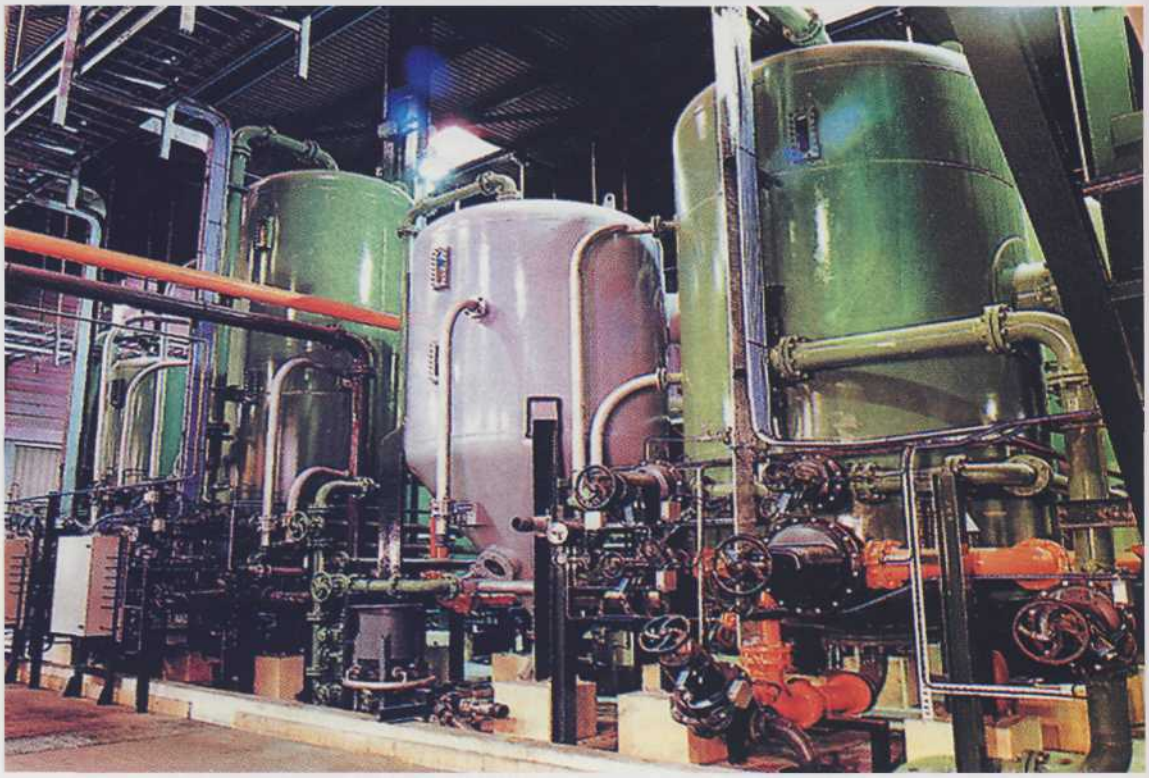
— к худшему качеству фильтрата в начале цикла вследствие большой начальной скорости;

— к длительному выводу фильтра из работы для промывки. Действительно, сначала следует слить большой объем воды над загрузкой фильтра, потом промыть фильтр и осуществить постепенный его запуск, на что обычно требует около 1 ч на каждый фильтр. Это может привести к необходимости увеличения числа фильтров в сравнении с классической системой регулирования;

— к относительно легкой эксплуатации, если общий расход и качество исходной воды постоянны;

— к эксплуатации, напротив, гораздо более сложной, если:

- общий расход исходной, обрабатываемой на станции воды изменяется; тогда при каждом изменении общего расхода исходной воды нужно менять дополнительную потерю напора, созданную вентилем (8);
- качество исходной воды внезапно ухудшается; в этом случае уровень в канале отстоянной воды быстро поднимается, что вызывает опасность значительного переливания через край вследствие переполнения (4).



Глава

14

1. ПРОТИВОТОЧНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ 1013
2. ПОДВИЖНЫЕ СЛОИ 1018
3. ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИЯ 1022
4. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА 1022

Глава 14

Применение ионообменников

1. Противоточная регенерация

Механизмы и основы ионного обмена, а также технологии его использования были изложены в гл. 3, п. 11. Таким образом, выше уже было описано:

— почему при прямоточной регенерации (именно этот способ был внедрен первым) невозможно подавать регенерирующий раствор непрерывно, когда он контактирует со слоями ионитов при ослабляющемся насыщении;

— почему в этом случае процесс регенерации заряженными ионами регенерирующего раствора в нижних слоях фильтра не обеспечивает получения нужного качества воды, в чем все больше нуждается промышленность.

Противоточная регенерация позволяет избежать этих серьезных недостатков. При этом улучшаются качество обработанной воды и эффективность регенерации, а значит, уменьшается стоимость обработки. Способ противоточной регенерации заключается в пропускании регенерирующих растворов в направлении, обратном направлению обрабатываемой жидкости. Противоточная регенерация осуществляется в восходящем или нисходящем потоке в зависимости от направления фильтрации, выбранного во время фазы насыщения.

При регенерации во всех случаях необходимо избегать:

— неравномерного распределения регенерирующих растворов, влекущего за собой вынос материала и недостаточный контакт между ионообменной смолой и регенерирующим раствором;

— смешения слоев, чреватого снижением градиента насыщения (чем выше градиент насыщения, тем более благоприятны условия для осуществления процесса противоточной регенерации).

Следовательно, требуется поддерживать высокую плотность ионообменного слоя на всем протяжении ввода регенерирующего раствора и его замещения водой.

Различные способы так называемой блокировки, предназначенные для ограничения расширения слоя смол, подразделяют на три категории.

1.1. Водная блокировка



Рис. 1. Водная блокировка

Водная блокировка — самый ранний из применяющихся способов.

Регенерирующий раствор вводится снизу в слой ионообменных смол, одновременно через верхнюю часть установки подается поток блокировочной воды. Вывод элюата осуществляется в точках отбора, расположенных в верхней части слоя смол (рис. 1).

Согласно результатам регенерации при условии ограничения скорости восходящего потока до 2–2,5 м/ч качество обрабатываемой воды было удовлетворительным, однако для этого требовались повышенные дозы реагентов.

Сегодня этот способ практически не используется, так как разработаны более совершенные способы, о которых речь пойдет ниже.

1.2. Воздушная блокировка

Данный способ предполагает частичное осушение верхнего слоя ионообменных смол, который при этом уплотняется значительно сильнее, чем при водной блокировке.

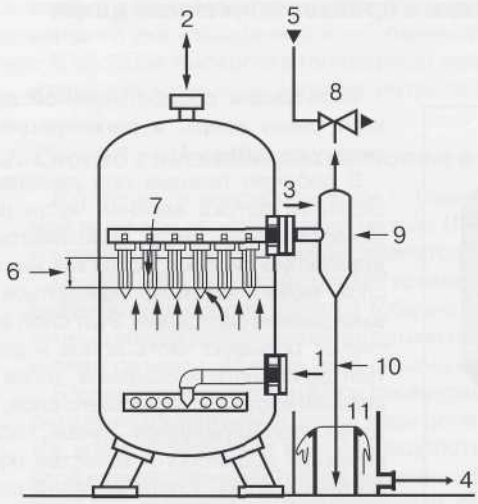
Все способы, основанные на данной технологии, осуществляются по следующей схеме:

— фильтрация обрабатываемой воды сверху вниз;

— регенерация снизу вверх.

Осушение производится в начале регенерации посредством опорожнения верхней части аппарата с помощью системы отвода элюата, расположенной в верхней части слоя смол. Оно поддерживается на всем протяжении ввода и замещения регенерирующего раствора за счет воздуха, циркулирующего через осушенный слой. Смесь элюата с воздухом удаляется через систему отбора. Циркуляция воздуха создается за счет подачи сжатого воздуха повышенного давления или его отсоса с помощью внешнего устройства типа гидроэжектора (рис. 2).

Воздушная блокировка обеспечивает хорошую эффективность регенерации, но из-за сложности системы этот способ практически вышел из употребления, уступив место механической блокировке слоев.



1. Ввод регенерируюшего раствора
2. Связь с атмосферой
3. Отвод смеси элюат + воздух
4. Отвод элюата
5. Ввод рабочей воды
6. Осушаемый слой
7. Погружная трубка
8. Эжектор
9. Разделительная камера
10. Сифонная труба
11. Накопительная камера

Рис. 2. Блокировка посредством отсоса воздуха

1.3. Механическая блокировка

Из множества методов механической блокировки ионообменной смолы, таких, к примеру, как расширение мембраны в момент регенерации (рис. 3), замена пустого пространства над слоем смолы инертным материалом, на практике чаще всего используется метод, при котором смола помещается между двумя устройствами (например, пластинами с дренажными колпачками), благодаря чему при подаче регенерирующего раствора и выводе элюата слой смолы не расширяется, а мертвый объем над смолой практически равен нулю.



Рис. 3. Мембранная механическая блокировка

Однако для применения этих способов нужна дополнительная колонна, в которую периодически будет перемещаться вся смола или ее часть для удаления мелких частиц ионита и/или взвешенных веществ (ВВ), поступивших с исходной водой и реагентами.

Все способы можно разделить на две категории в зависимости от направления фильтрации в производственном цикле, которое бывает восходящим или нисходящим.

1.3.1. Способы с восходящим потоком в производственном цикле

1.3.1.1. Плавающие слои



Рис. 4. Плавающий слой

Фильтрация обрабатываемой воды идет снизу вверх, а регенерация — сверху вниз (рис. 4).

В рабочем режиме под действием скорости потока верхняя часть слоя ионообменных смол уплотняется о дренажную систему, тогда как нижний слой может частично находиться во взвешенном состоянии. Этот слой фиксирует бóльшую часть ионов и работает до полного насыщения, тогда как верхняя часть фильтрующего слоя, которая регенерируется лучше, обеспечивает доочистку и качество обработанной воды. Сопла верхней пластины защищены слоем инертной смолы.

Недостаток данной системы — невозможность отключить или хотя бы в значительной степени уменьшить расход обрабатываемой воды во время производственного цикла, так как это может повлечь за собой смешение слоев ионитов.

Предлагаются различные варианты этой системы, в частности для исключения упомянутого выше недостатка или устранения промывной колонны.



Рис. 5. Способ Лифтбетта

1.3.1.2. Другие способы

Способ Лифтбетта (Liftbett) предусматривает разделение ионообменника на две расположенные друг над другом камеры (рис. 5) с помощью пластины с двойными соплами (3).

Верхняя камера целиком заполнена смолой, тогда как в нижней камере остается свободный объем, благодаря чему в ней возможна противоточная промывка слоя ионообменных смол. Две камеры соединены устройством (4), которое в случае необходимости обеспечивает гидравлическое перемещение смол. Это позволяет осуществить противоточную промывку в верхней камере посредством перемещения части смолы в нижнюю камеру. По завершении промывки смола возвращается обратно. Кроме того, данное устройство позволяет в любой момент прервать производственный цикл, так что при возобновлении работы качество воды не ухудшается. Действи-

тельно, слой доочистки в верхней камере остается плотным и не может перемешаться с уже насыщенной ионообменной смолой.

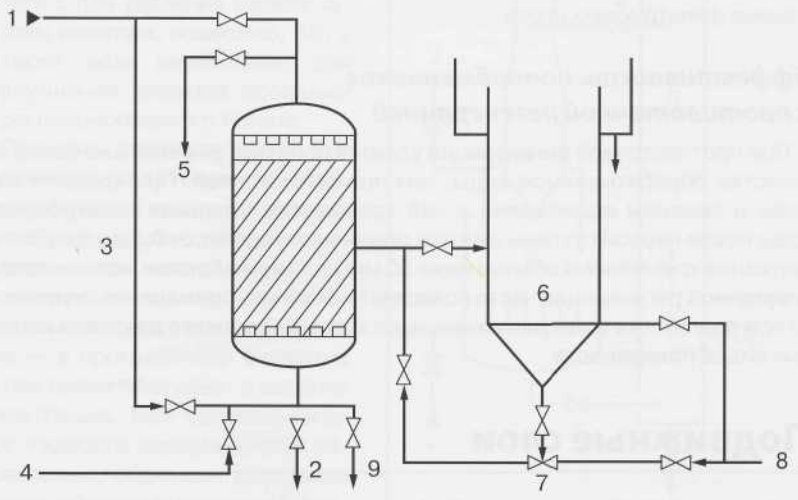
В способе Амберпэка (Amberpack) используются уплотненный плавающий слой и внешняя промывная колонна, но нет инертной смолы.

1.3.2. Способ с нисходящим потоком в производственном цикле

В отличие от ионообменников с плавающими слоями фильтрация обрабатываемой воды при использовании метода **UFD** (up flow Degremont — восходящий поток компании «Дегремон») осуществляется сверху вниз, а регенерация — снизу вверх.

Способ **UFD** предусматривает применение колонны с двумя системами распределения и/или сбора элюатов (обычно это пластины с соплами, реже — разветвленные коллекторы), между которыми находится слой ионита (рис. 6). Этот слой занимает по меньшей мере 95 % объема между двумя системами.

Блокировка слоя ионита при регенерации достигается с помощью фазы предварительного уплотнения, когда слой ионита попадает под сильный восходящий поток воды. Вследствие высокой скорости потока и небольшой свободной высоты слой ионита поднимается как поршень и блокируется о верхнюю систему отвода, не имея возможности для расширения, и, следовательно, устраняется опасность смешения слоев. После этапа уплотнения (несколько минут) степень уплотненности слоя ионита такова, что становится возможен ввод реагентов на значительно более низкой скорости, исключающий его падение и разрушение.



1. Подача исходной воды
2. Отвод обработанной воды
3. Трубопровод уплотнения
4. Регенерирующий раствор
5. Элюаты
6. Колонна промывки-очистки
7. Эжектор
8. Рабочая вода
9. Отвод промывной воды

Рис. 6. Способ UFD

Поскольку фильтрация обрабатываемой воды осуществляется сверху вниз, изменение расхода или остановка подачи воды во время цикла не влияют на работу установки по способу **UFD**. Более того, если в воде имеются ВВ, они задержатся в верхней части слоя смол и будут по большей части удалены во время фазы уплотнения при следующей регенерации.

Верхняя часть слоя ионита или весь слой могут гидравлически перемещаться в промывочную колонну, после чего гидравлическим способом возвращаются назад в ионообменник. Частота выполнения этой операции зависит от падения производительности фильтра в рабочем цикле. Если вода чистая, то разрыхление слоя ионита и его чистку производят один раз в год.

1.3.3. Использование смешанных фильтрующих слоев

В одном устройстве можно совместно применять сильнофункциональную и слабофункциональную ионообменные смолы одинаковой полярности, отделив их друг от друга промежуточной пластиной с дренажными колпачками. Во время рабочего цикла ионного обмена обрабатываемая жидкость последовательно проходит через слабофункциональную, затем через сильнофункциональную смолу. Обратный путь реагент проделывает во время фазы регенерации, что позволяет регенерировать «сильную» смолу с большим избытком реагента. Избыток рассчитывается так, чтобы его хватило на регенерацию «слабой» смолы. Таким образом, расход реагентов регенерации может достигать 105 % от теоретического для катионитов и 115 % для анионитов.

За счет своей простоты способ **UFD** прекрасно сочетается с применением смешанных фильтрующих слоев.

1.3.4. Эффективность ионообменников с противоточной регенерацией

При противоточной регенерации удается добиться значительно более высокого качества обрабатываемой воды, чем при прямоточной. При средней солености воды и среднем содержании в ней кремнезема удельная электропроводность воды после первой ступени очистки обычно составляет от 0,5 до 5 мкСм/см, а содержание кремнезема обычно ниже 50 мкг/л. Таким образом, использование противоточной регенерации часто позволяет исключить применение ступени доочистки при подготовке воды для котельных с котлами высокого давления и для некоторых видов производств.

2. Подвижные слои

2.1. Ионообменник непрерывного действия

Во всех описанных выше способах используются неподвижные слои ионообменных смол периодического действия, находящиеся в вертикальных цилиндрических аппаратах.

Для каждого аппарата характерен один цикл фильтрации, взрыхления ионита (смолы), регенерации и промывки, в конце которого ионообменник готов к новому циклу.

Такой способ имеет некоторые недостатки:

— зависимость расчета объемов смолы от требуемой продолжительности фильтроцикла между двумя регенерациями, а не от часового расхода, что при сильной солености воды приводит к блокированию огромного количества смол;

— прерывание процесса производства очищенной жидкости во время регенерации ионита, что фактически вынуждает удваивать количество линий обработки или, что случается гораздо реже, предусматривать на период регенерации применение объемных накопителей обработанной жидкости.

С другой стороны, в соответствии с тем, что рабочий цикл фильтрации требуется останавливать в момент, когда проскок ионов появляется на выходе из слоя, т. е. гораздо раньше насыщения всего объема смолы, эффективность фиксации ионов и регенерации ниже теоретической. Идея заменить классический способ на непрерывный противоточный процесс навела компанию «Дегремон» на разработку ионообменника непрерывного действия (**ECI** — от фр. *échangeur continu d'ions*).

2.1.1. Ионообменник непрерывного действия с одной фильтрующей колонной

Самая простая схема представляет собой систему следующих аппаратов (рис. 7):

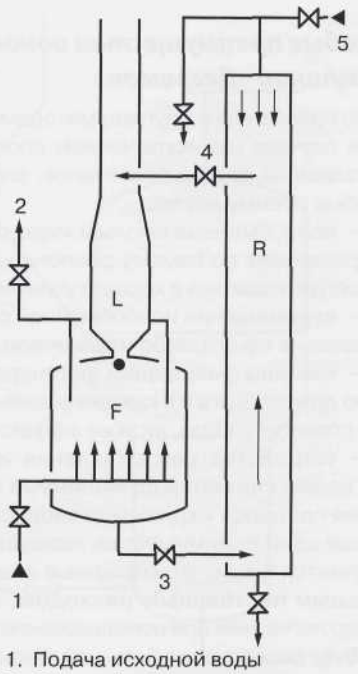
— колонна фильтрации F для получения обработанной воды;

— колонна регенерации R;

— промывная колонна-очиститель L для удаления мелких частиц ионита и, возможно, ВВ, а также, если необходимо, для улучшения качества промывки регенерированного ионита.

Процесс осуществляется как в колоннах **уплотненного слоя**. Ионообменная смола циркулирует полунепрерывно, с запрограммированными интервалами, перемещаясь с низа колонны фильтрации в колонну регенерации, из нее — в промывочный бункер, а затем снова поступает в колонну фильтрации. При условии когда все жидкости циркулируют в направлении, обратном движению смолы, обменные процессы, фиксация, регенерация, промывка осуществляются с оптимальной эффективностью: объемы смолы уменьшаются, а эффективность регенерации возрастает.

Априори расход исходной жидкости, регенерирующего раствора, воды разбавления и промыв-



1. Подача исходной воды
2. Отвод обработанной воды
3. Перемещение истощенной смолы
4. Перемещение регенерированной смолы
5. Регенерирующий раствор

Рис. 7. Ионообменник непрерывного действия с одной фильтрующей колонной

ной воды регулируется, а циркуляция ионита предопределена заданной частотой перемещений, осуществляемых из дозаторного отсека, расположенного в верхней части колонны регенерации. В случае изменения состава исходной жидкости изменяется интенсивность ввода регенерирующего раствора и скорости циркуляции ионита.

Описанное выше относится к простому ионообменнику, т. е. к установке:

— умягчения (катионитовая смола, регенерируемая хлористым натрием);

— удаления катионов (катионитовая смола, регенерируемая кислотой).

Для осуществления деминерализации классического типа с использованием двух отдельных ионообменников (катион + анион) достаточно последовательно расположить две идентичные системы, каждая из которых будет включать в себя по три колонны. В одной из систем используется катионитовая смола, регенерируемая кислотой, в другой — анионитовая смола, регенерируемая натрием или аммиаком.

Качество получаемой воды определяется проскоком ионов через катионит, который обусловливается уровнем регенерации и соленостью обрабатываемой жидкости.

Ионообменник непрерывного действия может работать и при загрузке смешанными слоями.

2.1.2. Особые преимущества ионообменников непрерывного действия компании «Дегремон»

По сравнению с другими методами непрерывного действия, которые в большинстве случаев (за исключением способа «Continuimat» компании «Häger-Elsasser») остались на стадии прототипов, способ компании «Дегремон» имеет следующие особые преимущества:

— ионообменные смолы и жидкости всегда циркулируют в противоположных направлениях по самому рациональному пути, так как регенерирующие растворы всегда подаются в хорошо уплотненную смолу;

— перемещение ионообменной смолы осуществляется гидравлически без применения какого-либо механического устройства;

— колонны фильтрации, регенерации или промывки рассчитываются независимо друг от друга и в каждом отдельном случае могут быть адаптированы к расходу и солености воды, а также эффективности регенерации;

— устройства распределения и уплотнения были тщательно проработаны с целью снижения до минимума высоты колонны и максимального приближения процесса к кривым равновесия.

Еще одно преимущество, присущее всем методам непрерывного действия, заключается в том, что кислотные и щелочные элюаты регенерации отводятся с небольшим **постоянным расходом**, а их нейтрализация, осуществить которую гораздо легче, чем при использовании ионообменников периодического действия, не требует резервуаров большой емкости.

Ввиду относительной сложности применение рассматриваемого способа целесообразно для систем с большими расходами и высокой скоростью насыщения смолы (к примеру, > 10 м^3/ч).

2.2. Жидкие слои

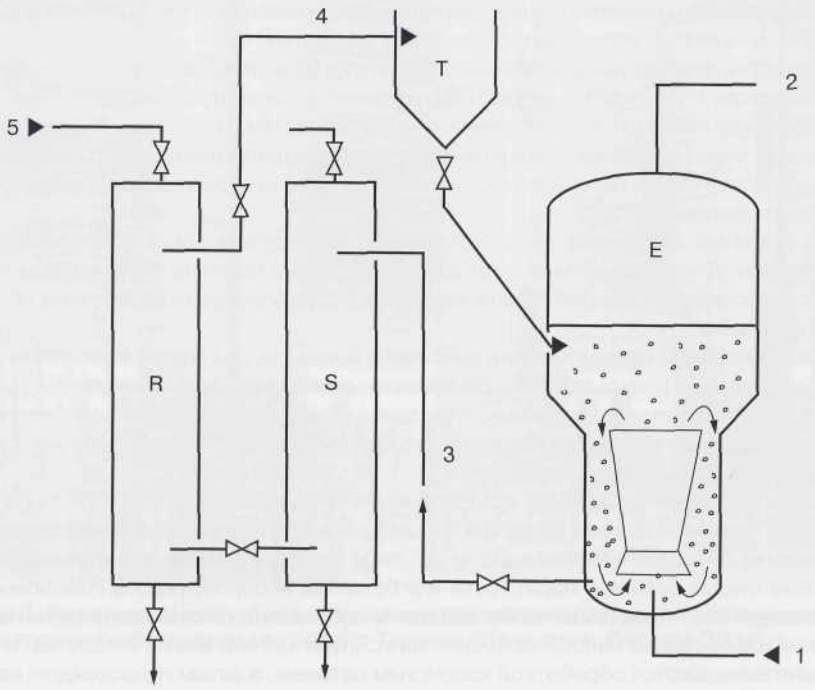
Иногда ионный обмен посредством фильтрации в колонне с уплотненной смолой невозможен либо из-за высокого содержания ВВ (урансодержащих взвесей) в об-

рабатываемой жидкости, либо из-за образования осадков во время обработки (перенасыщение малорастворимыми соединениями, изменение уровня pH и т. д.). В этих условиях можно предусмотреть возможность расширения слоя ионообменных смол в колоннах восходящим потоком обрабатываемой жидкости. Чтобы добиться требуемого насыщения смолы и хорошего качества обрабатываемой жидкости, следует установить ряд из нескольких одинаковых колонн. В таком случае смола будет циркулировать из одной колонны в другую противотоком к движению обрабатываемой жидкости и в направлении к узлу регенерации.

2.3. Турбулентные слои

В некоторых случаях необходимо сильное перемешивание смолы с обрабатываемой жидкостью. Установка включает в себя (рис. 8):

- реактор (E) с активной частью типа **Turbactor** (см. гл. 10, п. 1.3);
- разделительную колонну (S) типа ионообменника непрерывного действия;
- колонну регенерации (R) типа ионообменника непрерывного действия;
- загрузочный бункер (T) реактора для регенерированных ионитов.



1. Подача обрабатываемой жидкости
2. Отвод обработанной жидкости
3. Перемещение насыщенных смол
4. Перемещение регенерированных смол
5. Регенерирующий раствор

Рис. 8. Установка с турбулентным слоем

3. Электродеионизация

Электродеионизация — это электрохимический метод, предусматривающий использование мембран и ионообменных смол без применения регенерирующих растворов. В связи с этим иногда данный метод описывается как непрерывная система электрической регенерации смол с использованием смешанных слоев. В действительности этот метод ближе к электродиализу, поэтому он изложен в гл. 3, п. 9.5.

Данный метод применяется для обработки хорошо осветленных вод слабой (< 50 мкСм) солености. Используемый для конечной обработки, он выгодно заменяет метод смешанных слоев, в частности после обратного осмоса для создания системы обработки без применения химических реагентов (см. также гл. 25, пп. 1.1.2 и 3.4).

4. Дополнительная обработка

4.1. Удаление органических веществ

При описании методов ионного обмена подразумевалось, что исходная вода содержит только растворенные минеральные вещества.

В действительности в природной воде всегда в большей или меньшей степени содержатся органические вещества (ОВ), которые по-разному взаимодействуют с активными группами смол в зависимости от их сродства. Некоторые ОВ полностью проходят через слой ионообменных смол, другие подвергаются обратимой фиксации и удаляются при регенерации, наконец, третьи фиксируются необратимо и «отравляют» смолы.

На практике последний недостаток свойствен прежде всего высокоосновным анионитам. Для катионитовых смол данная проблема почти не характерна, а в случае слабоосновных анионитов эти вещества подвергаются относительно обратимой фиксации.

Чаще всего при использовании описанных выше систем удается добиться удовлетворительных результатов в промышленных условиях при правильном выборе смол. Однако в некоторых случаях, в частности когда исходная вода содержит гумусовые соединения, было обнаружено, что классическое сочетание смол не обеспечивает ожидаемых результатов.

Когда речь идет о подобной исходной воде, требуется либо подвергнуть ее тщательной предварительной обработке в целях удаления гумусовых веществ (см. об обработке питьевой воды в гл. 22, п. 1), либо использовать анионитовые ионообменные смолы большой пористости и с большой абсорбирующей способностью в головной части системы, чтобы защитить собственно смолы деминерализации. Анионитовые смолы непосредственно фиксируют органические вещества, и последние вымываются обработкой хлористым натрием, а затем гидроксидом натрия или, что еще эффективнее, смесью соли и гидроксида натрия.

4.2. Специальное применение

Обработка воды — не единственная область применения ионообменных смол. Они часто служат практичным и эффективным средством решения проблем, возникающих при реализации химических процессов.

Обрабатываемые жидкости представляют собой водные или иногда органические растворы. В промышленности наиболее часто ионообменные смолы используются в рассматриваемых ниже случаях.

4.2.1. Обработка сладких соков

Умягчение: заключается в замене ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} ионами Na^{+} во избежание отложения накипи в выпаривателях. Применяется часто.

Частичная или полная деминерализация: позволяет получить очень чистые сахарные, глюкозные сиропы. С помощью этого способа из виноградного сусла производят жидкий виноградный сахар.

Обесцвечивание: может комбинироваться с деминерализацией благодаря адсорбционной способности правильно подобранной анионной смолы. Применяется непосредственно на адсорбирующей смоле (см. гл. 3, п. 11.2.5).



***Фото 1.** Установка для обесцвечивания свекольного сахарного сиропа на сахарно-рафинадном заводе в Тинене (Бельгия). Расход 30 м³/ч*

Замена одного иона другим: замена ионов Na^{+} и K^{+} более жесткими ионами Mg^{2+} (метод Квентина).

4.2.2. Применение на молокозаводе

Деминерализация и обесцвечивание разведенной или концентрированной сыворотки.

Подкисление молока в результате контакта с сильнокислотной катионной смолой. Подобная обработка является частью запатентованного метода производства казеина.

Удаление натрия: обработка, предназначенная для производства диетического молока, заключающаяся в частичной замене ионов Na^+ в молоке ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}, которые зафиксированы на смоле, регенерированной смесью солей кальция и магния.

4.2.3. Обработка промышленных сточных вод

Обработка осуществляется в целях утилизации и/или концентрирования ценных веществ.

Стабилизация работы ванн хромовой кислоты в процессах непрерывного хромирования: задержание трехвалентного хрома и железа на сильнокислотной катионной смоле, что позволяет продлить срок использование ванны.

Обработка солянокислой ванны травления: наполнение железом снижает эффективность обработки. Комплекс трехвалентного железа в форме хлорида фиксируется на сильноосновной анионитовой смоле, что позволяет продлить срок использования ванны. Элюирование зафиксированного на смоле комплекса производится водой, при этом получается раствор хлористого железа, годного на продажу после концентрирования выпариванием.

Рекуперация шестивалентного хрома: промывные воды с низким содержанием бихромата натрия подвергаются обработке в линии сильный катионит – слабый анионит. Ионы бихромата элюируются содовым раствором. Часть полученного таким способом раствора щелочного хромата обрабатывается на сильном катионите. Получаемая хромовая кислота смешивается с остатком щелочного элюата, чтобы получить раствор бихромата натрия, используемый в производстве. Этот метод позволяет также повторно применять значительные объемы деминерализованной воды.

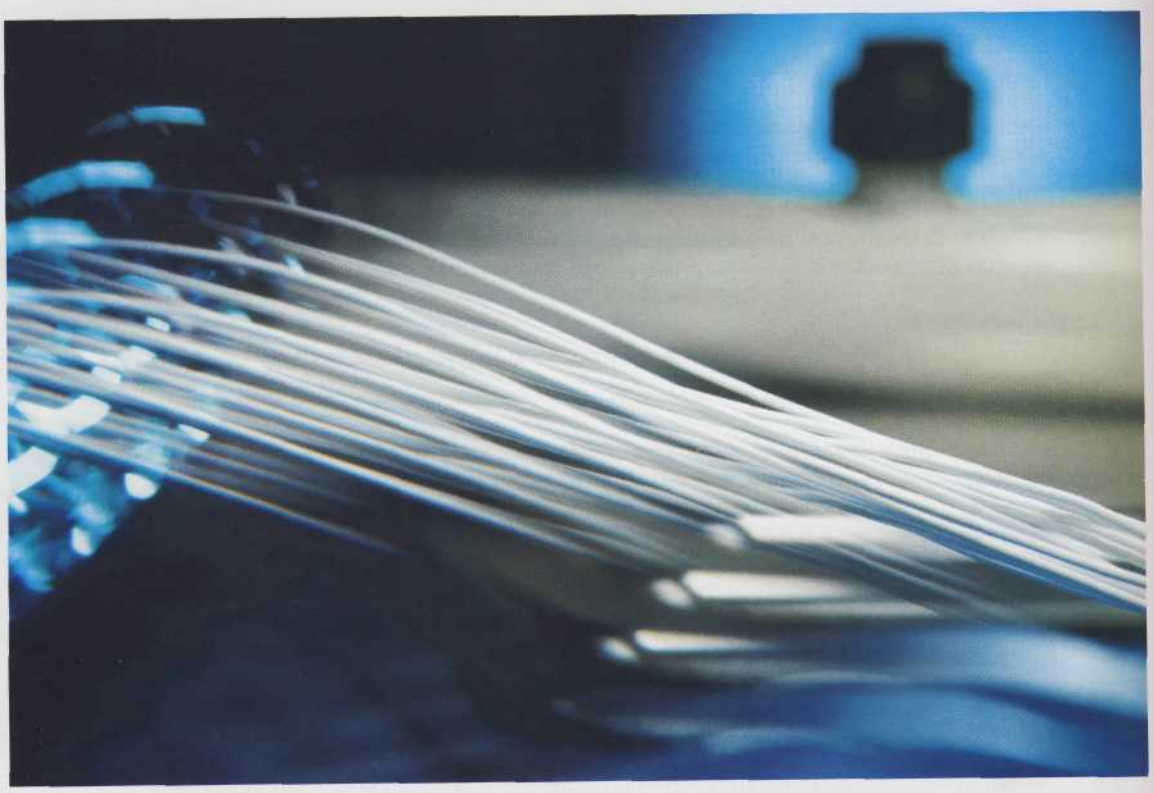
Рекуперация меди и аммония из сточных вод от производства синтетического текстиля. В зависимости от происхождения этих вод обработка осуществляется с применением либо слабых, либо сильных катионитов, регенерируемых серной кислотой. Растворы сульфата меди или аммония можно использовать повторно в производстве.

Рекуперация нитрата аммония из сточных вод от производства азотсодержащих удобрений. Речь также идет о концентрировании в системе сильный катионит – слабый анионит (обменники типа **UFD**, регенерируемые соответственно азотной кислотой и аммиаком). Этот способ представляет интерес, так как позволяет повторно применять деминерализованную воду, избавиться от утечек и сбросов без потребления реагентов, поскольку регенерационные элюаты повторно используются в производстве после возможного повторного концентрирования.

В фармацевтической промышленности возможно применение технологий, задействованных в хроматографии, которые позволяют отделить:

— несколько ионов друг от друга;
— электролит от неэлектролита;
— несколько неэлектролитов друг от друга.

Эти процессы осуществляются перемещением, избирательным перемещением, элюированием, исключением ионов и т. д. Однако внедрение данных технологий требует предварительных углубленных лабораторных и пилотных исследований.



Глава 15

1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ МОДУЛИ — ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА МОДУЛЕЙ 1027
2. РАЗНЫЕ ТИПЫ СОЕДИНЕНИЯ МОДУЛЕЙ (СИСТЕМА ОБЕССОЛИВАНИЯ) 1035
3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМ 1038
4. ОСНОВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН 1051

Глава 15

Разделение на мембранах

В данной главе описываются различные варианты технологических решений, которые разработчик должен принимать в целях оптимизации работы мембранной системы для каждого конкретного случая применения. Сначала необходимо выбрать тип мембраны (модуль), затем определить расположение модулей и, наконец, выбрать рабочие параметры, которые будут определять эксплуатационные расходы и надежность работы всей системы.

В п. 4 описываются основные способы применения мембран для обработки питьевой и промышленной воды в целях обессоливания или повторного использования.

В гл. 3, п. 9, были рассмотрены различные виды мембран, а также приведены расчетные результаты разделения и основные параметры, определяющие эффективность работы мембран. В той же главе дан перечень терминов, необходимых для понимания дальнейшего материала.

1. Существующие модули — геометрическая форма модулей

Единичные устройства для мембранного разделения, называемые **модулями** или **элементами** (в случае спиральных модулей), разработаны для решения двух основных задач:

— обеспечение достаточной циркуляции фильтруемой жидкости на мембране, что необходимо для ограничения явления концентрационной поляризации (для мембран обессоливания), а также для предотвращения образования отложений на мембранах (для мембран осветления);

— создание компактного модуля, т. е. имеющего максимальную площадь фильтрации на единицу объема.

Решение этих задач помогает снизить стоимость модулей, необходимых для производства требуемого объема обработанной жидкости, но одновременно приводит к увеличению энергозатрат на проведение разделения на мембранах, так как повышенная скорость циркуляции и небольшое сечение для протока жидкости вызывают значительные потери напора. Таким образом, необходимо найти компромисс в решении этой проблемы.

Кроме того, модуль должен удовлетворять и некоторым другим требованиям, а именно:

— позволять проведение обратной промывки водой, гидравлической прочистки, химической чистки и/или обеззараживания/стерилизации;

— обеспечивать легкость монтажа/демонтажа;

— обеспечивать возможность автоматизации производственных технологических процессов.

На рынке мембранных установок сегодня можно встретить четыре основных типа модулей: трубчатые, с полыми волокнами, пластинчатые и спиральные. Но на практике при обработке воды 95 % всех используемых установок микрофильтрации и ультрафильтрации составляют модули с полыми волокнами, а при проведении нанофильтрации и обратного осмоса в основном используются спиральные модули.

1.1. Трубчатые модули

В таких модулях мембраны располагаются или формируются внутри трубки-носителя, которая может быть пористой или иметь отверстия для дренажа. Диаметр трубки может варьироваться от 4 до 25 мм. Их размещают последовательно или па-

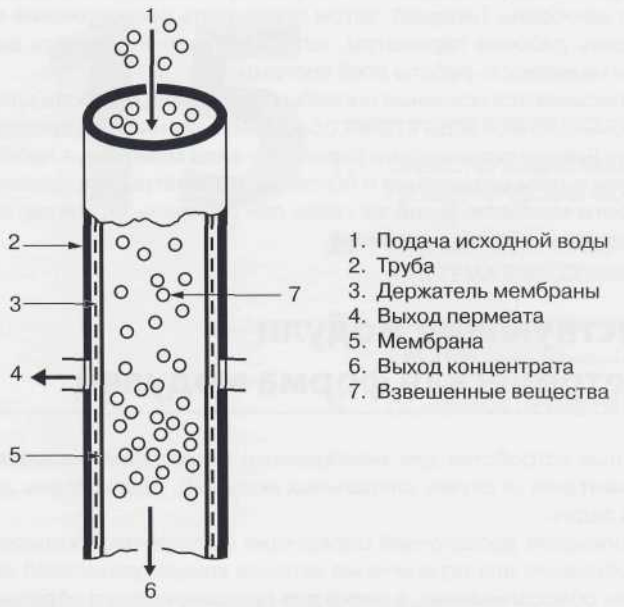


Рис. 1. Трубчатый модуль с органической мембраной

раллельно в цилиндрическом корпусе — весь узел представляет собой единичный модуль (рис. 1).

В таком модуле легко реализуется гидродинамический процесс движения жидкости, а если требуется высокая турбулентность, то система позволяет увеличивать скорость циркуляции до 6 м/с. Модули не требуют предварительной тонкой фильтрации жидкости, подлежащей обработке, а также их очень легко чистить с помощью периодического введения шариков из губки.

Основными недостатками трубчатых модулей являются их большие размеры и высокая себестоимость 1 м^2 площади фильтрации. Трубчатые модули особенно хорошо подходят для обработки вязких жидкостей или жидкостей с большим содержанием взвеси. Кроме того, они применяются для обработки воды, когда при небольших объемах обработки требуется контролировать образование отложений, поддерживая в жидкости определенную концентрацию кристаллических взвешенных частиц, или бороться с засорениями, удаляя их с помощью шариков из губки.

Такую же геометрическую форму имеют модули с керамическими мембранами (рис. 2), которые изготавливаются путем экструзии (выдавливания). Эти модули с успехом применяются в мембранных биореакторах при обработке промышленных сточных вод (ПСВ); необходимо отметить их чувствительность к наличию волокон.

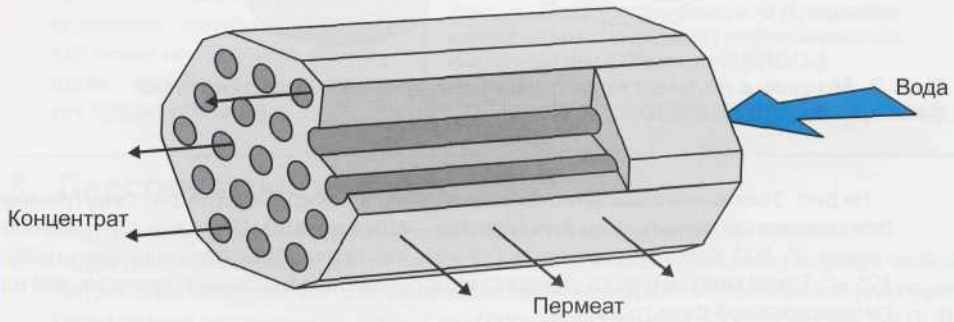


Рис. 2. Пример керамического трубчатого модуля

1.2. Модули с полыми волокнами

Полые волокна с диаметром от 0,6 до 2 мм изготавливают путем экструзии мембранного материала сквозь кольцеобразные фильеры. Такие модули называются самонесущими, так как большое соотношение толщины к диаметру позволяет им выдерживать рабочее внутреннее или внешнее давление.

Примечание. Некоторые полые волокна укрепляются с помощью тканевой сетки, погруженной в мембранный материал. Их часто группируют в пучки из нескольких тысяч волокон.

Обрабатываемая жидкость протекает либо внутри волокон (внутренняя фильтрующая поверхность), либо снаружи (внешняя фильтрующая поверхность).

Основное преимущество данной геометрической формы состоит в том, что она позволяет регулярно осуществлять обратную промывку (частота промывок может

варьироваться от 1 раза каждые 20 мин до 1 раза каждые 2 ч), при этом полые волокна работают при давлении, которое значительно ниже предельно допустимого для их раздавливания или разрыва.

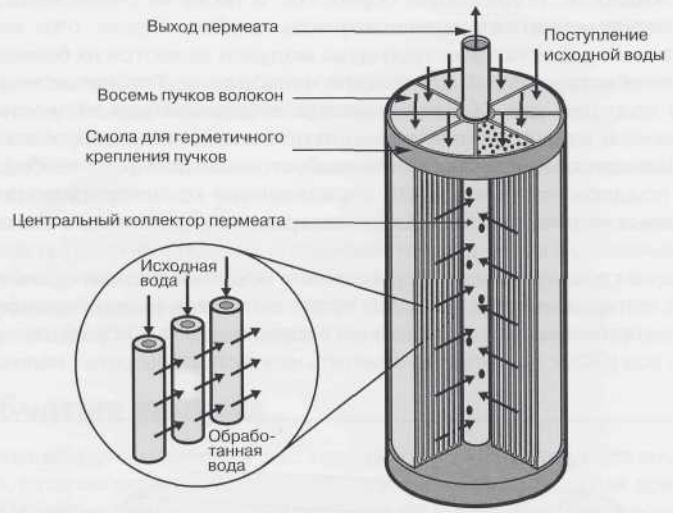


Рис. 3. Модуль с полыми волокнами и внутренней поверхностью фильтрации Ultrazur 450

На рис. 3 показана классическая схема модуля ультрафильтрации с **внутренней поверхностью** фильтрации **Aquasource — Ultrazur 450**. Он содержит приблизительно 35 600 волокон размером 0,9 мм, что составляет площадь фильтрации 125 м^2. Такой модуль (см. гл. 3) может использоваться в режимах фронтальной или тангенциальной фильтрации.

Похожую геометрическую форму имеют модули с полыми волокнами и **внешней поверхностью** фильтрации, в которых циркуляция обрабатываемой воды происходит на поверхности волокон, а пермеат (фильтрат) накапливается на одном или на двух концах волокон. В таких модулях также легко осуществляется обратная промывка, но обычно их используют только во фронтальном режиме (так как в данном случае траектория движения жидкости между волокнами пучков оказывается более сложной). На рис. 4 показан погружной модуль ультрафильтрации **с внешней фильтрующей поверхностью**, у которого волокна не имеют внешнего корпуса. Они погружены прямо в воду или фильтруемую суспензию, при этом фильтрат втягивается («всасывается») сквозь стенки волокон за счет создания частичного вакуума (от 0,2 до 0,6 бар или от 20 000 до 60 000 Па).

За исключением некоторых модулей (см. модули с керамическими мембранами) и модулей с плоскими мембранами, предназначенных для мембранных биореакторов, *все модули осветления (микрофильтрации или ультрафильтрации) выполняются* в двух вариантах, а возможность легкой обратной промывки и небольшая потеря напора позволяют работать при давлении ниже 1 бар.

В настоящее время только японская компания «Toyobo» предлагает модули обратного осмоса «Hollosep» (для морской воды) тонкой половолоконной структуры с

внешним поверхностным слоем фильтрации, которая намного тоньше (130 мкм) структуры модулей ультра- и микрофильтрации, описанных выше. Это необходимо для того, чтобы при высоком сопротивлении на выдавливание (рабочее давление до 80 бар) обеспечить уменьшение размеров по сравнению со спиральными модулями.

Необходимо отметить, что все модули осветления требуется защищать от закупоривания крупными частицами внутренних отверстий полых волокон или нарушения свободного движения жидкости между волокнами с внешней поверхностью фильтрации. В начале технологической линии любой установки мембранного осветления необходимо размещать защитные микросита (от 150 до 500 мкм).

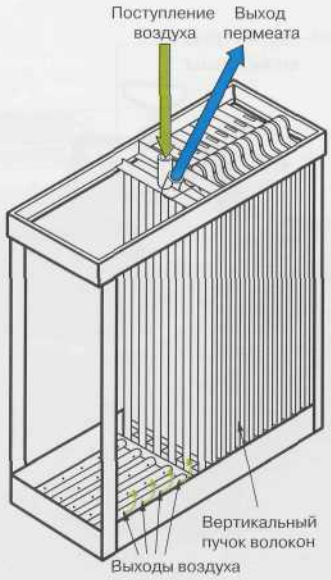


Рис. 4. Погружная кассета с полыми волокнами с внешней поверхностью фильтрации («Zeeweed 500C»)

1.3. Пластинчатые модули

Такие модули состоят из набора мембран и поддерживающих пластин.

Для микрофильтрации или обратного осмоса высокого давления подходит любой тип плоских мембран, но особенно часто такие мембраны используются для обработки сильно загрязненных жидкостей (производственные процессы, очистка ПСВ, мембранные биореакторы и т. д.).

По конструкции такие модули напоминают фильтр-прессы. Подлежащая обработке жидкость проходит между двумя сопряженными пластинами. Пластины обеспечивают как механическую поддержку мембран, так и дренаж пермеата. Сопряжение пластин позволяет жидкости циркулировать параллельно и/или последовательно. Единичная площадь фильтрации установки с комплектом таких мембран может доходить до 120 м^2. Пермеат, накапливаемый в желобах, выводится под действием давления (обратный осмос, нанофильтрация) или вакуума (ультрафильтрация, микрофильтрация). Толщина жидкой прослойки между пластинами составляет от 0,5 до 3 мм.

На рис. 5 показаны кассета и рама (пластина) одного из производителей плоских модулей ультрафильтрации.

Для мембран осветления предусматривается аэрация в основании модуля.

При средней компактности основное преимущество пластинчатых модулей состоит в том, что их легко демонтировать, что позволяет при необходимости проводить полную ручную чистку, а также без труда производить замену мембран. Но из-за длины и извилистой конфигурации канала циркуляции жидкости происходит

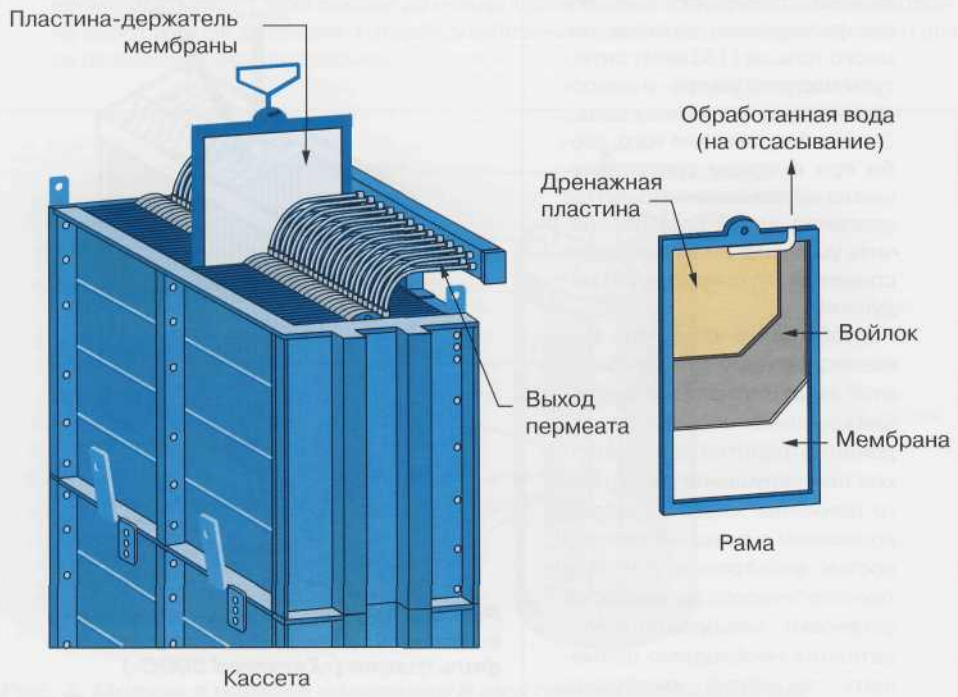


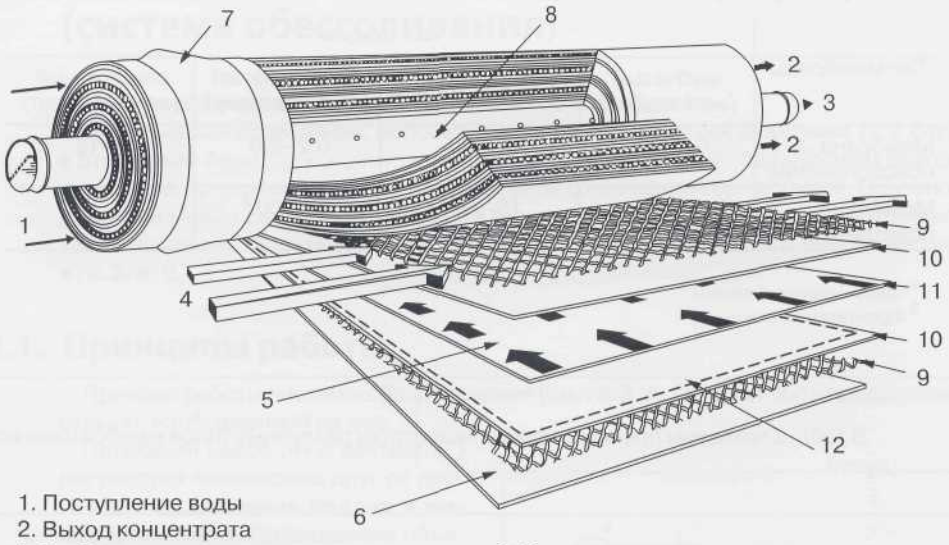
Рис. 5. Пример пластинчатого модуля

значительное падение напора, а небольшая площадь пластин ведет к увеличению их числа и, следовательно, их соединений, что снижает надежность установки.

1.4. Спиральные модули (рис. 6)

Между двумя плоскими мембранами (10) устанавливается пористый гибкий лист-коллектор (11). Такой «сандвич» запечатывается с трех краев (12). Открытый край приваривается к цилиндрической трубке-коллектору (3) с двух сторон перфорированной направляющей. Таким образом фиксируется множество «сандвичей», отделенных друг от друга с помощью прокладки-решетки из гибкого пластика (9). Фильтруемая жидкость циркулирует в прокладке (9) параллельно трубке-коллектору, а коллектор (11) обеспечивает дренаж пермеата к осевой трубке-коллектору (3).

Диаметр элемента может варьироваться от 5 до 30 см. За счет изменения длины (от 30 см до 1,5 м) мембранная поверхность может составлять от 0,3 до 41 м^2. Несколько элементов (от 2 до 8) устанавливают последовательно в едином цилиндрическом картере и присоединяют к трубке-коллектору (3) с помощью соединителей, снабженных кольцеобразными прокладками, которые должны обеспечивать идеальную герметичность и выдерживать компрессионные нагрузки, вызванные падением напора при движении жидкости сквозь прокладки модулей. Грамотный монтаж таких соединителей имеет большое значение для ограничения потери напора (максимум 0,5 бар на элемент).



1. Поступление воды
2. Выход концентрата
3. Трубка-коллектор пермеата
4. Направление движения исходной воды
5. Направление движения пермеата
6. Защитный материал
7. Герметичная прокладка между модулем и корпусом
8. Отверстия коллектора пермеата
9. Прокладка
10. Мембрана
11. Коллектор пермеата
12. Линия спайки двух мембран (адгезионная линия)

Рис. 6. Спиральный рулонный модуль

В настоящее время практически все модули обессоливания (от нанофильтрации до обратного осмоса высокого давления) изготавливаются именно такой геометрической формы, за исключением уже упомянутых модулей «Hollosep» японской компании «Toyobo». Действительно, эти модули являются самыми компактными из всех существующих и обеспечивают меньшее падение напора по сравнению с пластинчатыми мембранами. Однако они очень чувствительны к забиванию и, следовательно, требуют предварительной обработки жидкости для получения значений индекса забивания (FI) ниже 4 или 5 (см. гл. 5, п. 4.2.1). Выбор более толстых прокладок позволяет в некоторых случаях снизить чувствительность мембран к забиванию и облегчить химическую чистку таких модулей.

1.5. Сравнение модулей с различными геометрическими формами мембран

Конфигурация модуля ограничивает выход фильтрата (во Франции этот термин именуют «степень конверсии») (табл. 1), который имеет большое значение (см. гл. 3, п. 9). Выход фильтрата измеряется в процентах.

Таблица 1
Выход фильтрата, %

Тип мембраны	Тип модуля			
	трубчатый (на 1 трубку)	*половолоконный*	*пластинчатый (на 1 пластину)*	*спиральный (на 1 элемент)*
Мембрана обессоливания	0,1–0,5	20–50	0,2–2,0	5–13
Мембрана осветления		15–30 [1] 80–100 [2]	80–100 [2]	

[1] Тангенциальный режим.
[2] Фронтальный режим.

В табл. 2 показаны преимущества и недостатки различных типов мембранных модулей.

Таблица 2
Сравнение различных типов мембранных модулей

Критерии	*Трубчатые (> 3 мм)*	*С полыми волокнами (< 2 мм)*	*Пластинчатые*	*Спиральные*
Мембрана обессоливания	Да	Да	Да	> 95 % рынка
Мембрана осветления	Да	> 95 % рынка	Да	Нет
Компактность	–	++	+	++
Легко проводить очистку – in situ – обратной промывкой	++ –[2]	+ +++	+ —	+ —
Стоимость модуля на 1 м^2 мембраны	–	+++	+	+++
ΔP (вход–слив)	+++	++[1]	–	+
Мертвый объем[3]	–	+++	+	++
Степень необходимой предварительной обработки	+++	+	+	–
Возможный выход фильтрата	Невысокий	Большой	Невысокий	Средний

Примечание.
+++ — явное преимущество; – — явный недостаток, — — невозможно или не рекомендуется.
[1] Может варьироваться в зависимости от соединения модулей, диаметра и типа волокон с внешней или внутренней поверхностью фильтрации.
[2] За исключением некоторых керамических модулей, в которых слой, образующий мембрану, химически связан с подложкой (основой).
[3] Для модулей с картером.

2. Разные типы соединения модулей (система обессоливания)

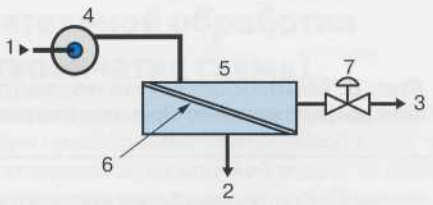
Ниже рассматриваются только установки обессоливания.

Для мембран осветления, используемых при очень низких давлениях (< 2 бар), в отсутствие больших концентраций солей и, следовательно, без проблем выхода фильтрата, применяется только параллельное соединение всех модулей. Основной разницей между системами является наличие контура рециркуляции, что отличает так называемые фронтальные и тангенциальные системы, как это было показано в гл. 3, п. 9.

2.1. Принципы работы

Принцип работы системы обессоливания (см. гл. 3, п. 9) может быть представлен схемой, изображенной на рис. 7.

Питающий насос (4) и вентиль (7) регулируют независимо друг от друга рабочее **давление подачи и выход фильтрата Y** (отношение объема пермеата к объему поступающей воды), о важности которого говорилось ранее (см. гл. 3, п. 9.2).



1. Исходная вода
2. Очищенная вода
3. Концентрат
4. Питающий насос
5. Модуль
6. Мембрана
7. Регулирующий вентиль

Рис. 7. Упрощенная схема работы элемента осмотической установки

Тем не менее, поскольку при обессоливании требуется получить очень высокий выход фильтрата (в пределах ограничений по отложениям и выпадению осадка) и одновременно достаточно высокую скорость движения жидкости в каждом модуле (а это влечет плохое разделение в каждом модуле), выполнить эту задачу можно только с помощью системы, которая включает одновременно параллельное соединение модулей и либо рециркуляцию, либо добавление второго и даже третьего последовательных уровней обработки выходящего потока (концентрат первого уровня подается на второй и т. д.).

2.2. Монтаж последовательной системы обработки — сброс от мембран обессоливания

На рис. 8 показана схема соединения, при которой сброс от трех групп модулей первого уровня поступает на две аналогичные группы модулей второго уровня. Такую схему называют схемой последовательной обработки концентрата 3–2 (по числу групп). С ее помощью можно добиться общего выхода фильтрата до 70 %, при этом на первом уровне будет произведено 50 % воды с помощью восьми последовательных элементов, помещенных в один корпус, а на втором уровне — 40 % при использовании семи элементов в одном.

Примечание. Как было показано в гл. 3, п. 9, при подаче 100 л исходной воды на первом уровне будет произведено 50 л, а на втором — 20 л очищенной воды, т. е. общий выход фильтрата составит 70 %.

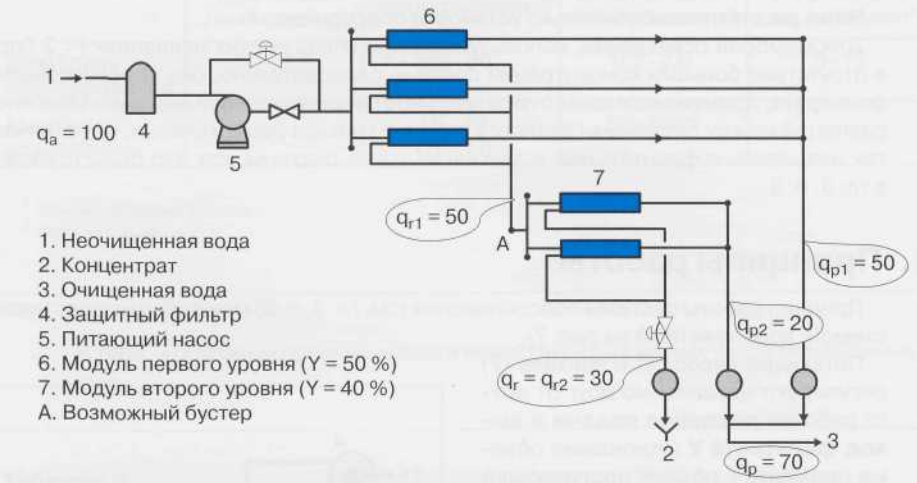


Рис. 8. Монтажная схема последовательной обработки концентрата без рециркуляции. Пример схемы 3–2. Общий выход фильтрата Y = 70 %

Для получения более высокого выхода фильтрата можно использовать трехуровневые системы с числом модулей 4–2–1 или 5–3–2 и др. Каждый раз необходимо проверять, чтобы объем промывки элемента, промывающегося хуже всех (обычно это последний элемент в корпусе), был значительно больше рекомендованного изготовителем минимального объема, а объем потока на первый элемент как в процессе производства, так и в ходе промывки был ниже максимально допустимого.

Примечание. Для небольших установок (особенно для пилотных) такой же результат можно получить, используя только один уровень (и даже применяя только один элемент), путем рециркуляции части концентрата [на рис. 9 показана установка, в которой модуль работает при Y = 10 % (поступающий расход — 40 м^3/ч, расход пермеата — 4 м^3/ч), в то время как выход фильтрата всей установки составляет 80 % (поступающий расход — 5 м^3/ч, расход пермеата — 1 м^3/ч)], т. е. концентрация слива увеличивается приблизительно в 5 раз по сравнению с концентрацией исходной воды. Такой модуль хорошо воспроизводит условия концентрирования в последнем элементе промышленной установки, однако его гидравлические параметры сравнимы с условиями работы первого элемента. Но он не может обеспечить соблюдение требований по времени пребывания воды в системе, что является важным при работе с ингибиторами отложений. Необходимо также добавить, что значительный нагрев циркулирующей воды зачастую требует регулирования рабочей температуры модуля.

Необходимо отметить, что на этом же принципе работы основаны установки микрофильтрации и ультрафильтрации с использованием рециркуляции (см. гл. 3, п. 9), за исключением того, что сброс концентрата в таких системах происходит периодически (во время проведения обратной промывки) в отличие от вышеописанного непрерывного процесса.

■ **Монтаж системы последовательной обработки концентрата с применением насосов-бустеров (гидроусилителей) между уровнями**

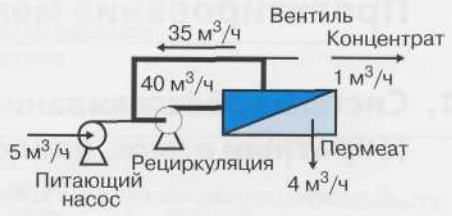


Рис. 9. Непрерывнодействующая одноуровневая установка (Y = 80 % только на одном элементе)

В некоторых случаях, когда требуется добиться высокого выхода фильтрата, целесообразно увеличить давление на втором и/или третьем уровнях, чтобы сохранить удельную производительность, соблюдая при этом допустимые гидравлические параметры. Этого можно достигнуть с помощью насосов-бустеров (гидроусилителей), расположенных между уровнями (см. А на рис. 8), которые будут компенсировать падение давления на первом уровне и увеличение осмотического давления.

2.3. Монтаж системы последовательной обработки получаемой воды (многоступенчатая схема)

Если качество получаемой воды не соответствует требованиям, необходимым для дальнейшего применения (например, для производства ультрачистой воды, а также для технической или питьевой воды, получаемой из морской воды), то вода (или часть воды), получаемая на первом уровне, перекачивается на второй уровень, который может быть снабжен другим видом мембраны (на рис. 10 — наиболее простой вариант). Для того чтобы не перепутать данную систему с вышеописанной системой последовательной обработки концентрата (см. п. 2.2), применительно к производству воды мы будем говорить о **системе с двумя ступенями (проходами)**, т. е. вода, полученная после первой ступени мембраны, подвергается последующей обработке путем вторичной фильтрации через мембрану (каждая ступень может включать несколько уровней).

Примечание. Качество концентрата второй ступени обычно лучше, чем поступающая на обработку вода, поэтому такой концентрат может быть рециркулирован в начало первого уровня.

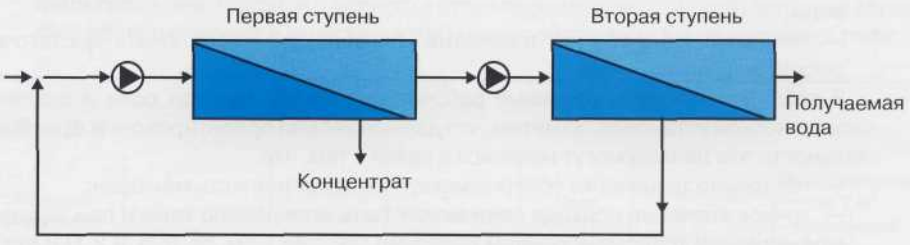


Рис. 10. Монтажная схема последовательной обработки получаемой жидкости (двухступенчатая система)

3. Проектирование мембранных систем

3.1. Системы обессоливания (обратный осмос, нанофильтрация)

В первую очередь необходимо выбрать рабочую мембрану, что определяется величиной прохода соли (**PS** — от фр. *passage de sel*), т. е. концентрацией соли в фильтрате после мембраны обессоливания. Затем выбирается тип модуля (см. п. 1) и, наконец, тип соединения этих модулей (см. п. 2), а именно:

— одно- или многоуровневая схема обработки концентрата, т. е. такая схема, которая позволяет добиться необходимого выхода фильтрата требуемой степени очистки воды;

— схема с одной или двумя ступенями (проходами), позволяющая получить воду требуемого качества в отсутствие модулей, обеспечивающих достаточное качество разделения.

После этого необходимо точно определить основные рабочие параметры установки. Определяя приемлемые значения давления и выхода фильтрата, можно оптимизировать капитальные затраты и эксплуатационные расходы, соблюдая при этом:

— внутренние гидравлические параметры каждого модуля (минимальный и максимальный расход);

— недопущение выпадения осадка малорастворимых солей (или избыточного слоя отложений), что зависит от качества воды, которая может быть подвергнута предварительной обработке (см. законы, описанные в гл. 3, п. 9).

Наконец, следует убедиться, что материал, из которого изготовлено оборудование (включая системы обратной промывки и периодической химической очистки), соответствует необходимым требованиям (является устойчивым к коррозии под давлением).

Все эти расчеты можно произвести методом последовательных приближений на основании технической документации и расчетных программ, предоставляемых изготовителями мембран, или реагентов кондиционирования воды (ингибиторов отложений, диспергаторов, бактерицидов и т. д.).

Как было показано (см. гл. 3, пп. 9.1.3 и 9.3.1), мембраны ультрафильтрации с малым порогом отсечения (< 50 Da) ведут себя подобно мембранам обессоливания, когда они применяются для удаления и/или концентрирования макромолекул.

Основными критериями для правильного выбора схемы служат:

— процент **прохода соли** — параметр, определяющий качество получаемой воды;

— минимальное **рабочее давление**, позволяющее обеспечить достаточный расход жидкости.

В табл. 3 приведены основные рабочие параметры (проход соли и давление) осмотической установки. Заметим, что данные весьма ориентировочны. В действительности эти данные могут меняться в связи с тем, что:

— постоянно технически совершенствуется селективность мембран;

— точное значение прохода соли может быть определено только при заданном эффективном трансмембранном давлении ($\Delta P - \Delta\pi$ – см. гл. 3, п. 9.2.1) и для заданного значения выхода фильтрата.

Таким образом, значения, приведенные в табл. 3, могут значительно отличаться от данных, предоставляемых поставщиками, так как они рассчитаны для заданных

Таблица 3
Рабочие характеристики системы обессоливания в зависимости от выбранного типа модуля

Параметры	Мембрана			
	Осмос морской воды	Осмос солоноватой воды при среднем давлении	Осмос низкого давления	Нанофильтрация
Обычное рабочее давление, бар	55–85	15–40	6–15	3–12
Проход, %:				
одновалентных ионов (Na^+, Cl^-, K^+ и др.)	0,3–0,7	0,6–2	1–5	30–75
двухвалентных ионов (SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+})	0,05–0,2	0,5–2	0,5–2	5–30
солей органических молекул[1]				
Pm^2 300 > г · моль	< 1	< 3	< 5	< 5
100 < Pm < 300 г · моль	< 5	< 10	< 15	< 10

[1] Значение прохода соли может варьироваться в зависимости от пространственной формы молекулы, от ее полярности и т. д.
[2] Pm = молекулярный вес.

стандартных условий, которые часто не совпадают с обычными условиями работы установки.

Наконец, явление старения мембраны приводит к снижению эффективности работы установки, что также необходимо учитывать.

3.1.1. Выбор рабочих параметров и вида соединения модулей

После выбора типа мембраны (величины прохода соли) необходимо выбрать модуль. Напомним, что в силу экономических причин в 95 % всех используемых установок применяются спиральные модули.

При выборе типа модуля учитывают многочисленные ограничения, которые в общих чертах будут описаны ниже. **В первую очередь — это выбор величины выхода фильтрата** (мы говорили о важности этого параметра в гл. 3, п. 9), который определяет проектирование и экономическую целесообразность такой установки (табл. 4).

Таблица 4

Y (выход фильтрата)	C_r (концентрация концентрата)	π (осмотическое давление)	Риск образования отложений	Риск засорения	Потеря воды = расход концентрата	Энергозатраты на 1 $м^3$ полученной воды
↗	↗	↗	↗	↗	↘	↘

Основными эксплуатационными расходами являются энергетические затраты, что заставляет добиваться высоких значений выхода фильтрата, а это возможно только при выполнении **одновременно** трех необходимых условий:

— соблюдение **внутренних гидравлических параметров**, которые определяют вид соединения модулей;

— ограничение **рисков образования отложений**, которые зависят от химического состава воды (см. п. 3.1.2);

— соблюдение требуемого минимального уровня качества обрабатываемой воды во избежание слишком быстрого **засорения** модулей (см. п. 3.1.3).

3.1.2. Риск образования отложений

За исключением отдельных случаев трубчатых или пластинчатых мембран совершенно неприемлемым является образование каких-либо отложений, накапливающихся в модуле, так как они очень быстро блокируют свободное движение воды в межмембранном пространстве. Для этого необходимо проверять, чтобы пары катион i – анион j не могли образовывать осадки в концентрате сливной жидкости и, следовательно, чтобы их концентрация в сливе не превышала соответствующее произведение растворимости соли ij (K_{Sij}). Эту зависимость (при заданной температуре и уровне pH) можно представить следующим образом:

$$C_{ri} \cdot C_{rj} = \frac{10^4 C_{ai} C_{aj}}{(100 - Y)^2} < K_{Sij},$$

или в другой форме

$$Y \leq 100\left(1 - \sqrt{\frac{C_{ai} \cdot C_{aj}}{K_{Sij}}}\right),$$

где:

C_{ai} и C_{aj} — концентрация ионов i и j в обрабатываемой жидкости;

C_{ri} и C_{rj} — концентрация ионов i и j в концентрате.

Необходимо отметить, что наименее растворимыми солями являются соли щелочно-земельных металлов, такие как $CaCO_3$, ($CaSO_4$, $2H_2O$), CaF_2, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaHPO_4$, а также все соли металлов (гидраты, сульфиды, фосфаты) и кремнезем.

Таким образом, **тщательный анализ содержания всех этих компонентов и их возможных изменений во времени является необходимой основой для создания обоснованного проекта мембранной установки**.

В случае если хотя бы одна пара ионов ij ограничивает искомый выход фильтрата, существует три возможных способа решить эту проблему:

— **ограничить** Y в соответствии с формулой, приведенной выше;

— **провести предварительную обработку воды для снижения концентрации иона i или j. Для этого обычно используют**:

- кислотную обработку жидкости, чтобы сократить содержание ионов HCO_3^- и, следовательно, исключить риск выпадения осадка карбоната кальция;
- умягчение и/или декарбонатацию воды, чтобы удалить ионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, а также некоторые металлы;
- процессы удаления солей железа, марганца, кремния и т. д. (см. гл. 3, п. 2);

— **использовать ингибиторы отложений** (вещества, аналогичные реагентам, применяемым для предотвращения образования отложений в котлах и других схемах охлаждения), которые за счет порогового эффекта и изменения кристаллической решетки выпадающих в осадок солей позволяют временно блокировать процесс его образования. В любом случае необходимо убедиться в совместимости этих веществ:

- с типом мембраны; это означает, что такие реагенты были изготовлены специально для этих целей;

• со всеми веществами, содержащимися в воде, а также с реагентами, используемыми для предварительной обработки.

Необходимо отметить, что обратный осмос имеет два преимущества по сравнению с термическими методами, а именно:

— осмос проводится при обычных температурах [обычно K_S (коэффициент проницаемости мембраны) снижается при росте температуры, исключение представляют растворы с высоким содержанием кремнезема];

— время пребывания воды в системе непродолжительно (всего несколько минут), кроме случая выключения установки на промывку.

В последнем случае применение ингибитора вызывает необходимость оснащения установки системой **автоматической** промывки (даже в случае перебоев в электроснабжении), позволяющей восстановить работоспособность модулей с помощью стабильной воды (предварительно обработанной или воды, прошедшей обратный осмос); эту процедуру часто называют промывкой (англ. *flushing*).

Поставщики ингибиторов обычно указывают концентрации их перенасыщения (например, вдвое больше K_S).

Примечание. Программное обеспечение для расчета проектируемой установки осмоса, используемое вместе с программами для расчета дозирования ингибиторов, позволяет получить растворимость наиболее часто «осаждающихся» солей концентрата с учетом присутствия или отсутствия ингибитора.

На рис. 11 приведены результаты таких расчетов: в отсутствие ингибиторов (см. рис. 11, *а*) растворимость концентрата превосходит растворимость солей $CaCO_3$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, CaF_2, SiO_2, но при добавлении 3,80 мг/л ингибитора «Permatreat PC 510» (см. рис. 11, *б*) риск выпадения осадков исчезает, за исключением возможности осаждения кремнезема. Последнего можно избежать либо путем частичного обескремнивания, либо (что наиболее выгодно с экономической точки зрения) путем сокращения на несколько единиц выхода фильтрата, что обеспечивает достаточную защиту от выпадения осадков (см. рис. 11, *в*).

3.1.3. Риск забивания мембран

Забивание мембраны вызывается отложением на мембранной поверхности любых частиц, которые не удаляются промывкой. Этот накапливающийся слой, так называемый кек, оказывая сопротивление потоку, вместе с сопротивлением самой мембраны провоцирует падение расхода фильтрационного потока. Кроме того, препятствуя обратной диффузии солей, задерживаемых мембраной, этот осадок усиливает явление концентрационной поляризации. Наконец, забивая свободные пространства в прокладках, кек провоцирует падение давления в циркулирующей жидкости, а также становится причиной плохой промывки всей поверхности мембраны.

3.1.3.1. Основные причины забивания мембран

Основные компоненты, которые обычно накапливаются на мембранных поверхностях, можно разделить на три типа.

■ Коллоиды поступающей воды

Среди них наиболее распространены:

— шламы поверхностных вод (часто мелкодисперсная глина), возможно, мелкий песок, микроводоросли, даже мертвые микроорганизмы;

— жиры, углеводороды, нерастворимые полимеры, которые особенно опасны, так как могут образовать необратимые пленки на мембранах и вызвать чрезвычайно резкое снижение расхода воды.

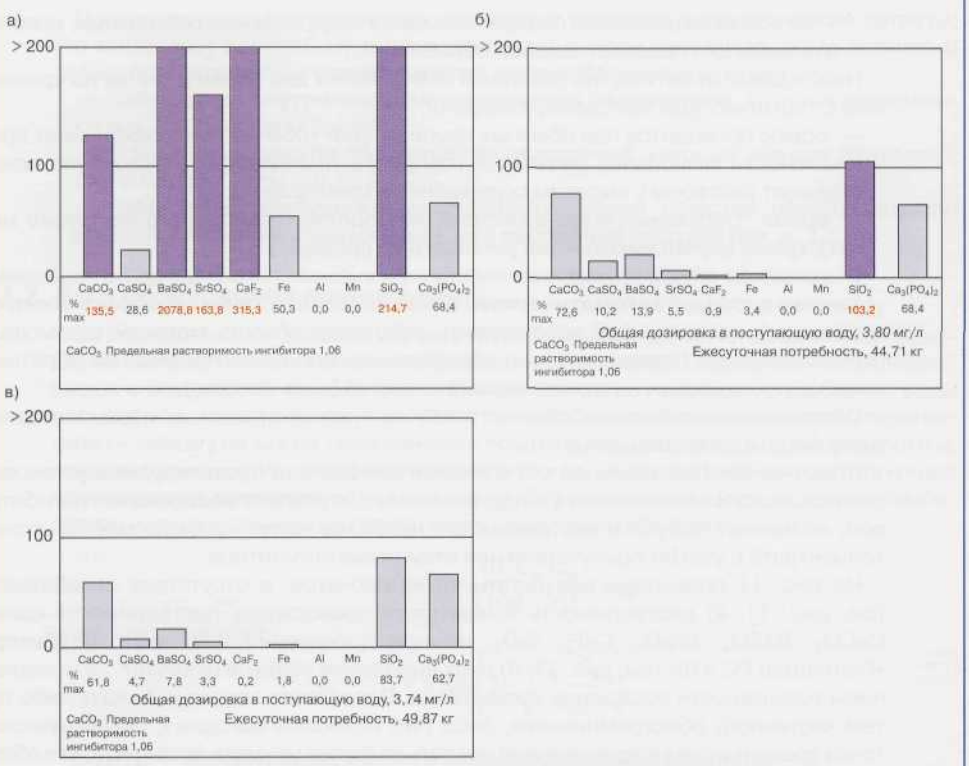


***Рис. 11.** Расчет растворимости солей концентрата (100 = предельная растворимость): а — без ингибитора; б — с ингибитором 3,8 мг/л; в — с ингибитором и ограниченным выходом фильтрата*

■ Оксиды–гидроксиды

Сульфиды металлов могут осаждаться на мембранных поверхностях в зависимости от величины pH и концентрационного фактора, а также приводить к образованию сжимаемых и, следовательно, очень устойчивых отложений (см. гл. 2, п. 3.3.4.2).

■ Биологическое обрастание

Если микроорганизмы (бактерии, грибки, дрожжи) в небольших количествах присутствуют в исходной воде, то они накапливаются вместе с другими коллоидными частицами на всей поверхности мембраны. Если при этом микроорганизмы находят питательную среду, а именно достаточное количество биологически разлагаемого растворенного органического углерода (БРОУ), то вне зависимости от происхождения такого углерода (природный углерод или углерод, привнесенный с загрязнениями, побочный продукт окисления и т. д.) микроорганизмы будут интенсивно размножаться. Постепенно они будут прикрепляться к мембране с помощью своих экзополимеров, которые вызывают образование биологической пленки (тонкого слоя организмов), подобной биопленкам устойчивых биокультур. Кроме того, биопленка будет включать уже упомянутые продукты (оксиды, гидроксиды, коллоиды и т. д).

3.1.3.2. Последствия забивания

Вне зависимости от природы загрязняющих веществ забивание мембраны вызывает следующие эффекты:

— увеличение **потери напора** — часто именно этот параметр предупреждает об опасности;

— увеличение **прохода соли** (см. увеличение концентрационной поляризации, гл. 3, п. 9.2.1);

— падение **расхода потока**.

Для того чтобы вовремя решить эту проблему, необходимо регулярно контролировать результаты работы мембранной установки, что позволяет быстро фиксировать отклонения и предполагает правильную интерпретацию показаний приборов. Действительно, как уже было показано, увеличение расхода воды, вызванное, например, намеренным снижением выхода фильтрата и флуктуациями температур, будет вызывать те же самые проявления, что и чрезмерное забивание: увеличение потери напора и изменение расхода потока. Таким образом, до оценки состояния установки **необходимо предварительно стандартизировать полученные результаты**, т. е. провести расчеты работы установки при стандартных значениях давления, температуры, выхода фильтрата. На основе стандартизированных результатов можно объективно оценить, являются ли изменения потери напора, прохода соли и расхода потока значимыми, и принять правильное решение о необходимости химической чистки мембранной установки.

3.1.3.3. Средства, позволяющие минимизировать забивание

Для того чтобы минимизировать забивание мембраны, можно использовать следующие четыре стратегических решения (отдельно или в сочетании).

■ Предварительная обработка

Оптимизированное осветление с последующей фильтрацией (при необходимости на двух последовательных стадиях) позволяет практически во всех случаях извлечь из воды все коллоидные частицы, что можно проверить с помощью теста на индекс забивания (см. гл. 5, п. 4.2.1). Надо сказать, что эти параметры действительно являются лучшими критериями, по которым можно судить о забивании модуля.

Изготовители спиральных модулей рекомендуют использовать их для обработки воды со значениями индекса забивания меньше 4 или 5. Однако, как показывает практика, необходимо иметь воду с нормальным индексом забивания (меньше 3), а еще лучше меньше 2,5 с возможными периодическими предельными значениями 4 или 5, поскольку при этом установка действительно будет работать без перебоев.

Несмотря на то что не существует универсальной зависимости индекса забивания мембраны от мутности, значение FI < 3 соответствует обычно 0,15 NTU, что подтверждает особую необходимость эффективного осветления воды в целях ее подготовки для обработки в спиральных мембранных модулях. Например, для поверхностных вод (озерных или морских), которые считаются достаточно чистыми (уровень мутности < 2 NTU), часто необходима двухступенчатая фильтрация с коагулированием воды перед одной из двух ступеней в целях получения соответствующего значения индекса забивания. Кроме того, для решения проблем, связанных с резкими аномальными повышениями мутности и бурным развитием водорослей, целесообразно применять флотационную обработку исходной воды (например, флотацию по способу **Rictor AquaDAF**).

Полимеры, о положительном влиянии которых говорилось в гл. 3, п. 1, в данном случае должны применяться с большой осторожностью (особенно их выбор и дозировка), чтобы не допустить необратимой адсорбции этих веществ на мембране. Мембранное

осветление (в сочетании с отстойником и, при необходимости, с флотатором) представляется рациональным техническим решением проблемы (см. п. 4.2.1).

Грамотное проектирование технологической линии предварительной обработки имеет ключевое значение для обеспечения надежной работы установки, которая в дальнейшем будет требовать минимальной промывки, а для установок осмоса предварительная обработка воды будет залогом продолжительного срока службы осмотических модулей (от 6 до 10 лет в различных случаях). Разработка линии предварительной обработки воды требует высокой квалификации, поэтому для выполнения такой задачи следует использовать опыт лучших технических специалистов (необходимо знать не только характеристики используемых вод, но и самые последние технологические разработки в этой области).

■ Выбор гидравлической нагрузки, или удельной производительности

Определение удельной производительности (т. е. объем пермеата на 1 м^2 мембраны в час), выражаемой в л/(м^2 · ч), является чрезвычайно важным этапом расчетов. Действительно, чем выше эта величина, тем больше коллоидных частиц попадает каждый час на единицу поверхности мембраны, что требует более частой промывки модуля. Для того чтобы решить эту проблему, нужно либо выбирать более совершенные системы предварительной обработки, либо ограничиваться более низкими значениями выхода фильтрата для создания мощного омывающего потока (что требует повышенных расходов). И наоборот, выбор оптимальных значений удельной производительности, особенно в первых элементах установки, позволяет ограничить увеличение ΔP и обеспечить приемлемую частоту промывок.

Рис. 12 и 13 иллюстрируют трудности определения оптимальной пропускной способности мембраны для установки обработки морской воды, показывая реальное расположение по уровням расходов в одном корпусе давления (в последовательной схеме из семи элементов). Так, например, средний расход, составляющий 14 л/(м^2 · ч) при значении Y = 50 % (см. рис. 12), соответствует фактически первому элементу, где удельная производительность равна 28 л/(м^2 · ч), и последнему элементу, где значение удельной производительности составляет лишь 4 л/(м^2 · ч)!

Подобный выбор удельной производительности вызовет очень быстрое забивание первого элемента при обработке воды недостаточно высокого качества. Ситуация улучшается только в том случае, если выход фильтрата составляет всего лишь 40 %.

На рис. 13 показано влияние температуры при постоянном выходе фильтрата, также можно увидеть очень высокий риск при одновременном росте трех параметров: выход фильтрата, температура и расход обрабатываемой воды.

— Если есть основания опасаться появления биологических обрастаний, то необходимо либо попытаться удалить микроорганизмы (задача почти невыполнимая), либо постараться удалить источник питания БРОУ и питательные элементы, в частности фосфор.

Кроме того, рекомендуется шоковое использование соответствующих бактерицидных средств (биоциды).

Примечание. Регулярные промывки водой после обратного осмоса, вызывающие так называемые осмотические шоки, являются наиболее приемлемым решением для воды с высоким солесодержанием (> 5 г/л).

— Последние технические инновации на рынке мембранных технологий представлены в виде **мембран с повышенной устойчивостью к заиливанию**, основанных на снижении поверхностного электрического заряда, в результате чего мембрана захватывает меньше частиц. Такие разработки с успехом нашли свое первое применение в области рециркуляции сточных вод (в классических системах или так называемых системах с двойными мембранами — см. п. 4.2.1).

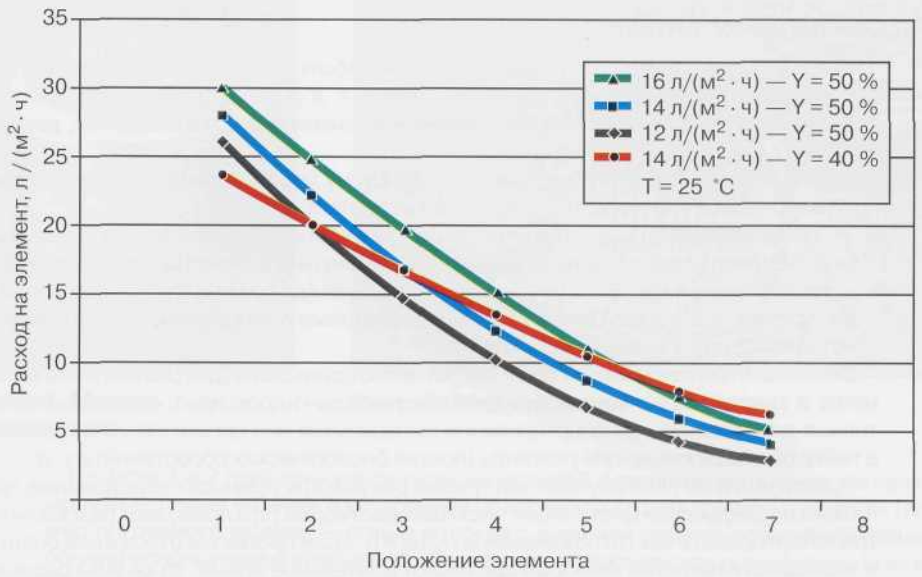


Рис. 12. ***Средние и реальные значения расходов, проходящих через один элемент в одном и том же корпусе (влияние выхода фильтрата)***

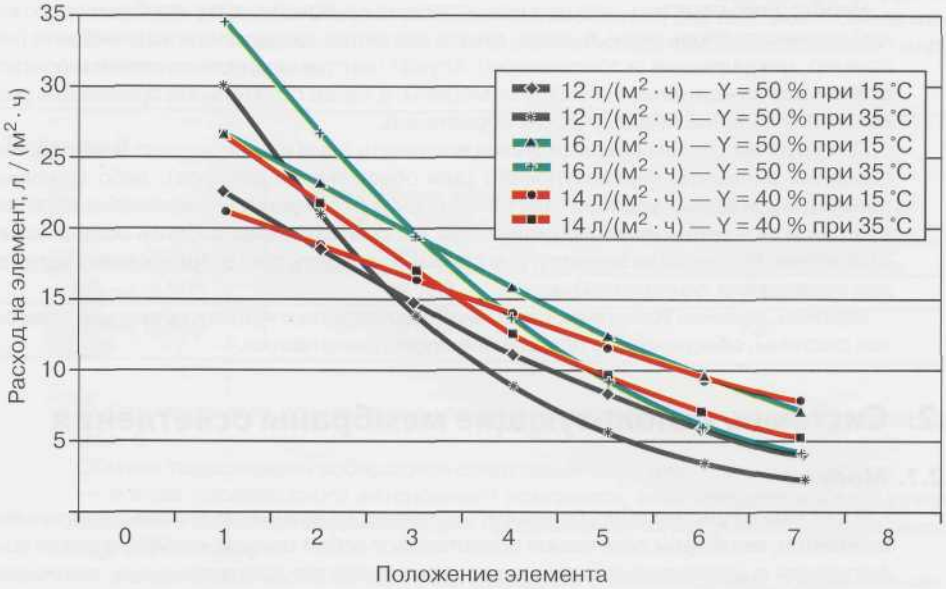


Рис. 13. ***Средние и реальные значения расходов, проходящих через один элемент в одном и том же корпусе (влияние температуры и выхода фильтрата)***

3.1.4. Химическая чистка

Наряду с тщательной предварительной обработкой и грамотной разработкой конструкции установки (соединение модулей и т. д.), необходимо предусмотреть установку для периодической специальной промывки (чистки) модулей, которая должна:

— последовательно подсоединяться к каждому уровню каждой линии системы (стационарная или легко подключаемая установка);

— обеспечивать циркуляцию чистящих растворов под небольшим давлением (необходимо не процедить, а промыть мембрану) в соответствии с имеющимися в распоряжении данными по составу отложений (для растворения осадков) или засорений (осадочный слой, который необходимо диспергировать), чтобы вернуть мембрану в исходное состояние.

Основными реагентами для такой чистки являются кислоты (для растворения карбонатов и гидроксидов), хелатообразователи (оксиды-гидроксиды), поверхностно-активные диспергаторы (диспергирование минеральных или органических засорений), а также обеззараживающие реагенты (против биологических обрастаний) и т. д.

Практически во всех случаях наилучшие результаты приносит чередование пропитки и последующей циркуляции чистящих растворов [что позволяет разрыхлить и транспортировать кек (отложившийся осадок)]. Если процессы отложения осадков и забивания отверстий мембран протекают длительное время, то каналы разделительных мембран блокируются до такой степени, что это затрудняет доступ очищающих растворов внутрь кека, и, следовательно, чистка в этом случае весьма трудоемка и продолжительна: от нескольких часов (2–4) до нескольких дней. Если же проблема отложения осадков и заиливания обнаруживается на ранней стадии, то чистка проходит легко.

Необходимо отметить, что при недостаточно глубокой чистке проблема отложений возникает вновь очень быстро, так как вещества, оставшиеся на мембране (например, неудаленные экзополимеры), служат центрами кристаллизации и препятствием для качественной очистки мембраны, а также питательной средой для размножения колоний биологических обрастаний.

Для крупных систем рекомендуется вскрывать один или несколько модулей, или головные элементы первых уровней (для обнаружения засоров), либо конечные элементы последних уровней (для обнаружения отложений) — такая процедура может оказаться очень информативной, так как она позволяет собрать осадки и/или отложения, провести их анализ и тем самым подобрать соответствующие реагенты для проведения химической чистки.

Наконец, наличие установки, способной тестировать и чистить несколько элементов системы, обеспечивает правильное проведение чистки.

3.2. Системы, использующие мембраны осветления

3.2.1. Модули

В отличие от систем обессоливания, состоящих из взаимозаменяемых спиральных элементов, мембраны осветления представляют собой модули, геометрическая конфигурация и мембранный материал которых являются оригинальными, защищены соответствующими патентами и, следовательно, не подлежат взаимной замене, даже несмотря на то что (как было указано в гл. 1) 95 % таких установок представляют собой пучки полых волокон. В этом заключается их основное отличие от мембран обессоливания, в которых спиральные (рулонные) модули размером 8 дюймов отлично совместимы, взаимозаменяемы и даже могут использоваться в одном напорном корпусе.

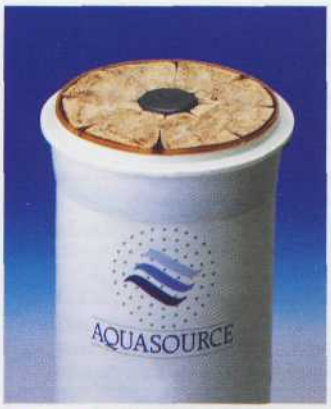


Фото 1. Модуль Aquasource



Фото 2. Модуль Zenon

На фото 1 и 2 показаны конфигурации модулей **Aquasource** (пример напорного модуля — полые волокна с внутренней поверхностью фильтрации) и «Zenon» (пример погружного модуля — полые волокна с внешней поверхностью фильтрации), обычно используемые компанией «Дегремон». (Практическое применение этих модулей будет рассматриваться отдельно.)

3.2.2. Модули и блоки Aquasource

В табл. 5 приведены физические характеристики (в зависимости от типа мембраны) имеющихся модулей **Ultrazur** (с указанием внешнего диаметра их корпуса: например, для установки **Ultrazur 300** диаметр составляет 300 мм). Волоконные мембраны для этих модулей могут быть изготовлены из ацетата целлюлозы или гидрофильного полисульфона.

Таблица 5

Наименование	*Число полых волокон (приблизительное)*	*Развернутая поверхность, м²*
Ultrazur ∅ 100	2300	7
Ultrazur ∅ 300	18 200	64
Ultrazur ∅ 450	35 600	125

Выбор материала для мембраны зависит от различных критериев, приведенных в табл. 6.

Обычно такие модули собираются следующим образом:

— *в виде передвижного автономного комплекса*, включающего насос и группу модулей с системой автоматизации, предназначенного для небольших водопроводных станций;

— в виде блока (фото 3): комплекта модулей с коллекторами, соединенными с насосными системами, системой автоматизации и системой обратной промывки (в соответствии с принципиальной схемой, приведенной в гл. 3, п. 9, рис. 59 и 60). При этом блок может работать на 100 % во фронтальном режиме, а в тангенциальном режиме — постоянно или только периодически (например, при резком аномальном повышении мутности).

Таблица 6

Материал	*Преимущества*	*Недостатки*
Ацетатцел-люлоза[1]	Хорошо переносит обратную промывку и вследствие этого прекрасно подходит для обработки вод различной степени мутности Низкая скорость необратимого забивания мембраны	Чувствительность к присутствию микроорганизмов: необходимо регулярное обеззараживание (обратная промывка с Cl_2 или ClO_2) Чувствительность к присутствию органических веществ (ОВ), в частности природного происхождения
Гидрофильный полисульфон[1]	Химическая устойчивость: $2 < pH < 12$, следовательно, можно проводить интенсивную промывку Малая чувствительность к присутствию общего органического углерода (ООУ) Не поддается биологическому разложению (нуждается в обработке окислителями только для контроля образования биопленок, а также для противодействия адсорбции ОВ)	Способность к обратной промывке ниже, чем у мембран, выполненных из ацетатцеллюлозы

[1] Точная формула является запатентованной собственностью компании «Aquasource».



***Фото 3.** 96 модулей Ultrazur 450 в четырех блоках с общей производительностью 24 000 м³/сут на заводе «la Jatte» (Руан, Франция)*

3.2.3. Система с погружными мембранами

В табл. 7 указаны преимущества и недостатки работы погружных мембран по сравнению с напорными.

Таблица 7

	Преимущества	*Недостатки*
Модуль под давлением (фронтальный или тангенциальный режимы)	Трансмембранное давление составляет от 0,5 до 1,5 бар: обычно трансмембранный поток является высоким [от 100 до 200 л/(м^2 · ч) при 20 °С]	Ограничение по уровню мутности поступающей воды даже в тангенциальном режиме
Погружной модуль (только во фронтальном режиме)	Возможность погружения в реактор: – упрощенный модуль (нет корпуса и системы питания); – «всасывающий» модуль; – проведение глубокого осветления воды в гидроксидном слое (обесцвечивание и др.); – вторичное осветление после обработки активным илом по способу (мембранного биореактора), см. гл. 3, п. 9, и п. 4.1 данной главы	– Ограниченное трансмембранное давление (от 0,3 до 1,5 бар): слабый поток от 20 до 80 л/(м^2 · ч) – Необходимость хотя бы периодически создавать турбулентное движение жидкости вдоль мембраны с помощью перемешивания воздухом – Необходимость частых промывок

Для такой технологии типичной является установка с погружными мембранами компании «Zenon».

■ **Мембраны, погруженные в обрабатываемую воду или даже в слой осадков: модули «Zeeweed 500»**

Такие модули, состоящие из пластов укрепленных полых волокон, которые закреплены в верхней части особым способом, могут быть объединены в кассеты, включающие несколько модулей (10, 20, 60) с одним источником питания, одним выходом пермеата и одним воздушным коллектором. На фото 4 показана кассета, объединяющая 16 модулей (максимально возможное число модулей — 22), во время монтажа.

Виды обратной промывки можно классифицировать следующим образом:

— собственно обратные промывки, а именно промывки очищенной хлорированной или подкисленной водой;

— глубокие обратные промывки с замачиванием (которое может длиться от нескольких минут до 1–2 ч) в более концентрированных растворах, например содержащих от 200 до 2000 мг/л Cl_2, лимонную кислоту и т. д.;

— химические чистки, называемые регенерацией, проводимые путем либо извлечения кассеты и ее погружения в бак *ad hoc* (лат. — предназначенный специально для этой цели), либо — имеет место на крупных станциях — чистки всей кассеты в одном и том же резервуаре (что подразумевает наличие нескольких параллельных баков или остановку линии на срок от 8 до 16 ч).



Фото 4. Кассета модулей «Zeeweed 500»

Такие модули погружаются в воду, подлежащую обработке, но они могут также погружаться и в слой осадков, состоящий либо из активных илов (см. гл. 9, п. 1.6, реактор **Ultrafor**), либо из гидроксидов, а иногда и из порошкового активированного угля (ПАУ) (при обработке поверхностных вод или подземных вод с высоким содержанием Fe, Mn и ОВ). В последнем случае перед баком погружения модулей необходимо установить резервуар флокуляции.

■ **Мембраны, погружаемые в обрабатываемую воду с низкой мутностью**

(вода водохранилищ, хорошо осветленная вода, сточные воды после вторичного отстаивания, чистая морская вода и т. д.)



Фото 5. Модуль «Zeeweed 1000» в кассетах

Такие мембраны, также изготовленные из полых волокон, но меньшего диаметра и без тканевого укрепления, фиксируются горизонтально в модулях, собранных на различных уровнях (фото 5). Модули «Zeeweed 1000» подвергаются обратной промывке путем воздушной инжекции с помощью системы, время работы которой ограничено периодом обратной промывки. Таким образом могут проводиться глубокие промывки или мини-промывки. Промывная вода отводится с помощью желобов, установленных на верху модулей, или путем опорожнения резервуара.

Подобные системы, специально разработанные для крупных станций производительностью выше 500 $м^3$/ч, отличаются большой компактностью и высокой экономичностью, однако они должны использоваться для обработки воды с невысокой мутностью (см. выше), чтобы сохранить приемлемую частоту промывок. Эти установки могут быть применены в модернизации старых песчаных фильтров за счет повторного использования их строительных конструкций.

3.2.4. Выбор рабочих параметров

При проектировании установки мембранного осветления в первую очередь следует выбрать:

— фронтальный или тангенциальный режим работы (напорный модуль);

— рабочий **расход** в зависимости от **температуры**. Этот параметр определяет число модулей, которые необходимо установить, а также количество накапливаемых веществ в период между двумя обратными промывками и, следовательно, частоту таких промывок. Однако если расход слишком большой (выше так называемого «критического расхода»), то наблюдаются значительные колебания потоков и проницаемости мембраны — в этом случае помочь может только химическая чистка. Таким образом, необходимо установить размер критического расхода на основе имеющегося опыта или с помощью пилотной установки. Компания

«Дегремон» определила различные «классы воды» в зависимости от содержания взвешенных веществ (ВВ), поглощения ультрафиолетового излучения (УФИ), отношения ООУ/УФИ, количества содержащихся водорослей и др., что позволяет прогнозировать величину максимального рабочего расхода.

Напомним, что температура оказывает большое влияние на протекание процесса, особенно для поверхностных вод. Например, при изменении температуры от нескольких градусов зимой до 25 °С летом возникает отклонение рабочего расхода при постоянном трансмембранном давлении на 35 и даже на 45 %! Поэтому, чтобы не допустить проектирования излишне крупных установок, необходимо знать, остаются ли прежними потребности в очищенной воде в зимний период.

Так же как и для обратного осмоса, в данном случае необходимо знать **все характеристики обрабатываемой воды**, а также их **сезонные изменения**. В частности, если в периоды пиковых нагрузок нет достаточных сведений о природе коллоидных веществ и уровне ООУ (растворенного и в частицах), то необходимо провести пилотные испытания на месте. Однако, чтобы правильно определить оптимальный расход воды, частоту обратных или вспомогательных промывок, необходимо предусмотреть как минимум трехмесячный испытательный период, включающий самые неблагоприятные для качества воды месяцы.

Для некоторых вод с низкой мутностью, но содержащих ОВ, даже тонкий слой кека, откладывающийся на мембранной поверхности, может с трудом поддаваться обратной промывке (иногда в таких случаях говорят о «клейком» осадочном отложении). В такой ситуации может помочь микрокоагуляция с использованием металлосодержащих коагулянтов (в частности, $FeCl_3$) с концентрацией от 0,2 до 1,5 мг/л, которая значительно облегчает обратную промывку и, следовательно, восстанавливает нормальный рабочий расход.

Для **удаления растворенных ОВ** собственно мембраны осветления оказываются неэффективны [слишком большой порог отсечения (см. гл. 3, п. 9.3.1)]. Однако такие мембраны служат прекрасным барьером для ПАУ, который может адсорбировать такие растворенные органические загрязнения, как пестициды и/или вещества, определяющие привкус воды. Эта способность мембран используется в системах **Aquasource** путем введения ПАУ в воду до ее подачи в блок ультрафильтрации, что составляет суть способа **Cristal**.

Идеальный для этого ПАУ должен состоять из частиц размером меньше 10 мкм, что определяет его высокие кинетические показатели адсорбции ОВ, но при этом не закупоривать полые волокна мембран. ПАУ вводится непосредственно в подаваемую на обработку воду, и в случае необходимости можно предусмотреть увеличение времени его контакта с водой (до нескольких минут). ПАУ накапливается в контуре рециркуляции и удаляется только при очередной обратной промывке. Понятно, что если на входе на станцию питьевой воды установлен отстойник со взвешенным слоем осадка (например, **Pulsator**) или с внешней рециркуляцией осадка (например, **Densadeg**), то не полностью насыщенный при контакте с водой в процессе ультрафильтрации ПАУ продолжает адсорбировать загрязнения при контакте с исходной и более загрязненной водой, поступающей из осветлителя (см. гл. 3, п. 10, и гл. 22, пп. 1.7.2, 1.7.3). Такая система, называемая **Cristal étendu** (расширенный способ **Cristal**), позволяет оптимальным образом использовать адсорбент.

4. Основное применение мембран

Даже рассматривая только одну из областей применения мембран — обработку вод, можно сделать вывод, что применение мембран постоянно и быстро растет. Как пока-

зано на рис. 50 (гл. 3, п. 9), вне зависимости от решаемой проблемы мембранные установки способны извлечь чистую воду из любого водного потока, за исключением некоторых редких случаев присутствия в нем органических молекул с низким молекулярным весом и высокой полярностью (например, простые спирты, кетоны и т. д.). Тем не менее энергозатраты, риск забивания мембран (заиливания) и выпадения осадков (образования отложений), а также стоимость самих мембран остаются препятствиями для их более широкого распространения. Однако эти причины начинают терять свою актуальность. Так, например, о мембранах обессоливания можно сказать следующее:

— со времени появления их на рынке в 90-х гг. их цена в расчете на 1 $м^2$ сократилась вдвое;

— проницаемость таких мембран возросла;

— проход соли через них снизился при рабочем эквивалентном давлении;

— появление так называемых мембран «низкого давления» позволило в 2 раза снизить энергозатраты на обессоливание солоноватых вод;

— разработки все более совершенных ингибиторов позволяют раздвинуть границы применения мембран.

Быстрое развитие рынка мембран осветления, наблюдаемое с 1995 г., объясняется повышением эффективности их работы, а также снижением их стоимости.

Далее рассматриваются наиболее распространенные случаи применения мембран, а в гл. 22–26 будут приведены другие примеры использования мембран в технологических линиях обработки любых видов вод.

4.1. Применение мембран осветления

Мембраны осветления постепенно заменяют традиционные системы осветления в производстве питьевой или технической воды из природной или оборотной воды, а также в предварительной обработке воды для осмотических систем.

4.1.1. Питьевая вода

Очень быстрое развитие, начиная с 1990 г., этих технологий (см. также гл. 22, п. 1.7) объясняется двумя основными причинами:

— возможность **осветления воды без применения реагентов**, по крайней мере без образования осадков, так как сброс состоит только из коллоидных загрязнений, содержащихся в источнике (при полном отсутствии коагулянта-флокулянта), к которым все-таки добавляются реагенты при обратной промывке или чистке (Cl_2, ClO_2, кислота или щелочь и т. д.) и других промывках;

— применение **абсолютного барьера**, который (пока мембрана остается целостной) гарантирует постоянное и непревзойденное физическое и бактериологическое качество воды (по меньшей мере удаление простейших бактерий и вирусов с помощью мембранной ультрафильтрации).

Тем не менее для окончательной обработки питьевой воды рекомендуется применять обладающий длительным последействием обеззараживающий реагент для защиты сети распределения: Cl_2–хлорамин–ClO_2. Поскольку на этой стадии потребность в хлоре или хлорсодержащих соединениях оказывается минимальной, то требуются очень небольшие дозы (обычно 0,2–0,3 мг/л для Cl_2).

Мембраны осветления используются:

— для **одноуровневой обработки** малозагрязненных вод, в частности с невысоким содержанием органических веществ (ООУ < 2 мг/л):

- обработка вод плотин и водохранилищ (следует соблюдать осторожность в случае бурного развития водорослей);
- обработка подземных вод (например, карстовых), на качество которых влияют поверхностные воды.

Примечание. В таких случаях обычно добавляют активированный уголь (см. способ **Cristal**), чтобы одновременно снизить содержание некоторых «искусственных растворенных» ОВ, таких как пестициды, или обращаются к микрокоагуляции в случае с клейким слоем осадка (см. п. 3.2.4);

— **для одноуровневой комбинированной обработки** поверхностных вод с низкой мутностью (< 25 NTU), но содержащих большие количества природных ОВ. В этом случае погружные мембраны **в сочетании с устройством коагуляции-флокуляции** и, при необходимости, с введением ПАУ могут представлять альтернативу традиционным технологическим линиям типа прямое фильтрование – озонирование – фильтр с гранулированным активированным углем (ГАУ);

— в качестве **стадии доочистки** поверхностных вод после традиционной обработки, включающей **как минимум осветление** (хорошо рассчитанное отстаивание или флотацию), которая может не включать обработку на фильтре с ГАУ. Мембранная система будет в таком случае обеспечивать фильтрацию и обеззараживание, а также, в случае необходимости, доочистку ОВ за счет применения технологии **Cristal étendu** (расширенный **Cristal**);

— как средство гарантировать **исключительное бактериологическое качество** воды (в частности, удаление цист простейших и вирусов на мембранах ультрафильтрации), особенно если мембраны применяются на завершающем этапе обработки на классической водопроводной станции.

4.1.2. Обессоливание или повторное использование вод

Учитывая великолепные физические характеристики получаемого пермеата (отсутствие коллоидных частиц и бактерий), установки ультрафильтрации можно рекомендовать как предпочтительное техническое решение для удаления **забивающих мембраны частиц перед подачей воды на установку обратного осмоса** или нанофильтрации. В любом случае удается добиться снижения индекса забивания на 1–3 единицы, что следует делать перед подачей воды на любую установку мембранного обессоливания морской воды, солончаковых вод и особенно для технологических линий повторного использования воды. Тем не менее при обработке морской воды требуется также удалять ОВ (макромолекулы), поэтому необходимым этапом предварительной обработки остается коагуляция-флокуляция. Отсутствие бактериологического загрязнения после мембраны ультрафильтрации вместе с тем помогает:

— предотвратить образование биопленки, хотя остается необходимость удаления питательных веществ (см. гл. 3, п. 9);

— обеспечить безопасность технологической линии благодаря применению концепции двух последовательных абсолютных барьеров для любых видов патогенных микроорганизмов: ультрафильтрации и обратного осмоса или ультрафильтрации и нанофильтрации.

Первое широкое применение в обработке сточных вод мембраны осветления нашли в области **повторного использования городских сточных вод (ГСВ)**, в частности в сочетании с осмотическими мембранами низкого давления (устойчивыми к заиливанию), в промышленном секторе (например, в производстве подпиточной воды для котлов) или для закачивания в подземные водоносные горизонты, для орошения некоторых культур, для полива площадок для гольфа, для парков и т. д.

4.1.3. Сточные воды – мембранный биореактор – установка Ultrafor

В мембранных биологических реакторах (BRM — от фр. *bioréacteur a membrane*) используются минеральные мембраны осветления (с внутренней поверхностью фильтрации) или погружные органические мембраны (с внешней поверхностью фильтрации).

Выбор между этими двумя типами мембран делается в зависимости от их стоимости (более экономичными являются органические мембраны), их рабочего давления (предпочтительны керамические мембраны) и особенно от риска необратимого забивания, которое иногда приводит к разрушению органических мембран из-за того или иного компонента, содержащегося в сточной воде: пленкообразующие вещества, неэмульгированные жиры, растворители и т. д. Однако риск необратимого забивания возникает достаточно редко и только для определенных видов ПСВ.

Мембранные биологические реакторы с погружными мембранами (**Ultrafor**) (см. гл. 11, п. 16) являются эффективным техническим решением для обработки ГСВ и даже для ПСВ пищевой или целлюлозно-бумажной промышленности. Они позволяют:

— обеспечить **безупречное качество воды**, что дает возможность ее сброса в особо чувствительные водоемы и даже позволяет повторно ее использовать (даже в тех случаях, когда необходимо обессоливание);

— проводить **реконструкцию/расширение очистных сооружений** с активным илом, особенно при ограниченных рабочих площадях. Действительно, изменяя концентрацию иловой смеси в процессе аэрирования, можно:

- либо осуществлять режим **нитрификации**, хотя иловая смесь изначально предназначалась лишь для снижения $БПК_5$. В этом случае установка **Ultrafor** конкурирует с системами смешанных культур, но ее преимущество заключается в том, что она легко адаптируется к любой геометрической форме аэротенка;
- либо при такой же массовой нагрузке обрабатывать **в 3 раза больший расход сточной воды**, добавляя (если необходимо, постепенно) модули в иловую смесь с растущей концентрацией.

Важным преимуществом является при этом возможность добиваться высоких результатов очистки без проведения дополнительных строительных работ (осветлители могут использоваться в других целях — в качестве накопителей на входе или выходе сооружения) при явном улучшении физических и бактериологических характеристик очищенной сточной воды, а также при снижении ХПК.

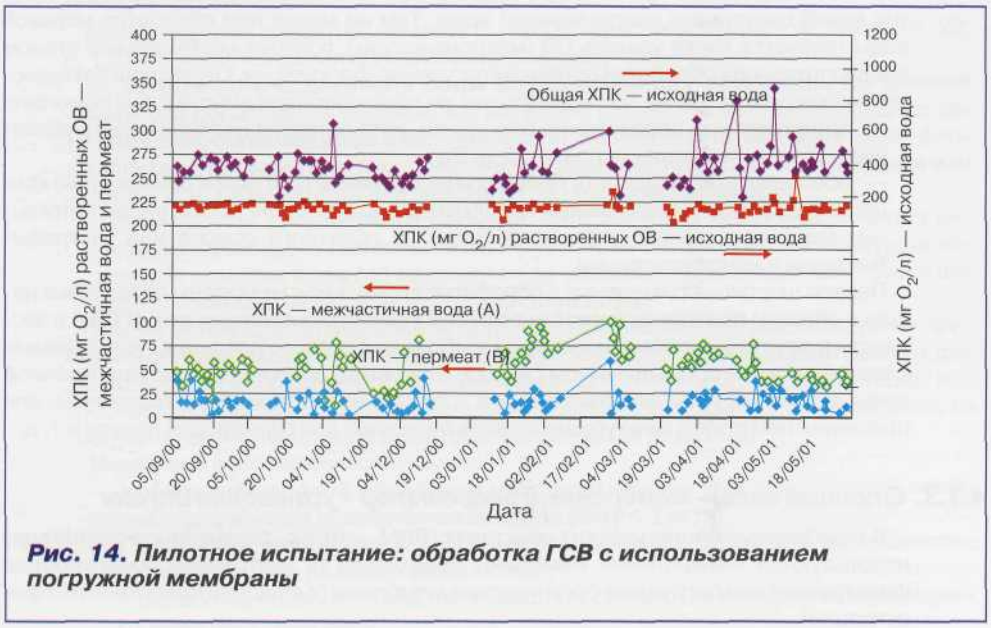


Рис. 14. Пилотное испытание: обработка ГСВ с использованием погружной мембраны

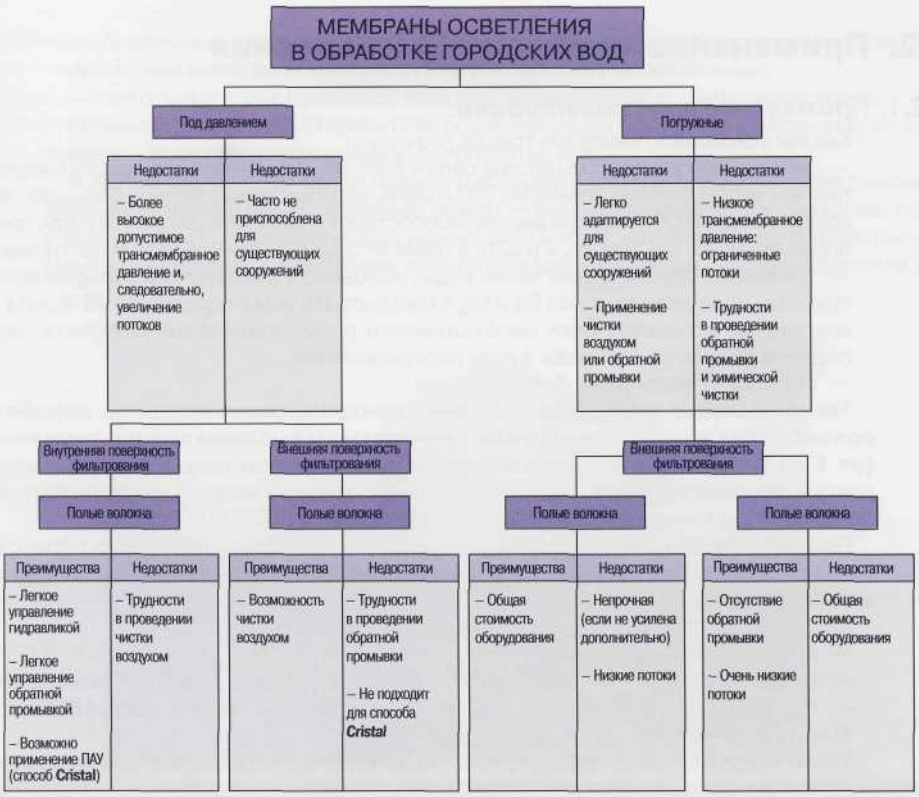


Рис. 15. Критерии выбора различных типов мембран

Эта роль мембран в отношении снижения ХПК продемонстрирована на рис. 14, где на примере обработки обычных ГСВ показана значительная качественная разница:

— между водой, полученной путем идеального отстаивания (в лабораторных условиях) биомассы, находившейся в равновесном состоянии в аэротенке (см. кривую А на рис. 14): ХПК от 25 до 100 мг/л со средним значением 70 (такие значения обычно получают после традиционного отстойника);

— водой после отделения биомассы на мембране ультрафильтрации (см. кривую В на рис. 14): ХПК от 5 до 50 мг/л со средним значением 20.

Таким образом, выигрыш составляет 50 мг/л при более низкой дисперсии. Это объясняется тем, что неотстаивающиеся коллоидные вещества и макромолекулы задерживаются на мембране с помощью ультрафильтрации (поскольку время пребывания в системе таких коллоидов и макромолекул очень велико, они постепенно разлагаются).

Необходимо отметить, что на сооружениях биологической очистки, не требующих увеличения производительности, **добавление стадии ультрафильтрации в качестве «третичной обработки»** позволяет улучшить качество получаемой воды, которое приближается к результатам работы установки **Ultrafor** при той же массовой нагрузке, но с несколько бóльшими трансмембранными потоками.

На рис. 15 приведено несколько критериев выбора различных типов мембран, которые подтверждают вышеприведенные данные.

4.2. Применение мембран обессоливания

4.2.1. Применение нанофильтрации

Как мы убедились, нанофильтрация позволяет:

— эффективно удалять ОВ (проход соли < 5 %), по крайней мере молекулы с молекулярным весом больше примерно 300 г/моль, которые представляют бóльшую часть всех природных ОВ [такие вещества способствуют появлению цветности воды, тригалогенметанов и т. д. (см. гл. 2 и 22)], а также от 5 до 20 % применяемых пестицидов;

— проводить глубокое умягчение воды, особенно в присутствии сульфат-ионов, при этом содержание ионов Ca и Mg в концентрате может достигать 98 %, но в таком случае возникает риск необходимости реминерализации пермеата перед подачей обработанной воды в сеть распределения;

— проводить частичное обессоливание.

Таким образом, основное применение нанофильтрация находит в **обработке солоноватых вод, отличающихся жесткостью и высоким солесодержанием (от 1 до 6 г/л)**, а также иногда цветностью. Прототипом нанофильтрации можно считать технологию обессоливания крупных подземных водоносных горизонтов во Флориде на установках производительностью более 300 000 $м^3$/сут.

Примечание. В последнем случае вода проходила предварительную обработку: декарбонатация, фильтрация, озонирование, а затем разбавление несолеными поверхностными водами.

Модули разработаны так, что концентрат характеризуется:

— приемлемым уровнем ОВ;

— средним уровнем бивалентных ионов (проход соли по $MgSO_4$ — около 30 %);

— низким уровнем одновалентных ионов, что помогает избежать еще более глубокой деминерализации и так уже пресных вод.

Такие модули целесообразно применять для доочистки мало минерализованных, но при этом окрашенных вод (см. гл. 22, п. 1.7).

Недавно установки нанофильтрации стали применять для удаления сульфатов и магния, а также (в меньшей степени) кальция из морской воды, а именно:

— в системах вторичной закачки морской воды в пласты нефтяных месторождений. Их применение целесообразно в том случае, если присутствие Sr^+ или Ba^{2+} в пластовых водах не позволяет вводить сульфаты из-за рисков быстрого забивания пор осадками сульфата бария или стронция, а также если ввод SO_4^{2-}, способствуя повышению активности бактерий, питающихся сульфатами, приводит к тому, что добываемое сырье обогащается серосодержащими веществами и провоцирует коррозию в газо- и нефтепроводах;

— при необходимости — в системах обессоливания **морской воды с помощью многоступенчатой дистилляции мгновенного вскипания** (MSF — от англ. *multy-stage flash distillation*) **(см. гл. 16, п. 4.5)**. Действительно, наиболее опасные отложения при дистилляции появляются с повышением температуры в виде карбоната кальция, а затем сульфата кальция и гидроксида магния. Предварительная обработка нанофильтрацией позволяет увеличивать температуру в начале технологической линии без риска образования отложений. Необходимо отметить, что разница между температурой на входе установки и температурой морской воды (холодного источника) влияет на качество получаемой с помощью установки воды;

— в системах двойной нанофильтрации для обессоливания морской воды, что, однако, предполагает разработку нового типа нанофильтрационных мембран.

4.2.2. Обессоливание солоноватых вод

Как было отмечено (см. гл. 1 и 2), многие природные воды относятся к категории солоноватых:

— подземные пластовые воды, контактирующие с солесодержащими образованиями или испытывающие интрузию (внедрение) морской воды;
— некоторые виды поверхностных вод, находящихся в прибрежных зонах.

Кроме того, многие ПСВ и/или ГСВ, подлежащие обработке или повторному использованию, также относятся к группе солоноватых вод.

В любом случае в качестве предпочтительного метода обессоливания рекомендуется применять осмос, а ионный обмен — только для ограниченной группы вод с очень низким солесодержанием (меньше 200 мг/л), которые нужно полностью деминерализировать. Проведение электродиализа может быть целесообразным для





Фото 6. ***Установка для обессоливания солоноватых вод (от 1 до 6 г/л) (Эль-Атабал, Испания). Производительность 165 000 м^3/сут***

некоторых малоконцентрированных солоноватых вод (< 1500 мг/л), нуждающихся в частичном обессоливании (менее 80 % удаления соли) без удаления ОВ или патогенных организмов (см. гл. 3, п. 9.5.3).

В области обессоливания солоноватых вод мембраны низкого давления (от 5 до 15 бар) рекомендуются для обработки вод с солесодержанием меньше 5 г/л, предназначенных для производства питьевой воды. Мембраны среднего давления (от 15 до 30 бар) позволяют обрабатывать воду с концентрацией солей до 15 г/л, а также требующую глубокой деминерализации (прохода соли < 1 %).

Ключевой проблемой применения мембран при обессоливании солоноватых вод является адекватность предварительной обработки качеству исходной воды, которое иногда достаточно стабильно (например, подземные воды), но часто сильно изменяется (прибрежные или сточные воды). Только достоверное знание набора параметров, а именно:

— содержание ВВ, коллоидных частиц;
— содержание различных солей или металлов, которые могут выпасть в осадок;
— концентрация и вид ОВ, которые могут загрязнять воду, и др.,

позволяет подать на осмотическую обработку после предварительной обработки воды приемлемого качества. Последняя может осуществляться с помощью любых технологий водоподготовки, включая биологическую обработку [деферризация, удаление марганца, обработка в установке **Biofor** для удаления остаточной БПК или азота, что особенно целесообразно для технологических линий оборотного водоснабжения или повторного использования воды (см. гл. 23–25)].

Как говорилось в п. 3.1.3.3, чем выше заданное значение удельного расхода воды, тем выше должно быть качество предварительно обработанной воды. Таким образом, наибольшая нагрузка падает именно на первые стадии технологической линии сооружения. В результате на практике нередко случается, что величина удельного расхода в 2, а то и в 2,5 раза превышает среднее его значение. С учетом вышеизложенного целесообразным представляется использование так называемых устойчивых к заиливанию модулей, даже несмотря на их пониженную проницаемость.

4.2.3. Обессоливание морской воды

На постоянно развивающемся рынке мембранных технологий обратный осмос, являющийся далеко не самой расточительной по энергозатратам технологией (табл. 8) и способный зачастую производить питьевую воду из морской только за один проход, становится все более и более конкурентоспособным по сравнению с технологиями термической дистилляции. Действительно, на сегодняшний день последние остаются эффективными только при обработке больших объемов воды (> 20 000 $м^3$/сут) и при условии, что такие установки используют тепловую энергию низкой себестоимости, получаемую при низких температурах (давление от 1 до 3 бар) с помощью систем когенерации электричество–вода (см. табл. 8).

4.2.3.1. Сравнение методов дистилляции и обратного осмоса

В странах, где получение энергии из первичных источников требует слишком больших финансовых затрат и новые электростанции не включают дистилляционные установки, а также там, где требуется обрабатывать воду с солесодержанием не более 41 г/л (Испания, острова Средиземного моря, Израиль, США, Карибы), установки обратного осмоса занимают практически 100 % рынка, так как капитальные затраты и эксплуатационные расходы в этом случае существенно снижаются.

Даже на рынке Среднего Востока, где до последнего времени лидирующее место занимали дистилляционные установки в сочетании с электростанциями, сейчас наблюдается явный прорыв в практическом применении установок осмоса (рис. 16).

Таблица 8

Потребление энергии различными системами обессоливания морской воды (по данным работы А. Морель «Обессоливание морской воды и солоноватых вод» в части дистилляции)

Тип дистилляции	*Энергия, необходимая для производства 1 м³, пар, МДж + электроэнергия, кВт · ч*	*Общее количество первичной энергии, кг жидкого топлива[1]/м³*	
		Установка с одной задачей[1]	*Установка с двойной задачей*
Многоступенчатая дистилляция мгновенного вскипания			
8 ступеней	293 + 4	9,2	3,7
10 ступеней	230 + 5	7,7	3,4
Выпарная дистилляция			
7 ступеней	376 + 2	10,4	4
10 ступеней	209 + 3	6,25	2,7
Технология выпаривания–компрессии	0 + 12 до 16	3–4	3–4
Выпарная дистилляция с эжекционной компрессией	334 + 1,5	9	3,3
Осмос без рекуперации энергии	0 + 8	2	
Осмос с рекуперацией энергии	0 + 4	1	

[1] 42 кДж жидкого топлива на 1 л воды или 10,5 МДж пара на 1 кВт · ч электроэнергии.

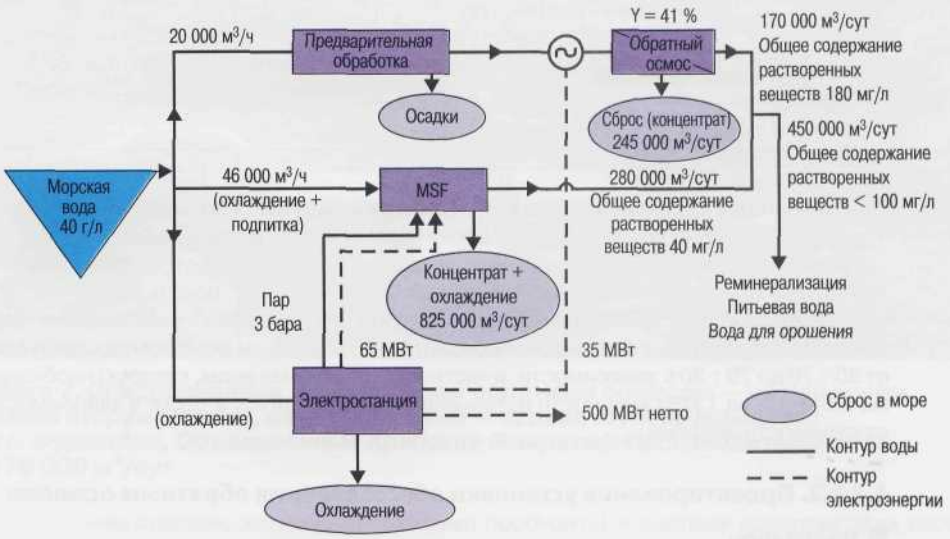


Рис. 16. ***Комбинированный комплекс обессоливания «Doogan» компании «Дегремон» в г. Фуджайра (Объединенные Арабские Эмираты) в номинальных условиях работы: 500 МВт чистой электрической мощности, 450 000 м³/сут производимой питьевой воды (37 % — обратным осмосом, 63 % — многоступенчатой дистилляцией мгновенного вскипания)***

Действительно, сооружения дистилляции в сочетании с электростанцией имеют значительный недостаток — сложность регулирования, так как вода производится пропорционально потребности в электроэнергии, а потребности в электроэнергии и воде обычно не совпадают. Однако **комбинированные системы**, т. е. системы, объединяющие мембранные и термические технологии, позволяют:

— в периоды низкой потребности в электрической энергии производить максимальное количество воды с помощью обратного осмоса, что поддерживает производство электроэнергии и, следовательно, позволяет удержать низкую ее себестоимость (табл. 9);

Таблица 9

Комбинированная система, включенная в схему теплостанции мощностью 600 МВт (пример комплекса в г. Фуджайра)

	Номинальные условия (лето)		*Зимние условия*	
	Производство воды, 10^3 м^3/сут	*Внутреннее потребление электроэнергии, МВт*	*Вода, 10^3 м^3/сут*	*Внутреннее потребление электроэнергии, МВт*
Обратный осмос	170 (37 %)	35	170	35
Многоступенчатая дистилляция мгновенного вскипания	280 (63 %)	65	170[1]	39
Итого	450	100 Выработка нетто 500 МВт	340, т. е. 75 % от летнего уровня	74 Выработка нетто 286[1] МВт, т. е. 57 % от летнего уровня

[1] При работе теплостанции на 60 % от номинальной мощности.

— в периоды высокой потребности в электрической энергии, особенно во время пиковых нагрузок, приостановить работу осмотической установки (воду можно накапливать предварительно, чтобы продолжать обеспечивать потребности в ней).

Многочисленные технико-экономические исследования показывают, что для нефтедобывающих стран оптимальное соотношение 1 м^3 воды, производимой термическим способом, к 1 м^3 воды, производимой обратным осмосом, варьируется от 30 : 70 до 70 : 30 в зависимости, в частности, от объема воды, которую необходимо получить на 1 МВт мощности источника электроэнергии, а также в зависимости от стоимости энергии.

4.2.3.2. Проектирование установки обессоливания обратным осмосом

■ Водозабор

Возможны следующие варианты водозабора:

— **скважины в прибрежных зонах** или инфильтрационные штольни: представляют собой идеальный вариант для средних и малых установок (< 20 000 м^3/сут) в том случае, если хорошо известны местные геологические условия (первые 20–50 м). Часто необходимо провести разведочные работы и исследовать несколько опытных скважин, чтобы определить проницаемость водоносных слоев (количество и расположе-

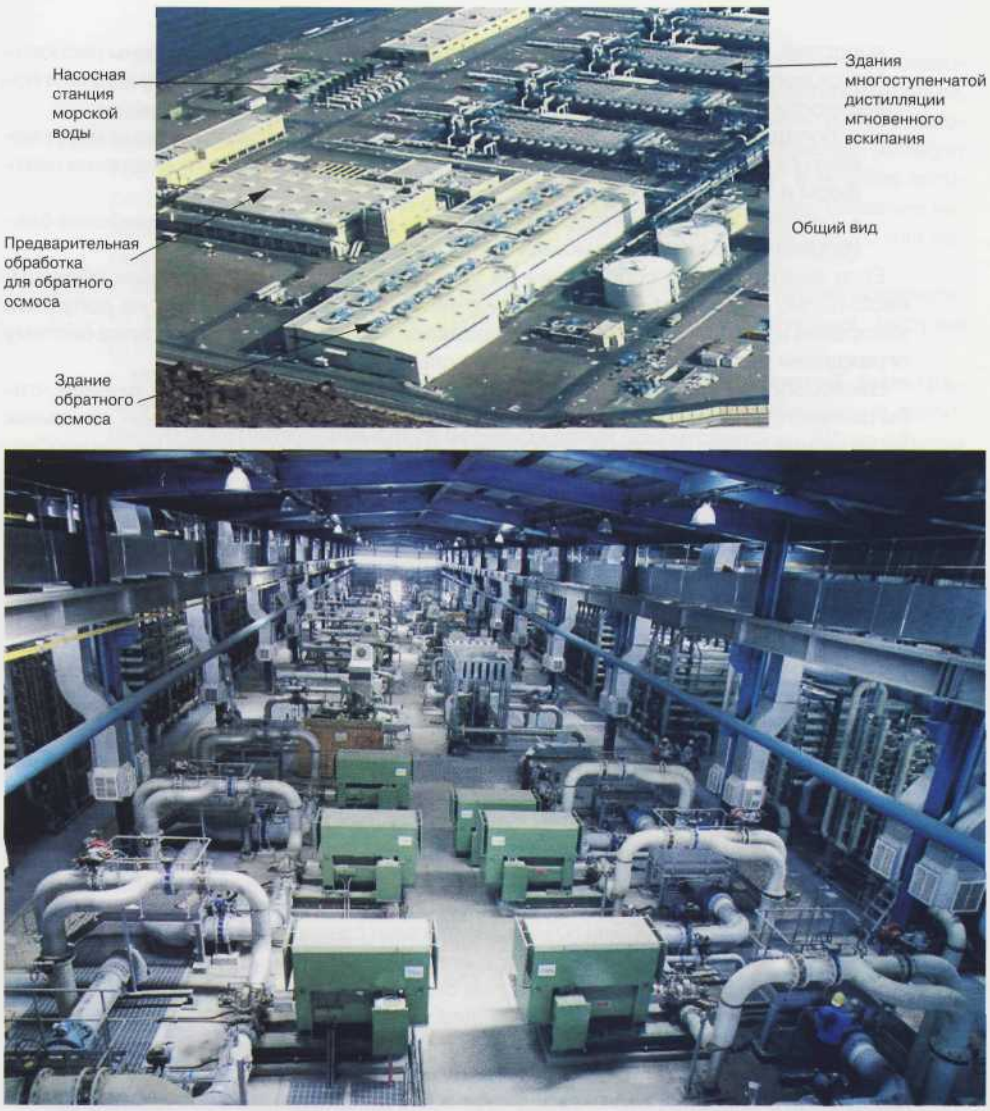


Фото 7. Обессоливание морской воды обратным осмосом — на переднем плане вторая ступень, на втором плане — первая ступень (комплекс в г. Фуджайра, Объединенные Арабские Эмираты). Производительность 170 000 м^3/сут

ние скважин, которые необходимо пробурить) и систему подпитки этих слоев (снабжение водой обеспечивается за счет морской воды или смесью морской воды с местными пресными водами). Для установок с более высокой производительностью необходимы слишком большие затраты на бурение скважин, их техническое обслуживание и создание системы соединительных трубопроводов;

— **водозабор из поверхностных источников**: в этом случае необходимо предусмотреть, чтобы оголовки самотечных линий были расположены **достаточно высоко от морского дна** (< 4 м) для защиты от попадания песка, глины и крупных во-

дорослей, приносимых волнами, но при этом такие устройства должны располагаться **достаточно глубоко**, по возможности на расстоянии 5, а лучше 10 м от поверхности воды, чтобы ограничить (даже в случае «неспокойного» моря):

- попадание плавающих отходов, особенно углеводородов, которые могут появиться в результате дегазации в прибрежных зонах, в районах нефтяных платформ и т. д.;
- работу в хорошо освещенных зонах, так как они оказываются наиболее благоприятными для размножения фито- и зоопланктона.

Если водозаборные сооружения не удается расположить идеальным образом, необходимо предусмотреть установку очистки воды от песка, чтобы не допустить засорения и коррозии оборудования предварительной обработки, а также систему ограждений для предотвращения забора плавающих загрязнений.

Целесообразно провести тщательное исследование местных водных течений, чтобы разместить оголовки в месте, хорошо защищенном от разнообразных локальных загрязнений (вдали от портов, выбросов ГСВ и ПСВ), при этом нужно учесть необходимость сброса солесодержащих концентратов от установки обессоливания.

■ Предварительная обработка

В зависимости от нагрузки по ВВ (коллоидным) и их вида (илы, мелкий песок или планктон) необходимо использовать предварительную обработку воды, чтобы тщательно удалить эти компоненты и, таким образом, получить предварительно обработанную воду с индексом забивания меньше 2,5, с пиковыми значениями, не превышающими 3–4. Учитывая, что солесодержание не оказывает большого влияния на проведение процессов осветления, эту обработку можно проводить по аналогии с обработкой поверхностных вод (см. гл. 3, пп. 1, 3, 4 или 5).

В зависимости от типа водозабора можно предусмотреть следующие способы обработки воды:

— при водозаборе из **скважин, расположенных в прибрежных зонах**, учитывая высокое качество воды, характерное для таких источников, можно ограничиться:

- либо **двумя последовательными картриджными фильтрами** (обычно используются картриджи с 20 или 50 мкм, за которыми следуют картриджи от 5 до 1 мкм);
- либо коагуляцией на фильтре с последующим фильтрующим картриджем 5 мкм — это решение подходит для случаев, когда есть основание опасаться присутствия мелкого песка или суспензий илов.

Примечание. Иногда вода, получаемая из глубоких скважин (> 30 м) и обладающая великолепными физическими характеристиками (индекс забивания FI < 1), содержит H_2S (например, вода из водоносных слоев, обладающих восстановительными качествами). В этом случае очень важно не допустить попадания воздуха в сооружения (в головку скважины, в насосы), поскольку в противном случае окисление серы приведет к образованию труднокоагулируемой и «клейкой» коллоидной серы (H_2S, пройдя через мембрану, будет отгоняться с пермеатом);

— при **водозаборе из поверхностных источников**, учитывая качество воды, которое может быть очень разным в зависимости от места расположения водозабора, течений, образования планктона и наличия загрязнений, а именно:

- ВВ от < 1 до > 100 мг/л;
- индекс забивания может изменяться от 2 до более чем 35 % за минуту;
- содержание водорослей от 10 до 10^5 клеток/мл;
- содержание ООУ от 1 до 10 мг/л;

— можно предусмотреть следующие технологические линии обработки (в порядке увеличения сложности):

- **коагуляцию на фильтре при оптимальной величине pH** (часто в диапазоне от 6 до 7,2). Обычно для того, чтобы цикл был достаточно продолжительным, необходимо устанавливать двухслойный или трехслойный фильтр, что позволяет обеспечить достаточную продолжительность фильтроциклов (следует предусмотреть соответствующее время созревания хлопьев, в течение которого фильтрат должен идти на сброс — см. гл. 3, п. 5.4.4). Использование напорного фильтра обеспечивает большую гибкость при выборе одного или нескольких коагулянтов;
- **коагуляцию и двухступенчатую фильтрацию**, что кроме прочего позволяет использовать на второй ступени более тонкие фильтрующие загрузки (≤ 0,3 мм);
- **коагуляцию-отстаивание с последующей двухступенчатой фильтрацией** (для наиболее сложных случаев, отработанных на сегодняшний день). Выбор осветлителя зависит от происхождения присутствующих ВВ, но обычно оптимальным решением является установка скоростной флотации **Rictor-AquaDaf**. Действительно, такая установка представляет собой великолепный барьер для сырого планктона и пиковых нагрузок углеводородов (необходимо отметить, что по данным изготовителей мембраны имеют нулевую устойчивость к таким загрязнениям).

Как и для пресных вод, количество реагентов, оптимальная скорость фильтрации и продолжительность цикла зависят от природы присутствующих загрязнителей. Для наиболее сложных случаев рекомендуется предусмотреть пилотные испытания (см. примеры в гл. 5, п. 8) или в крайнем случае — тестирование воды на способность к обработке прямо на производственной площадке.

В любом случае рекомендуется установить фильтр безопасности с картриджем 3 или 5 мкм.

Кроме того, как было показано выше, мембраны осветления (непосредственно или с предшествующей коагуляцией) позволяют гарантировать безупречное качество воды по ее физическим характеристикам, и следовательно, обеспечить максимальный удельный расход и продолжительный срок службы осмотических мембран. Таким образом, мембраны осветления обеспечивают отличную защиту от загрязнений, но при наличии в воде некоторых органических макромолекул всегда следует проверять эффективность работы этих мембран, а также контролировать срок их службы.

Однако предварительной обработки, обеспечивающей низкий уровень индекса забивания (а такую обработку проводят в любом случае), может оказаться недостаточно, так как она не гарантирует отсутствия **биологического обрастания**, что зачастую представляет основную проблему, которую нужно решать с учетом следующих факторов:

— эта проблема обычно не возникает при обработке воды из прибрежных скважин, если она не загрязняется в голове скважины, поскольку в этом случае вода содержит только незначительное количество бактерий, ОВ и питательных веществ;

— при классическом водозаборе обеззараживание воды (хлорирование в водозаборном сооружении, поддержание остаточного хлора во время предварительной обработки) является «палкой о двух концах». С одной стороны, хлорирование препятствует размножению моллюсков в водозаборных сооружениях (ракушек, мелких ракообразных и т. д.) и ограничивает размножение бактерий на фильтрующих поверхностях, с другой стороны, придает определенной части присутствующих в морской воде природных ОВ способность к биоразложению (особенно гумусовым кислотам, которые не поддаются этому в естественных условиях). Такая

возникающая в результате хлорирования биоразлагаемая фракция, сконцентрированная на поверхности мембраны, способствует быстрому образованию биопленки, особенно при повышенных температурах (> 15 °С).

В большинстве случаев вместо **предварительного окисления в непрерывном режиме** применяется **шоковое обеззараживание** (с последующим дехлорированием на входе в модули) с периодическим использованием (в случае необходимости) специальных бактерицидных реагентов для поддержания чистоты в модульных установках.

Примечание. При повышенной температуре воды требуется принять такие же меры перед обработкой на мембране осветления.

Необходимо отметить целесообразность дополнительных мер борьбы с размножением бактерий, а именно:

— *периодическое использование хлорированной воды для промывки фильтрующих загрузок;*

— промывка фильтров концентратом от осмотической установки, что производит «осмотический шок» с бактерицидным эффектом;

— промывка установки струей воды, прошедшей осмотическую обработку, что вызывает такой же бактерицидный эффект на уровне модулей (1 или 2 раза в неделю).

Блок осмоса

Такие системы обычно включают только один уровень (Y = 35–50 %), т. е. априори являются простыми и должны проектироваться с учетом содержания солей в исходной воде и рабочей температуры, а также следующих условий:

— все применяемое оборудование (насосы, трубопроводы, краны, инструменты) должно быть устойчивым к коррозии, вызываемой морской водой;

— при остановке системы (запрограммированной или нет) необходимо проводить промывку осмотической водой во избежание явлений прямого осмоса в модулях, а также в трубопроводах и вентилях, поскольку даже нержавеющая сталь корродирует в застойных зонах;

— каждый блок или группы блоков должны быть подсоединены к установке периодических химических чисток, которые необходимы в любом случае (частота таких чисток зависит в основном от эффективности предварительной обработки и от расхода обрабатываемой воды).

Химические чистки следует проводить по технологии, описанной в п. 3.1.3, в зависимости от следующих факторов:

— проницаемость мембраны (расход корректируется температурой и давлением);

— *падение напора в модуле* (а точнее, *в модульном блоке из 6–8 элементов*, установленных в одном корпусе);

— проход соли в установке.

Обычно любое снижение проницаемости мембраны, превышающее 10–15 %, или увеличение потери напора (по сравнению с исходной ΔP) более чем на 20–30 %, а также возрастание прохода соли на 15–20 % вызывают необходимость проведения соответствующей промывки (чистки), в противном случае резко увеличивается риск необратимого снижения эффективности работы модулей. Необходимо отметить, что постоянный контроль работы установок требует применения высококачественного приборного оборудования, а также программного обеспечения, позволяющего стандартизировать результаты работы и соответствующим образом представлять их (в виде графиков и т. д.), что облегчает принятие правильных решений.

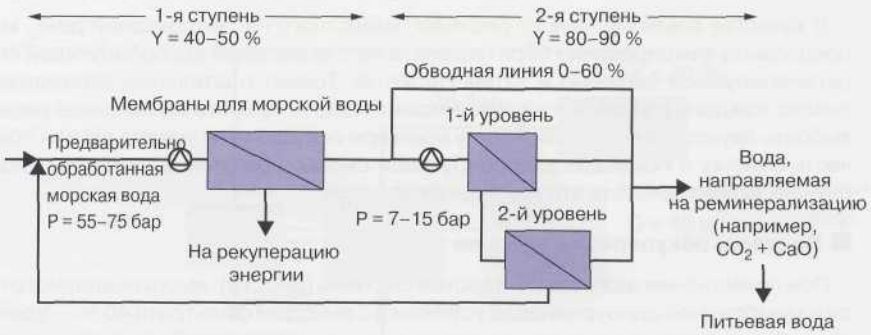


Рис. 17. Обессоливание морской воды: две ступени с частичной обводной линией на второй ступени

Для обработки морской воды с очень высоким солесодержанием (> 40 г/л), а также в случаях когда необходимо добиться очень высокого качества получаемой воды (например, с общим содержанием растворенных веществ < 200 мг/л) или контролировать содержание отдельных веществ (например, бора с нормой менее 1, а иногда и 0,3 мг/л), следует применять двухуровневую последовательную линию производства воды. На втором уровне, часто называемом вторым проходом, состоящем из мембран низкого или среднего давления, осуществляется обработка пермеата первого уровня осмоса в соответствии с типовой схемой, приведенной ниже (рис. 17). Заметим, что концентрат второго уровня, солесодержание в котором намного ниже, чем в морской воде, направляется в голову станции; таким образом, нет потерь воды и увеличения ее расхода на стадии предварительной обработки.

■ Специальный случай удаления бора

Осмотические мембраны предназначены только для удаления ионов. Однако, как показывает график (см. гл. 8, п. 3.2.5, рис. 28), при значениях pH ниже 9 и температуре 20 °C борная кислота H_3BO_3 диссоциирует лишь в незначительной степени. Такая диссоциация зависит от температуры (снижается вместе с ней). Таким образом, при pH ≈ 7,5 мембраны обессоливания морской воды удаляют только около 75–90 % бора, а мембраны низкого давления второй ступени — 50–60 %.

В целом, при температуре ниже 25 °C для вод Атлантического океана и Средиземного моря с солесодержанием 36–40 г/л и содержанием бора около 4,5–5 мг/л проведение одноступенчатого обессоливания является достаточным, чтобы обеспечить соблюдение европейских стандартов (на настоящий момент этот норматив составляет 1 мг/л). Но если требуется обессолить морскую воду с более высоким уровнем солесодержания (42–45 мг/л), что соответствует содержанию бора 5 мг/л, и при более высокой температуре (30 и даже 37 °C в заливе), то для получения воды, соответствующей рекомендациям ВОЗ, необходимо не только использовать двухступенчатую систему (без байпаса), но и корректировать уровень pH на второй ступени очистки, доводя его до 10. В этом случае даже с учетом невысокой жесткости воды, получаемой на первой ступени (Ca < 4 мг/л, Mg < 15 мг/л), необходимо использовать специальные противоосадочные реагенты (следует обращать внимание на высокое значение pH в концентрате: до 11), чтобы предупредить образование осадков $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ (выбор и дозировка ингибитора определяют максимально возможный выход фильтрата на второй ступени).

В качестве альтернативного решения, известного на сегодняшний день, можно предложить фиксирование бора пермеата на специальной адсорбирующей смоле, регенерируемой щелочью и затем кислотой. Только тщательный экономический анализ каждого конкретного случая может помочь принять правильное решение: выбрать двухступенчатую обработку воды при повышенном уровне pH или предпочесть очистку с помощью адсорбирующей смолы, при этом в наиболее сложных случаях можно сочетать эти два варианта.

■ Системы рекуперации энергии

При применении даже самой простой системы (рис. 18): высоконапорного насоса и мембранной одноуровневой установки с выходом фильтрата 40 % — удельное потребление электроэнергии остается очень высоким (около 6–7 кВт · ч на 1 м^3 произведенной воды), при этом задвижка на сбросе концентрата должна пропускать 60 % потока исходной воды, входящего с давлением, равным входному, минус потери напора в модулях (от 1 до 2 бар).

Таким образом, идея использования концентрата для работы турбины в целях рекуперации его энергии возникла очень быстро, и в настоящее время такая методика является экономически целесообразной для любых размеров установки.

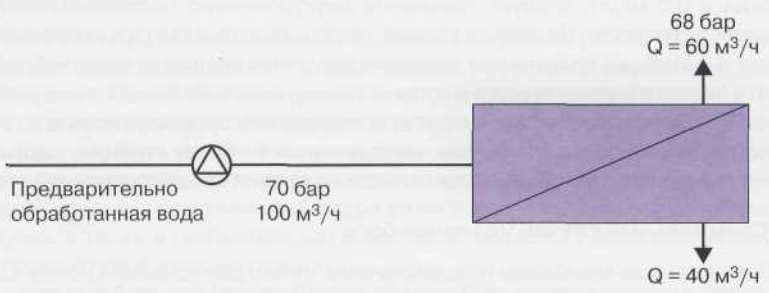


Рис. 18. Пример обессоливания морской воды: принципиальная схема без рекуперации энергии, Y = 40 %

Многочисленные системы рекуперации энергии, существующие в настоящее время, можно объединить в две большие группы.

Турбина типа «Pelton» рекуперирует энергию концентрата и использует ее повторно на валу высоконапорного насоса, что позволяет разгрузить двигатель с момента производства концентрата.

Примечание. Процедуры запуска и автоматического останова должны прорабатываться вместе с проектировщиком.

При работе этой системы (рис. 19) потребление энергии в рассмотренном случае снизится на 3 кВт · ч на 1 м^3, если выбранный высоконапорный насос имеет КПД выше 85 %, а система — только одну ступень обработки.

Примечание. Другие, менее совершенные типы турбин не используются для работы на больших установках.

В этом случае весь комплекс установок данной системы (предварительная обработка, перекачивание насосами из моря, нагнетание полученной воды) будет потреблять около 4,0–4,5 кВт · ч на 1 м^3.

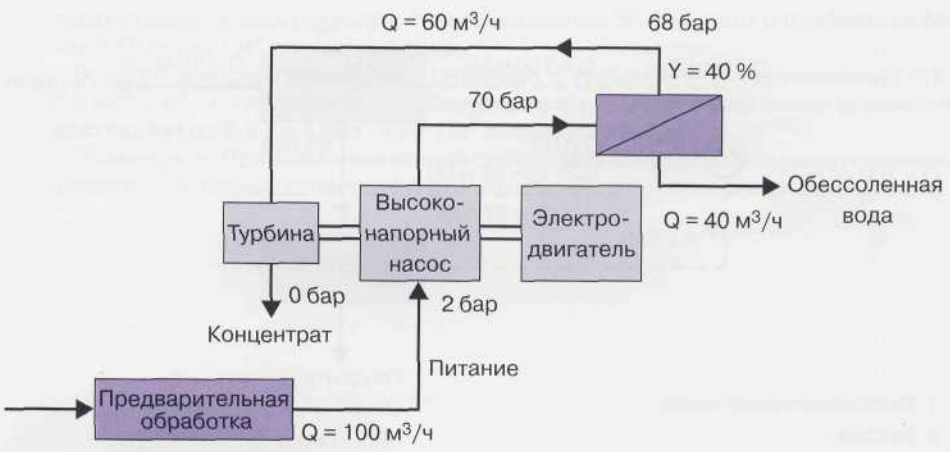


***Рис. 19.** Система рекуперации энергии с турбиной типа «Pelton»: баланс при производительности 40 м³/ч получаемой воды, Y = 40 % (см. также рис. 18)*

Система, называемая **системой обмена энергии** (англ. *work exchanger*) (рис. 20), рекуперирует энергию концентрата, чтобы воздействовать непосредственно на такой же объем предварительно обработанной воды с помощью давления на несколько бар ниже давления подачи [из-за потерь давления в модулях и обменнике энергии (3)]. В этом случае высоконапорный насос (1) с точностью 1 или 2 % (учитывая внутренние утечки в системе обмена) будет перекачивать только расход, равный



***Фото 8.** Установка «Turbopompe» (г. Байя-де-Пальма) с турбиной «Pelton» с производительностью 700 м³/ч*

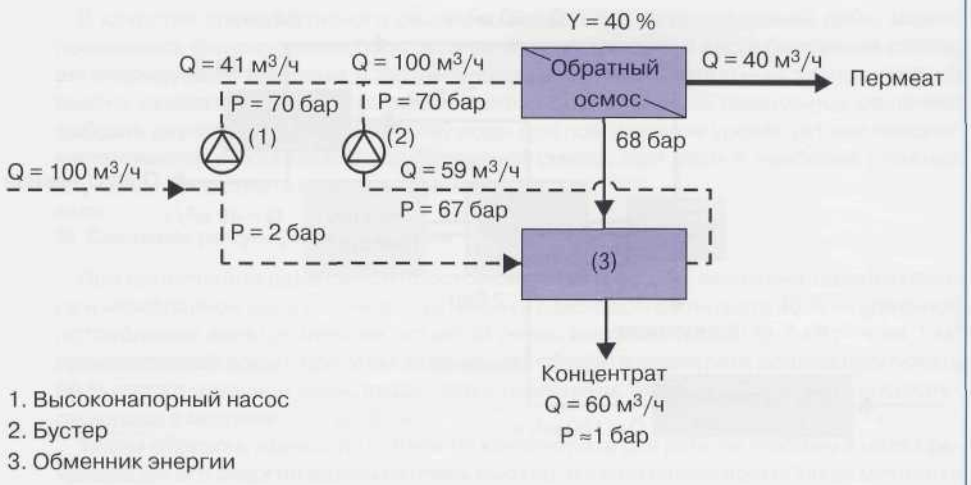


Рис. 20. Система обмена энергией

расходу пермеата, т. е. в данном случае 41 м³/ч, что показано в примере на рис. 20. Насос-бустер (2) будет компенсировать потерю напора, о которой говорилось выше (3 бар). Такие системы (ротационные или линейные со свободным поршнем) имеют более высокий КПД (94–97 %) по сравнению с центробежными насосами. Удалось показать, что установка, работающая точно в соответствии с проектными



Фото 9. Ротационный обменник энергии. Станция «Dhekelia», фаза II (Кипр). 10 блоков PX-220 с производительностью 10 000 м³/ч (обработка ПСВ)

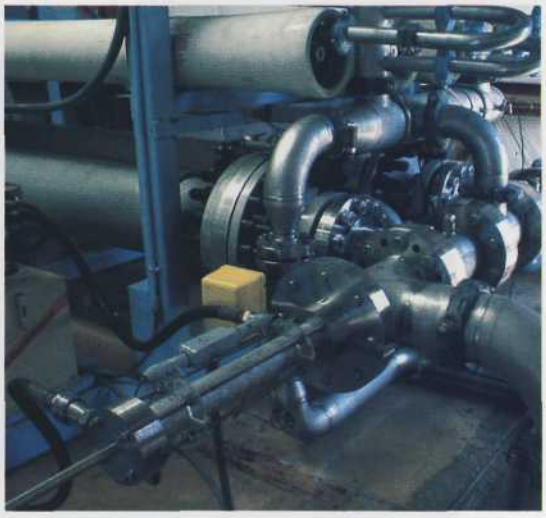


Фото 10. Обменник энергии. Линейная система «Dweer» с производительностью 250 м³/ч (на первом плане — распределительная система установки «Dweer»)

параметрами на морской воде с солесодержанием 36 г/л, может потреблять не более 2 КВт · ч на 1 $м^3$ получаемой воды.

В целом выигрыш энергии по сравнению с турбиной «Pelton» составляет 0,5–0,8 КВт·ч/$м^3$, и, таким образом, **общее потребление энергии** этими системами **составляет от 3,2 до 4 КВт · ч на 1 $м^3$ получаемой воды**.

Примечание. При включении второй ступени обработки (100 %) к вышеуказанным цифрам необходимо добавить 0,5 КВт · ч/$м^3$ (энергопотребление второй ступени).



Глава 16

1. ВОЗДУШНЫЕ ИЛИ ГАЗОВЫЕ ДЕГАЗАТОРЫ, УСТАНОВКИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ CO_2 1071
2. ИЗМЕРЕНИЕ ЗАПАХОВ И ДЕЗОДОРАЦИЯ 1075
3. ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕГАЗАТОРЫ 1089
4. ВЫПАРИВАТЕЛИ МОРСКОЙ ВОДЫ 1092
5. ВЫПАРИВАТЕЛЬ-КРИСТАЛЛИЗАТОР 1098

Глава **16**

Дегазация, дезодорация, выпаривание

В данной главе описаны технологии обменных процессов газ – жидкость, применение которых существенно различается в зависимости от того, идет ли речь:

— об удалении газов из воды отдувкой при обычной температуре: **установка для удаления CO_2** или адсорбция газов в скруббере, в частности для удаления дурно пахнущих газов (**дезодорация**);

— об удалении кислорода отдувкой паром в **термических дегазаторах**, функционирующих при температуре, близкой к температуре кипения;

— о применении **выпаривателей-кристаллизаторов**, в дополнение к двум первым способам, для выпаривания воды, главным образом морской, в производстве **питьевой** или **технологической воды**, а также для концентрирования и даже кристаллизации солей сточных вод в целях предотвращения жидких выбросов в окружающую среду.

1. Воздушные или газовые дегазаторы, установки для удаления CO_2

Основное назначение данных дегазаторов — удаление CO_2:

— в производстве питьевой воды: для повышения уровня pH и снижения агрессивности воды (см. гл. 3, п. 13);

— в производстве промышленных вод: после использования катионной смолы для уменьшения солесодержания и во избежание перегрузки анионных ионообменников (см. гл. 14);

— в обработке сточных вод: для повышения уровня pH в биологических системах с высокой нагрузкой, например в случае применения чистого O_2 и т. д.

Ниже описаны только устройства с насадками. Однако в случае, когда требуется лишь частичное удаление растворенного CO_2, процедуру можно осуществить с помощью (см. гл. 17, п. 1):

— простого разбрызгивания;
— барботажа;
— механического диспергирования (каскады и т. д.).

Все системы отдувки являются противоточными и функционируют в соответствии с законами массопередачи (см. гл. 3, п. 14). Использование насадок позволяет за счет увеличения поверхности передачи добиться концентраций, близких к равновесным с одновременной минимизацией габаритных характеристик. Они также предусматривают:

— равномерное распределение воды по всей поверхности колонны (разбрызгиватель, перфорированный или тарельчатый распределитель);
— равномерное распределение газа в нижней части насадки, обычно через перфорированный несущий пол, решетку и т. д.;
— обеспечение достаточной чистоты отдувающего газа во избежание побочных загрязнений (промывка газа водой).

Эти аппараты в зависимости от их основного применения называются установками для удаления CO_2, воздушными или газовыми дегазаторами.

1.1. Установки для удаления CO_2

В данных установках (рис. 1) вода разбрызгивается или распыляется и равномерно распределяется над упорядоченной или неупорядоченной насадкой (состоящей из колец, хорд и др.) из пластмассы или другого нержавеющего материала. Воздух



Рис. 1. Установка для удаления CO_2

подается вентилятором под перфорированную пластину, служащую опорой для насадки. Воздух и вода циркулируют противотоком. Дегазированная вода накапливается в резервуаре, расположенном под контактной колонной.

Как уже рассказывалось в гл. 3, п. 14, об обменных процессах газ–жидкость, остаточная концентрация CO_2 в жидкой фазе зависит от температуры, скорости потока воды, типа и объема насадки, а также от расхода воздуха.

Установки для удаления CO_2 компании «Дегремон» в зависимости от выбранного материала насадки обладают следующими основными характеристиками:

— расход воды: примерно 30–70 $м^3$/ч на 1 $м^2$ поперечного сечения;
— расход воздуха: примерно в 10–40 раз больше расхода воды;
— высота насадки: 1,5–2,5 м.

С помощью правильно рассчитанной установки для удаления CO_2 можно получить остаточную концентрацию, очень близкую к равновесной (3–5 мг/л).

1.2. Воздушный дегазатор

По конструкции воздушный дегазатор аналогичен установке для удаления CO_2 и используется для удаления некоторых газов, растворенных в воде, таких как **H_2S**, и **хлорированных растворителей.**

Расходы воды и воздуха зависят от температуры обменных процессов газ–жидкость, от вида удаляемого газа или газов (константа Генри, начальная и конечная концентрации), от типа и от высоты насадки.



***Фото 1.** Установка в Нанжи (Сена-и-Марна, Франция) для компании «Seif» (группа «Orkem»). Расход 140 $м^3$/ч. Установка для удаления CO_2, размещенная на сооружениях по обработке аммиачных конденсатов*

1.3. Газовый и паровой дегазаторы

1.3.1. Газовый дегазатор

Когда использование воздуха невозможно (из-за его загрязненности или нежелательного присутствия кислорода), отдувающим может служить другой газ (инертный, природный), имеющийся в достаточном количестве.

При бурении нефтяных скважин дегазаторы, в которых используется природный газ, применяются для удаления кислорода из воды, снова закачиваемой в скважины. Они функционируют под очень небольшим давлением, обеспечивая питание газового факела загрязненным газом.

1.3.2. Паровой дегазатор

Если удаляемые газы хорошо растворимы (NH_3), дегазация при обычной температуре малоэкономична. Процесс удаления более эффективен при высокой температуре, когда их растворимость уменьшается.

Эта операция производится в **паровых дегазаторах** или **дистилляторах** (с обратным потоком), в которых пар выполняет двойную задачу: разогревает жидкую фазу и отдувает растворенные газы, подлежащие удалению.



***Фото 2.** Установка в Эншова (Бразилия) для компании «Petrobras». Расход 2 x 270 м³/ч. Отдувка морской воды природным газом*



***Фото 3.** Установка в Серенге (Бельгия) для компании «Cokerill-Sambre». Расход 30 м³/ч. Дистилляция аммиачных вод коксохимического завода*

Их основное назначение в обработке вод — **удаление аммиака из выбросов от процесса газификации или коксохимического производства** (фото 3). Обрабатываемая вода подается в головную часть колонны, а пар, циркулирующий противотоком, — в основание. Контакт между жидкой и газовой фазами может обеспечиваться в системе пластин (тарелок) или контактной массе, распределяемой несколькими слоями. Из-за содержания аммиака в обрабатываемой воде часто требуется устраивать над зоной подачи воды дополнительную зону концентрирования аммиачных паров. По концентрации паров определяют их дальнейший способ обработки (рекуперация или уничтожение).

Во всех случаях при создании подобных установок необходимо быть особенно осторожными как в подборе оборудования (коррозия, отложения смол), так и при запуске и эксплуатации установок (вредные газы, опасные вещества).

2. Измерение запахов и дезодорация

Соблюдение правил охраны окружающей природной среды обусловливает систематический контроль за выбросом пахучих газов на сооружениях обработки городских или промышленных сточных вод. Подходящий для этого способ — сбор газовых выбросов, т. е. укрытие зон выбросов, а также их вентиляция, которая позволяет создать для персонала приемлемые условия на рабочем месте и направить эти газы на дезодорацию.

Но для решения вопросов дезодорации необходимо иметь возможность произвести измерение выделяемых запахов, определить зоны укрытия, уточнить принятые стандарты для окружающей среды и рабочих зон. Этот раздел посвящен всем перечисленным проблемам.

Наконец, одновременно с дезодорацией необходимо решать и другие проблемы охраны окружающей среды, такие как борьба с шумом, и даже заботиться об эстетическом виде сооружения (см. гл. 24, п. 1).

2.1. Источники эмиссии пахучих соединений на сооружениях очистки сточных вод

2.1.1. Ввод исходной сточной воды и предварительная обработка (очистка от песка, масел и первичное отстаивание)

Главная опасность таких сооружений состоит в возможности выброса в атмосферу зловонных соединений, содержащихся в поступающих на обработку сточных водах. Их свойства и происхождение являются определяющими факторами, которые следует учитывать при оценке потенциального характера запаха (загниваемость, редокс-потенциал, температура, концентрация по БПК, протяженность сетей, промежуточные насосные станции, наличие промышленных сбросов и т. д.). Можно предпринять меры по ограничению этих выбросов либо стараясь бороться с анаэробиозом в сетях путем введения окислителя (например, H_2O_2), NO_3^- (в условиях аноксии и в неанаэробных условиях), либо осаждая S^{2-} солями двух или трехвалентного железа.

Любое перемешивание (насосами подкачки, при взмучивании у основания решеток, барботажем в установках извлечения масел) будет способствовать отдувке серных и азотных летучих и крайне зловонных соединений, образующихся в резуль-

тате процессов анаэробной ферментации в канализационных сетях (разложение протеинов, образование меркаптанов и т. д.).

Отягчающим фактором является рециркуляция в головную часть очистных сооружений очень тяжелых и гнилостных потоков, образующихся при обработке осадков.

На стадии первичного отстаивания эмиссия запахов ограничена (перепады в переливах) и измеренные концентрации оказываются ниже, чем концентрации на входе в очистные сооружения. Тем не менее накопители первичных осадков являются довольно сильными источниками запахов.

2.1.2. Биологическая обработка и вторичный отстойник

Их вклад незначителен.

Концентрация серных соединений, измеренная у поверхности воды в аэротенках, всегда невелика. И если классифицировать установки по степени выделения вредных запахов в зависимости от способа обработки воды, получаем:

— для режимов аэрации: маленькие пузыри < аэрация поверхности < большие пузыри (в порядке роста интенсивности дегазации);

— для режимов нагрузки: слабая < средняя < сильная (в зависимости от качества воды).

Вторичный отстойник практически не выделяет запахи при условии, что процесс обработки воды идет правильно. Точно так же как и возможная третичная обработка воды не создает особых проблем с эмиссией запахов.

2.1.3. Обработка осадков

Вне всякого сомнения, именно на этом этапе находятся основные источники эмиссии пахучих соединений на очистных сооружениях.

От применяемого способа обработки зависит интенсивность вредных выбросов:

— аэробная или анаэробная стабилизация осадков ограничивает выделение запахов;

— известкование воды изменяет перераспределение пахучих соединений: при увеличении уровня pH серные продукты блокируются в ионизированной (растворимой) форме в воде, тогда как азотные соединения высвобождаются.

В сгустителях существуют анаэробные зоны, и при ферментации в фазе ацидогенеза образуются летучие жирные кислоты.

Таблица 1

Тип осадков	*Центрифуга*	*Фильтр-пресс*	*Ленточный фильтр*
Сброженные осадки	Слабая	Слабая	Средняя
Смешанные осадки после известкования	Слабая	Средняя	Средняя
Смешанные свежие осадки	Средняя	Высокая	Высокая
Термически кондиционированные осадки	Средняя	Высокая	Очень высокая

В табл. 1 показана зависимость эмиссии запахов от способа обезвоживания и природы осадков.

На сегодняшний день либо весь комплекс очистных сооружений, либо, по крайней мере, основные зоны эмиссии запахов укрывают и оборудуют вентиляцией, а весь объем газовых потоков из этих помещений поступает в цех дезодорации (см. п. 2.6).

2.2. Основные загрязнения

За исключением крайне специфических случаев очистки промышленных сточных вод (ПСВ), пахучие соединения, выделяемые в системах обработки вод, можно объединить в четыре большие группы:

— **серные восстановленные соединения**:
- сероводород H_2S;
- меркаптаны: CH_3SH и т. д.;
- органические сернистые соединения: $CH_3–S–CH_3$, $CH_3–S–S–CH_3$ (наиболее распространены) и т. д.;

— **азотные соединения**:
- аммиак NH_3;
- амины: CH_3NH_2, $CH_3–NH–CH_3$ (наиболее распространены) и т. д.;

— **летучие жирные кислоты (ЛЖК)**:
- например, муравьиная и масляная кислоты;

— **альдегиды и кетоны**.

Серные восстановленные соединения и азотные соединения являются причиной самых сильных запахов на городских очистных сооружениях при отсутствии подключения ПСВ и термической обработки осадков. В последнем случае возможно выделение сильных запахов, связанных с альдегидами.

2.3. Анализы

Существует два способа измерения запахов:

— химический или физико-химический анализ, благодаря которому можно определить количество веществ (H_2S, CH_3SH, NH_3 и др.);

— органолептический анализ, основанный на остроте обоняния человека и позволяющий определить интенсивность запаха, вызывающего неприятные ощущения. Сопоставив эти измерения с моделями дисперсии, можно составить так называемую карту вредности.

2.3.1. Химические анализы

Речь идет об определении содержания в загрязненном воздухе соединений по меньшей мере двух наиболее распространенных групп, а именно групп серных восстановленных соединений и азотных соединений (следует отметить, что для анализа содержания ЛЖК, альдегидов и кетонов применяются методики, подобные тем, *что будут описаны ниже*).

Для получения показательных результатов **важнейшее значение имеет отбор проб**.

Для качественного анализа необходимо применять:

— при определении содержания серных восстановленных соединений — хроматографию в газовой фазе, осуществляемую *in situ* (на месте);

— при определении содержания азотных соединений (а также ЛЖК, альдегидов и кетонов) — улавливание на твердом или жидком носителе с последующей де-

сорбцией и хроматографией в жидкой фазе высокого давления или газовой хроматографией + масс-спектрометрией в лаборатории (см. гл. 5, п. 3).

При выполнении хроматографии *in situ* после калибровки прибора эталонным газом трубку для забора можно вводить прямо в газовый поток и таким образом осуществлять подачу газа в хроматографическую колонну. Результаты, выраженные в мг/м^3 или мкг/м^3, представляют собой моментальные значения концентрации.

При выполнении улавливания на твердом или жидком носителе трубка для забора вводится прямо в газовый поток, всасываемый газ подается в систему улавливания (барботер или колонна с активированным углем или активированной окисью алюминия) через насос или счетчик.

Отобранные пробы отправляют в лабораторию для десорбции и анализа. Результаты представляют собой средние данные за время отбора (возможные пики концентраций во внимание не принимаются).

Наконец, для определения содержания серных восстановленных соединений при отсутствии переносного хроматографа можно произвести отбор проб в специальный пакет (из поливинилхлоридной пленки «Tedlar», материала, который не поглощает эти соединения), чтобы доставить их в лабораторию и выполнить газовую хроматографию загрязнителей. Необходимо соблюдать довольно строгие правила, которые приведены в стандартах NF EN 13725 и NF X 43-300.

2.3.2. Органолептический анализ

Знания количественного и качественного состава атмосферы недостаточно для определения пахучих свойств соединения (на уровне реакции обоняния человека) из-за синергических или, наоборот, маскирующих процессов. К тому же некоторые пахучие продукты ощутимы при столь низкой концентрации, что даже самые совершенные анализаторы не способны их выявить.

Органолептический метод основан на порогах восприятия запахов единственным имеющимся уловителем запахов, а именно обонятельной слизистой оболочкой носа человека, и предполагает два вида измерений:

— измерение **коэффициента разбавления запаха на пороге перцепции**, который во Франции представляется безразмерным числом и обозначается K50. В англоязычных странах это же число выражено в единицах запаха на кубический метр воздуха (OU/м^3);

— измерение **интенсивности запаха в среде**, сравниваемой с эталонной шкалой.

Оба измерения производятся посредством **статистической обработки устных ответов экспертной комиссии**, которой на изучение представляют пробы пахучей среды.

Чем многочисленнее состав комиссии, тем более воспроизводимы и достоверны измерения. Поэтому необходимо искать компромисс между стоимостью и надежностью результатов. Рекомендуется прибегать к помощи по меньшей мере:

— 16 экспертов, когда требуется получить высокоточный результат;

— 8 экспертов в большинстве случаев.

Эксперты должны назначаться в зависимости от их индивидуального порога перцепции пяти чистых продуктов, представляющих большие классы пахучих соединений: по каждому из этих продуктов порог перцепции каждого эксперта должен находиться в пределах от 0,1 до 10 средних эталонных порогов.

Имеющий решающее значение процесс **отбора** пахучей среды описан в стандарте NF EN 13725. Этот стандарт также применим к измерению фактора разбавления запаха на пороге перцепции и к измерению интенсивности запаха.

2.3.2.1. Фактор разбавления запаха на пороге перцепции

■ Определение

Для каждого чистого вещества или пахучего соединения определяется пороговая концентрация.

При этой концентрации 50 % экспертов, входящих в экспертную группу, воспринимают запах, а 50 % — нет. По определению концентрация пахучей смеси в таком случае равна порогу перцепции (K50).

■ Принцип измерения

Принцип измерения описывается в стандарте NF EN 13725.

После того как пахучее соединение было разбавлено соответствующим газом без запаха, оно представляется экспертам комиссии, каждый из которых в отдельности указывает на то, ощущает он или не ощущает запах соединения. На основании нескольких последовательных проб определяется приблизительный уровень разбавления, для которого вероятность перцепции запаха равна 50 %.

Фактор разбавления выражается следующей формулой:

$$K = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2},$$

где Q_1 — расход газа без запаха, которым разбавляется расход пахучего газа Q_2.

■ Оборудование

Ольфактометр — это прибор, который позволяет **контролировать разбавление** пахучего соединения газом без запаха и представить разбавленное соединение эксперту. Применяются только динамические ольфактометры. Уровень разбавления должен быстро варьироваться от 10 до 10 000. Прибор должен иметь три взаимозаменяемых канала: два — для газа без запаха и один — для тестируемого разбавленного газа. Рекомендуемая пропускная способность на выходе — 2 $Нм^3/ч$ ($Нм^3$ — кубический метр воздуха при нормальных температуре и давлении: т. е. при 0 °C и 760 мм рт. ст.). Таким образом, ольфактометр не является измерительным прибором (эту функцию выполняет обоняние человека).

2.3.2.2. Измерение интенсивности запаха в среде

■ Определение

Интенсивность запаха в среде — это интенсивность восприятия. Она зависит от концентрации пахучего соединения в среде.

■ Принцип измерения

Интенсивность запаха указывается в произвольных единицах на основе психофизических измерений, произведенных комиссией экспертов, ответы которых подвергаются статистической обработке.

■ Методы измерения (см. стандарт Afnor NF X43-103)

Данный стандарт предусматривает использование эталонного интервала интенсивности, полученного на основе нескольких образцов, содержащих разбавленные растворы 1-бутанола или пиридина.

Измерение заключается в проведении сравнения обоняемого запаха с интенсивностью образцов эталонного интервала. Оно может осуществляться прямо в рассматриваемой среде. Члены комиссии выносят свое суждение конфиденциально. Результаты подвергаются статистической обработке.

По определению логарифм средней величины интенсивности запаха в среде равен среднему арифметическому N величин их логарифмов.

Вычисляется доверительный интервал данной величины. Если установленный уровень вероятности равен 0,95, значит, вероятность попадания истинного значения интенсивности в доверительный интервал составляет 95 %.

2.3.2.3. Измерение запахов, выделяемых на сооружениях

■ Измерение эмиссии (поток запаха)

Поток запаха от источника по определению равен расходу воздуха разбавления, который снижает концентрацию пахучих газов в сточной воде и делает ее равной концентрации на пороге перцепции:

Поток запаха ($Нм^3/с$) = K50 · Расход выбрасываемого воздуха ($Нм^3/с$).

Зная поток запаха источника, можно с помощью моделей атмосферной дисперсии определить сектор постоянного улавливания запаха, ограниченный пороговой дистанцией (дистанцией, при которой запах ощущается только в 50 % случаев).

Если поток запаха характеризует протяженность загрязненной зоны, то интенсивность запаха источника определяет уровень загрязненности по соседству с ним.

Имеется два случая:

— выбросы проходят через отводную трубу, прежде чем попадают в окружающую среду. В таком случае напрямую производится измерение K50 и интенсивности запаха источника;

— выбросы в воздух производит источник на поверхности, например отстойник. Согласно исследованиям эмиссия пропорциональна свободной поверхности бассейна. То есть берется определенный объем выброса с запахом и вводится в модель для измерения фактора разбавления на пороге перцепции (K50).

■ Измерения в окружающей среде

Такие измерения предназначены для количественной оценки — точной настолько, насколько это возможно — уровня запаха в данной зоне. Этот уровень измеряется при оценке интенсивности запаха, которую дает привлеченная группа наблюдателей.

Любая фиксация интенсивности запаха комиссией дополняется сведениями относительно:

— точного места перцепции;

— времени;

— продолжительности перцепции (продолжительность вдоха);

— качества запаха (например, промышленный запах, городской, сельскохозяйственный и т. д.).

Результаты обычно представляют в виде цветных карт (каждая — на определенные метеорологические условия), на которые наносятся средние значения установленной интенсивности.

По этим измерениям судят о состоянии зоны, к примеру, до и после строительства завода или сооружения очистки сточных вод. Чтобы определить степень дискомфорта, который вызывает запах у жителей, проживающих по соседству

с объектом, можно прибегнуть к помощи волонтеров, выбранных из местного населения.

Органолептические методы, основанные на физиологических реакциях группы экспертов, несомненно наиболее показательны в плане ощущений и возможного дискомфорта, испытываемых работниками объекта или проживающими поблизости людьми.

Эти методы весьма дорогостоящи, если учесть число «экспертов-нюхачей», которое необходимо привлечь, и точность, требующуюся при их осуществлении. Следует также отметить, что не обсуждавшиеся здесь химические методы также представляют подлинный интерес, в частности для определения и проверки эффективности дезодорации.

2.4. Вентиляция

2.4.1. Цели

Вентиляция на сооружении обработки воды может преследовать одну или несколько приведенных ниже целей:

— контроль запахов;

— подача свежего воздуха для персонала, работающего в помещении, и, таким образом, соблюдение законодательства об атмосферном воздухе на рабочем месте;

— отвод загрязняющих веществ в систему дезодорации;

— предотвращение попадания загрязняющих атмосферу веществ, выделяемых при обработке, во внешнюю среду за счет создания вакуума в помещении (защита окружающей среды);

— **регулирование атмосферы в помещении**:

- осушение воздуха во избежание опасности конденсации и вытекающей отсюда проблемы коррозии;
- обогрев помещения;
- отвод тепла, выделяемого вращающимися устройствами, такими как компрессор воздуха, дизельные генераторы, электродвигатели и т. д.;

— **удаление дыма** и обеспечение безопасности в случае пожара, в частности посредством разгораживания представляющих угрозу помещений.

2.4.2. Типы вентиляции

2.4.2.1. Изолирование

Единственная цель изолирования — предотвратить попадание загрязняющих веществ во внешнюю среду. Здесь по-прежнему имеются в виду закрытые помещения, посещаемые только в исключительных случаях.

Изолирование может быть обеспечено посредством защиты объекта непроницаемым покрытием без всякой вентиляции. В этом случае речь идет о **простом изолировании**. Систему защищенных или незащищенных вытяжных отверстий следует предусмотреть для обеспечения свободного изменения уровня воды.

При производстве или введении газа, помимо изолирования, должен быть обеспечен забор газа с расходом, по меньшей мере равным расходу производства или введения.

Для улучшения изоляции можно прибегнуть к вытяжке путем создания разрежения относительно внешнего давления. В данном случае будет иметь место **изолирование с разрежением**.

Примечание. Изолированные помещения можно создавать внутри зданий, где обычно находится персонал. Тем самым их защищают от значительной части выделяемых загрязнений.

2.4.2.2. Естественная вентиляция

Циркуляция воздуха в помещении осуществляется за счет сделанных в стенах отверстий.

Конечно, этот простой и недорогой метод имеет множество недостатков:

— невозможность защиты внешней окружающей среды от шума и загрязняющих веществ;

— сложность управления расходом воздуха (расход зависит, в частности, от ветра);

— сложность осуществления нормального обогрева в этих условиях.

Такой тип вентиляции рекомендован только для маленьких помещений (например, для трансформаторной будки).

2.4.2.3. Механическая вентиляция

■ Простая вытяжная вентиляция

Воздух поступает в помещение через отверстия, для этого предусмотренные, или проникает снаружи, зачастую случайно.

Пусть S — общая площадь отверстий (включая нежелательные), а Q — расход вытяжки. Предположим, что обратного попадания воздуха из внутреннего помещения наружу не происходит, если $\mathbf{V = Q/S > 2}$ **м/с** и если атмосферные помехи умеренные (ветер слабый). Тогда **разрежения, равного 0,7 мм вод. ст., обычно достаточно для того, чтобы избежать попадания загрязняющего вещества из помещения наружу**.

■ Недостатки

При простой вытяжной вентиляции нет движения воздушных масс в помещении. Поэтому гомогенизации атмосферы в помещении не происходит, что чревато образованием «мертвых зон», в которых концентрация загрязняющего вещества может быть гораздо выше вычисленного среднего значения. А это влечет за собой слишком большой расход вытяжки и соответствующую дезодорацию.

Однако для местной вентиляции это единственный способ улавливания загрязняющих веществ вблизи источника их возникновения. Он используется в изолированных помещениях, а также в тех случаях, когда оборудование — очаг значительных выбросов загрязняющих веществ — находится под вытяжным зонтом.

Образование «мертвых зон» под вытяжными зонтами неизбежно. Возможно увеличение в этих зонах точечных концентраций загрязняющих веществ, в два-пять раз превышающих среднюю их концентрацию в удаляемом воздухе, что грозит повышенной опасностью коррозии.

При установке вытяжных зонтов в здании **скорость входа воздуха** в них для нужд эксплуатации **может быть снижена до 0,5 м/с**. Это вполне осуществимо, так как внутри здания нет внешних атмосферных помех.

■ Приточно-вытяжная вентиляция

Приточная вентиляция имеет большой радиус действия, она передает свою кинетическую энергию всему объему помещения и тем самым благоприятствует усреднению атмосферы. Кроме того, с притоком свежего воздуха в зоны циркуляции люди чувствуют себя более комфортно.

Расход притока должен определяться в соответствии с расходом вытяжки для поддержания сбалансированного разрежения в помещении. Для приточной вентиляции в отличие от вытяжной не требуется слишком большой расход вытяжки.

Возможно даже максимально ограничить расход произвольного притока воздуха, а следовательно, и поверхность притока (улучшить непроницаемость зданий).

2.5. Нормативно-правовое регулирование

2.5.1. О помещениях и вентиляции

Во Франции очистные сооружения отнесены к категории **помещений со специфическими загрязнениями**, «помещений, в которых опасные или вызывающие дискомфорт вещества выделяются в виде газа, паров, твердых или жидких аэрозолей и т. д.».

Для них определены две характерные величины:

— **предельные значения короткого экспонирования (valeurs limites d'exposition a court terme — VLE)** — это предельные значения, измеряемые за период времени не более 15 мин. Их соблюдение предотвращает опасность мгновенного или кратковременного токсичного воздействия;

— **предельные значения среднего экспонирования (valeurs limites de moyenne d'exposition — VME)** — это предельные значения, измеряемые за период восьмичасового рабочего дня. Их соблюдение защищает работников от длительного токсичного воздействия. На короткие периоды времени VME могут превышаться при условии, что не превышаются VLE, если таковые существуют.

VLE, VME выражаются в объеме (ppm или частей на миллион), в массе, деленной на объем (мг/м^3) или в объемном процентном содержании. При этом известно, что

$$\text{Значение, ppm} \frac{\text{Молярная масса}}{\text{Молярный объем}} = \text{Значение, мг/м}^3$$

и

Значение в процентном объемном содержании воздуха · 10 000 = Значение, ppm с молярным объемом, равным 24,45 л при 25 °С и при нормальном давлении.

Примечание. Кроме того, необходима установка устройств, предупреждающих о любой неполадке в системе улавливания.

Предельные значения устанавливаются для множества веществ, для одних они регламентируются, для других они рекомендуются (индикаторные).

В табл. 2 сравниваются французские VME и VLE со значениями, регламентированными в США, Германии и России.

2.5.2. Французское законодательство о запахах

В статье 2 французского закона от 30 декабря 1996 г. о воздухе и рациональном использовании энергии говорится: «Атмосферное загрязнение — это попадание вследствие прямых или косвенных действий человека в атмосферу или закрытое пространство веществ, представляющих угрозу для здоровья человека, наносящих вред биологическим ресурсам и экосистемам... *наносящих чрезмерный вред обонятельному восприятию*». Не давая определения максимальной обонятельной интенсивности, законодатель оставляет владельцам объекта право самим устанавливать свои требования.

Таблица 2

Вещество	VME, Франция		VLE, Франция		TWA (T), STEL (S), США	МАК, Германия	ГОСТ, Россия
	ppm	мг/м^3	ppm	мг/м^3	мг/м^3		
Сероводород H_2S	5	7	10	14	14 (T)	15	10
Метилмеркаптан CH_3–SH	0,5	1			0,98 (T)	1	0,8
Этилмеркаптан C_2H_5–SH	0,5	1			1,3 (T)	1	1
Аммиак NH_3	25	18	50	36	17 (T) 24 (S)	35	20
Метиламин CH_3–NH_2			1	12			
Этиламин C_2H_5–NH_2	9,8	18	14,7	27	9,2 (T) 27,6 (S)	18	
Диметиламин $(CH_3)_2$–NH			9,8	18	9,2 (T) 27,6 (S)	4	1
Триметиламин $(CH_3)_3$–N			10,4	25	12 (T) 36 (S)		5
Хлор Cl_2			1	3	1,5 (T) 2,9 (S)	1,5	

Примечание. Как и значения VME, значения МАК и TWA (*time weighted average*), помеченное (T), соответствуют среднему значению за 8 ч. Значения, помеченные (S) (STEL — *short term exposure limit*), равны средней концентрации за 15 мин и не должны превышаться чаще, чем 4 раза в день с минимальным интервалом в 1 ч.

2.6. Дезодорация

Прежде чем приступить к обработке газовых выбросов, необходимо наметить ряд мероприятий, которые следует выполнять на сооружениях и непосредственно в канализационных коллекторах, чтобы **ограничить выделение запахов** (см. п. 2.1).

После решения этих вопросов можно рассмотреть три типа обработки для дезодорации воздуха на очистных сооружениях:

— физико-химическую;
— биологическую;
— обработку активированным углем.

2.6.1. Физико-химическая обработка в промывочной колонне Azurair C

2.6.1.1. Осуществляемые реакции

Речь идет о промывке газа в колонне с насадкой, обеспечивающей переход загрязнений в жидкую фазу, который сопровождается химической реакцией: кислотно-щелочной — в кислотной и щелочной колоннах; окислительно-восстановительной — в гипохлоритных (NaClO), тиосульфатных и бисульфитных колоннах.

В зависимости от характера смеси загрязняющих веществ, подвергающихся обработке, для их уничтожения необходимо использовать от одного до четырех реагентов, которые подаются в колонны по очереди.

Промывка серной кислотой H_2SO_4 удаляет азотные соединения, в частности аммиак и амины:

$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \text{ (аммиак);}$$

$$2CH_3{-}NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow (CH_3{-}NH_3)_2SO_4 \text{ (метиламин).}$$

Окислительная промывка гипохлоритом натрия NaClO удаляет серные восстановленные соединения, в частности сероводород, органические сернистые соединения, меркаптаны, а также аммиак и амины:

$$H_2S + 4NaClO \rightarrow H_2SO_4 + 4NaCl;$$

$$CH_3{-}SH + 3NaClO \rightarrow CH_3{-}SO_3H + 3NaCl;$$

$$(CH_3)_2S + 2NaClO \rightarrow (CH_3)_2SO_2 + 2NaCl;$$

$$NH_3 + NaClO \rightarrow N_2 + 3H_2O + 3NaCl.$$

Щелочная промывка содой NaOH улавливает ЛЖК, серные восстановленные соединения и остаточный хлор. Она удаляет, в частности, карбоновые кислоты, сероводород, меркаптаны, но при этом частично и углерод CO_2, который присутствует в воздухе, что следует учитывать при расходе реагентов:

$$R{-}COOH + NaOH \rightarrow R{-}COONa + H_2O \text{ (карбоновая кислота);}$$

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O \text{ (сероводород);}$$

$$CH_3{-}SH + NaOH \rightarrow CH_3{-}NaS + H_2O \text{ (метилмеркаптан);}$$

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \text{ (угольная кислота).}$$

Восстанавливающая промывка бисульфитом $NaHSO_3$ **или тиосульфатом** $Na_2S_2O_3$ позволяет очистить выбросы от таких соединений, как ЛЖК, остаточный хлор, альдегиды и кетоны.

Возможно комбинирование окислительной и щелочной промывки, но это сопряжено с увеличением количества используемых реагентов.

В соответствии с вышеуказанными реакциями можно уничтожить плохо пахнущие соединения (например, H_2S *окислением* ClO^-) или, что происходит чаще, уловить их в циркулирующем растворе, который в связи с этим необходимо время от времени сливать и направлять в головную часть очистных сооружений.

2.6.1.2. Принципиальная схема работы колонны дезодорации (рис. 2)

2.6.1.3. Циркуляция воздуха (см. рис. 2)

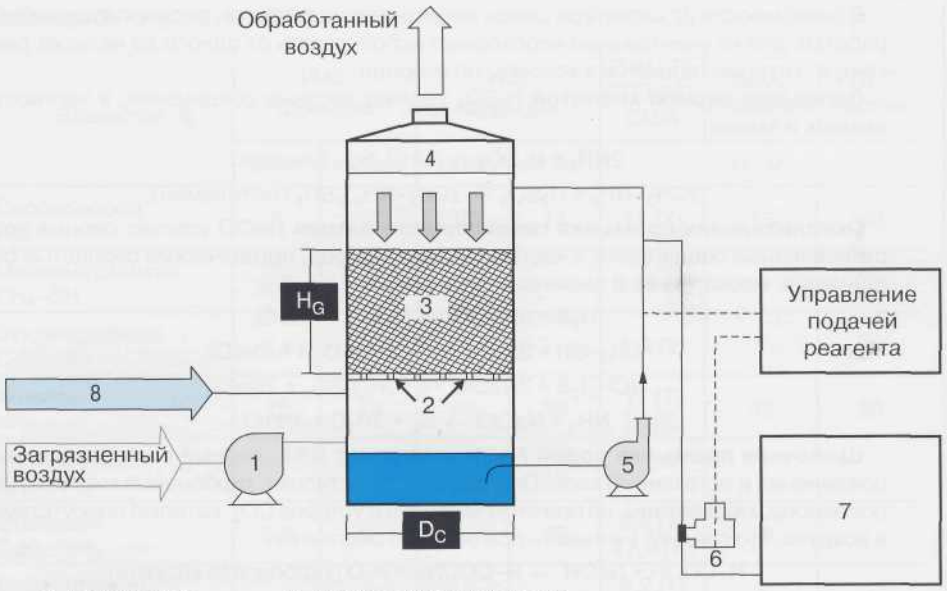
Загрязненный воздух из изолированного здания (или сооружения) вентилятором (1) направляется в колонну (или несколько колонн) под пол (2), несущий насадку (3), в которую подается реагент и внутри которой происходят абсорбция газовых соединений и описанные выше химические реакции.

Затем воздух из колонны попадает в каплеуловитель (4), который ограничивает вынос капелек, в частности при переходе от одной колонны к следующей.

2.6.1.4. Циркуляция промывного раствора (см. рис. 2)

Промывной раствор с помощью центробежного циркуляционного насоса (5) подается из нижней части колонны в накопитель, затем поступает в распределительную систему (распределительную рампу или пульверизатор) над насадкой.

Расход циркуляции устанавливается в зависимости от расхода обрабатываемого воздуха в интервале между двумя пределами — минимальным для обеспечения



1. Вентилятор
2. Пол
3. Насадка
4. Каплеуловитель
5. Циркуляционный насос
6. Введение реагента
7. Накопитель реагента
8. Подпитка водой

Рис. 2. Принципиальная схема работы колонны дезодорации

смачивания всей поверхности насадки и максимальным во избежание ее закупорки. При этом значения расхода зависят от выбранной насадки.

2.6.1.5. Регулирование подачи реагента

Концентрация реагента в промывочном растворе определяется:

— с помощью измерения уровня pH для кислотной, натриевой, гипохлоритно-натриевой и тиосульфатной колонны;

— с помощью измерения содержания свободного хлора для гипохлоритной и гипохлоритно-натриевой колонны;

— с помощью измерения редокс-потенциала для тиосульфатной колонны.

Расход поддерживается в интервале между двумя предельными значениями автоматическим введением реагента (6) из накопителя (7) (см. рис. 2).

2.6.1.6. Подпитка водой

Подпитка водой (8) необходима для того, чтобы по меньшей мере компенсировать испарение и подсос в виде аэрозолей, несмотря на работу каплеуловителя (4).

Для стандартных колонн подпитка происходит постоянно и рассчитывается так, чтобы вода в накопителе обновлялась еженедельно. Один раз в год необходимо опорожнять накопитель для чистки и контроля.

Если гидротиметрический титр TH (общая жесткость) превышает 5 °F, подпиточная вода должна подвергаться умягчению.

2.6.1.7. Расчетные параметры

Как говорилось выше, технологии очистки выбираются в зависимости от характера и количества содержащихся в выбросах загрязняющих веществ, а также от концентраций, которые требуется получить на выходе. При расчете размеров колонн необходимо также учитывать:

— тип выбранной насадки (неупорядоченная или упорядоченная, удельная поверхность и т. д.);

— скорость воздуха в колоннах [максимальная — 2,1 $м^3/(м^2 \cdot с)$ в неупорядоченной насадке при нормальных температуре и давлении воздуха], от которой зависит диаметр колонны;

— расход подачи промывочного раствора (стандартный расход — 2,5 $л/м^3$ в неупорядоченной насадке при нормальных температуре и давлении воздуха).

Ввиду часто выдвигаемых требований повышенных гарантий компания «Дегремон» предлагает, как правило, последовательно соединить четыре вида колонн: кислотную, гипохлоритную, гипохлоритно-натриевую и тиосульфатную (Na).

2.6.2. Обработка активированным углем: способ Azurair A

Способ **Arurair A** рекомендуется для применения в установках с небольшими расходом и объемом загрязняющих веществ. Возможно также его использование для глубокой очистки после биологической обработки или промывки газа.

Принцип обработки заключается в том, чтобы привести в соприкосновение подвергающийся очистке воздух с массой гранулированного активированного угля (ГАУ), на поверхности которого происходит поглощение загрязняющих соединений. Для этой цели ГАУ подвергается специальной пропитке, что делает его менее чувствительным к влажности.

Диапазон температуры воздуха, необходимой для хорошей работы фильтра с ГАУ, — 5–60 °С.

Основной параметр — **время контакта**: от 2 до 3 с. Скорость потока, как правило, составляет 0,5 м/с, что позволяет не допустить слишком большой потери напора. Высота слоя угля обычно равна 1 м.

Адсорбционная способность зависит от адсорбируемых веществ, при этом следует избегать излишнего увлажнения активированного угля обрабатываемым газом. Если в воздухе содержатся частицы воды (туман) или есть опасность конденсации, воздух необходимо нагреть.

Рабочие характеристики активированного угля до наступления его насыщения очень хорошие:

— эффективность извлечения H_2S — около 99 % (при концентрациях выше 5 $мг/м^3$);

— возможность обработки в случае отдельных пиковых концентраций H_2S — вплоть до 100 $мг/м^3$;

— широкий спектр адсорбирующихся соединений, в частности летучих органических соединений, отдельные из которых трудно нейтрализовать другими средствами.

Возможно применение двухпоточной конструкции установки (рис. 3), что снижает размеры производственной площадки.



Рис. 3. Двухпоточная концепция

2.6.3. Биологическая обработка: способ Azurair B

Биологическая обработка осуществляется в биофильтре с прикрепленными бактериями. В установке **Azurair B** материалом для закрепления бактерий служит **Biolite**, который, однако, не затапливается, как в установке **Biofor**.

Принцип работы установки показан на рис. 4.

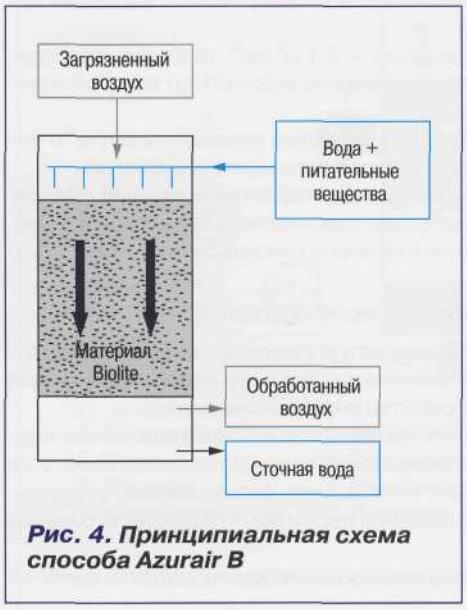


Рис. 4. Принципиальная схема способа Azurair B

Обрабатываемый воздух циркулирует сверху вниз с удельным расходом от 400 до 1200 $м^3/(м^2 \cdot ч)$ в зависимости от исходной концентрации и требуемого остаточного содержания, вода разбрызгивается на загрузку (600 л на 1 $м^3$ материала **Biolite** ежедневно), что позволяет поддерживать пленку бактерий влажной и обеспечивает подачу необходимых питательных веществ.

Бактерии окисляют биоразлагаемые загрязняющие вещества, при этом сероводород трансформируется в серную кислоту и аммиак — в нитраты. Уровень pH сточной воды может опускаться до 1,5 в зависимости от нагрузки по сероводороду и блокировать другие биологические реакции. Сточные воды переправляются в головную часть очистных сооружений.

Как и все биологические способы, данный способ чувствителен к колебаниям температуры, и для него характерен постепенный запуск. Минимально допустимые температуры:

— температура воздуха 10 °C;
— температура разбрызгиваемой воды 12 °C.

В зависимости от нагрузки, а значит, от скорости бактериального роста может возникнуть необходимость в промывке, которая запускается в соответствии с потерей напора.

Однако для хорошо отлаженной установки при не очень большой нагрузке по загрязняющим веществам и при отсутствии источника углеродного загрязнения промывка применяется редко (одна промывка каждые 2–5 лет). И в таком случае достаточно осуществлять ее вручную.

Менее компактный и с более низкой эффективностью по сравнению с химическим, этот способ дезодорации используется обычно на небольших или средних сооружениях или при очень загрязненном воздухе для предварительной обработки запахов (с последующей очисткой активированным углем или химическим способом). В данном случае применение биологической обработки позволяет соблюсти крайне жесткие нормы выбросов или, что отмечается чаще, снизить расход реагентов (кислоты, гипохлорита, соды) и активированного угля.

Следует отметить, что существует множество фильтров, в которых применяются более грубые носители, такие как торф, компост, кора, но такие фильтры должны быть рассчитаны на скорость обработки в 3–5 раз ниже, чем у **Azurair B**. Кроме того, эти фильтры требуют регулярного осмотра во избежание их засорения, в связи с чем «Дегремон» отдает предпочтение фильтру **Azurair B**.

2.6.4. Некоторые типичные результаты

Классическое очистное сооружение **с дезодорацией в четырех колоннах**: кислотной, гипохлоритной, натриевой, тиосульфатной (Na) (табл. 3).

Таблица 3

	Дезодорация/вход, мг/м³	*Дезодорация/выход, мг/м³*
H_2S	2,1	< 0,02
CH_3SH	0,8	< 0,02
NH_3	2,65	< 0,01
Амины (метиламин)	0,15	< 0,05
Пороговый фактор разбавления	4500	< 100

Классическое очистное сооружение с установкой **Azurair B** (биодезодорация на гранулированном материале) и окончательной очисткой активированным углем (табл. 4).

Таблица 4

	Ввод, мг/м³	*Выход после биообработки, мг/м³*	*Выход после обработки на ГАУ, мг/м³*
H_2S	11	0,1	< 0,02
CH_3SH	2	0,8	< 0,02
NH_3	6,5	0,12	< 0,01
Амины (метиламин)	0,4	0,095	< 0,05
Пороговый фактор разбавления	11 000	200	< 100

3. Термические дегазаторы

Паровая дегазация часто применяется для удаления кислорода и углекислого газа, растворенных в питательной воде паровых котлов.

Этот способ реализуется в термических дегазаторах, в которых поддерживаются необходимые для насыщения пара условия по давлению и температуре, при которых растворенные газы переходят в фазу пара и вместе с последним непрерывно выводятся наружу.

Паровые дегазаторы в зависимости от области их применения могут функционировать под давлением или со слабым вакуумом. В любом случае они отвечают условиям, требующимся для обменных процессов газ–жидкость:

— максимальная граница контакта вода–пар (насадка или пульверизация);
— поддержание температуры воды, очень близкой к температуре насыщенного пара под давлением дегазации;
— *поддержание парциального давления удаляемого газа на нижней отметке по* сравнению с давлением, соответствующим, согласно законам массообмена газ–жидкость, требуемому конечному содержанию;
— хорошее распределение жидкой и газовой фаз.

В зависимости от конструкции термические дегазаторы компании «Дегремон» подразделяются:
— на дегазаторы со встроенным накопителем: дегазационный резервуар;
— на дегазаторы с отделенным накопителем: дегазатор с насадкой.

Эти установки должны быть оборудованы устройствами, обеспечивающими безопасность, а именно:
— вакуумным клапаном, предотвращающим образование вакуума вследствие резкой конденсации пара;
— гидравлическим сифоном или клапаном(ами), в зависимости от давления дегазации, предотвращающим избыточное давление;
— сифоном или переливной трубкой, предотвращающими засорение.

3.1. Дегазационный резервуар

Дегазационный резервуар компании «Дегремон» спроектирован для работы при давлении от 0,3 бар и выше и предназначен для обработки холодной воды при расходе от 20 до 600 м^3/ч.

В этой горизонтальной установке три отсека (рис. 5):
— отсек нагрева (1), расположенный под пульверизатором, в котором вода нагревается паром, поступающим из бойлера через щель между перегородками (4);
— бойлерный отсек (2), где пар эффективно распределяется через систему распределителей. Вода попадает в бойлер через калиброванные отверстия (3) благодаря естественной циркуляции, создаваемой разницей объемной массы жидкой фазы между двумя отсеками: нагрева (вода + конденсированный пар) и бойлерным (двухфазная среда — вода и пар);
— отсек дегазированной воды (10), наполняемый этой водой при переполнении бойлера.

Воздух и пар поступают в дегазационный резервуар через регулирующие вентили (7) и (8), которые приводятся в действие в зависимости от уровня воды в установке и от давления паровой фазы в резервуаре.

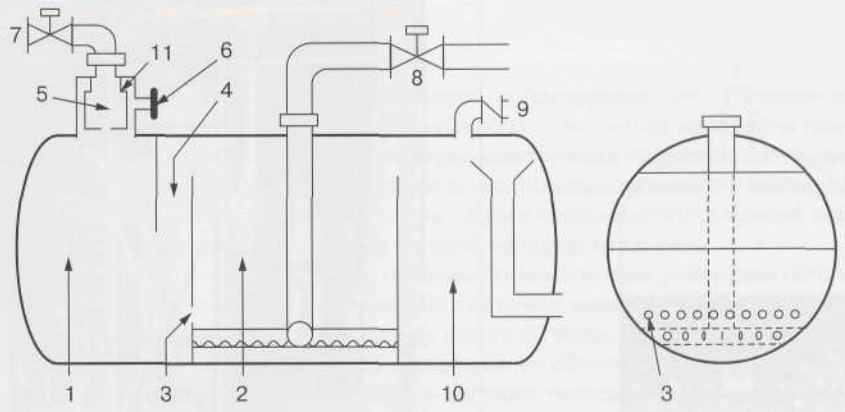
Эта установка способна принимать изменяющиеся расходы воды (с увеличением до 5 раз в зависимости от условий применения) и получать дегазированную воду с очень небольшой концентрацией (от 10 мкг/л и ниже).

3.2. Дегазатор с насадкой

Дегазатор с насадкой (рис. 6) обычно устанавливается на бак-накопитель, с которым он соединяется трубопроводом для дегазированной воды и выравнивания давления (6).

Вода, разбрызгиваемая над насадкой, стекает навстречу пару на контактную загрузку, состоящую, как правило, из металлических колец из нержавеющей стали.

Эта установка прекрасно выдерживает смену режимов и частый запуск.



1. Отсек нагрева
2. Бойлерный отсек
3. Калиброванные отверстия
4. Щель между перегородками
5. Пульверизаторы
6. Отвод газов, смешанных с паром
7. Вентиль подачи воды для дегазации
8. Вентиль впуска пара
9. Вакуумный клапан
10. Отсек дегазированной воды
11. Кольцеобразное пространство вокруг пульверизаторов

Рис. 5. Дегазационный резервуар

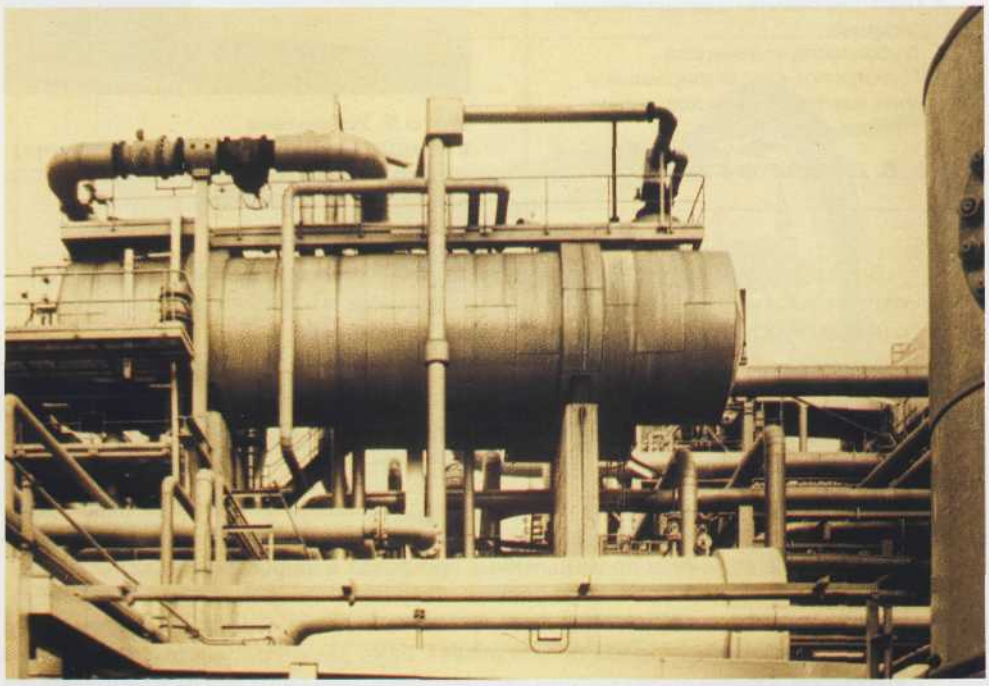
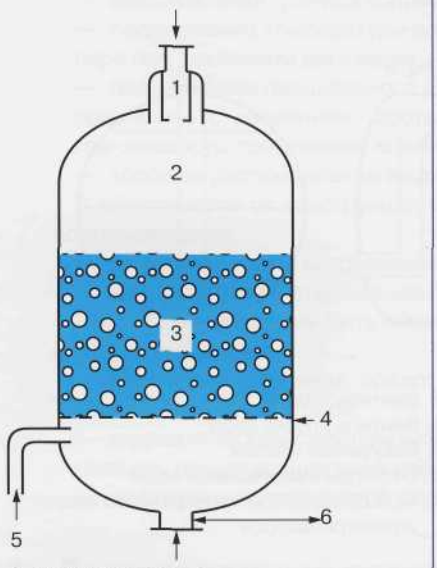


Фото 4. Установка на заводе полихимического производства в Бедрийф Беек (Нидерланды) компании «DSM» («Dutch Staat Smijnen»). Расход 255 м^3/ч. Дегазационный резервуар



1. Разбрызгиватель
2. Зона разбрызгивания
3. Насадка
4. Перфорированная поддерживающая пластина
5. Трубопровод подачи пара
6. Трубопровод для дегазированной воды и выравнивания давления

***Рис. 6.** Дегазатор с насадкой*



***Фото 5.** Установка в Париж-ля-Вильетт (Сена, Франция) для компании «CPCU». Расход 120 т/ч. Дегазатор с насадкой*

Благодаря своей компактности за счет высокоразвитой границы контакта вода – пар и возможности приспосабливать насадку к новым условиям работы дегазаторы с насадкой могут заменить дегазационные резервуары.

4. Выпариватели морской воды

Дистилляция по-прежнему конкурирует с обратным осмосом морской воды (см. гл. 15, п. 4), и, хотя она потеряла рынок обработки солоноватых вод, она все же применяется во многих промышленных процессах в широком диапазоне концентраций. В последнее время экологические ограничения заставляют экономить ресурсы воды хорошего качества, подталкивая тем самым к созданию систем с максимально высоким уровнем рециркуляции, даже замкнутых систем **без жидких выбросов**, и снова ставят методы дистилляции в один ряд с другими методами обработки вод. Действительно, только выпаривание в совокупности с кристаллизацией позволяет удалить наиболее растворяемые соли (например, NaCl, Na_2SO_4) в виде твердых кристаллов (см. п. 5).

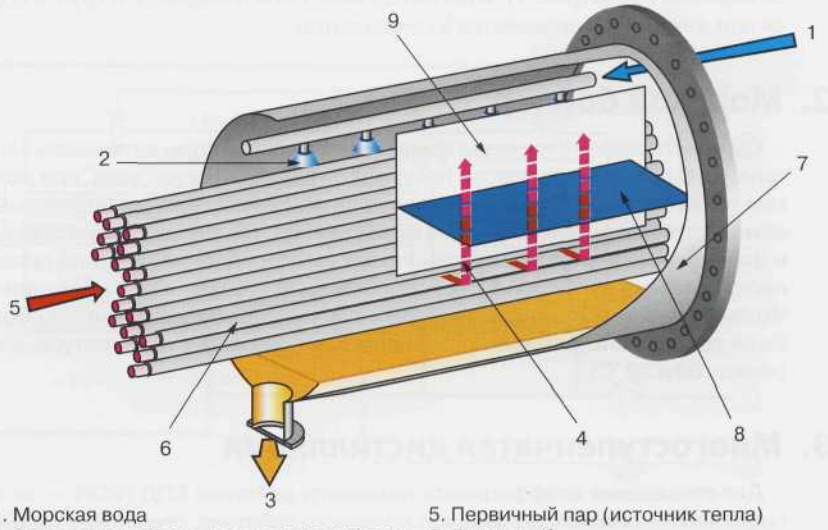
4.1. Общие положения

Дистилляция — самый старый способ, используемый для получения обессоленной воды из морской или солоноватой воды. Этот метод основан на принципе естественного цикла: тепло, распространяющееся над поверхностью океанов, вызывает испарение воды, переходящей в пар, преобразующийся в облака. Достигнув более холодных атмосферных слоев, облака конденсируются и снова выпадают на землю в виде дождевой воды, в которой не содержится соль.

На основе этого цикла были созданы промышленные установки: источник высокой температуры — для выпаривания и источник низкой температуры — для конденсации; какой бы ни была соленость исходной воды, получаемая вода имеет очень высокое качество. Конечное солесодержание обычно не превышает 10 мг/л; некоторые технологии отделения капель рассола, попадающих в пар (каплеуловители), позволяют добиться даже значений менее 1 мг/л.

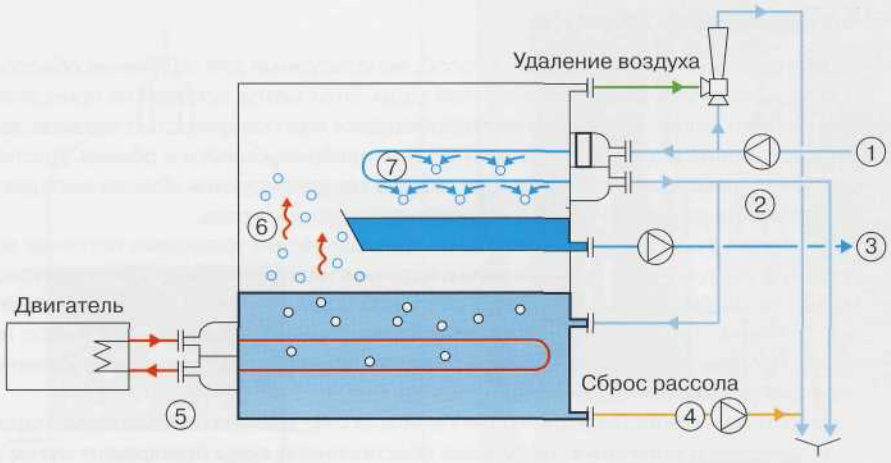
Необходимую энергию можно обеспечить за счет контура горячей воды, пара или электрического источника. Получение обессоленной воды происходит путем конденсации вторичного пара на трубах, охлаждаемых морской водой (кроме случая механической компрессии, рассматриваемого в п. 4.6).

И хотя для обессоливания морской воды предлагается множество видов выпаривателей (с вертикальными трубами, с пластинами, с восходящим или нисходящим потоком), основным используемым сегодня техническим средством остается **выпариватель с горизонтальными трубами**. Нагреваемые изнутри трубы орошают-



1. Морская вода
2. Сопло для разбрызгивания морской воды
3. Отвод рассола
4. Водяной пар, получаемый выпариванием части морской воды
5. Первичный пар (источник тепла)
6. Пучок труб
7. Корпус
8. Каплеуловитель (отделитель капель)
9. Зона конденсации

Рис. 7. Выпариватель с горизонтальным пучком труб



1. Подача морской воды
2. Отвод морской воды
3. Отвод полученной воды
4. Отвод рассола
5. Контур охлаждения двигателя
6. Пар
7. Конденсатор

Рис. 8. Морской бойлер

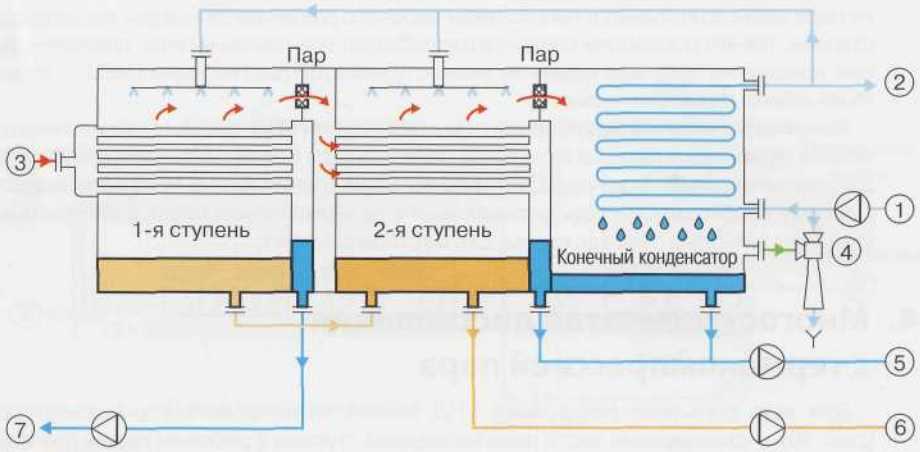
ся морской водой (рис. 7), вода выпаривается на поверхности труб, а образующийся при этом пар направляется в конденсатор.

4.2. Морской бойлер

Первым промышленным выпаривателям морской воды дали название «бойлеры» (рис. 8). С помощью бойлеров получают питьевую воду на судах, при этом источником тепла служит тепло, выделяемое одним или несколькими дизельными двигателями, источником холода — сама морская вода. Так как свободная энергия имеется в избыточном количестве, оптимизация ее потребления не стала приоритетом, и нередко можно найти бойлеры, потребляющие 700 кВт · ч на 1 $м^3$ выпаренной воды. Чтобы ограничить отложение накипи и увеличить срок эксплуатации оборудования, были предложены вакуумные бойлеры для понижения температуры выпаривания (между 60 и 70 °С).

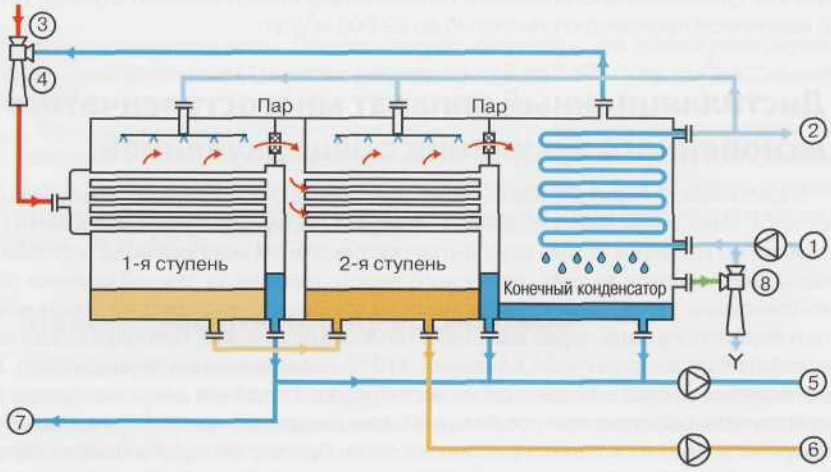
4.3. Многоступенчатая дистилляция

Для повышения коэффициента полезного действия КПД (GOR — от англ. *global output ratio* — общий коэффициент полезного действия: отношение количества получаемой дистиллированной воды к количеству пара, выраженное в 1 кг полученной воды на 1 кг использованного пара) и, следовательно, для понижения стоимости производства пресной воды тепло, выделяющееся при конденсации пара на первой ступени, используется в колонне нагрева выпаривателя второй ступени, а тепло, выделяющееся при конденсации пара на второй ступени, используется в колонне нагрева выпаривателя третьей ступени и т. д. Такое повторное применение получаемо-



– пар
1. Подача морской воды
2. Отвод морской воды
3. Пар из котельной
4. Удаление неконденсирующихся газов
5. Отвод полученной воды
6. Отвод рассола
7. Возврат котельного конденсата

Рис. 9. Двухступенчатая дистилляция



– пар
1. Подача морской воды
2. Отвод морской воды
3. Рабочий пар
4. Термокомпрессорный эжектор
5. Отвод полученной воды
6. Отвод рассола
7. Возврат котельного конденсата
8. Гидроэжектор несконденсированных паров

Рис. 10. Двухступенчатая дистилляция с термокомпрессией

го пара возможно только с понижением рабочего давления на каждой последующей ступени, так что последний конденсатор работает при самом низком давлении. Данная технология получила название многоступенчатой дистилляции (MED — от англ. *multi-effects distillation* — рис. 9).

Увеличение количества ступеней повышает общий КПД, так как одно и то же количество первичного пара из котельной используется более эффективно и производит значительно больше воды, но требует расширения котельного производства. Поэтому необходимо искать оптимальный с экономической точки зрения вариант, учитывая в первую очередь стоимость местной энергии.

4.4. Многоступенчатая дистилляция с термокомпрессией пара

Для еще большего повышения КПД можно использовать термокомпрессию (рис. 10) — смешивание части пара последней ступени с рабочим паром при помощи термокомпрессора (рабочее давление должно быть выше 3 бар абс.). Смешивание пара низкого давления с первичным паром дает более значительное количество пара с промежуточным давлением и температурой. На практике эта система, называемая многоступенчатой дистилляцией с термокомпрессией пара (MED-TCV, TCV — от фр. *thermocompression vapeur*), позволяет увеличить КПД вдвое.

В последние годы эта технология постепенно вытесняет технологию многоступенчатого мгновенного вскипания, так как позволяет одновременно снизить капиталовложения и стоимость производимой воды. Удельное потребление энергии на установке такого типа может быть ниже 70 ккал/кг производимой воды, а разница температуры при переходе от одной ступени к другой варьируется от 4 до 10 °С. Многоступенчатая дистилляция с термокомпрессией позволяет строить установки с единичной производительностью до 22 000 $м^3$/сут.

4.5. Дистилляционный аппарат многоступенчатого мгновенного вскипания с рециркуляцией

В дистилляционном аппарате многоступенчатого мгновенного вскипания (MSF — от англ. *multi-stage flash distillation* — рис. 11) циркуляционным насосом (9) к пучку трубчатых конденсаторов подводится противотоком морская вода, которая постепенно нагревается за счет повторного использования на каждой ступени (6) тепла конденсации. Последняя ступень нагрева обеспечивается посредством конденсации первичного пара через конечный теплообменник. Как только морская вода нагревается до температуры, близкой к 110 °С (максимальная температура), она перетекает из отсека в отсек, при этом происходит падение давления (каждый отсек или ступень работает при все более низком давлении), высвобождая накопленную энергию в форме сконденсированного пара. При контакте с внешними холодными поверхностями пучков конденсаторов сконденсированный пар передает энергию конденсации морской воде, которая циркулирует внутри труб и преобразуется в дистиллированную воду.

Эта технология была популярна на протяжении нескольких десятилетий, начиная с 1960-х гг. Главное преимущество метода заключается в упразднении поверхностей обмена на уровне выпаривания, что уменьшает на 2 °С потерю температуры при переходе от одной ступени к другой. В результате можно смонтировать до 30 последовательных отсеков и достичь удельного потребления энергии порядка 80 ккал/кг

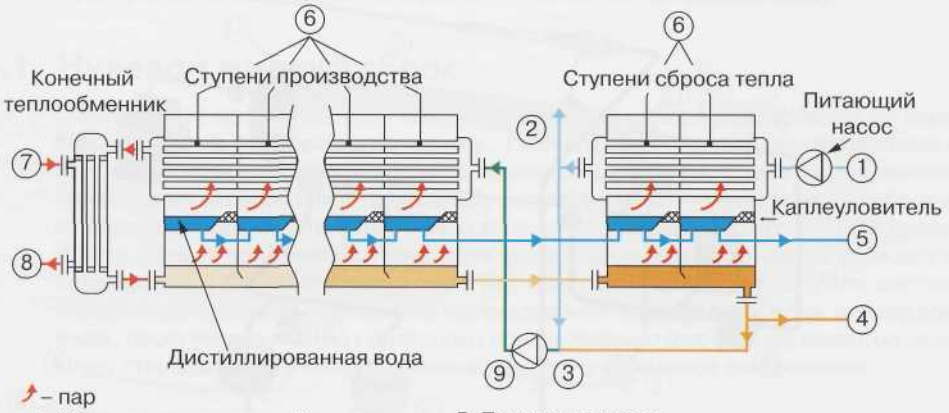


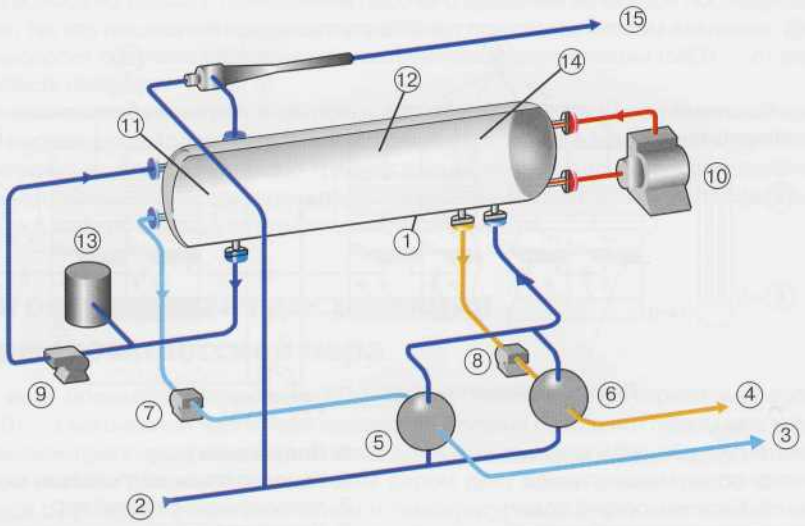
Рис. 11. Дистилляционный аппарат многоступенчатого мгновенного вскипания

дистиллированной воды. Однако следует учитывать, что только рециркуляционные (9) и охладительные (1) насосы расходуют от 2 до 3 кВт · ч на 1 м^3 дистиллированной воды.

Технология многоступенчатого мгновенного вскипания позволяет создавать установки с единичной производительностью до 78 000 м^3/сут. Все крупные подобные установки спарены с теплоэлектростанциями в целях использования всего пара, выходящего из турбин низкого давления (от 2 до 3 бар), или его части (см. также гл. 15, п. 4.2.3).

4.6. Механическая компрессия пара

Технология механической компрессии пара (CMV — от фр. *compression mécanique de vapeur* — рис. 12) часто используется, когда единственным источником энергии на площадке является электричество. Единичная производительность варьируется от 20 до 2500 м^3/сут. За счет компрессии сконденсированного пара система получает требуемую энергию. Давления около 200 мбар хватает, так как оно соответствует повышению температуры сконденсированного пара (без смены фазы) и обеспечивает достаточный перепад температур Δt для выпаривания. Для запуска нужно создать первичный сконденсированный пар с помощью электронагревательных элементов. Для уменьшения расхода электричества в двух пластинчатых теплообменниках накапливается тепло перед отводом дистиллята и рассола. Потребление электроэнергии при использовании данного типа системы варьируется от 8 до 25 кВт · ч на 1 м^3 выпаренной воды в зависимости от размера установки.



1. Выпариватель-конденсатор
2. Подача морской воды
3. Отвод дистиллята
4. Отвод рассола
5. Теплообменник морская вода / дистиллят
6. Теплообменник морская вода / рассол
7. Откачивающий насос для дистиллята
8. Откачивающий насос для рассола
9. Рециркуляционный насос
10. Механический компрессор
11. Конденсация внутри труб
12. Камера выпаривания
13. Дозирование ингибитора накипи
14. Система орошения
15. Отвод морской воды и неконденсирующегося газа

Рис. 12. Механическая компрессия пара

Вакуум создается с помощью гидроэжектора, который работает на морской воде под давлением или в автономном контуре.

5. Выпариватель-кристаллизатор

О различных способах кристаллизации соли или сахара известно с давних времен, однако лучшее понимание механизмов кристаллизации (формирование зародышей кристаллов — рост кристаллов) и появление соответствующего приборного оборудования (денсиметр, кондуктометр и др.) позволили несколько десятков лет назад создать непрерывно работающие установки.

Цель технологии выпаривания-кристаллизации — получить кривую растворимости вещества, чтобы выделить вещество в процессе выпаривания или посредством охлаждения раствора до эвтектической точки. При непрерывном процессе кристаллы удаляются по мере их образования с помощью специального устройства (центрифуги, фильтра и т. д.). В обработке вод используется только выпаривание.

Одно из главных преимуществ технологии выпаривания-кристаллизации состоит в возможности получить конечный продукт высокой чистоты (кристаллы и/или конденсат). При выпаривании возможно применение различных способов в зависи-

мости от требуемого конечного размера кристаллов и/или доступного источника энергии (пар, механическая компрессия пара, термокомпрессия пара).

5.1. Нулевой жидкий сброс

Все больше производителей ищут технологии, которые предотвратили бы **жидкие сбросы в окружающую среду**. Решение этой проблемы продиктовано необходимостью соблюдать законодательные ограничения, а также стремлением избежать затрат времени и трудностей, связанных с получением права на сбросы, и, наконец, продемонстрировать свое абсолютное уважение к окружающей среде. В этих случаях применение технологии выпаривания-кристаллизации становится необходимым. Действительно, только эта технология позволяет получить дистиллированную воду для повторного использования и **выделить соль в твердом виде**, также иногда годную к полезному использованию (см. пример ниже), но чаще всего отправляемую в минимальном объеме на специальное захоронение.

5.2. Пример: использование барды дрожжевого завода

Сырьем для дрожжевых заводов часто служит патока-меласса с сахарного завода; производство дрожжей влечет за собой большое количество жидких сбросов (барды). В обездрожженной барде еще содержатся коммерчески полезные вещества, в связи с чем для обработки этой жидкости были созданы различные технологии. В большинстве случаев предусматривалось концентрирование барды с последующим выделением калия посредством кристаллизации сульфата калия. При этом прибегают к выпариванию с вводом добавки, способствующей кристал-

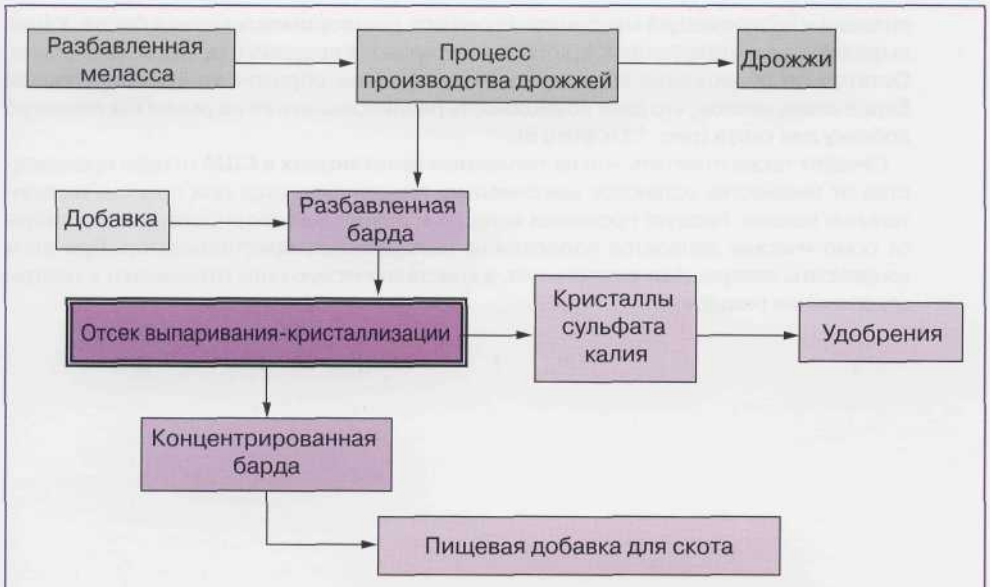


Рис. 13. Выпариватель-кристаллизатор: утилизация барды дрожжевого производства

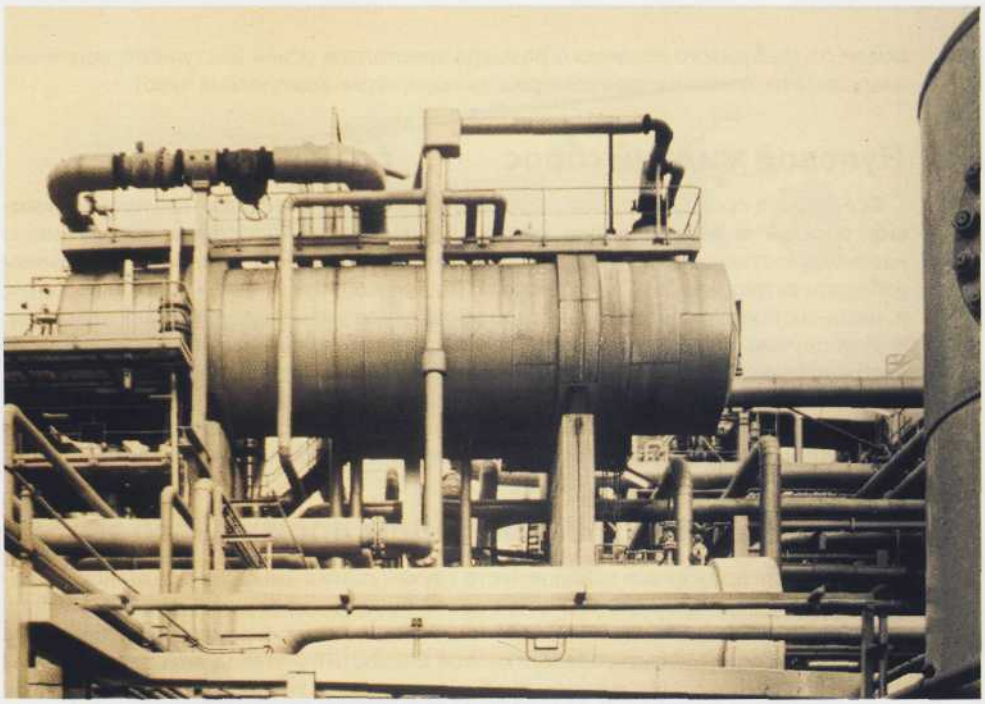
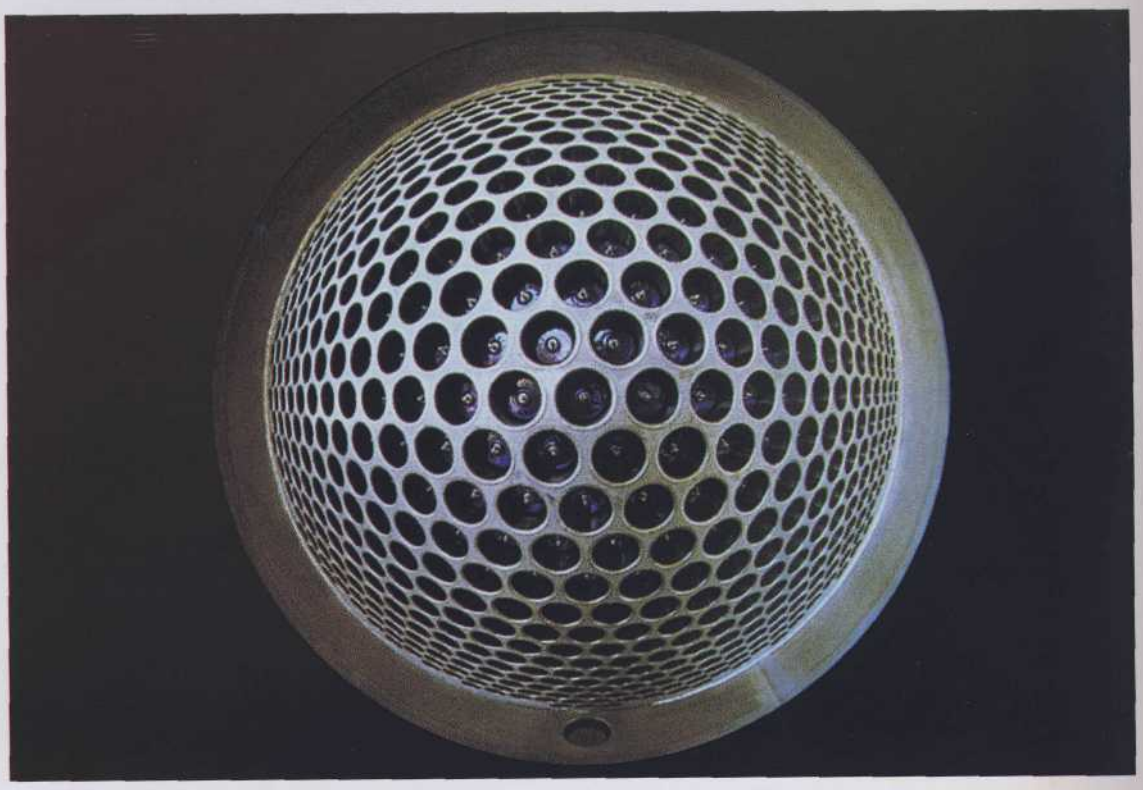


Фото 6. Установка для выпаривания и кристаллизации. Производительность 23 м³/ч (фото компании «Agrochem»)

лизации и позволяющей максимально снизить растворимость калия в барде. Калий выделяется в виде кристаллов, которые поступают в продажу в качестве удобрения. Остаточное содержание калия в полученной таким образом концентрированной барде очень низкое, что дает возможность реализовывать ее на рынке как пищевую добавку для скота (рис. 13 и фото 6).

Следует также отметить, что на **теплоэлектростанциях в США** отходы производства от множества установок максимально концентрируются при помощи охладительных колонн, продукт промывки которых и другие концентрированные растворы от осмотических аппаратов подаются на выпариватель-кристаллизатор. При этом конденсаты возвращают в котельную, а кристаллическую соль отправляют в центры захоронения отходов.



Глава 17

1. ОКИСЛЕНИЕ ВОЗДУХОМ 1103
2. ОКИСЛЕНИЕ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ХЛОРОМ 1107
3. ОКИСЛЕНИЕ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ДИОКСИДОМ ХЛОРА 1112
4. ОКИСЛЕНИЕ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ОЗОНОМ 1114
5. ДРУГИЕ СПОСОБЫ ОКИСЛЕНИЯ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ 1149
6. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ 1150
7. КРИТЕРИИ ВЫБОРА ОКИСЛИТЕЛЕЙ И ОБЕЗЗАРАЖИВАЮЩИХ СРЕДСТВ 1165

Глава 17

Окисление и обеззараживание

В этой главе описываются различные технологии, используемые компанией «Дегремон» для реализации процессов окисления и обеззараживания воды (химическим путем, а также с применением ультрафиолетового излучения). Теоретические основы этих методов были изложены в гл. 3, п. 12.

1. Окисление воздухом

Для окисления можно использовать кислород воздуха. При давлении, близком к атмосферному, и обычной температуре процессы с его участием протекают в соответствии с законами газожидкостного обмена (см. гл. 3, п. 14; гл. 16, п. 1). Кроме этого, следует напомнить, что:

— молекулярный кислород не является хорошим окислителем (см. гл. 3, п. 12) и, следовательно, может быть применен для окисления только легкоокисляемых соединений, таких как Fe^{2+}, Mn^{2+}, S^{2-} и др.;

— насыщение воды воздухом в целях окисления может привести к существенным и нежелательным изменениям ее кальций-углеродного равновесия, так как отдувка CO_2 придает воде инкрустирующий характер и может приводить к выпадению в осадок карбоната кальция;

— контакт воды и воздуха можно также рассматривать как «промывку» последнего, поэтому воздух должен быть чистым, при необходимости предварительно профильтрованным для отделения от пыли, песка, капель масла и др.

Методы, в которых используется кислород воздуха, можно классифицировать по способу контакта жидкой и газовой фаз:

— стекание воды по поверхности;
— разбрызгивание воды в воздухе;
— ввод воздуха в жидкость.

Перенос кислорода в воду (предварительный для любого окисления) сопровождается потерей напора, создаваемой системой аэрации. В зависимости от выбранного способа аэрации величина потери напора существенно варьируется от нескольких сантиметров водного столба при барботировании до 1 бар и более при разбрызгивании.

1.1. Стекание

Для стекания воды на ее пути через контактную загрузку необходимо обеспечить перепад высот от 1 до 3 м.

1.1.1. Каскад водосливов

Каскад водосливов (фото 1) используется, когда есть возможность обеспечить перепад высот 1–2 м и не требуется очень высокая эффективность.

На установке с тремя-четырьмя ступенями обычно достигается предел по удалению CO_2 15 мг/л.

1.1.2. Стекание по пластинам

Такие системы аэрации более или менее совершенны, так как в них конструктивно обеспечивается усиленная вентиляция.



Фото 1. Сооружение «Maha Savat-krung Thep» (Таиланд). Производительность 400 000 м^3/сут ; четыре ступени высотой 50 см каждая

1.1.3. Стекание по контактной массе

Данное решение идентично технологии орошаемых биофильтров (см. гл. 4).

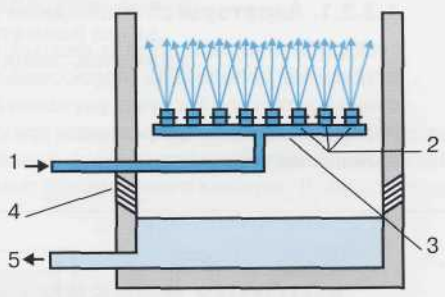
Два последних способа позволяют достичь высокой степени переноса кислорода в жидкую фазу и, соответственно, эффективности окисления.

1.2. Разбрызгивание воды в воздухе

Разбрызгивание воды осуществляется с помощью сопел, расположенных на одном или нескольких трубопроводах, разветвленных для увеличения поверхности контакта фаз. Необходимое давление зависит от вида и количества сопел (рис. 1 и фото 2). Подобные аппараты обладают средней эффективностью и используются либо для дегазации (CO_2, H_2S и т. д.), либо для аэрации воды (удаление железа и марганца). При разбрызгивании воды допускаются лишь незначительные колебания расхода из-за риска снижения эффективности аэрации и окисления.

Не следует применять разбрызгивание для обработки жесткой воды, так как известковые отложения забивают сопла.

При наличии в воде сероводорода необходимо предусмотреть как минимум один коллектор отвода вентиляционных выбросов с последующим их разбавлением или дезодорацией.



1. Вода, подлежащая аэрации
2. Разбрызгивающие сопла
3. Разветвленный коллектор
4. Вентиляционные решетки
5. Аэрированная вода

Рис. 1. Башня разбрызгивания



Фото 2. Разбрызгивающие сопла

1.3. Ввод воздуха в жидкость

1.3.1. Диффузия газа

Данный способ обработки состоит в диспергировании в жидкость газа, подаваемого под давлением. Раньше он ограничивался лишь вводом воздуха при помощи простейшего оборудования (перегородок, диафрагм), сейчас же диффузия становится все более применяемой не только для прямого окисления воздухом, но и для введения CO_2 или озона при обработке питьевой воды.

Подача газа может осуществляться:

— непосредственно в трубопровод под давлением с помощью шайбового смесителя, встраиваемого статического смесителя (фото 3) или устройства, создающего разрежение;



***Фото 3.** Встраиваемый статический смеситель*

— в контактном сооружении; в этом случае используются системы, аналогичные системам аэрации активного ила (**Oxazur**, **Vibrair**, **Dipair**, **Flexazur**), а также пористые колпаки и др. (см. гл. 11).

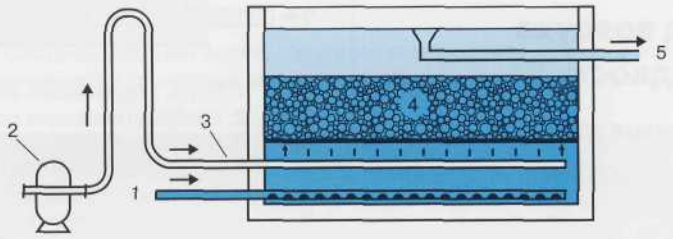
Аэрировать воду можно также с помощью барботирования мощным потоком воздуха при небольшой высоте водного слоя (0,25–0,30 м для питьевой воды), но в этом случае расход воздуха может превышать расход воды в 30–60 раз.

1.3.2. Аэраторы с контактной массой (загрузкой)

Контактная масса (загрузка) используется для увеличения поверхности контакта фаз и обеспечения продолжительности контакта благодаря диффузионной системе.

1.3.2.1. Аэраторы со свободной поверхностью

Обрабатываемая вода и сжатый воздух подаются параллельными потоками в основание резервуара. Аэрированная вода отбирается на поверхности. Присутствие контактной загрузки улучшает процесс насыщения (рис. 2). Подобный способ аэрации особенно эффективен при обработке воды с высоким содержанием взвешенных частиц.



1. Вода, подлежащая аэрации
2. Во здуходувка
3. Введение сжатого воздуха
4. Контактная масса (загрузка)
5. Забор аэрированной воды

***Рис. 2.** «Барботажный» аэратор со значительной высотой слоя воды и контактной массой (загрузкой)*

В реакторе глубиной 4 м можно достичь степени насыщения 70–80 % при условии расхода воздуха 50–100 м^3/ч на 1 м^2 и воды 10–30 м^3/ч на 1 м^2.

1.3.2.2. Напорные аэраторы

Напорные аэраторы часто используются в технологии дефферризации подземных вод. Закрытая окислительная башня содержит слой загрузки — камни вулканической породы на несущем полу (см. также гл. 22, п. 2.1.2). Исходная вода под давле-

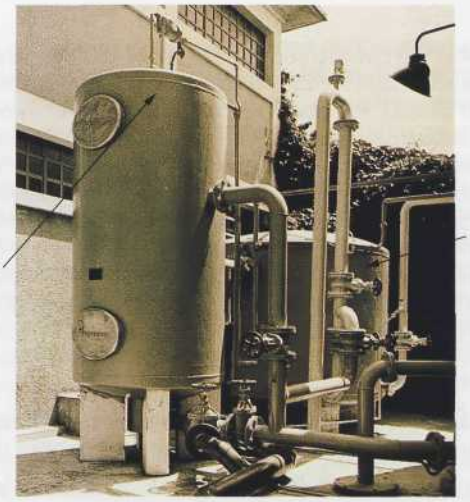


Фото 4. Окислительная башня и фильтр для деферризации питьевой воды. Расход 50 м^3/ч (Лангуаран, Жиронда, Франция)

нием подается в смеситель, куда также поступает сильно сжатый воздух. Воздушно-жидкостная смесь вводится в основание слоя загрузки. Возможный избыток воздуха удаляется в атмосферу с помощью специального клапана. Вода собирается в верхней части башни (фото 4).

2. Окисление и обеззараживание хлором

2.1. Источники хлора

Хлорирование вод производится либо газообразным хлором, либо гипохлоритами натрия или кальция (последние более удобны в использовании).

При добавлении гипохлорита, так же как и хлора, в воде образуется хлорноватистая кислота. Однако в реакции с гипохлоритами продуцируются гидроксид-ионы, повышающие величину pH раствора:

$$NaOCl + H_2O \rightarrow HOCl + Na^+ + OH^-;$$
$$Ca(OCl)_2 + 2H_2O \rightarrow 2HOCl + Ca^{2+} + 2OH^-.$$

■ Хлор

На рынке хлор предлагается в жидком виде в баллонах или цистернах по 50 или 1000 кг под давлением 5 бар (см. гл. 20, п. 5.1).

■ Гипохлорит натрия

Гипохлорит натрия NaOCl образуется при растворении газообразного хлора в растворе едкого натра при избытке последнего:

$$2NaOH + Cl_2 \Leftrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Коммерческий водный раствор гипохлорита натрия, известный под названием «жавелевая вода», представляет собой зеленовато-желтую жидкость с величиной pH от 11,5 до 13. Для технических нужд используется раствор с концентрацией

активного хлора 149–159 г/л, что соответствует 47–50° условной хлорометрической шкалы. Жавелевая вода для бытового применения имеет концентрацию около 15° (47,5 г/л активного хлора). Раствор гипохлорита натрия относительно неустойчив. Его концентрация может уменьшаться во время хранения в зависимости от температуры, освещения и количества содержащихся примесей. Из-за разложения гипохлорита необходимо постоянно контролировать его концентрацию, чтобы избежать неточностей дозировки и введения побочных продуктов, таких как хлорит- и хлорат-ионы (см. гл. 3, п. 8.2).

Более разбавленные (менее 3°) растворы гипохлорита натрия можно получать непосредственно на месте мембранным электролизом из рассола хлорида натрия или морской воды (см. гл. 3, п. 8.2).

■ Гипохлорит кальция

Гипохлорит кальция $Ca(OCl)_2$ используется в виде таблеток, гранул или порошка. В основном его получают при реакции известкового молока с хлором:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \Leftrightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Коммерческий продукт содержит 92–94 % по массе гипохлорита кальция, что соответствует 65–70 % активного хлора. Его следует хранить в сухом месте, защищенном от тепла и доступа органических веществ, чтобы предотвратить разложение и нежелательные реакции (иногда бурные). Продукт содержит примеси (хлораты, металлы и др.), и, следовательно, нужно следить, чтобы их концентрация в конечной воде не превышала нормы.

2.2. Области использования

Хлор является токсичным газом. Он в 2,5 раза тяжелее воздуха и в случае утечки скапливается на полу. Оборудование для хранения жидкого хлора должно отвечать всем предписанным правилам и нормам, должно быть задекларировано и разрешено к использованию. В любом случае необходимо уточнить, требует ли законодательство страны установки детектора возможных утечек и системы нейтрализации (см. гл. 20, п. 5.1).

Гипохлорит натрия (жавелевая вода) используется прежде всего в случаях, когда невозможно применить газообразный хлор из-за высоких требований по безопасности его хранения.

Гипохлорит кальция, как реагент, содержащий большой процент активного хлора, используется, в частности, в странах, которые ввиду транспортных расходов не могут обеспечить себя ни газообразным хлором, ни гипохлоритом натрия.

2.3. Применение

Хлор используется для обеззараживания питьевой воды, воды охлаждающих систем, плавательных бассейнов и для третичной обработки городских сточных вод. В основном его применяют для обеззараживания, а также для сдерживания развития различных организмов (водорослей, мидий, ракушек). Он может окислять железо, марганец и соединения, окрашивающие воду или придающие ей неприятный вкус и запах, а также улучшать коагуляцию. Однако возможность образования вредных побочных веществ зачастую заставляет использовать другие окислители.

Хлор из емкостей хранения поступает в воду через дозирующее устройство — хлоратор (см. гл. 20, п. 5.1). Раствор гипохлорита натрия вводится непосредственно в воду с помощью насоса-дозатора. Гипохлорит кальция подают таким же способом, предварительно растворив. Разбавление растворов гипохлорита жесткой водой может вызвать накипеобразование.

При любом варианте применения хлора необходимо обеспечить быстрое и тщательное перемешивание обрабатываемой воды с хлорсодержащим раствором. Для этого ввод хлора проводят под напором, с механическим перемешиванием, или в статический смеситель. Если используются контактные бассейны, их следует обустроить таким образом, чтобы весь поток обрабатываемой воды имел хотя бы минимальное (требуемое) время для контакта с реагентом.

Доза вводимого хлора определяется по результатам измерения потребности в нем конкретной воды и с учетом требований по остаточной концентрации свободного хлора.

Время необходимого контакта зависит главным образом от цели обработки, наличия примесей (взвешенных частиц, окисляющихся соединений) и условий применения: концентрация свободного хлора, значение pH и температура воды, качество контакта с водой (перемешивание, гидравлика реактора).

2.3.1. Применение для обеззараживания питьевой воды

Среди факторов, от которых зависит эффективность воздействия хлора, решающее значение имеют величина pH и температура воды (рис. 3):

— величина pH влияет на образование хлорноватистой кислоты и ее аниона (эта кислота, считающаяся самым сильным бактерицидным агентом, преобладает в кислой среде); именно это является обоснованием для корректировки величины pH в случае применения гипохлорита;

— с возрастанием температуры увеличивается скорость инактивации микроорганизмов.

Расчет реактора для хлорирования воды осуществляется на основе параметра CT — остаточной концентрации обеззараживающего средства C (мг/л), умноженной на время контакта T (мин). Этот параметр устанавливается для каждого патогенного микроорганизма в зависимости от температуры и величины pH (табл. 1).

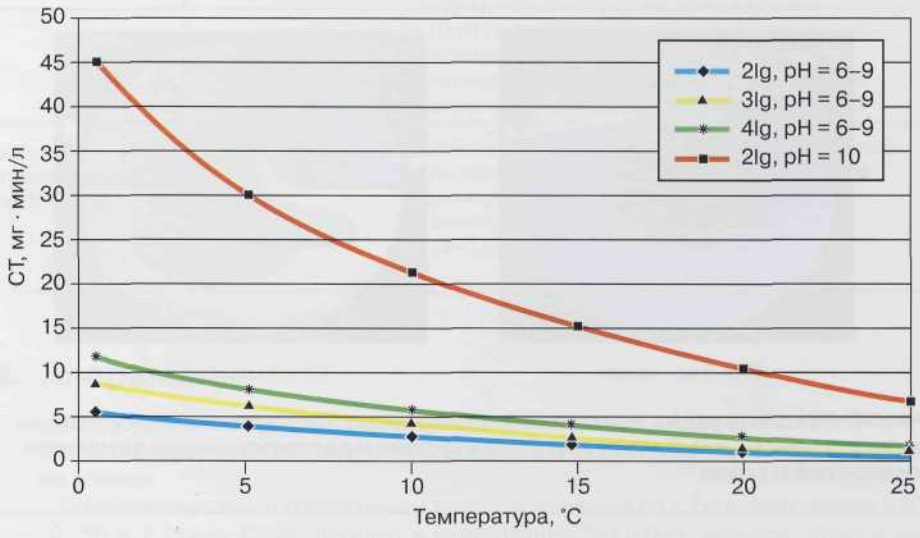


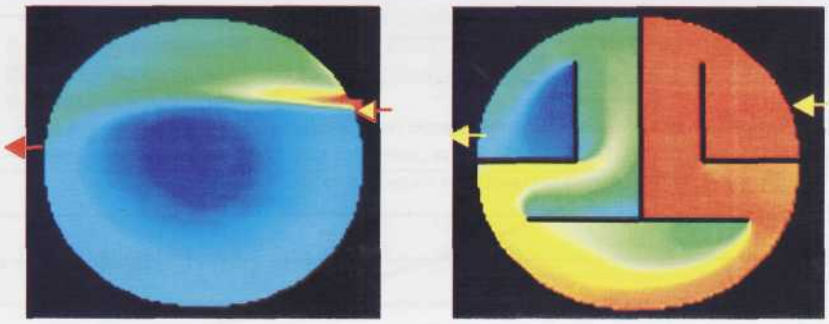
Рис. 3. Значения параметра CT для инактивации вирусов хлором

Таблица 1
Значения параметра CT для инактивации 2lg (99 %) основных микроорганизмов хлором при величине pH = 6–7 и температуре 5–25 °C

Вид	*E. Coli*	*Poliovirus 1*	*Rotavirus*	*Giardia lambia (циста)*	*Giardia muris (циста)*	*Cryptosporidium (циста)*
CT, мг · мин/л	0,03–0,05	1,1–2,5	0,01–0,05	15–150	30–630	7200

Поддержание концентрации свободного хлора на уровне 0,5 мг/л в течение 30 мин при значении pH ниже 8 позволяет уничтожить одновременно и патогенные бактерии, и вирусы полиомиелита. При инактивации цист простейших, напротив, необходимы высокие значения параметра CT, исключающие использование хлора из-за необходимости увеличения размеров сооружения и опасности образования побочных продуктов, таких как тригалогенметаны и галогенуксусная кислота, в результате конкурирующей реакции с органическими веществами.

Контактные резервуары сконструированы таким образом, что они по своим характеристикам приближаются к идеальному реактору, в котором обеспечивается строгое равенство продолжительности пребывания воды и времени гидравлического контакта. Форма реактора должна обеспечить течение поршневого характера (режим вытеснения). На практике реальное время контакта берется равным T10 — времени прохождения, измеряемому по выходу 10 % потока вещества-метки. Соотношение T10 / время гидравлического пребывания позволяет оценить отклонение в распределении пребывания по сравнению с идеальным реактором вытеснения. Оно варьируется от 0,1 до 0,7 в зависимости от формы резервуаров. Его можно увеличить с помощью перегородок, образующих каналы, длина которых может в 50 раз превышать ширину (рис. 4).



CT = 3 мг · мин/л CT = 7 мг · мин/л

Рис. 4. Реконструкция контактного резервуара хлорирования с помощью перегородок (C = 0,5 мг/л) математическим моделированием динамики жидкостей и газов

Содержание свободного хлора в распределительной сети должно быть достаточным для того, чтобы помешать оживлению бактерий и развитию мельчайших беспозвоночных. Концентрация свободного хлора должна составлять не менее

0,1 мг/л. Она устанавливается на входе в сеть в зависимости от конфигурации последней, а также уровня ее обслуживания и качества воды. Если сеть очень протяженна, может потребоваться дополнительный ввод хлора в различных точках, например в промежуточных резервуарах.

2.3.2. Другое применение

Помимо обеззараживания питьевой воды хлор используют и в других случаях обработки вод, общие условия которых приведены в табл. 2.

Таблица 2
Обычные случаи использования хлора (кроме обеззараживания питьевой воды)

Тип воды	*Применение*	*Условия*
Городские сточные воды	Обеззараживание для повторного использования Десульфурация	Хлорирование вторичного потока: — частичная (10–15 мг/л свободного хлора); — в точке перегиба (100–150 мг/л свободного хлора)
Промышленные сточные воды	Очистка от цианидов	Добавление щелочного раствора (pH = 11) активного хлора Регулирование дозы на основе анализа остаточного хлора (регулирование величины rH) Время контакта — порядка несколько минут
Охлаждающие воды	Обеззараживание	Постоянное введение гипохлорита натрия вместе с биоцидами (1 мг/л свободного хлора), или периодическое введение (10 мг/л свободного хлора в течение нескольких часов), или шоковое хлорирование (доза хлора выбирается по допустимой для сброса концентрации)
Вода плавательных бассейнов	Обеззараживание	Добавление гипохлорита и кислоты (серной или соляной) для доведения уровня pH примерно до 7 Концентрация свободного хлора 0,3–0,5 мг/л

2.4. Хлорамины

Хлорамины используются только при обеззараживании воды (см. гл. 3, п. 12.4.1). Они производятся на месте в результате реакции хлора с аммиаком или аммиачными солями.

По сравнению с монохлорамином хлор при величине pH ≤ 7 соответственно в 200, 20, 50 и 2,5 раза более активен в инактивации бактерий, вирусов, спор и цист (табл. 3). Именно поэтому хлорамины не применяются в первичном обеззараживании. Но благодаря длительности их действия они применяются для вторичного обеззараживания в следующих случаях:

Таблица 3
Значения параметра CT для инактивации 2lg (99 %) основных микроорганизмов хлораминами при значении pH = 8–9 и температуре 5–25 °C

Вид	*E. Coli*	*Poliovirus 1*	*Rotavirus*	*Giardia lambia (циста)*	*Giardia muris (циста)*	*Cryptosporidium (циста)*
CT, мг · мин/л	95–180	770–3500	3810–6480	2200	1400	7200[1]

[1] Для инактивации 1lg (90 %).

— при повышенной концентрации предшественников образования тригалогенметанов в обрабатываемой воде, когда использование хлора запрещено;
— для протяженной распределительной сети (продолжительное время пребывания и высокие температуры);
— в трубопроводах с покрытием из материалов, взаимодействующих с хлором, в результате чего ухудшается вкус воды.

Применение хлораминов все больше распространяется в США (где общество привыкло к привкусу хлора в питьевой воде).

3. Окисление и обеззараживание диоксидом хлора

Диоксид хлора представляет собой нестабильный желтый газ с резким запахом. Чистый диоксид хлора при нагревании, освещении или контакте с органическими веществами бурно разлагается, выделяя хлор. Смесь с воздухом становится взрывоопасной при объемной концентрации диоксида более 10 %.

3.1. Получение

Раствор диоксида хлора всегда производят непосредственно на месте применения окислением хлорита натрия хлором или соляной кислотой (см. гл. 20, п. 6.2).

В обоих случаях значение pH смеси реактивов должно быть очень кислым, чтобы избежать побочных реакций, которые в нейтральной среде приводят к образованию хлорат-иона:

$$2ClO_2 + HOCl + H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 3HCl;$$

$$HOCl + ClO_2^- + OH^- \rightarrow ClO_3^- + Cl^- + H_2O.$$

Побочное образование хлората зависит также от концентрации хлорита натрия в реакционной среде. Другим параметром, определяющим ход процесса, является отношение концентраций хлора и хлорита.

При использовании соляной кислоты расходуется в 1,25 раза больше хлорита натрия, следовательно, этот способ более дорогой. Выбор между этими двумя вариантами обусловлен возможностью хранения хлора, т. е. требуется специальная подготовка и оборудование для обеспечения безопасности их применения (см. гл. 20, п. 6.2).

3.2. Области использования

Диоксид хлора — очень сильный окисляющий реагент, он обладает высокой обеззараживающей силой и способностью удалять цветность и запах. Его действие на микроорганизмы, в частности на простейших, значительно быстрее по сравнению с действием хлора (табл. 4). Более выражен также и остаточный дезинфицирующий эффект.

Таблица 4

Значения параметра CT при инактивации 2lg (99 %) основных микроорганизмов диоксидом хлора при величине pH = 6–7 и температуре 5–25 °C

Вид	*E. Coli*	*Poliovirus 1*	*Rotavirus*	*Giardia lambia (циста)*	*Giardia muris (циста)*	*Cryptosporidium (циста)*
CT, мг · мин/л	0,4–0,75	0,2–6,7	0,2–2,1	26	7,2–18,5	78[1]

[1] При инактивации 1lg (90 %).

Как и для хлора, эффективность диоксида хлора при обеззараживании воды зависит от температуры. Это можно проследить по величинам параметра CT для инактивации цист *Giardia lamblia* и вирусов (рис. 5).

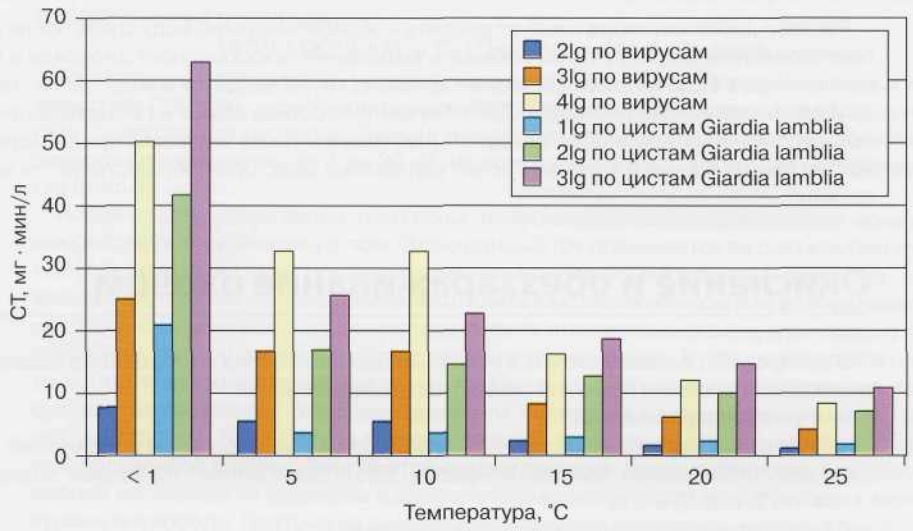


Рис. 5. Значения параметра CT для инактивации вирусов и цист Giarda lamblia диоксидом хлора

Диоксид хлора не образует галоформы и вещества, обладающие вкусовыми качествами. Поэтому его использование предпочтительнее, чем хлора, если обрабатываемая вода содержит следы фенола, который может реагировать с хлором с образованием хлорфенолов, придающих воде неприятный привкус. Однако нужно учитывать, что диоксид хлора содержит хлораты и их восстановление до хлоритов придает воде неприятный металлический привкус.

Диоксид хлора быстро окисляет соли железа, которые потом могут осаждаться в форме нерастворимого гидроксида железа. Введенный в избытке (в разных дозах в зависимости от величины pH воды), он также окисляет соли марганца до диоксида марганца.

В обработке питьевой воды диоксид хлора используется в ограниченном числе случаев:

— иногда для предварительного окисления, если вода содержит мало органических примесей, поскольку в противном случае окисление органических веществ диоксидом хлора сопровождается образованием токсичных хлорит-ионов;

— для обеззараживания воды. Обычно для обеспечения микробиологического качества воды в водопроводной сети нормой считается остаточная концентрация хлора 0,2 мг/л при условии отсутствия органических примесей. При несоблюдении этого условия использование данного реагента может быть запрещено законодательно из-за образования хлорит-ионов. Большое число стран ограничило используемые для обеззараживания дозы диоксида хлора либо непосредственно — определением максимальной дозы (например, 0,8 мг/л в США), либо косвенно — определением максимального содержания хлоритов и хлоратов в обработанной воде (например, в Европе это является эквивалентом введения 0,4 мг/л диоксида хлора).

3.3. Реализация

Раствор диоксида хлора следует вводить в обрабатываемую воду сразу после его приготовления для того, чтобы избежать выделения газообразного диоксида и его разложения в воде на хлорит и хлорат. Диоксид хлора вводится в воду так же, как и другие хлорирующие растворы. Для получения хорошей смеси и предотвращения вышеупомянутых процессов следует предпринять такие же меры предосторожности, как и в случае с хлором. Расчет контактных реакторов осуществляется аналогично.

4. Окисление и обеззараживание озоном

В гл. 3, п. 12, рассматриваются основные свойства озона и важнейшие реакции, делающие его одним из самых эффективных окислителей:

— при обеззараживании;

— для окисления многочисленных органических и минеральных соединений;

— для отбеливания бумажной массы без образования токсичных отходов (см. гл. 2, п. 5.6) и т. д.

Данный раздел в основном посвящен описанию:

— оборудования, необходимого для **генерации** озона и его **использования**, и происходящих при этом процессов;

— **основных областей применения озона**; многочисленные примеры будут приведены при описании систем обработки в гл. 22–25.

4.1. Генерация озона

4.1.1. Принцип генерации

Озон — нестабильный газ, поэтому его производят непосредственно на месте использования.

Общая реакция получения озона является эндотермической:

$$3O_2 \Leftrightarrow 2O_3;$$

ΔH° (энтальпия) = +142,2 кДж/моль (при давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па);

ΔS° (энтропия) = –69,9 кДж/(моль · К).

При стандартной реакции величина свободной энергии равна +161,3 кДж/моль и генерация озона путем термической активации невозможна. Синтез озона предполагает распад молекулярного кислорода O_2 на одноатомные радикалы O: в основном состоянии (электронная конфигурация $^3\Sigma g^-$ или триплет ^3P) или в возбужденном состоянии (электронная конфигурация синглет ^1D), которые способны вступать в реакцию с кислородом:

$$O(^3P) + O_2\,(^3\Sigma g^-) + M \rightarrow O_3 + M,$$

где M — третье вещество;

$$O(^1D) + O_2\,(^3\Sigma g^-) \rightarrow O_3.$$

Энергия, необходимая для получения радикалов $O(^3P)$ и $O(^1D)$ из кислорода, возрастает соответственно до 493,3 и 682,8 кДж/моль. Эту энергию могут обеспечить:

— высоковольтный электрический разряд в потоке кислорода;

— электролиз воды;

— фотолиз кислорода ультрафиолетовым излучением с длиной волны менее 220 нм;

— радиолиз кислорода ионизирующим излучением.

Какой бы процесс ни использовался, эффективность производства ограничена вследствие рекомбинации переходных радикалов и распада полученного озона с образованием кислорода:

$$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2\,(^3\Sigma g^-) + M + 491{,}6\ \text{кДж/моль}.$$

Единственная технология, позволяющая производить озон в промышленных количествах (>2 кг/ч), — это электрический разряд типа **коронного разряда** в сухом газе, содержащем кислород. Данная технология основана на принципе наложения разности потенциалов, от 3 до 20 кВ, на электроды, между которыми циркулирует газ (рис. 6).

После подачи напряжения электроны, испускаемые катодом, вызывают ионизацию и возбуждение частиц в газе. Электронный ток повышается за счет комбинированного действия серии последовательных ионизаций и вторичных разрядов, вызванных фотонами, испускаемыми частицами в метастабильном или возбужденном состоянии. Возникающая в результате лавина отрицательного электрического заряда очень быстро распространяется в направлении анода. В образовавшейся среде кроме электронов содержатся нейтральные и ионизированные частицы в возбужденном состоянии. Эту среду называют **холодной плазмой** из-за концентрации электронов, температура которых гораздо ниже температуры молекул. Энергии, полученной электронами на этой стадии разряда, будет достаточно для диссоциации кислорода на радикалы и для получения озона путем рекомбинации с молекулами кислорода. Поэтому на данном этапе следует ограничить максимальное напряжение и чередовать полярность подаваемого напряжения в соответствии с достаточно большой частотой (обычно от 600 до 1200 Гц, так называемая средняя частота), чтобы избежать ускорения сопутствующего потока положительно заряженных частиц к катоду и таким образом поддерживать режим коронного разряда.

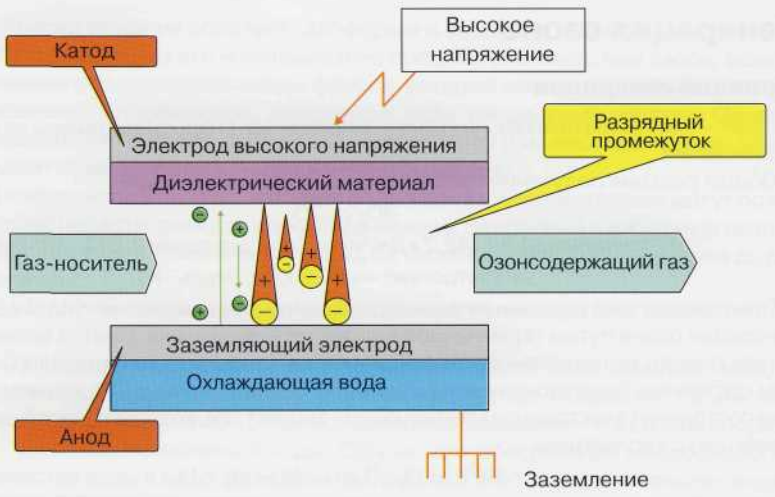


Рис. 6. Принцип получения озона коронным разрядом

Во избежание возникновения дугового режима высоковольтный металлический электрод покрывается диэлектрическим материалом с повышенными диэлектрическими свойствами (стекло, керамика).

Материалом для заземляющего электрода служит нержавеющая сталь. Система может быть трубчатой или пластинчатой. Промышленный генератор состоит из множества единичных систем, соединенных вертикально или горизонтально в корпусе из нержавеющей стали, и блока электропитания.

Большая часть выделяемой энергии рассеивается в виде тепла, которое способно разложить производимый озон. Таким образом, контроль над температурой плазмы имеет первостепенное значение для эффективной работы озонаторов. Для этой цели существует два технических решения:

— **размещение диэлектрика** на одном из электродов, который позволяет распределить мощность разряда по всей поверхности электродов, заставляя поток энергии разряда разряжаться путем распада на множество микроразрядов холодной плазмы (при температуре на 30–50 °C выше средней температуры газа). Напряжение «пробоя» диэлектрического материала должно быть выше, чем точка максимального подаваемого напряжения;

— **охлаждение системы** в целях отвода излишней выделяемой энергии (около 90–95 % выделяемой энергии), осуществляемое посредством циркуляции холодной воды контролируемого качества, обычно только со стороны заземляющего электрода.

Генератор озона питается **воздухом или кислородом**, но все частицы подвергаются электронной активации. Как следствие этого, одновременно с образованием озона происходят несколько вторичных реакций. Основными среди них являются:

— образование оксидов азота, главным образом N_2O_5 и N_2O, в результате конверсии небольшой части азота (до 500 мг/л);

— углеводороды HC_S, в частности метан CH_4 и этан C_2H_6, содержащиеся в загрязненном воздухе, полностью окисляются с образованием H_2O и CO_2.

Очень важно, чтобы газ-носитель был чистым и сухим, поскольку:

— наличие водяного пара непосредственно влияет на эффективность производства озона и приводит к образованию азотной кислоты из азота, содержащегося в воздухе. Азотная кислота и вода оседают на поверхности диэлектрика и делают ее электропроводящей. Рекомендуется использовать газ с точкой росы ниже –65 °С и давлением ниже 1 бар абсолютного давления, т. е. содержание водяного пара в воздухе должно быть ниже 5 мг/л. Влажность воздуха уменьшается либо сжатием и охлаждением, либо осушением с использованием адсорбента;

— органические соединения, такие как углеводороды, также оказывают негативное действие: происходит линейное снижение производительности вплоть до нуля, когда объемная концентрация углеводородов доходит до 1 %. Суммарная концентрация углеводородов из ряда CH_4 не должна превышать 20 мг/л. Этот по-

Таблица 5
Промышленные системы питания озонаторов

Способ производства газа-носителя	*Производство озона, кг/ч*
• Воздух низкого давления (< 3 бар) • Воздух среднего давления (5–8 бар) Фильтрация → сжатие (компрессор без смазки) → охлаждение (точка росы от 5 до 10 °С, с обменником воздух/вода) → фильтрация → осушение (адсорбцией с использованием активированной окиси алюминия и молекулярного сита) → фильтрация (для отделения частиц размером до 0,1 мкм и через активированный уголь) → снижение давления	> 20–30 < 40
• Жидкий кислород Содержание углеводородов из ряда метана в жидком кислороде не должно превышать 20 мг/л. Хранение (15 бар) → испарение (атмосферный или обогреваемый нагреватель) → фильтрация → снижение давления	> 15–20
• Кислород, получаемый на месте из воздуха путем адсорбции на молекулярном сите под давлением (PSA — от англ. *Pressure Swing Adsorption*[1]) или при разрежении (VSA и VPSA — от англ. *Vacuum Pressure Swing Adsorption*[2]) Компрессия (6 бар с винтовым компрессором для PSA, 1,4 бар с воздуходувкой для VSA и VPSA) → хранение (PSA) > адсорбция[3] → хранение → компрессия (VSA и VPSA) → фильтрация → снижение давления	> 15–20
• Кислород, получаемый на месте из воздуха путем создания низких температур Компрессия → осушение → охлаждение → ректификация → компрессия → снижение давления	> 100

[1] Метод получения кислорода из воздуха на молекулярном сите под давлением.
[2] Метод получения кислорода из воздуха на молекулярном сите под вакуумом.
[3] Регенерация вне цикла производства путем снижения давления до 4 бар (PSA), до 0,6 бар (с насосом с жидким кольцом для PSA, VPSA).

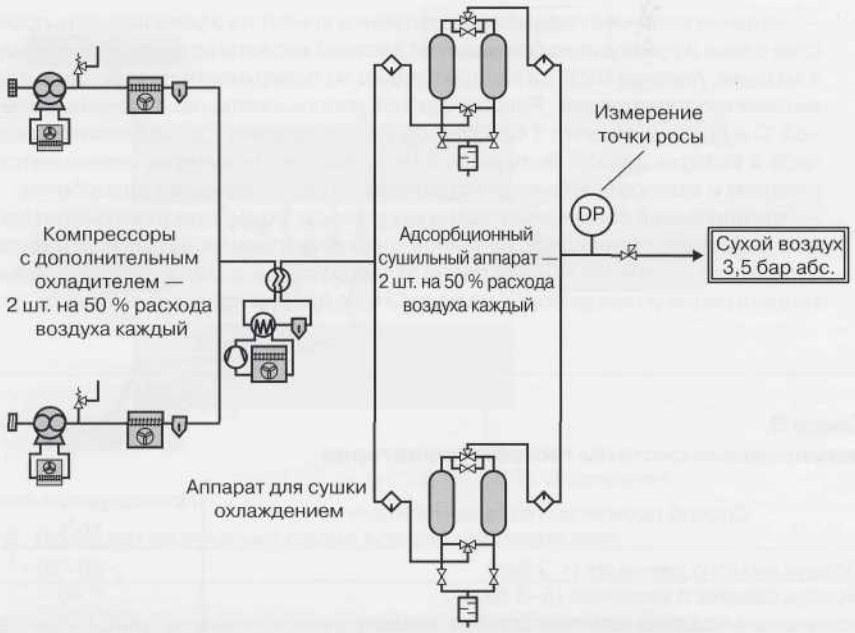


Рис. 7. Установка для подготовки воздуха низкого давления

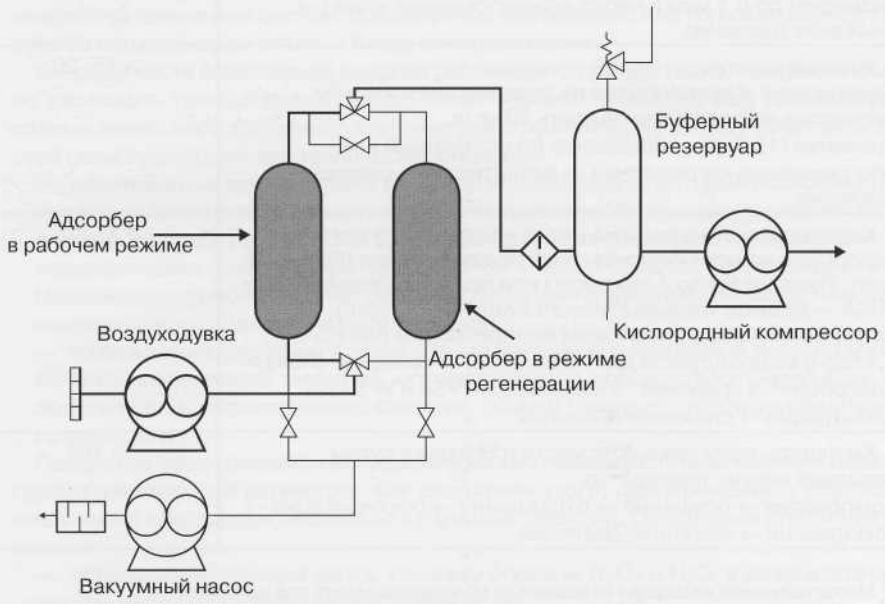


Рис. 8. Установка типа VPSA для производства кислорода

казатель достигается путем фильтрации газа через гранулированный активированный уголь (ГАУ);

— наличие пыли также снижает производительность генератора. Частицы, размер которых превышает 1 мкм, на 99,9 % должны удаляться посредством фильтрации.

Если же в качестве газа-носителя используется очень чистый кислород, полезно ввести в него немного азота (несколько процентов), чтобы повысить эффективность генерации озона инициированием вторичных лавин, особенно если необходимо получить озон высокой концентрации (6 % по массе и более).

Таким образом, производство озона зависит:

— от состава используемого газа (концентрация кислорода, загрязненность);

— от характеристики разряда (напряжение, частота тока и электрическая мощность в целом);

— от температуры и давления газа;

— от геометрии и типа системы (межэлектродное пространство, обычно от 1 до 3 мм, длина и поверхность электродов, радиус труб, диэлектрическая постоянная).

Система подачи газа выбирается в зависимости от необходимого объема производства озона, возможностей повторного использования непреобразованного кислорода и расходов, связанных с различными технологиями производства газа-носителя (табл. 5).

На рис. 7 и 8 показаны схемы установки для подготовки воздуха низкого давления и производства кислорода методом VPSA (от англ. *Vacuum Pressure Swing Adsorption* — адсорбция на молекулярном сите под вакуумом).

Выход озона на любом озонаторе может быть отрегулирован изменением напряжения и частоты электропитания в пределах, установленных в зависимости от свойств газа-носителя и диэлектрического материала. В обработке воды используются главным образом два типа озонаторов:

— низкочастотные (от 50 до 60 Гц) воздушные озонаторы;

— среднечастотные (от 60 до 1000 Гц) воздушные или кислородные озонаторы.

Подаваемое напряжение уменьшается с повышением частоты и изменяется в зависимости от конструкции (производителя).

Табл. 6 позволяет сравнить рабочие характеристики озонаторов в зависимости от качества газа-носителя.

Полученный озон необходимо ввести в обрабатываемую воду, обеспечив наилучшую его диффузию.

Таблица 6
Рабочие характеристики промышленных озонаторов

Газ питания	Воздух	Кислород
Максимальная часовая производительность озонатора, кг/ч	75	200
Обычная концентрация озона в газе-носителе при нормальных условиях, г/м^3	20–40	70–180
Удельная мощность для получения 1 кг озона, кВт · ч/кг	13–20	7–13

В технологическую линию производства озона входят установка для подготовки и подачи газа-носителя, озонатор, реактор и система уничтожения остаточного озон-содержащего газа.

4.1.2. Озонаторы компании «Озония»

Озонатор состоит из следующих основных элементов (рис. 9):

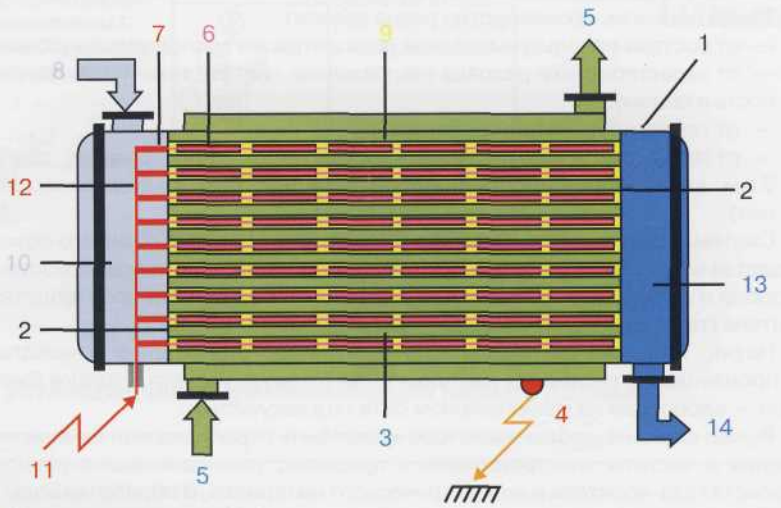


Рис. 9. Генератор озона АТ

— **основной цилиндрический корпус** (1) с двумя **трубными решетками** (2), несущими металлические **трубки** (3) из нержавеющей стали;
— трубки (3) служат **заземляющим электродом** [заземление (4)]. Охлаждающая вода (5) циркулирует вокруг металлических труб, распределяется и равно-



Фото 5. Сегмент АТ

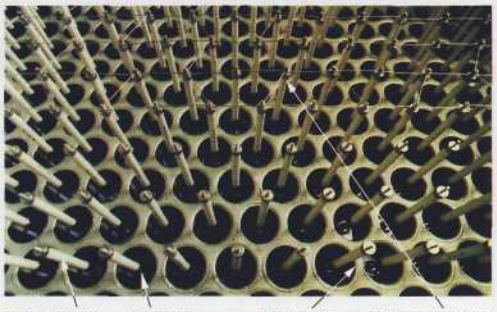


Фото 6. Лицевая сторона озонатора компании «Озония»: расположение и соединение сегментов АТ

мерно отводится с помощью двух распределительных устройств, расположенных вверху и внизу вдоль корпуса;

— **диэлектрики** (6), называемые **сегментами АТ** (от англ. *advanced technology* — передовая технология); представляют собой **трубки из нержавеющего металла**, которые служат **электродами высокого напряжения**. На трубку тонким слоем (толщина которого тщательно выверяется) нанесен специальный **диэлектрический** материал, подобный керамике (фото 5). Каждый сегмент АТ тестируется на заводе под напряжением, которое примерно в 1,5 раза превышает точку максимального напряжения, подаваемого на систему. Напряжение пробоя у сегмента АТ превышает 30 кВ. Сегменты АТ самостоятельно центрируются в металлических трубках. В одной металлической трубке находится до шести сегментов АТ, и она представляет собой **ячейку генерации озона**. Каждая ячейка закреплена на **металлическом стержне**, обеспечивающем непрерывный электрический ток между сегментами, и защищена отдельным **предохранителем высокого напряжения (ВН)** (7) (более подробно см. фото 6). Поступающий

Таблица 7
Основные технические характеристики озонаторов компании «Озония»

Характеристика	*ZFR «AT»*
Производительность по озону	
Газ-носитель — воздух	От 5 до 50 кг O_3/ч (массовая концентрация от 2 до 6 %)
Газ-носитель — кислород	От 10 до 200 кг O_3/ч (массовая концентрация от 6 до 16 %)
Давление на входе	
Газ-носитель — воздух	От 3 до 3,5 бар абс.
Газ-носитель — кислород	От 2 до 2,5 бар абс.
Температура охлаждающей воды	
на входе	От 5 до 32 °С
на выходе	От 10 до 36 °С
Расход охлаждающей воды	
Газ-носитель — воздух	От 2 до 2,5 $м^3$/кг O_3
Газ-носитель — кислород	От 1 до 1,5 $м^3$/кг O_3
Электропитание	
Максимальное напряжение	От 3 до 5 кВ (зависит от газа-носителя и требуемой концентрации озона)
Частота	От 800 до 1100 Гц (номинальное значение зависит от максимально допустимого высокого напряжения и плотности рабочей мощности, выбранной для генератора)
Активная мощность	От 75 до 1800 кВт
Контроль производства озона	Посредством изменения тока



Рис. 10. Корректирующий коэффициент удельной потребляемой энергии в зависимости от концентрации озона

газ-носитель (8) циркулирует в узком **кольцевом пространстве** (9) между сегментами АТ и металлической трубкой, где и происходят микроразряды;

— **камера впуска** (10) газа-носителя, в которой находится **ВН-клемма** (11) подачи электроэнергии и ВН-соединение (12) между ячейками генерации озона (см. фото 6);

— **камера отвода** (13) озонированного газа в коллектор (14).

В табл. 7 приведены основные технические характеристики озонаторов компании «Озония» ZFR «АТ».

Типичные значения удельного потребления электроэнергии (в сети) и объема охлаждающей воды с температурой, равной 20 °С:

— газ-носитель — воздух, массовая концентрация озона 3 %:

$$15{,}4\ \text{кВт} \cdot \text{ч/кг}\ O_3,\ 2{,}3\ \text{м}^3\ \text{воды/кг}\ O_3;$$

— газ-носитель — кислород, массовая концентрация озона 10 %:

$$8{,}75\ \text{кВт} \cdot \text{ч/кг}\ O_3,\ 1{,}2\ \text{м}^3\ \text{воды/кг}\ O_3.$$

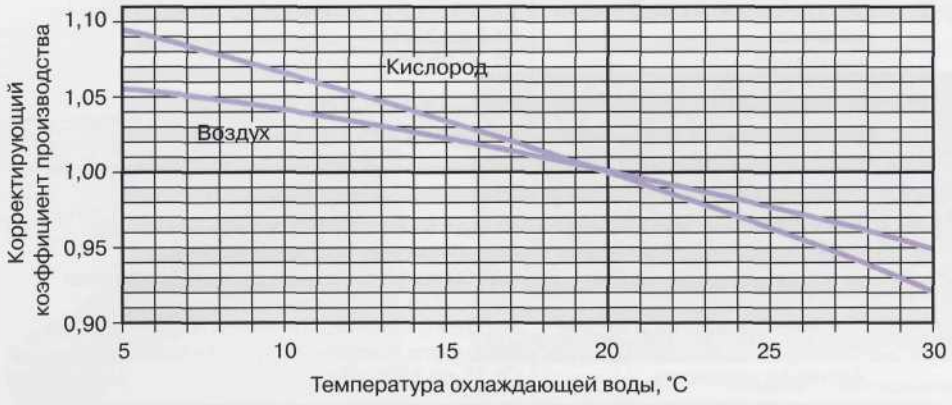


Рис. 11. Корректирующий коэффициент удельной потребляемой энергии в зависимости от температуры охлаждающей воды

Преимущество использования кислорода очевидно, если концентрация озона и расход энергии для его производства признаются важными критериями.

На рис. 10 и 11 соответственно показано влияние концентрации озона и температуры охлаждающей воды на потребляемую энергию.



Фото 7. Четыре генератора озона ZFR «AT» производительностью 60 кг O_3/ч с массовой концентрацией 10 % в кислороде

■ Электропитание

Задача блока электропитания заключается в том, чтобы трансформировать энергию, забираемую из трехфазной электрической сети, в однофазное питание средней частоты с надлежащей и контролируемой формами кривой напряжения или тока. Кривая однофазного тока средней частоты должна иметь квадратную форму, вследствие чего кривая однофазного напряжения средней частоты будет иметь почти треугольную форму.

Ниже приведены основные элементы блока электропитания типа «FP» компании «Озония» (рис. 12 и фото 8):

— устройство (1) соединения с сетью с выключателем (1a) и коммутационными катушками индуктивности или трансформатором (1b);

— в секции переменного тока (2) — компенсатор величины реактивной мощности [CFP — (2a)] до стандартного значения 0,92 индуктивности и выключатель (2b);

— в секции постоянного тока (3) — преобразователь тока [CA/CC — (3a)] с контуром регулирования тока [RCC — (3b)] и катушка индуктивности для сглаживания постоянного тока [CC — (3c)];

— в секции переменного тока средней частоты (4) — инвертор [CC/CA средней частоты — (4a)] и трансформатор высокого напряжения (4b);

— автомат контроля и управления [PLC — (5)].

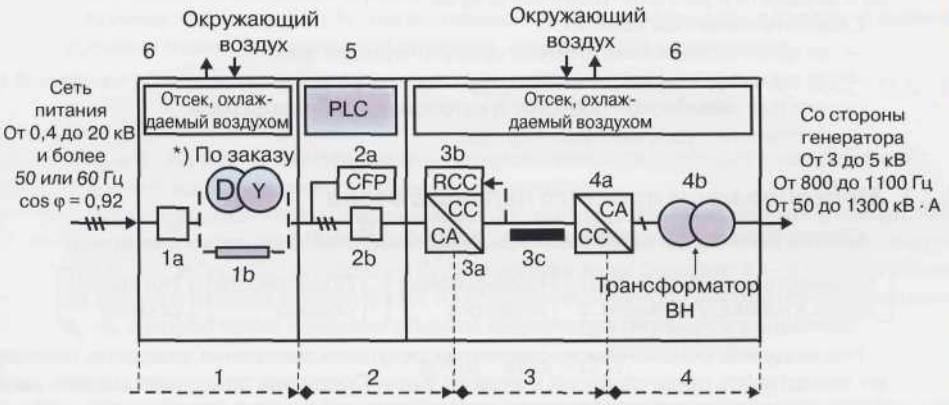


Рис. 12. Блок электропитания типа «FP». Преобразователь «6 импульсов»



Фото 8. ***Блок электропитания типа «FP»: преобразователь «6 импульсов», 1,05 МВ · А (трансформатор ВН установлен вне шкафа)***

Общий КПД блоков электропитания типа «FP» компании «Озония» составляет 90 %. Их необходимо охлаждать посредством вентиляции (6), а источники питания большой мощности — посредством оборотной системы охлаждения деионизированной водой.

4.2. Перенос озона

Образовавшийся озон находится в виде газа, разбавленного в воздухе или кислороде. Используется же он в основном в виде водного раствора (см. реакции, описанные в гл. 3, п. 12.4.4). Очевидно, что реакционная способность раствора зависит от количества озона, перешедшего в жидкую фазу. Сначала озон должен диффундировать из газовой фазы к поверхности раздела газ–жидкость, затем растворяться в жидкости и распространиться вглубь.

Скорость переноса зависит:

— от физических свойств обеих присутствующих фаз;

— от разницы концентраций по обе стороны от границы раздела, связанной со скоростью химической реакции, с которой потребляется озон;

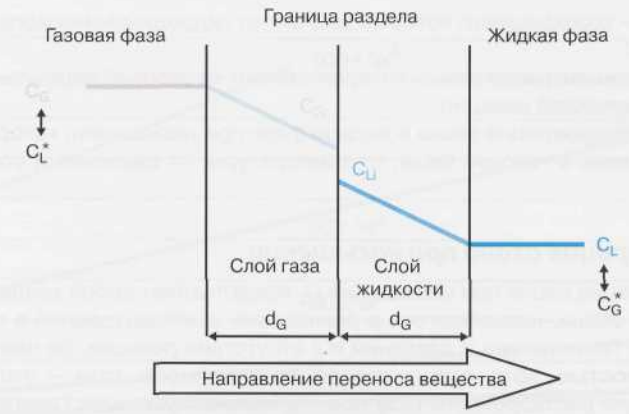
— от степени турбулентности среды.

4.2.1. Моделирование процесса переноса озона

Общее уравнение переноса имеет следующий вид:

$$\left[\begin{array}{l}\text{Количество переносимого}\\ \text{озона в единицу времени}\end{array}\right] = \left[\begin{array}{l}\text{Коэффициент}\\ \text{переноса}\end{array}\right] \cdot \left[\begin{array}{l}\text{Поверхность}\\ \text{обмена}\end{array}\right] \cdot \left[\begin{array}{l}\text{Потенциал}\\ \text{обмена}\end{array}\right].$$

Ряд моделей, основанных на различных гипотезах поведения жидкости, позволяют представить перенос озона в жидкую фазу. Среди них различают модель двойного слоя, модели обновляющейся поверхности, модели проникновения, комбинированные модели и т. д. Самой простой и чаще всего используемой является **модель двойного слоя Льюиса–Уитмена (Lewis–Whitman)** (рис. 13).



— C_G (C_L): концентрация озона в газовой (жидкой) фазе;
— C_{Gi} (C_{Li}): концентрация озона на границе раздела со стороны газовой (жидкой) фазы;
— C_L^* (C_G^*): концентрация озона в жидкой (газовой) фазе в равновесии с газовой (жидкой) фазой с концентрацией C_G (C_L)

Рис. 13. Модель двойного слоя Льюиса–Уитмена

Эта модель основывается на следующих предположениях:

— между газовой и жидкой фазами существует не имеющая толщины поверхность раздела;

— по обе стороны от поверхности раздела находятся приповерхностные слои: газовый (толщиной δ_G) и жидкости (толщиной δ_L), они сопротивляются переносу озона; каждый из слоев характеризуется собственным коэффициентом передачи;

— на поверхности раздела фазы находятся в равновесии и связаны законом Генри (Henry): $C_{Gi} = m \cdot C_{Li}$, где m — коэффициент распределения, связанный с константой Генри;

— вне приповерхностных слоев фазы однородны по концентрации;

— передача вещества через слои происходит постоянно.

Количество вещества N, передаваемое через поверхность раздела в единицу времени (помимо химической реакции), описывается уравнением

$$N = k_G \cdot A(C_G - C_{Gi}) = k_{Li} \cdot A(C_{Li} - C_L) = K_G \cdot A(C_G - C_G^*) = K_L \cdot A(C_L^* - C_L), \quad (1)$$

где:

k_G и k_L, K_G и K_L — коэффициенты переноса вещества (общие) в каждой фазе;

A — площадь поверхности переноса вещества.

Поскольку озон плохо растворим в воде, **сопротивление переносу вещества в основном оказывается в приповерхностном слое жидкости**; отсюда следует, что $K_L \approx k_L$ и $C_{Gi} \approx C_G^*$, откуда $C_{Li} \approx C_L^*$, и, выражая A как функцию a — площади обмена на единицу объема жидкой фазы, из уравнения переноса выводится произведение $k_L \cdot a$, которое носит название **общего параметра переноса вещества**:

$$N = (k_L \cdot a)(C_L^* - C_L)V_L.$$

Это уравнение лежит в основе оценки скорости переноса вещества в любом массообменнике (абсорбере или контакторе). Для применения его на практике необходимо знать следующие параметры:

— $k_L \cdot a$ — коэффициент, который зависит от гидродинамического режима жидкой фазы;
— C_L — концентрация озона, которая зависит от условий перемешивания и скорости химической реакции;
— C_L^* — концентрация озона в жидкой фазе при насыщении, которая зависит от концентрации в газовой фазе, от температуры, от давления и состава жидкой фазы.

4.2.2. Концентрация озона при насыщении

Концентрация озона при насыщении C_L^* представляет собой концентрацию растворенного озона, находящегося в равновесии с концентрацией в газовой фазе, при данных температуре и давлении и в отсутствие реакции. Ее **часто называют растворимостью**, хотя, строго говоря, растворимость газа — это равновесная концентрация растворенного газа при нормальных условиях (температура 0 °С и давление 1 атм). Поскольку озон малорастворим в воде, равновесие подчиняется закону Генри: $x \cdot He = y \cdot P$, где x/y — молярная доля озона в жидкой/газовой фазе, P — давление газа и He — константа Генри. Считая, что озон — это идеальный газ и он образует разбавленные водные растворы ($x < 0,05$), известный разделительный коэффициент m, который также называется соотношением растворимости и определяется как соотношение концентраций, выраженных в одних и тех же единицах (г/м^3 или моль/м^3): $C_L^* = m \cdot CG$, можно связать с константой Генри следующим образом:

$$m = 461,53\frac{\rho \cdot T}{He},$$

где:
ρ — плотность воды, кг/м^3;
T — температура, K;
He — константа Генри, Па.
Давление газа равно 1 атм, или 101,325 кПа.

Оказывается, что He, ρ, а следовательно, и коэффициент m изменяются в зависимости от температуры. Результаты самых недавних исследований правильно выражены в эмпирическом законе:

$$\ln m = -4,55 \cdot 0,1 - (4,8 \cdot 0,01 \cdot T),$$

где температура T выражена в °С (при давлении 1 атм).

Различные уравнения показывают, что три физических параметра оказывают важнейшее действие на равновесие концентраций озона в газовой и жидкой фазах:
— увеличение давления газа или концентрации в газовой фазе ведет к линейному росту концентрации озона, растворенного до насыщения, при соответствующей температуре (рис. 14);
— и напротив, концентрация озона, растворенного до насыщения, уменьшается, когда температура растет (гл. 8, п. 3.3.7.1, рис. 36), а другие параметры остаются неизменными.

На практике на равновесие концентрации озона между жидкой и газовой фазами также влияют другие параметры. Самыми важными среди них являются величина pH и ионная сила:
— уровень pH оказывает влияние на скорость распада озона. Оно особенно ощутимо с момента, когда значение pH поднимается до 8 и ведет к снижению равновесной концентрации растворенного озона (см. гл. 8, п. 3.3.7.1, рис. 37). Так, экспериментальные данные приводят к формуле кажущейся константы Генри:

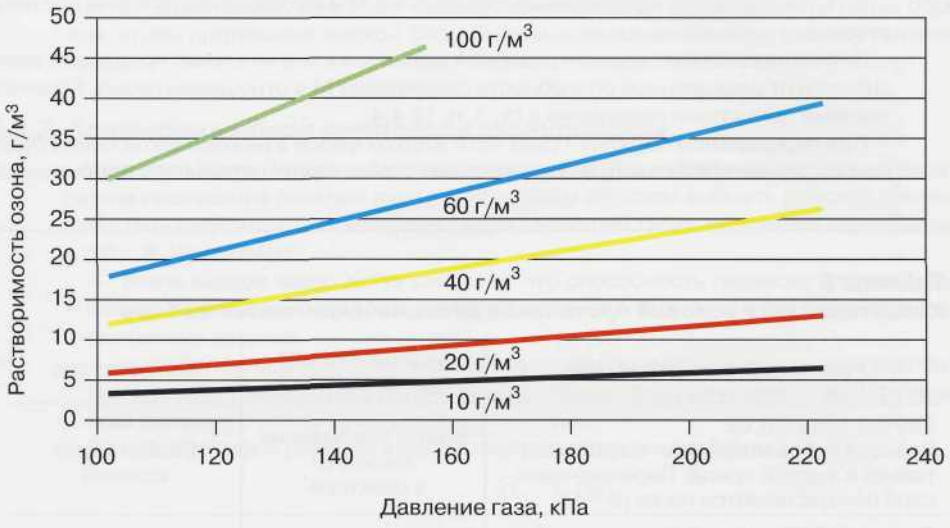


Рис. 14. Влияние давления и концентрации озона в газе на растворимость или концентрацию озона при насыщении в воде при 15 °С

$$He_{кажущаяся} = 3{,}84 \cdot 10^7 [OH^-]^{0{,}035} \exp(-2428/T),$$

где $He_{кажущаяся}$ выражена в атмосферах, температура T — в кельвинах, а концентрация $[OH^-]$ — в молях на литр;

— воздействие ионной силы на равновесную концентрацию озона становится значительным, когда содержание растворенных минеральных солей превышает 1000 мг/л.

4.3. Выбор реакторов озонирования

В гл. 3, п. 12.4.4, было показано, что озон может вступать в молекулярную реакцию (озон — активный окислитель) и/или в реакцию с участием свободных радикалов (активным окислителем является радикал гидроксила, образовавшийся при распаде озона) в зависимости от состава среды, в которую он вносится. Эта реакция может изменить перенос озона.

4.3.1. Кинетический аспект и гидравлика реактора

Выбор наиболее подходящего для озонирования реактора зависит от условий протекания реакции. В целом скорость реакции озона с минеральными, органическими соединениями и микроорганизмами выражена уравнением второго порядка с парциальными порядками 1 для каждого из реактивов:

$$O_3 + \nu M \rightarrow \text{Вещества, при скоростях } r_{O_3} = k[O_3][M] \text{ и } r_M = \nu \cdot k\,[O_3][M], \qquad (2)$$

где:

k — константа скорости реакции;

ν — стехиометрический коэффициент;

[M], $[O_3]$ — концентрации соединения M и растворенного озона соответственно;

r_M, r_{O_3} — скорость исчезновения соединения М и растворенного озона соответственно.

Значения констант скорости реакции k меняются в значительных пределах в зависимости от реакционной способности соединений М в отношении озона. Количественные показатели приведены в гл. 3, п. 12.4.4.

При парциальном порядке 1 реактор с жидкой фазой в режиме вытеснения будет всегда более эффективным по сравнению с реактором идеального перемешива-

Таблица 8
Характеристика условий протекания реакции и критериев выбора

Режим протекания реакции	*Определяющая характеристика*	*Тип реактора*
Случай 1: Ha < 0,02 Реакция очень медленная и протекает только в жидкой среде. Перенос через слой осуществляется легко (E = 1)	Время пребывания жидкости в реакторе[1]	Барботажная колонна
Случай 2: 0,02 < Ha < 0,3 Реакция медленная и протекает в жидкой среде. Однако скорость реакции может быть достаточно быстрой для того, чтобы концентрация растворенного озона получилась очень слабой. Вместе с тем она слишком медленная, чтобы ускорить перенос озона (E = 1)	Время пребывания жидкости в реакторе и площадь переноса в единице объема a	Барботажная колонна или реактор с перемешиванием
Случай 3: 0,3 < Ha < 3 Реакция умеренно быстрая. Реакция осуществляется одновременно в слое жидкости и в жидкой среде $\left(E \cong \sqrt{1+Ha^2}\right)$	Время пребывания жидкости в реакторе и площадь переноса в единице объема a	Реактор с перемешиванием
Случай 4: Ha > 3 Реакция быстрая, полностью осуществляется в слое жидкости. Концентрация растворенного озона в жидкой массе нулевая (E = Ha)	Площадь переноса в единице объема a	Насадочная колонна
Случай 5: Ha >> 3 Реакция мгновенная. Она протекает в слое жидкости (E = Ha)	Коэффициент переноса k_L (турбулентность в жидкой фазе) и площадь обмена a	Статический смеситель, эжектор
Случай 6: Ha >> 3 Реакция мгновенная. Она протекает на поверхности раздела. Сопротивление переносу осуществляется в газовом слое (E = Ha)	Коэффициент переноса k_L (турбулентность в газовой фазе) и площадь переноса в единице объема a	Колонна с насадкой или с пористыми пластинами, трубка Вентури

[1] Во Франции время пребывания жидкости в реакторе обозначается ε_L.

ния. Следовательно, реакторы озонирования следует проектировать таким образом, чтобы протекание жидкой фазы было максимально близко к режиму вытеснения.

4.3.2. Критерии выбора реакторов озонирования

Критерий Хатта (Hatta) — безразмерное число (Ha), позволяет охарактеризовать режим протекания реакции окисления и таким образом выбрать реактор для контакта газ–жидкость в соответствии с определяющей характеристикой, как показано в табл. 8. Например:

— очень низкое число Хатта означает, что способность переноса жидкого слоя велика и превышает скорость потребления озона: в таком случае речь идет о **химическом** режиме;

— и наоборот, при большом числе Хатта скорость потребления озона может быть значительно выше потока переносимого озона: тогда речь идет о **диффузионном** режиме.

Для необратимой реакции второго порядка этот критерий будет таким:

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{O_3} \cdot k \cdot [M]}}{k_L},$$

где:

D_{O_3} — диффузионная подвижность озона выражена в $м^2/с$; k — в $(моль/л)^{-1}/с$;

[M] — концентрация соединения M, моль/л;

k_L — коэффициент переноса вещества со стороны жидкости, м/с.

Поток озона, переносимого в соответствии с уравнением (1), имеет следующее выражение:

$$N = E\,(k_L \cdot a)(C_L^* - C_L)V_L,$$

где E — коэффициент ускорения переноса озона, который зависит от реакции в жидкой фазе и связан с числом Хатта.

На рис. 15 показаны профили концентрации рядом с границей раздела для различных рассмотренных случаев (см. табл. 8) на базе модели с двойным слоем.

4.3.3. Реакторы озонирования

Основные реакторы для контакта озон–вода представлены ниже в соответствии со случаями в табл. 8.

4.3.3.1. Барботажная колонна и камера озонирования, оборудованные пористыми диффузорами

Барботажная колонна является наиболее классическим контактным реактором для озонирования, используемым в обработке воды. Данный тип реактора бывает двух видов: обычная барботажная колонна и камера озонирования с несколькими последовательными отсеками. Оба реактора схематично изображены на рис. 16. Пористые диффузоры, установленные в основании барботажных колонн, формируют пузырьки диаметром около 3 мм, которые равномерно распределяются по всей площади поперечного сечения колонны (фото 9). Газ и жидкость перемещаются в противоположных направлениях, при этом вода вводится в головную часть колонны. Противоток может также создаваться с помощью перегородок в каждом отсеке камеры озонирования. В реакторах этого типа уровень воды над диффузорами — 5–7 м. Число отсеков (обычно 2 или 3) определяется скоростью химической реак-

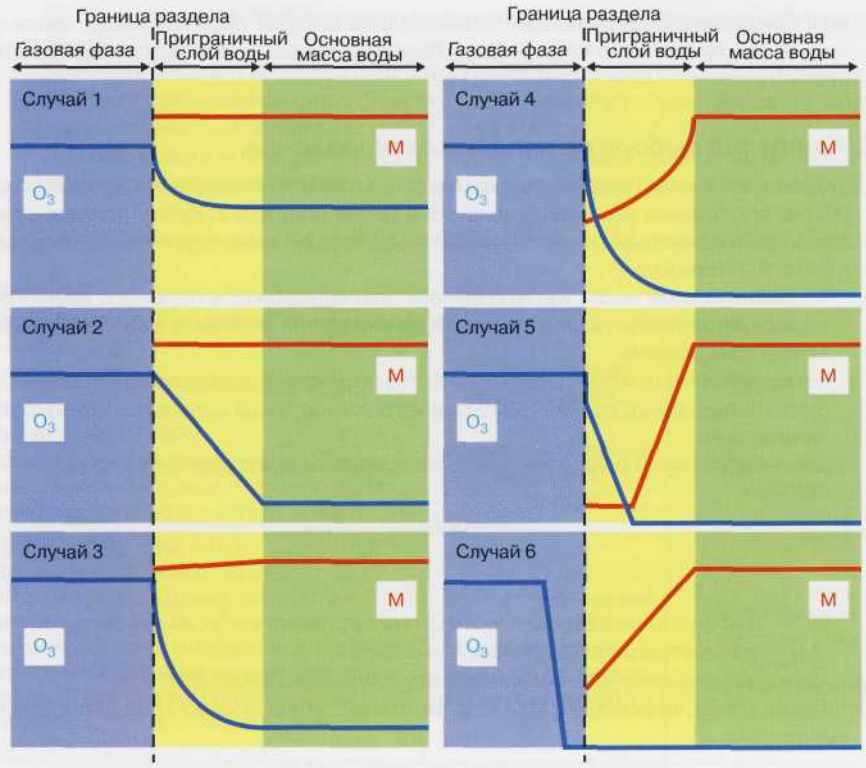


Рис. 15. Профили концентрации вблизи границы раздела

ции и распределением расхода озонсодержащего газа в зависимости от протекания реакции (см. также рис. 26).

4.3.3.2. Реактор с турбиной или радиальным диффузором

Реактор с перемешиванием турбиной или радиальным диффузором позволяет эффективно смешать воду и озон в зоне контакта и обеспечить дисперсию газа по всей жидкой массе.

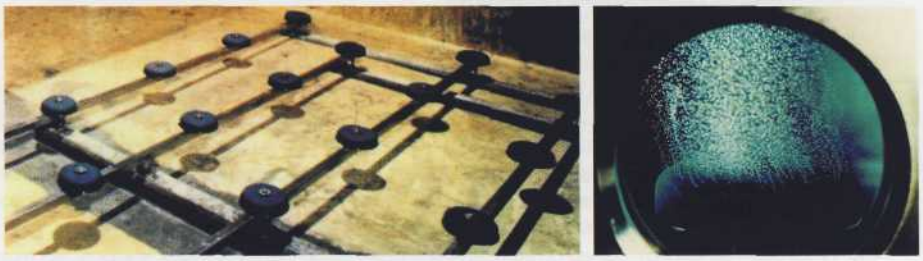


Фото 9. Пористые диффузоры диаметром 180 мм, их расположение в камере озонирования и образование пузырьков

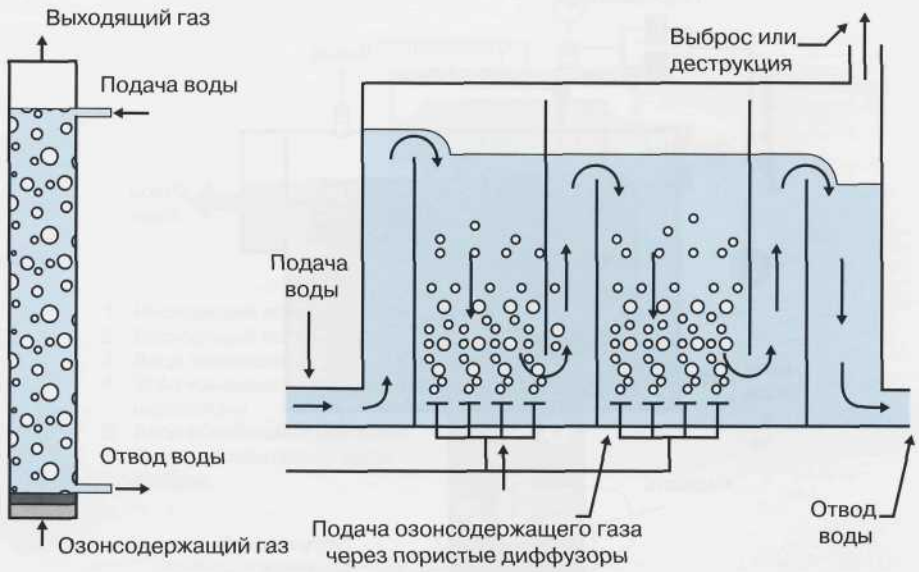
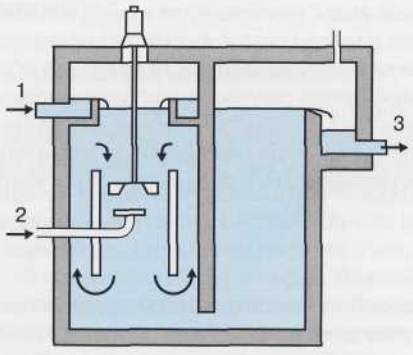


***Рис. 16. Схематическое изображение барботажной колонны* (слева) *и камеры озонирования* (справа)**

Смешивание может производиться с помощью:

— турбины с радиальными лопастями, которая всасывает обрабатываемую воду и подает ее вблизи потока озонсодержащего газа, прорезая газовые пузырьки (рис. 17);

— радиального диффузора, который выбрасывает создаваемый гидроэжектором турбулентный поток смеси озонсодержащего газа и воды (рис. 18), — газ всасывается гидроэжектором, переносится и распространяется в воде, рециркулируемой с помощью насоса под разрежением, которое возникает при сужении



1. Подача воды
2. Подача озонсодержащего воздуха
3. Отвод озонированной воды

Рис. 17. Контактная башня с турбиной

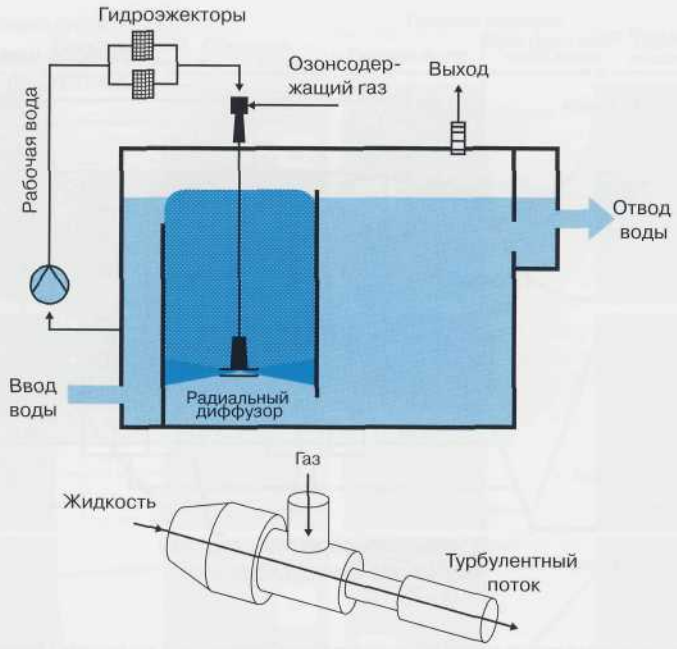


Рис. 18. Реакторы с радиальным диффузором и гидроэжектором

потока жидкости. Данный вариант обеспечивает лучший перенос озона: в гидроэжекторе одновременно осуществляется дисперсия газа и его смешивание с обрабатываемой водой.

4.3.3.3. U-образный реактор

U-образный реактор представляет собой две вертикальные концентрические трубы, сообщающиеся в нижней части (рис. 19). С помощью высокоскоростного насоса озонсодержащий газ подается со скоростью около 1,7 м/с и распространяется в нисходящем потоке обрабатываемой воды, находящейся в центральной трубе. Максимально допустимое соотношение расхода газа и жидкости составляет 0,17. В центральной трубе под воздействием скорости воды и роста давления образуются пузырьки малого размера. Сформированная эмульсия поступает восходящим потоком в кольцевое пространство реактора. Гидростатическое давление и продолжительность пребывания пузырьков газа в воде оказываются значительными, поскольку высота слоя воды обычно составляет 20 м. В результате облегчается процесс переноса озона в воду.

4.3.3.4. Насадочная колонна

В насадочной колонне подлежащая обработке вода подается противотоком газу, насыщенному озоном (рис. 20). Поступая сверху, она течет вниз под действием силы тяжести и распределяется в виде тонкой пленки и капель по поверхности насадки. Смачивание элементов насадки способствует увеличению поверхности контакта газовой и жидкой фаз.

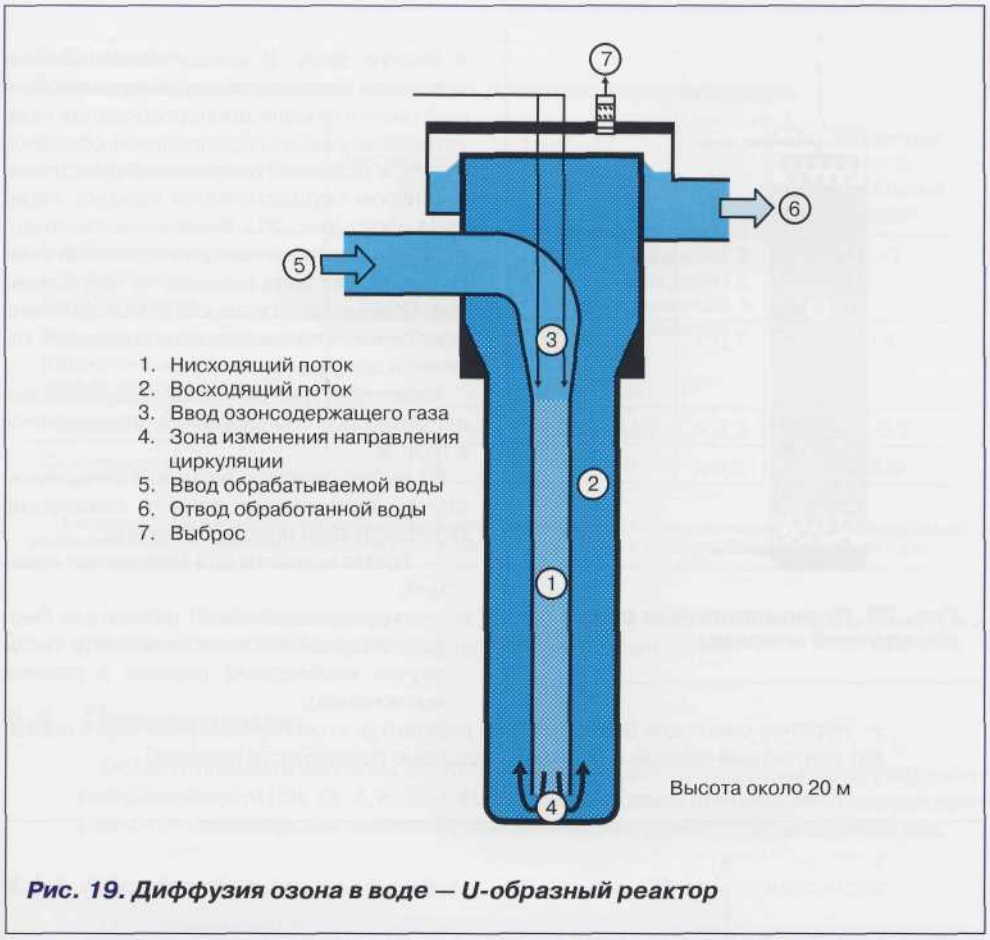


Рис. 19. Диффузия озона в воде — U-образный реактор

Насадка может быть засыпана в колонну произвольно либо уложена в определенном порядке. Она может быть из нержавеющей стали или керамики, должна обладать как можно большей удельной поверхностью и низким гидравлическим сопротивлением.

4.3.3.5. Статический смеситель

Статический смеситель представляет собой трубу, в которой установлены неподвижные элементы, позволяющие смешивать фазы благодаря последовательным разделениям потока. Такой смеситель монтируется в трубопровод; вода в него подается насосом и проходит со скоростью 0,5–1,7 м/с, а озон вводится в воду через специальные сопла, расположенные до зоны смешения. В реакторе образуются пузырьки газа диаметром порядка 1 мм, способствующие формированию значительной поверхности контакта фаз. Важнейшей характеристикой статического реактора является потеря напора, определяющая рассеивание энергии и размер пузырьков. Потеря напора зависит от расходов потоков, типа и количества элементов смесителя. Она может варьироваться в пределах 0,05–0,30 бар на погонный метр статического смесителя. Смеситель данного типа используется для ввода газа в головную часть контактной камеры аналогично гидроэжектору, а также для переноса озона

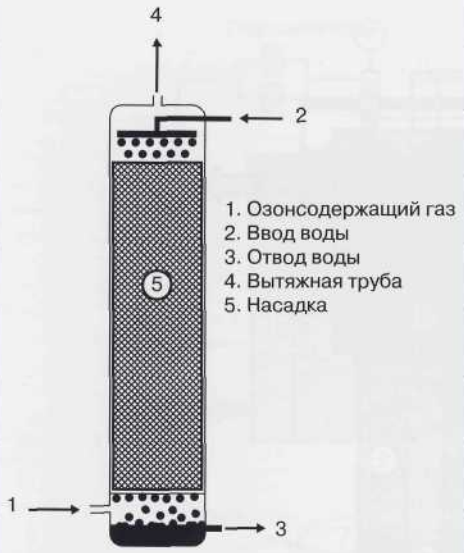


Рис. 20. Принципиальная схема насадочной колонны

в жидкую фазу. В классический вариант установки озонирования входит первичный смеситель для диспергирования газа, установленный на параллельной обводной линии, и основной статический смеситель, в котором осуществляется процесс переноса озона (рис. 21). В зависимости от допускаемой потери напора первичный смеситель может быть заменен на гидроэжектор. Обычно такая установка озонирования дополняется на выходе дегазационной колонной для разделения фаз.

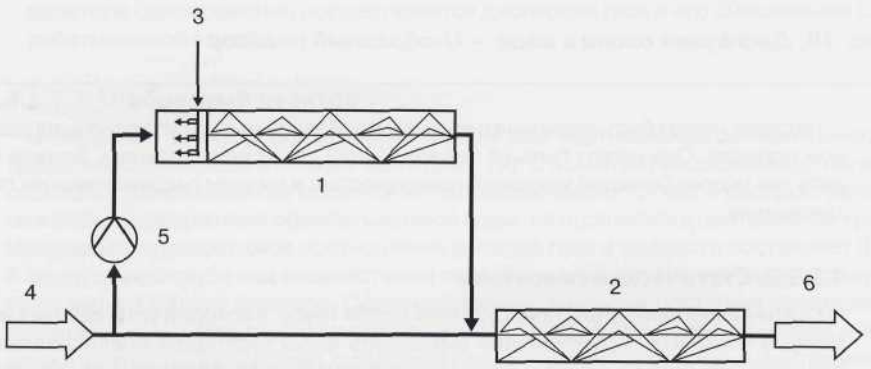
Характеристики основных описанных выше реакторов озонирования сравниваются в табл. 9.

На выбор реактора в каждом конкретном случае применения влияют следующие определяющие процесс факторы:

— время контакта для медленных реакций;

— гидродинамический режим для быстрых и среднебыстрых реакций (в таком случае необходимо течение в режиме вытеснения);

— перенос озона для очень быстрых реакций (в этом случае лучше всего подходят контактные камеры с большой площадью поверхности раздела).



1. Статический смеситель на обводной линии
2. Основной статический смеситель
3. Ввод озонсодержащего газа
4. Ввод обрабатываемой воды
5. Питающий насос для смесителя 1
6. Отвод обработанной воды

Рис. 21. Принципиальная схема установки со статическим смесителем

Таблица 9
Сравнение характеристик основных реакторов озонирования

Тип реактора	Диспергируемая фаза	$k_L \cdot a$, c^{-1}	ε_G[1]	Потребляемая мощность, кВт/м^3 объема реактора
Барботажная колонна с пористыми диффузорами	Газ	0,0001–0,1	< 0,2	0,01–1
Реактор с турбиной или радиальным диффузором	Газ	0,01–0,2	< 0,1	0,5–4
Насадочная колонна	Жидкость	0,005–0,02	> 0,3	0,01–0,2
Статический смеситель	Газ	0,1–10	≈ 0,5	10–200

[1] Безразмерный параметр, который характеризует удерживание газа в реакторе и рассчитывается как отношение объема, занимаемого газом в реакторе озонирования, к общему объему этого реактора.

В табл. 10 обобщены технические достоинства и недостатки каждого реактора и рекомендована наиболее подходящая область применения.

4.4. Применение

Область применения озона достаточно широка благодаря его высокой реакционной способности (см. гл. 3, п. 12.4.4). В обработке воды применение озона простирается от производства питьевой воды до очистки промышленных сточных вод.

4.4.1. Обработка питьевой воды

Озон применяется на различных стадиях водоподготовки в зависимости от характеристик исходной воды. Большое число примеров, иллюстрирующих применение озона, приведено в гл. 22, п. 1.

■ Стадия предварительного окисления

На стадии предварительного окисления озон используется для разрушения коллоидных частиц и макромолекул, а также для улучшения параметров коагуляции-флокуляции и, следовательно, процесса отстаивания. Осветленная вода обладает лучшими показателями по мутности и содержанию органики [общий органический углерод (ООУ), предшественники образования галоформ, вещества, придающие воде вкус и запах]. Помимо окисления озон позволяет удалять водоросли, присутствующие в поверхностных водах. Он также окисляет железо и марганец в подземных водах с малым содержанием органических веществ. Применяемая на стадии предварительного окисления доза озона составляет примерно 1 мг/л.

■ Стадия промежуточного или основного окисления

На данной стадии обработки воды роль озона заключается в окислении так называемых природных органических веществ. Он снимает цветность воды, загрязненной гумусовыми веществами. Озон трансформирует в биоразлагаемые вещества часто встречаемые органические соединения, придающие воде вкус и запах (на-

Таблица 10
Практические аспекты выбора реактора озонирования

Тип реактора	*Преимущества*	*Недостатки*	*Область применения*
Барботажная колонна с пористыми диффузорами	Относительно мягкая работа Низкая стоимость эксплуатации	Сложная конфигурация гидродинамических течений Большая высота жидкости Возможна кольматация пор	Небольшие дозы озона Медленная реакция Питьевая вода
Реактор с турбиной или радиальным диффузором	Хороший контакт озона и воды за счет лучшего перемешивания Гибкость относительно изменения расхода жидкости	Потребление энергии Обслуживание механического оборудования	Высокие дозы озона Реакция средней скорости Питьевая и сточная вода
U-образный реактор	Хороший перенос озона в воду благодаря гидродинамическим условиям Малая производственная площадь	Расходы на строительство вертикальной шахты Малые возможности в отношении изменения расхода жидкости	Быстрая реакция Питьевая вода
Насадочная колонна	Хороший перенос озона в воду за счет поршневого потока Низкая стоимость эксплуатации	Возможно засорение насадок	Быстрая реакция Промывка газа Получение озонированной воды
Статический смеситель	Хороший перенос озона и воды за счет лучшего перемешивания Низкая стоимость эксплуатации Небольшие размеры установки	Потребление энергии Очень короткое время контакта Возможна кольматация	Очень быстрая реакция Система диспергирования Питьевая и сточная вода

пример, геосмин и 2-метилизоборнеол), пестициды (глифосат, алдикарб, пентахлорофенол и др.), фенолы, детергенты, водорослевые токсины и другие химические вещества фармацевтического и/или гормонального происхождения (например, 17-α-этинилэстрадиол). Степень преобразования органических веществ зависит от их химического строения и условий среды. Для достижения рассчитанной степени очистки может оказаться необходимым дополнительное окисление радикалами, вызываемое, в частности, добавлением перекиси водорода. Этот способ продвинутого окисления требует получения разрешения, поскольку содержание образующихся вторичных продуктов окисления может выйти за пределы установленных норм (в Европе это касается, например, пестицидов и броматов).

В общем случае озонирование позволяет уменьшить токсичность содержащихся в воде веществ и повысить их способность к биоразложению [увеличение показате-

ля по биоразлагаемому органическому углероду (БРОУ) в озонированной воде], поэтому процесс основного озонирования практически всегда дополняется биофильтрацией на ГАУ. Это позволяет завершить удаление микрозагрязнений с одновременным сокращением дозы вводимого озона. Обычно она составляет 0,5–1 г на 1 г органического углерода.

■ Стадия обеззараживания

На этой стадии обработки воды озон реагирует с микроорганизмами так быстро, что значения параметра CT (см. гл. 3, п. 12.4.4) в большинстве случаев оказываются низкими. Данные, приведенные на рис. 22, показывают, что озон способен разрушить основные встречающиеся микроорганизмы. Несмотря на разброс значений, обусловленный различием экспериментальных условий и методик подсчета микроорганизмов (эксцистирование, инфективность), видно, что:

— самыми устойчивыми микроорганизмами являются простейшие, такие как цисты *Naegleria* и *Cryptosporidium*, окисление которых требует значений параметра CT в 100 раз больше, чем, например, это необходимо для бактерии *E. coli*;

— значение CT = 2 мг · мин/л является достаточным для разрушения 99 % бактерий, вирусов и цист *Giardia*.

Как и для любой другой химической реакции, действие озона на микроорганизмы зависит от условий реакционной среды, таких как значение pH, температура, присутствие других окисляющихся веществ и концентрации взвешенных веществ, а именно:

— величина pH обусловливает разложение озона: ее возрастание до основных значений уменьшает концентрацию растворенного озона и, следовательно, эффективность обеззараживания;

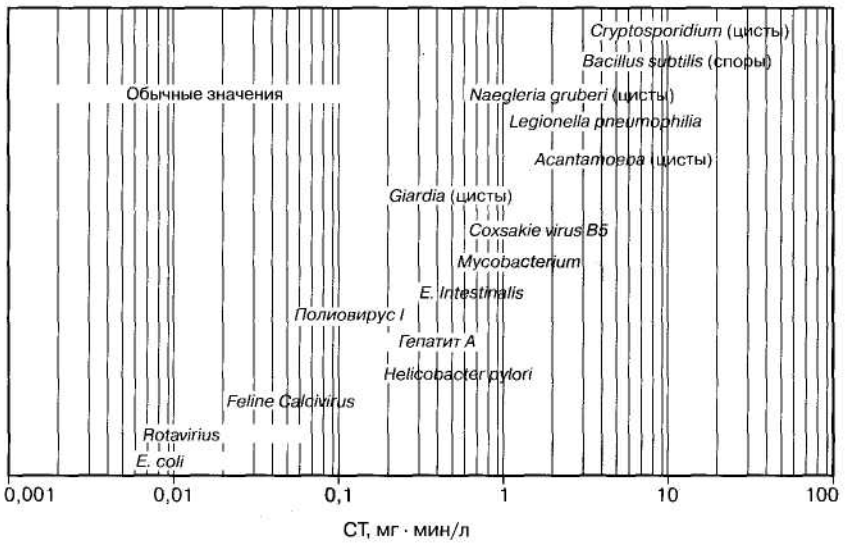
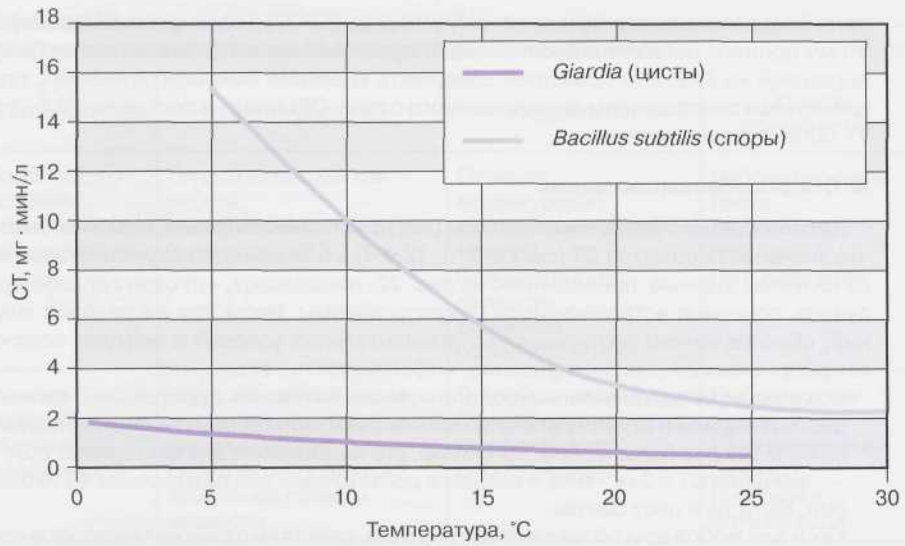


Рис. 22. Значения параметра CT для инактивации 2lg (99 %) микроорганизмов озоном при величине pH = 6–7,5 и температуре 5–25 °C



Примечание. Споры *Bacillus subtilis*, которые легче анализировать, часто используются для имитации поведения *Cryptosporidium parvum* при температуре больше 15 °C.

Рис. 23. Значения параметра CT для инактивации 2lg (99 %) цист Giardia и спор Bacillus subtilis при pH = 7–7,2 (реальные воды) в зависимости от температуры

— **рост температуры увеличивает эффективность обеззараживания** (рис. 23), хотя температура влияет на растворимость озона и скорость дезактивации противоположным образом;

— органические вещества вносят свой вклад в потребность воды в озоне и вступают в конкуренцию за озон с микроорганизмами (потребность в озоне — см. гл. 5, п. 4.1.4.3). Появление остаточного озона в воде наблюдается только тогда, когда количество внесенного окислителя превышает критическое значение, соответствующее немедленной потребности в озоне;

— взвешенные вещества могут защищать прикрепляющиеся на них микроорганизмы и затруднять таким образом обеззараживание (это справедливо для всех дезинфицирующих средств).

Значения параметра CT, которые надо поддерживать, зависят от целей обеззараживания. Установленные с 1964 г. условия обработки питьевой воды определяют, что остаточная концентрация озона 0,4 мг/л в течение 4 мин (CT = 1,6 мг · мин/л) обеспечит удаление 2,5lg цист *Giardia lamblia* при температуре 5 °C. Согласно более современным исследованиям для инактивации 1lg цист *Cryptosporidium* требуется CT = 4 мг · мин/л при 20 °C и CT = 10 мг · мг/л при 10 °C (данные, полученные USEPA — Управлением по охране окружающей среды в США). Но при этом применение озона может оказаться не соответствующим нормам по бромат-иону.

Образование броморганических соединений остается весьма незначительным явлением на фоне основных процессов озонирования. Конверсия бромидов в броматы может быть минимизирована следующим образом:

— контроль значения pH для ограничения разложения озона до гидроксильного радикала (см. гл. 3, п. 12.4.4) и сдвига равновесия $HOBr/BrO^-$ (рис. 24, влияние величины pH для CT = 15);

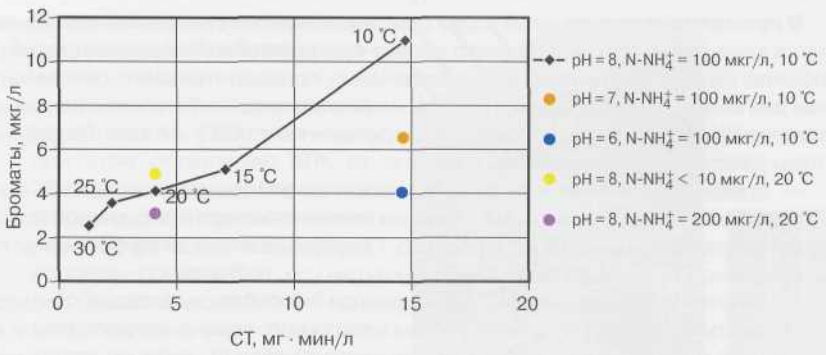


Рис. 24. Пример возрастания концентрации бромат-иона в процессе озонирования речной воды в целях инактивации 2lg Cryptosporidium (при начальной концентрации бромида 60 мг/л)

— добавление гидрата окиси аммония, который очень быстро вступает в реакцию с бромноватистой кислотой;

— управление гидродинамическим режимом в контактной камере с адаптацией условий для озонирования.

Образование броматов в процессе озонирования воды является следствием окисления бромид-ионов по сложному механизму, в котором задействованы озон и гидроксильный радикал (рис. 25). В природных водах при величине pH = 6–8 озон играет ключевую роль в образовании бромноватистой кислоты HOBr, которую гидроксильный радикал $HO^{\cdot}$ окисляет затем до бромит-иона BrO_2^-, легко превращаемого озоном в бромат BrO_3^-.

Изменение концентрации бромат-ионов можно оценить, зная начальную концентрацию бромида, концентрацию растворенного озона, значение pH, температуру и время контакта.

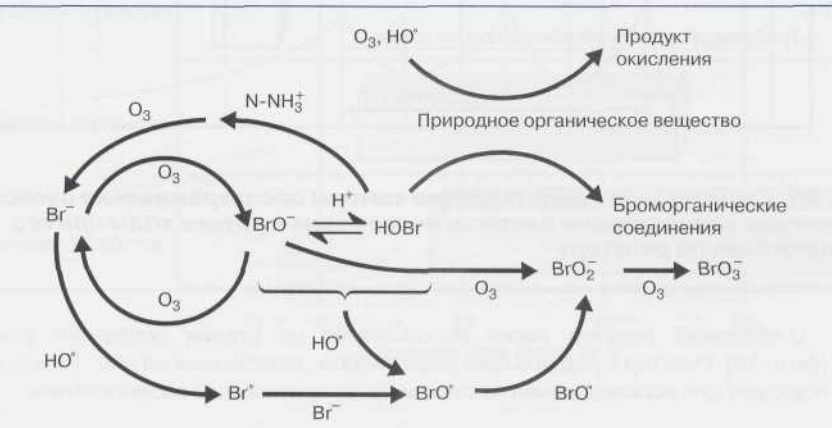


Рис. 25. Реакции, провоцируемые бромид-ионами в процессе озонирования природных вод

В производстве питьевой воды основными реакторами озонирования являются камеры с отсеками. Одного отсека при времени контакта несколько минут обычно бывает достаточно для обеспечения предварительного окисления, тогда как для основного окисления и обеззараживания предпочтительнее использование камер с двумя или тремя отсеками при времени контакта 8–15 мин. Подобные реакторы рассчитываются с учетом того, что:

— время пребывания в реакторе корректно описывается моделью, в которой учитывается диффузия озона в каждом отсеке реактора и поршневой поток обрабатываемой воды через весь реактор. Гидродинамическая эффективность по показателю T10 определяется опытным путем (см. п. 2.3.1);

— кинетические параметры (немедленная потребность в озоне, последующая скорость потребления озона с учетом возможного получения остаточной концентрации) определяются либо лабораторными тестами, либо по аналогии с действующими реакторами.

Материальный баланс по озону позволяет определить значения рабочих параметров, таких как расход газа в каждом отсеке, в зависимости от геометрических характеристик и рабочих ограничений (желаемые остаточные концентрации озона для обеззараживания или окислительной обработки — рис. 26).

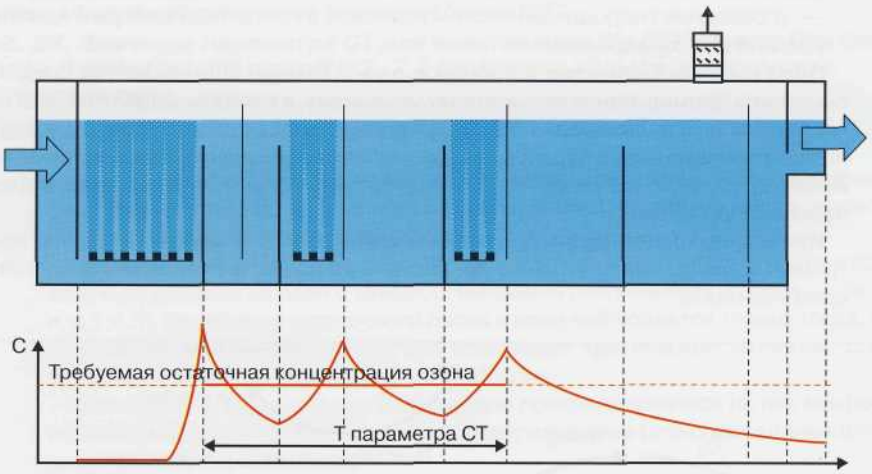


Рис. 26. Схематичное представление камеры обеззараживания озоном и изменение концентрации растворенного озона в потоке воды при его продвижении по реактору

U-образный реактор также используется на стадии основного окисления (фото 10). Реактор с радиальным диффузором, показанный на рис. 18, в основном подходит для использования на стадии предварительного озонирования.

4.4.2. Городские сточные воды

Применение озона в обработке сточных вод отвечает нескольким перечисленным ниже целям.

После физико-химической или биологической обработки озонирование позволяет:

— провести обеззараживание обработанных ГСВ, уменьшая при этом остаточную ХПК от 20 % до минимума, перед повторным их использованием или сбросом в защищаемые водоемы-приемники;

— обесцветить и удалить 4–8 мг/л детергентов в воде при дозе озона порядка 30 мг/л (в случае ГСВ и смешанных потоков сточных вод текстильной промышленности).

Реакторы озонирования, применяемые в обработке сточных вод, в основном представляют собой камеры с отсеками такого же типа, как и для озонирования питьевой воды. При обеззараживании скорость инактивации бактерий или вирусов высока и нет необходимости в остаточной концентрации озона. Для проведения процесса в такой камере достаточно времени

а)



Верхняя часть часть колонны реактора озонирования

б)



Головка устройства введения озона

Фото 10. Озонирование воды после нитрификации и перед фильтрацией на ГАУ. U-образный реактор. Расход 1500 м³/ч. Станция «Le Pecq» (Ивелин, Франция) компании «Lyonnaise des Eaux»

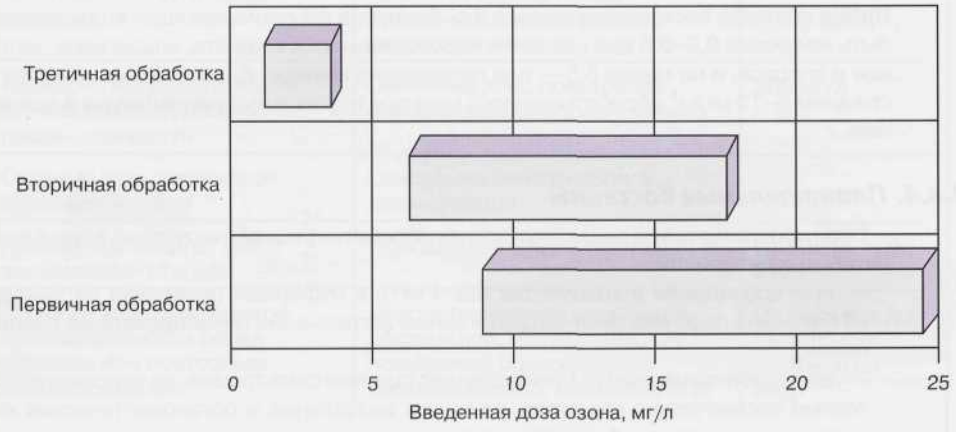


Рис. 27. Доза озона для инактивации 2lg бактерий E. coli в ГСВ на различных стадиях обработки

контакта 2 мин и менее. В реакторах обеззараживания озоном можно использовать системы статического перемешивания.

Эффективность обеззараживания часто оценивается по количеству озона, требуемого для инактивации фекальных колиформ, в частности бактерии *E. coli*. Она возрастает по мере улучшения качества воды при движении по линии обработки вследствие уменьшения концентрации других окисляющихся веществ. На рис. 27 на масштабной сетке показаны величины доз озона при обработке им первичных, вторичных и третичных потоков. В большинстве случаев обрабатывать первичный поток нецелесообразно. Озонированию необходимо подвергать воду хорошего качества, по меньшей мере вторичный поток сточных вод (БПК < 20 мг/л и ВВ < 20 мг/л), иначе снижение количества бактерий и вирусов может быть весьма ограниченным (менее 2lg).

В технологиях обработки ГСВ активным илом ввод озона в отведенный обводной поток **уменьшает образование избыточного ила** (см. гл. 11, п. 4.3, способ **Biolysis O**) и одновременно приводит к улучшению характеристик биохлопьев. Озон быстро действует на осадок, и для этого требуется реактор с усиленным перемешиванием, в котором создается значительная поверхность массообмена.

В обработке избыточного биологического ила, *полученного после анаэробного сбраживания или аэробной стабилизации*, озонирование улучшает процессы уплотнения и обезвоживания и препятствует образованию неприятного запаха.

4.4.3. Дезодорирование и очистка газов

Под дезодорированием понимают удаление пахучих соединений (см. гл. 16, п. 2). Озон используют для окисления серосодержащих веществ (сульфидов и меркаптанов, таких как сероводород и метилмеркаптан), аминов (например, этиламина и триметиламина), кетонов, спиртов и альдегидов. Существует несколько примеров такого промышленного использования озона. Озон вводится в промывающую башню (насадочную колонну), в которой протекает влажное окисление (см. рис. 20). Время контакта составляет порядка 3 с. Величина pH промывающей воды должна быть на уровне 9,0–9,5 для удаления серосодержащих веществ, альдегидов, кетонов и спиртов, и не менее 6,5 — для разложения аминов. Доза озона составляет в среднем 6–12 мг/м^3 обрабатываемого газа при нормальных температуре и давлении.

4.4.4. Плавательные бассейны

Озон используется на различных этапах обработки рециркулирующей воды в плавательных бассейнах:

— при добавлении в количестве 0,5–1 мг/л в буферный резервуар на выходе из бассейна озон окисляет антропогенные загрязнения (аминированные соединения);

— если озон применяется между двумя стадиями фильтрации, он окисляет остаточные органические вещества, улучшает визуальные и органолептические характеристики воды и обеззараживает ее;

— при вводе в воду перед ее подачей в бассейн озон становится бактерицидным и противовирусным барьером.

В бассейнах чаще всего в качестве реакторов озонирования используются барботажные колонны. Системы со статическим смесителем могут быть применены для обработки воды до фильтрации.

4.4.5. Промышленные сточные воды

Применение озона для обработки промышленных стоков весьма разнообразно, о чем свидетельствуют данные по реализованным сооружениям, приведенные в табл. 11. Указанные в ней дозы озона сильно варьируются в зависимости от преследуемой цели и характеристик обрабатываемой воды.

Таблица 11
Применение озона в обработке промышленных сточных вод

Объект применения	*Цели*	*Доза озона*
Полностью оборотная вода морских аквариумов или бассейнов для разведения рыбы	Обеззараживание, окисление органического азота, повышение способности к биоразложению	–
Сточные воды гальванических цехов	Окисление цианидов	2,8 мг/г цианидов
Оборотные промывные воды в электронной промышленности	Окисление органических веществ, обеззараживание	2 мг/л
Сточные воды текстильной промышленности	Обесцвечивание, окисление поверхностно-активных веществ	50–100 мг/л
Сточные воды нефтепереработки	Окисление фенолов, продление срока работы активированного угля на последующем этапе обработки	40–400 мг/л
Сточные воды бумажной промышленности перед сбросом	Обесцвечивание, снижение уровня абсорбируемых органических галогенидов, детоксикация	100–200 мг/л
Повторно используемые сточные воды бумажной промышленности	Снижение ХПК, повышение способности к биоразложению	300 мг/л
Сточные воды резиновой промышленности	Окисление бензотиазолов, детоксикация	–
Дренажные воды от мест захоронений отходов	Обесцвечивание, снижение ХПК	От 500 мг/л до 2 г/л
Сточные воды химической промышленности перед сбросом или повторным использованием	Дезодорирование, окисление пестицидов, обесцвечивание, повышение способности к биоразложению, снижение ХПК	От 500 мг/л до нескольких граммов на литр

Для каждого случая применения озона реактор следует выбирать в зависимости от скорости реакций и характеристик воды. Например, это может быть насадочная колонна для обеззараживания исходной или повторно используемой воды в бассейнах для разведения рыбы, система со статичным смесителем для обесцвечива-



Фото 11. Установка озонирования с рядом последовательных реакторов с радиальным диффузором

ния воды с малым содержанием взвешенных частиц или реактор с радиальным диффузором для обработки сточных вод при значительном времени контакта (фото 11). Реакторы рассчитываются на основе изучения кинетических параметров, проводимого в непрерывном или периодическом режиме.

4.4.6. Применение в промышленности

Реакционная способность озона используется на различных этапах промышленного производства:

— отбеливание бумажной массы (см. гл. 2, п. 5.6.1.2);
— очистка (отбеливание) каолина и карбоната кальция;
— синтез химических продуктов, ароматизаторов, органических кислот и др.;
— очистка серной и фосфорной кислот;
— отбеливание тростникового сахара;
— кондиционирование пищевых продуктов.

4.5. Каталитическое озонирование: способ Toccata

Способ **Toccata** предназначен для частичного или полного разложения **растворенной органической части ХПК, которая трудно окисляется биологическим путем**. Речь идет:

— или об остаточном загрязнении после биологической обработки;
— или о более или менее концентрированных сточных водах, содержащих токсичные загрязнители (антибиотики, пестициды и др.), запрещающие всякую биологическую обработку.

Способ **Toccata** — это процесс гетерогенного катализа, основанный на генерации в реакционной среде с озоном вторичного, более мощного окислителя (неустойчивых соединений, образующихся в результате реакции озона с твердым катализатором). Процесс протекает при температуре и давлении, близких к комнатным. Он принадлежит к группе процессов, называемых углубленным окислением (см. гл. 3, п. 12.4.9). Окисление органических веществ происходит в результате контакта трех фаз: обрабатываемой воды, твердого катализатора и озонсодержащего газа.

Каталитическое озонирование обеспечивает надежное удаление ХПК без реакционных ограничений, каковые обычно встречаются в процессе озонирования, когда необходима глубокая очистка. По сравнению с простым озонированием каталитическое имеет два благоприятных эффекта (рис. 28):

— увеличение скорости удаления ХПК и потребности в озоне на количество удаленной ХПК в первой фазе окисления, когда активен только озон;

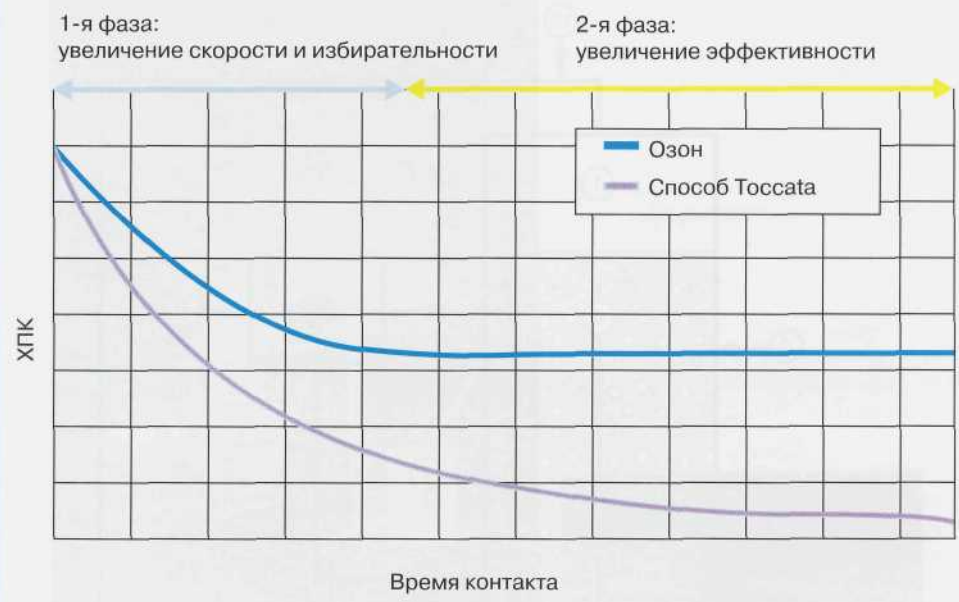


Рис. 28. Типичные кривые снижения ХПК

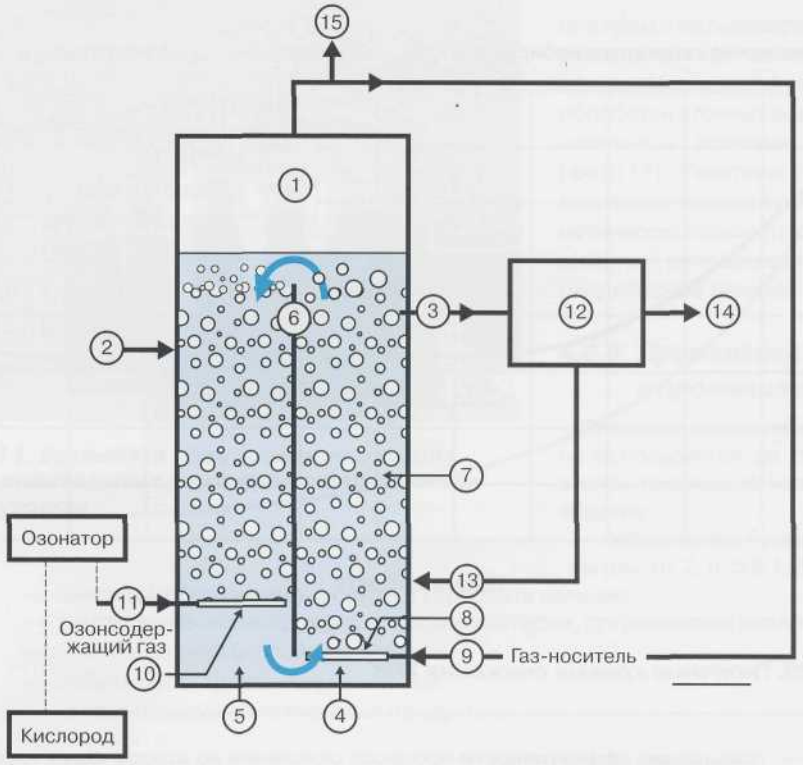
— повышение эффективности процесса окисления во второй фазе, на которой озон может вообще не потребоваться в отличие от режима обычного озонирования.

С химической точки зрения окисление органических веществ каталитическим озонированием не отличается от окисления обычным озонированием: образуются вещества с меньшим молекулярным весом, полярной химической связью и насыщенные кислородом типа альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

При каталитическом окислении озоном часть неразлагаемой живыми организмами ХПК **приобретает способность к биоразложению**, поэтому вполне целесообразно сочетать каталитическое озонирование с последующей биологической обработкой (например, на установке **Biofor**).

Компания «Дегремон» разработала катализаторы двух видов, адаптированных к различным типам реакторов в зависимости от области применения:

— **порошок со средним размером гранул несколько сотен микрометров**; при его использовании следует создать однородную суспензию катализатора в жидкости в **реакторе «с подвижным слоем»**, в который затем подается озон в виде мелких пузырьков (рис. 29 и фото 12). Реактор состоит из двух сообщающихся отсеков, между которыми непрерывно циркулирует суспензия катализатора под действием впускаемого газа-носителя, обычно воздуха, в один из отсеков. Озонирование происходит во втором отсеке при подаче в него противотоком реактивного озонсодержащего газа. Таким образом, поток озона попадает в зависимость от скорости реакции в сточной воде без учета гидравлического поддержания катализатора во взвешенном состоянии. После отделения твердой фазы от жидкости (отстаивание, микрофильтрация, гидроциклон, мембрана и т. д.) катализатор используется повторно в непрерывном режиме;



1. Реактор
2. Подача жидкости
3. Отвод воды после окисления
4. Секция диффузии газа-носителя
5. Секция диффузии озонсодержащего газа
6. Вертикальная перегородка
7. Катализатор
8. Система диффузии газа-носителя
9. Подвод газа-носителя
10. Система диффузии озонсодержащего газа
11. Впуск озонсодержащего газа
12. Устройство для разделения жидкой и твердой фаз
13. Возврат катализатора
14. Отвод обработанной воды
15. Выброс газа

Рис. 29. Схема работы реактора Toccata с подвижным слоем

— **частицы диаметром несколько миллиметров**, предназначенные для классического аппарата с неподвижным слоем загрузки, с восходящим потоком воды и озонсодержащего газа (рис. 30).

Способ **Toccata** может применяться для обработки промышленных сточных вод различного происхождения в целях более интенсивного окисления (см. примеры на рис. 31). В противоположность обычному озонированию или процессам окисления радикалами, таким как O_3/H_2O_2 или O_3/ультрафиолет, качество обрабатываемой воды оказывает относительно малое влияние на процесс каталитического окисления, поскольку последний контролируется активностью катализатора и не подвержен ингибирующему влиянию улавливающих свободные радикалы веществ, часто присутствующих в промышленных сточных водах. Из этого следует, что по сравне-

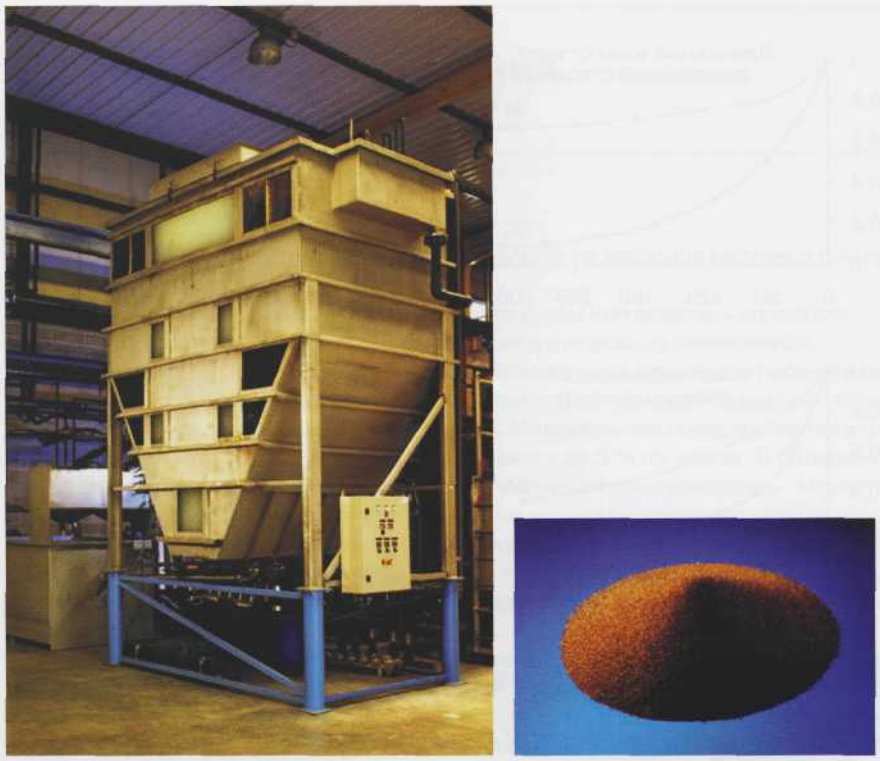
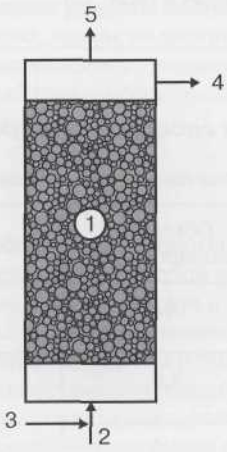


***Фото 12.** Аппарат для реализации способа Toccata с катализатором в виде порошка*



1. Слой катализатора
2. Подача воды
3. Подвод озонсодержащего газа
4. Отвод обработанной воды
5. Выброс газа

***Рис. 30.** Принципиальная схема работы реактора Toccata с неподвижным слоем*

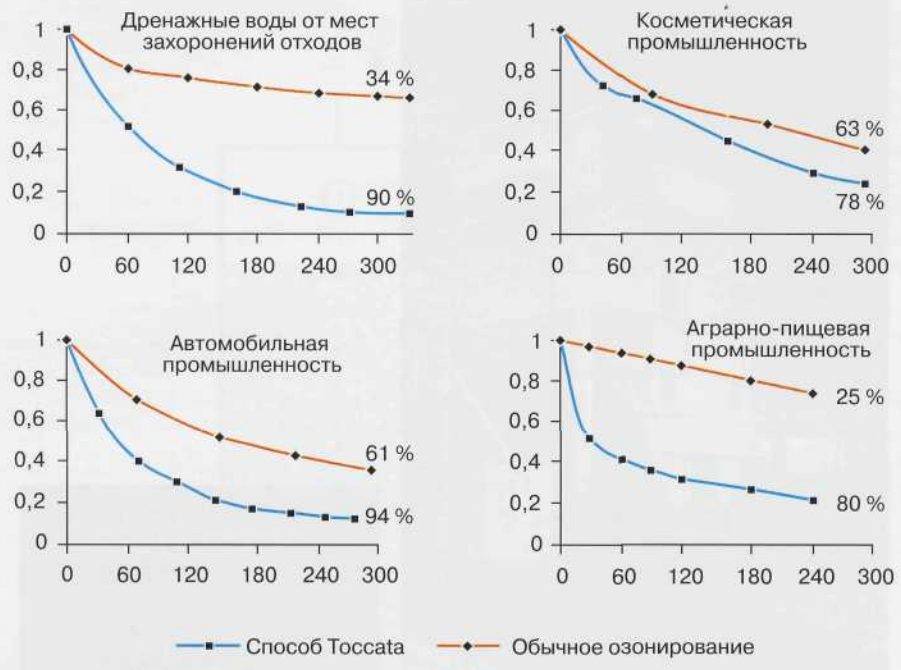


Рис. 31. Кинетика удаления ХПК в процессе обычного и каталитического озонирования Toccata

нию с традиционным озонированием активность и селективность каталитической системы озонирования позволяет существенно уменьшить количество подаваемого озона при таком же снижении ХПК (см. примеры в табл. 12).

Таблица 12
Дозы озона для снижения ХПК при различных способах озонирования

Промышленные сточные воды	*Уменьшение по ХПК, %*	*Доза озона, г на 1 г удаленной ХПК*	
		Обычное озонирование	*Способ Toccata*
Дренажные воды от мест захоронений отходов	34	14,1	2,3
Косметическая промышленность	63	3,8	3,2
Автомобильная промышленность	61	3,3	2,8
Сельское хозяйство	25	21,5	4,3

5. Другие способы окисления и обеззараживания

5.1. Перманганат калия

В промышленности перманганат калия получают из диоксида марганца (минерал пиролюзит) следующим образом:

— сначала диоксид окисляют до манганата сухим или влажным способом;

— затем манганат окисляют до перманганата с помощью электролиза.

В зависимости от происхождения исходного минерала в конечном продукте могут в следовых количествах находиться металлические примеси (мышьяк, кадмий, хром, ртуть, никель, свинец, сурьма, селен). Минимальное содержание перманганата калия в соответствии с нормами составляет 98,5 % по массе. В большинстве случаев он представляет собой мелкие темно-фиолетовые кристаллы. Может храниться при комнатной температуре в закрытых емкостях, которые в соответствии с действующими правилами должны быть либо из защищенной стали, либо из пластмассы. Перманганат растворяют в воде с получением раствора концентрацией примерно 3 г/л, который затем подают в обрабатываемую воду с помощью дозирующего насоса.

Перманганат калия относится к достаточно дорогим реагентам. В основном его используют для предварительной обработки питьевой воды в целях удаления растворенных железа и марганца (см. гл. 3, п. 12.4.5, и гл. 22, пп. 2.1.2, 2.2.2). Причем для удаления марганца он более эффективен, чем хлор. Перманганат калия применяют также в следующих случаях:

— для предотвращения развития водорослей в резервуарах с исходной водой;

— для предварительного окисления природных вод в целях снижения цветности, удаления привкуса и запаха или минимизации образования тригалогенметанов на последующей стадии хлорирования.

Применение данного реагента для окисления органических веществ малораспространено, так как он достаточно селективен по отношению к ним. В связи с этим количество вводимого перманганата следует рассчитывать в зависимости от состава обрабатываемой воды, поскольку передозировка приведет к окрашиванию ее в розовый цвет.

5.2. Бром

Химическая формула брома Br_2. В нормальных условиях по температуре и давлению он представляет собой рыже-коричневую жидкость. Она летуча и испускает удушливые, раздражающие и токсичные пары. При растворении в воде бром ведет себя как хлор, за исключением того, что при высоких значениях pH находится в форме молекулярного брома и бромноватистой кислоты. Согласно разного рода окислительно-восстановительным потенциалам окислительная способность брома по сравнению с хлором оказывается ниже в кислой среде, такой же — в нейтральной и более высокой — в щелочной среде. Кроме того, бромамины менее стабильны, чем неорганические хлорамины.

Благодаря своим антисептическим и противоводорослевым свойствам бром используется для обеззараживания воды в плавательных бассейнах. Особенно он подходит для случаев, когда нежелателен раздражающий хлорный запах, например

в горячих ваннах. В воду бром вводят в виде таблеток, содержащих 70 % активного соединения, через дозирующее устройство. Дозировка составляет порядка 1 г/м^3.

5.3. Перекись водорода

Техническая перекись водорода выпускается в виде раствора с массовой концентрацией 35, 50 и 70 % (см. гл. 3, п. 12.4.6). Она представляет собой бесцветную слабовязкую жидкость без запаха. Для предотвращения разложения в нее добавляют минеральные стабилизаторы. При правильном хранении и использовании — емкости и дозирующие устройства из нержавеющей стали, хранение в прохладном месте в отсутствие легко воспламеняющихся веществ и источников энергии — разложение не превышает 1 %.

В обработке воды перекись водорода применяют:

— для уменьшения количества выделяющегося в канализационных потоках сероводорода;

— для удаления цианидов и сульфидов из промышленных сточных вод;

— для обработки питающих потоков в биологических системах очистки при вспучивании ила;

— для промывки газов и удаления из них оксидов азота и серы и меркаптанов, образующихся в промышленных цехах;

— для обеззараживания охлаждающей воды и ограничения развития в ней бактерий и водорослей.

5.4. Надуксусная кислота

На рынке надуксусная кислота (гидроперекись ацетила) предлагается в виде концентрированных (около 40 %) и разбавленных (0,4–2,5 %) растворов. Растворы стабилизируются различными способами для сохранения их окислительных свойств в течение 8–10 мес в условиях хранения, сходных с рекомендованными для хранения перекиси водорода.

Из-за высокой стоимости надуксусная кислота может быть использована при обработке воды только как временная мера в следующих случаях:

— для обеззараживания городских сточных вод в купальный сезон;

— для обеззараживания шламов (осадков);

— для ограничения разбухания илов.

Пока получено немного данных, характеризующих эти процессы. Известно, что введение 2–4 мг надуксусной кислоты на 1 л обрабатываемой жидкости позволяет удалить в городских стоках более 90 % общих колиформ. С помощью этой кислоты, при дозе более 250 мг/л, можно в течение 1–4 нед провести инактивацию сальмонелл в избыточных активных илах.

6. Обеззараживание ультрафиолетовым излучением

Как было показано (см. гл. 3, п. 12.4.8), обеззараживание ультрафиолетовым излучением (УФИ) имеет следующие преимущества:

— быстрая инактивация болезнетворных бактерий;

— почти полное отсутствие побочных продуктов;

— высокая эффективность против большинства видов бактерий и цист простейших.

Это делает УФИ одним из лучших инструментов для обеззараживания городских и промышленных сточных вод, а также питьевой воды.

6.1. Основные принципы и терминология

6.1.1. Терминология

Падение численности: разница между числом микроорганизмов до и после обеззараживания. Падение численности обычно выражается десятичным логарифмом.

Балласт: электромагнитный и/или электронный элемент, предназначенный для включения разрядной лампы и контроля ее работы.

«Биопроба»: биологический тест на обеззараживание, позволяющий оценить возможности системы обеззараживания (в уменьшенном или промышленном масштабе). В тесте «Биопроба» используется процедура введения микроорганизмов на входе в систему обеззараживания.

УФИ: электромагнитное излучение с длиной волны в интервале 100–400 нм.

УФИ-С: электромагнитное излучение с длиной волны 200–280 нм, соответствующее бактерицидной области.

Доза УФИ-С, мДж/см^2: энергия УФИ-С, применяемая или необходимая для данного значения падения численности данного микроорганизма. Доза УФИ-С определяется потоком УФИ-С за время облучения.

Поток УФИ-С, Вт/см^2: мощность излучения, полученная сферой бесконечно малого размера. Говоря об УФИ-реакторах, часто путают понятия интенсивности (см. ниже) и потока.

Кварцевая трубка: трубка, защищающая УФИ-лампу от контакта с водой и пропускающая УФИ.

Интенсивность УФИ-С (энергия на площадь, Вт/см^2): поток УФИ-С, полученный бесконечно малой поверхностью. Очень часто используют также термин «облученность».

Модуль: элемент системы, состоящий из множества УФИ-ламп, смонтированных в определенном порядке на одной раме. Каждый модуль имеет собственное электропитание.

Линия модулей: группа модулей, расположенных вдоль всего канала, в котором осуществляется УФИ-обработка воды.

Закрытый реактор: УФИ-реактор в форме трубки, работающий под давлением.

Открытый реактор: УФИ-реактор, расположенный в канале с постоянном уровнем.

Проницаемость УФИ-С, %: отношение между испущенным излучением и излучением, переданным через слой воды (1–5 см). В обработке сточных вод данное измерение проводится на фильтрованной (прозрачность с фильтрацией) и нефильтрованной (прозрачность без фильтрации) пробах. Следует следить за репрезентативностью проб по времени (в течение суток, месяца).

6.1.2. Действие УФИ на ДНК и РНК

Нуклеиновые кислоты — дезоксирибонуклеиновая (ДНК) и рибонуклеиновая (РНК) — являются фундаментальными элементами в репродуктивной системе всех микроорганизмов. В гл. 3, п. 12.4.8, было показано, что нуклеотиды, составляющие

ДНК и РНК, очень сильно поглощают УФИ с длиной волны в интервале 220–290 нм с максимумом 260 нм. При этом нуклеотиды повреждаются, и в них блокируется процесс воспроизводства клеток. Облученные клетки живут еще некоторое время, но неспособными к воспроизводству и заражению потенциального хозяина.

6.1.3. Необходимые дозы

Расчетная доза излучения назначается в зависимости от микроорганизмов и целей обеззараживания (простое снижение численности или максимально возможное). Ее можно определить на основании экспериментальных данных или, особенно при обработке сточных вод, с помощью теста на инактивацию (см. п. 6.3).

■ Расчетная доза в зависимости от микроорганизма

При конкретном снижении численности доза излучения меняется в зависимости от микроорганизма. В лабораторных условиях легко получить кривые инактивации для некоторых микроорганизмов типа фекальных и общих колиформ (например, *E. Coli*), колифага MS2 (рис. 33). Для других микроорганизмов, например для сальмонеллы, вируса полиомиелита или гепатита, это сделать гораздо сложнее. Поэтому при определении расчетной дозы излучения для таких микроорганизмов часто пользуются сравнительной таблицей (табл. 13).

■ Расчетная доза излучения в зависимости от максимально допустимого значения в выбросе

С ужесточением норм качества воды доза излучения увеличивается. Зависимость нелинейна для сточных вод, поскольку в них присутствуют взвешенные вещества, которые могут сильно экранировать и даже инкапсулировать микроорганизмы (рис. 32). Чем больше размер и концентрация взвешенных частиц, тем сложнее достичь требуемого качества воды (например, норма «Title 22» из законодательства штата Калифорния, США).

Таблица 13
Допустимые соотношения дозы облучения в зависимости от микроорганизма

Микроорганизм	*Относительная доза*
Escherichia coli	1,0
Streptococcus faecalis	1,3
Salmonella spp.	0,9–1,2
Bacillus subtilis	2,1
Bacillus subtilis spores	3,5
Polio virus	1,5–3,5
Coxsackie virus	3,5–4,5
Echo virus	3,2–3,6
Hepatitis A virus	1,2–2,1
Колифаг MS2	4,1–7,4



Рис. 32. Пример кривой инактивации фекальных колиформ в городских сточных водах

■ **Расчетная доза излучения в зависимости от требуемого снижения количества микроорганизмов (nlg)**

Доза определяется на основании кривых инактивации референтных микроорганизмов. Когда речь идет о сточных водах, нужно удостовериться, что заданное снижение численности микроорганизмов достижимо в присутствии взвешенных частиц.

6.2. Типы источников УФИ

В табл. 14 даны основные характеристики ламп, являющихся источниками УФИ.

6.3. Биологический тест «Биопроба»

«Биопроба» — это **тест, оценивающий УФИ-реактор**. Проводится в два этапа. На первом, лабораторном, этапе определяется отклик микроорганизмов на различные дозы УФИ. Микроорганизмы облучаются ультрафиолетом в течение определенного времени при помощи коллиматора, позволяющего генерировать точно измеряемые дозы излучения (рис. 34). Тип микроорганизма выбирается в зависимости от условий линейности, от устойчивости к УФИ, от сохранения и воспроизводимости. Типичная кривая изображена на рис. 33.

Второй этап «Биопробы» проводится на производственной площадке. Он состоит в определении эффективности системы обеззараживания при разных расходах системы УФИ-обеззараживания. На этом этапе используются те же микроорганизмы, что и на предыдущем. Измерение полученного уровня инактивации (логарифм снижения численности) позволяет с помощью данных теста с коллиматором определить реальную дозу УФИ, которую выдает данная система обеззараживания. На рис. 35 приведен пример. Полученная кривая позволяет на основании значений

Таблица 14
Характеристики основных УФИ-ламп

Тип лампы	*Низкое давление*	*Низкое давление, высокая интенсивность*	*Среднее и высокое давление*	*Вспышка*	*Эксимер*
Спектр[1]	МС	МС	РС	РС	МС
Состав	Благородные газы + ртуть	Благородные газы + ртуть или металлические соединения	Благородные газы + ртуть	Ксенон	Благородные газы + галиды
Мощность УФИ-С, Вт	13–27	26–300	150–500	100–500	100–1000
Плотность УФИ-С, Вт/см[2]	0,2	0,8	7	20	10
КПД, %[3]	30– 35	30–35	8–10	8–10	8–10
Рабочая температура, °С	55–65	105–200	600–700	800–1000	800–1000
Срок службы, ч	9000–13 000	8000–13 000	5000–6000	1000–3000	4000–6000
Сравнительная стоимость[4]	1	1	1	2	3

[1] Монохроматический (МС) или полихроматический (РС).
[2] На сантиметр длины дуги.
[3] Отношение энергии УФИ-С к энергии, подаваемой на всю лампу + балласт.
[4] Сравнительная стоимость при эквивалентной мощности УФИ-С.

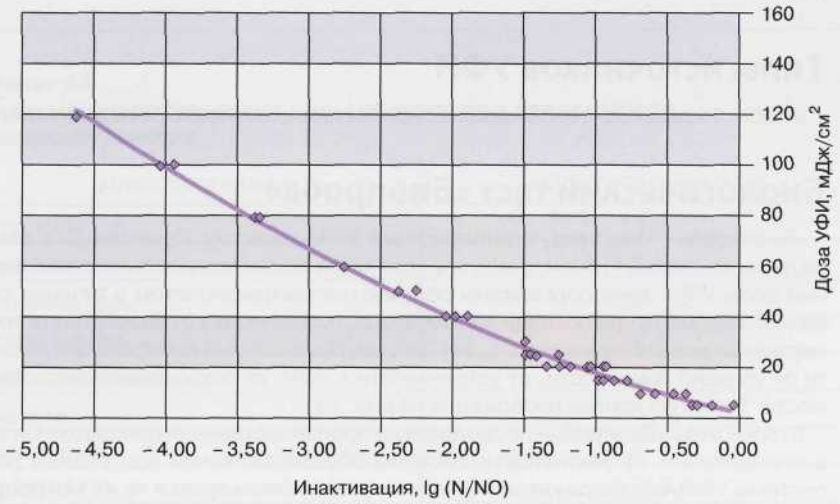


Рис. 33. Тест на инактивацию колифагов MS2 с использованием коллиматора

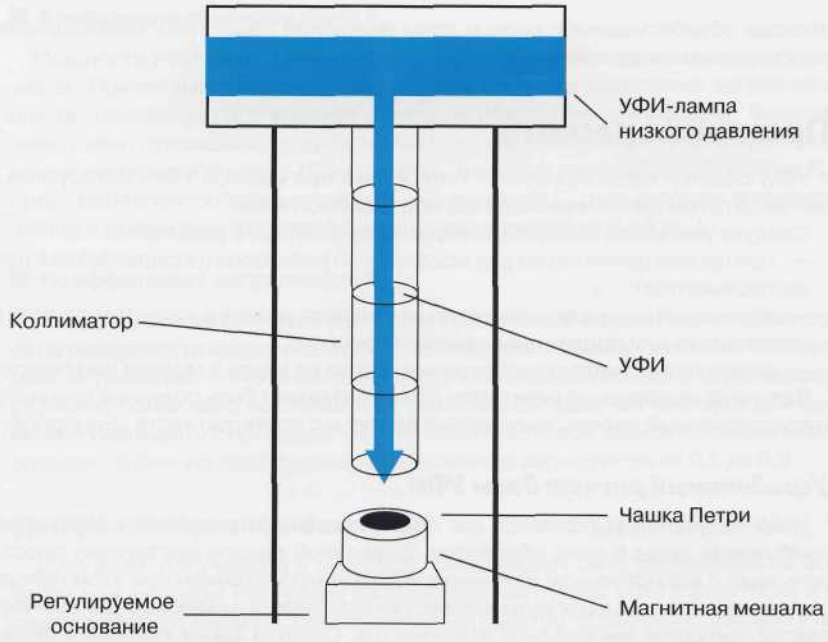


Рис. 34. УФИ-коллиматор

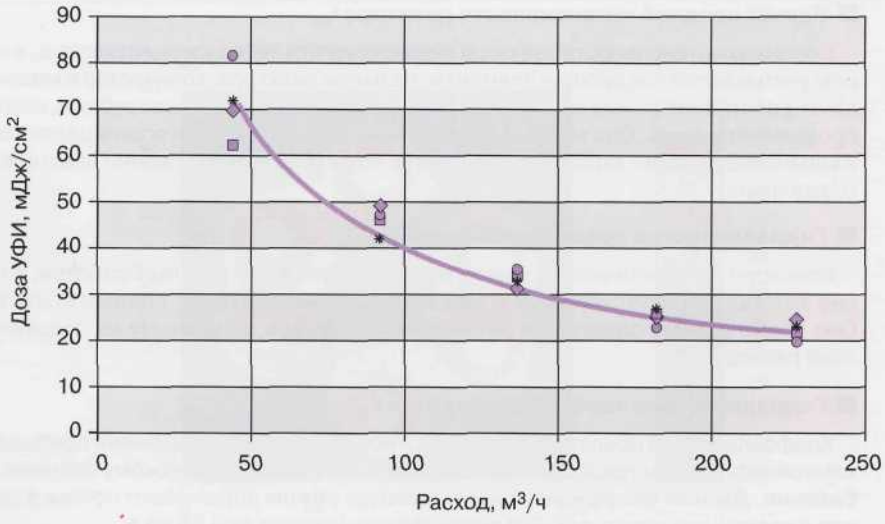


Рис. 35. Пример результатов теста «Биопроба» на пилотной установке Aquaray 40 HO

расхода обрабатываемой воды и дозы излучения подсчитать необходимое число реакторов или модулей.

6.4. Принципы расчета

УФИ-реактор характеризуется потерей напора и дозой УФИ, которую он способен выдать при данном расходе обрабатываемой воды.

Следует учитывать следующие виды потерь напора в реакторе:

— при прохождении через ряд модулей или реакторов (определяется в процессе экспериментов);

— обусловленная наличием системы контроля уровня в открытых каналах (с фиксированным или подвижным сливным порогом);

— связанная с системой успокоения потока на входе в модули или реакторы.

Величина выдаваемой реактором дозы УФИ может быть получена тремя способами: усредненный расчет, дискретный расчет и с помощью теста «Биопроба».

6.4.1. Усредненный расчет дозы УФИ

Доза излучения выражается как произведение интенсивности УФИ и времени пребывания воды в зоне обработки. Если такой подход достаточно прост, когда речь идет о единственном источнике УФИ и микроорганизм при этом неподвижен, то для реакторов, содержащих множество источников и имеющих динамический характер, ситуация значительно усложняется. Следует также учитывать физические параметры износа ламп (продолжительность работы, количество циклов включение/выключение).

Средняя доза излучения, выдаваемая системой обеззараживания, выражается следующим соотношением:

$$\text{Доза} = I_{ср} \cdot t \cdot \theta/t \cdot F_h \cdot F_p \cdot F_t.$$

■ Расчет средней интенсивности реактора $I_{ср}$

Среднюю интенсивность реактора можно получить на основании расчета, в котором учитываются следующие элементы: размеры реактора, количество и мощность ламп, расстояние между лампами, диаметр и природа кварцевых трубок и, наконец, прозрачность воды. Она может быть получена для разных длин волн в целях точной взаимной адаптации характеристик ламп и воды (при использовании ламп среднего давления).

■ Гидравлическое время пребывания t

Речь идет о теоретическом времени пребывания воды в зоне обработки, в течение которого присутствующие в ней микроорганизмы будут подвергаться УФИ. Оно равно объему одного или нескольких реакторов, деленному на гидравлический расход.

■ Гидравлические коэффициенты θ/t и F_h

Коэффициент θ/t представляет собой отношение среднего времени пребывания, измеряемого путем трассировки, к теоретическому гидравлическому времени пребывания. Данный коэффициент характеризует режим поршневого потока в одном или в нескольких реакторах. Его значение варьируется от 0,85 до 1.

Коэффициент F_h учитывает радиальное перемешивание внутри реактора. Сильное радиальное перемешивание позволяет менять «уровни облученности» микроорганизмов и таким образом повышает эффективность реактора. Его значение варьируется от 0,5 до 1.

■ Коэффициент износа ламп F_p

Мощность УФИ-лампы уменьшается с увеличением количества отработанных ею часов. Причинами этому служат главным образом окисление загрязняющих веществ, находящихся в корпусе лампы, и обеднение электродов. Фактор износа ламп равен отношению мощности УФИ, выдаваемой после N часов работы, к мощности, измеряемой после 100 ч работы. Значение коэффициента износа F_p в конце срока работоспособности лампы — это значение F_p, при котором принимается решение о ее замене. Этот коэффициент варьируется от 0,65 до 1.

■ Коэффициент загрязнения F_t

Коэффициент загрязнения учитывает воздействие элементов, которые осаждаются на поверхности кварцевых трубок, защищающих лампы. Наиболее часто встречаемые загрязнения — это жиры, соединения на основе кальция и соли металлов. Загрязнение более явно проявляется с увеличением рабочей температуры лампы. Его можно уменьшить с помощью чистки, частота которой зависит от характера использования. Значение коэффициента загрязнения варьируется от 0,5 до 0,9.

6.4.2. Дискретный расчет дозы УФИ

Доза УФИ, получаемая в реакторе, также может быть рассчитана на основании связи между полем излучения (распределение потока УФИ в реакторе) и траекториями микроорганизмов, пересекающими реактор. В расчете поля УФИ учитывается мощность лампы, ее спектр, коэффициенты поглощения кварцевых труб и воды (рис. 36). Траектории микроорганизмов определяются при помощи гидравлического моделирования, дающего информацию также и о поле скоростей (рис. 37). Доза УФИ, полученная микроорганизмом, определяется суммированием бесконечно малых доз на протяжении всей траектории. Рассматривая множество микроорга-

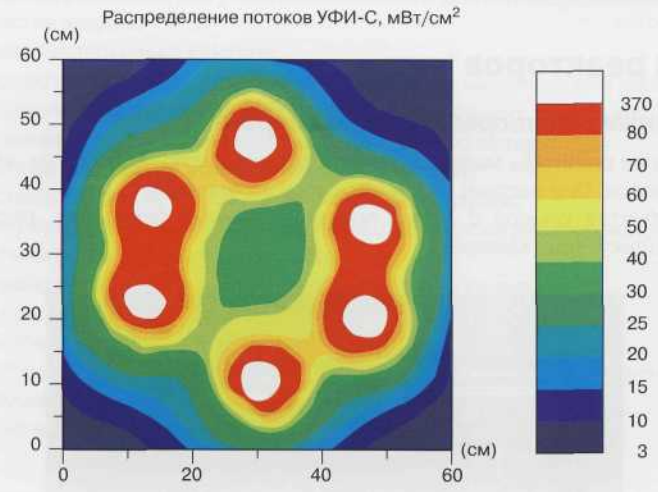


Рис. 36. Пример распределения потока УФИ-С в шестиламповом УФИ-реакторе

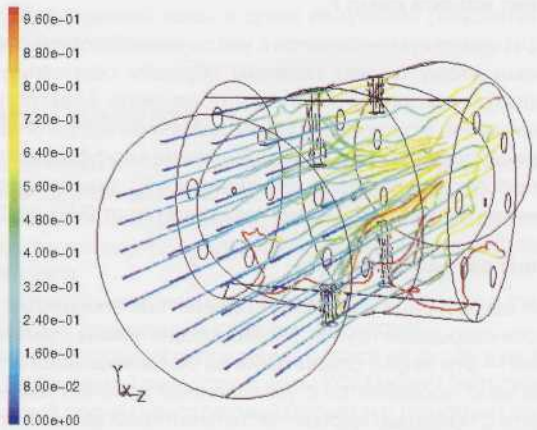


Рис. 37. Гидродинамическое моделирование УФИ-реактора — траектория движения микроорганизмов

низмов, можно получить распределение доз, позволяющее на основании кривых инактивации (см. рис. 33) определить рабочие характеристики реактора.

6.4.3. Определение дозы УФИ с помощью теста «Биопроба»

Кривая, получаемая с помощью теста «Биопроба», также позволяет рассчитывать систему УФИ-обеззараживания. Для тестов по одному или нескольким микроорганизмам кривую строят исходя из зависимости

Доза УФИ модуля или реактора = f (расход обрабатываемой воды).

6.5. Типы реакторов

6.5.1. Закрытые реакторы малых размеров

Закрытые реакторы малых размеров обычно располагаются на напорной линии после насоса. Они состоят из следующих компонентов:

— трубчатая камера с двумя соединительными фланцами, расположенными перпендикулярно камере;



Фото 13. Два установленных последовательно реактора Aquaray H2O. Производительность 2000 м³/ч

— одна или несколько ламп с кварцевыми трубками, расположенными параллельно оси камеры;
— система контроля и управления работой ламп;
— система автоматической чистки кварцевых трубок.

Для закрытых реакторов малых размеров характерны:
— высокая скорость потока и, следовательно, небольшие габариты;
— простота установки;
— потери напора меньше 0,5 м вод. ст.

6.5.2. Закрытые линейные реакторы средних и больших размеров

Закрытые линейные реакторы средних и больших размеров устанавливаются на линиях гравитационного потока (выход из фильтра) или на напорных линиях (выход из накопительного резервуара или насоса). Они состоят из следующих компонентов:
— трубчатая камера с двумя соединительными фланцами на концах;
— одна или несколько ламп с кварцевыми трубками, расположенными перпендикулярно оси камеры;
— система контроля и управления работой ламп;
— система автоматической чистки кварцевых трубок.

Для закрытых линейных реакторов средних и больших размеров характерны:
— высокая скорость потока благодаря высокой средней интенсивности и, следовательно, небольшие габариты;
— простота установки;
— относительно низкие потери напора (меньше 35 см вод. ст.).

6.5.3. Открытые реакторы

Открытые реакторы предназначены для обработки сточных вод, но также, при значительных расходах, могут использоваться и для питьевой воды.

В их состав входит:
— один или несколько каналов;
— множество модулей, расположенных последовательно или параллельно в канале (каналах); каждый модуль состоит из нескольких ламп и кварцевых трубок, размещенных параллельно или перпендикулярно потоку;
— система контроля и управления работой ламп;
— система автоматической чистки кварцевых трубок;
— резервуар для химической очистки модулей (если реактор используется в технологической линии обработки ГСВ);
— устройство для регулирования уровня воды в канале.

Для открытых реакторов характерны:
— течение гравитационного типа;
— удобный доступ к лампам, кварцевым трубкам и системам чистки;
— возможность извлечения модуля без остановки течения;
— незначительная потеря напора (порядка 0,5 м вод. ст.).

6.6. Реакторы для обработки питьевой воды

■ Условия применения

Проницаемость воды должна быть не менее 85 %.

■ Тип реактора и размещение

Для обработки питьевой воды в целях обеззараживания (см. также гл. 22, п. 1.6) в зависимости от ее расхода используют закрытые напорные или линейные реакторы. Количество камер реактора также определяется в зависимости от расхода обрабатываемой воды, а их размещение (последовательно или параллельно) — исходя из максимально допустимой потери напора и желательной гибкости работы. Необходимо предусматривать дополнительную линию обработки, которая позволит обеспечивать техническое обслуживание камер реакторов (замену ламп, кварцевых трубок или соединений) без прерывания процесса обеззараживания.

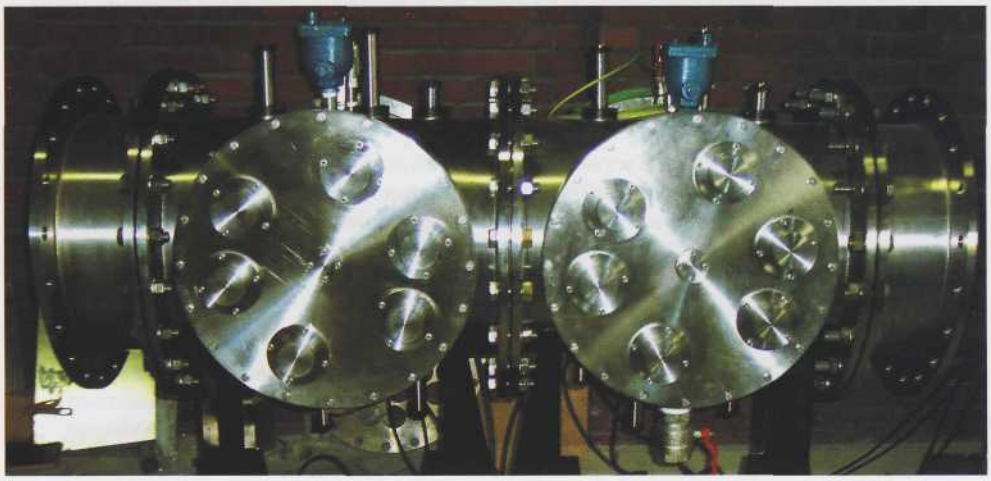


Фото 14. Два установленных последовательно реактора Aquaray H2O. Производительность 2000 м^3/ч

Реактор **Aquaray H2O** (фото 14) представляет собой типичный реактор. В его состав входит шесть УФИ-ламп среднего давления, и с помощью двух последовательно установленных реакторов можно обрабатывать до 2000 м^3/ч питьевой воды с дозой облучения 40 МДж/см^2. Реактор располагает системой полного контроля с датчиком УФИ. Датчик легко настраивается с помощью лампы и позволяет в любой момент контролировать выдаваемую дозу и модуляцию тока дугового разряда в соответствии с реальным расходом и таким образом минимизировать износ ламп.

■ Системы чистки

Для нормальной работы реактора необходима систематическая чистка ламп. В этих целях должна быть предусмотрена легкодоступная механическая система чистки кварцевых трубок, *которая обеспечит легкость технического обслуживания*, как это сделано в реакторе **Aquaray H2O**. Ее следует дополнить системой химической чистки на месте работы реактора, частота проведения которой будет определяться в процессе работы.

6.7. Реакторы для обработки сточных вод

6.7.1. Условия применения

Перед УФИ-обеззараживанием необходимо провести предварительную обработку, которая, кроме отдельных случаев (сильно разбавленная вода), должна состоять из биологической обработки и третичной доочистки. Характер такой предварительной обработки (остаточная концентрация ВВ, прозрачность воды и т. д.) будет зависеть от требуемой степени обеззараживания. Обычно обеззараживание не проводится, если проницаемость воды ниже 35 %, а содержание взвешенных веществ выше 45 мг/л. К тому же при указанных значениях снижается эффективность обеззараживания (инактивация не более 2lg и абсолютный уровень свыше 2000 колифагов в 100 мл воды). Для получения стандартных результатов (инактивация 3lg, *от 100 до 200 колифагов в 100 мл воды*) *проницаемость воды должна быть более* 45 %, а содержание взвешенных веществ менее 30 мг/л. В случае когда требуются более высокие результаты обеззараживания, необходимо провести такую предварительную обработку, после которой проницаемость воды будет выше 55 %, а содержание взвешенных веществ менее 5 мг/л.

Необходимо также следить за содержанием железа в подлежащей обеззараживанию воде, которое может сказаться на проницаемости воды и особенно на быстроте загрязнения кварцевых трубок.

6.7.2. Типы реакторов

Широкое применение находят открытые реакторы. Вертикальное положение ламп серии **Aquaray 40** обеспечивает очень легкий доступ к балластам в верхней части (все электросоединения находятся над уровнем воды), к лампам и защитным трубкам (*менее 5 мин необходимо на замену лампы* **Aquaray 40** *или* **40 HO**), а следовательно, легкость и быстроту в техническом обслуживании.

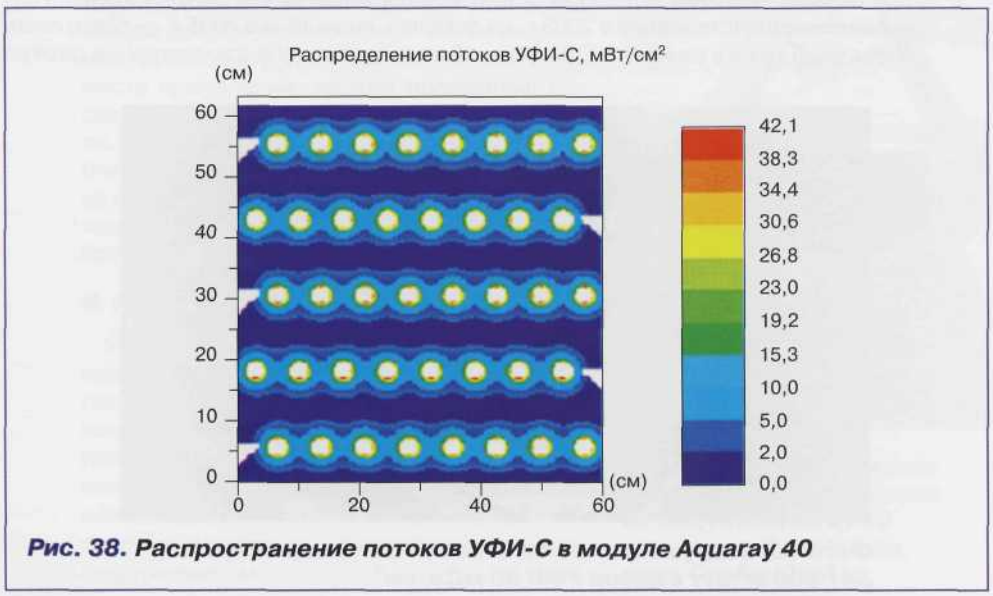


Рис. 38. Распространение потоков УФИ-С в модуле Aquaray 40



***Фото 15.** Установка обеззараживания с использованием модулей Aquaray 40 (очистные сооружения в г. Виндзор, штат Калифорния, США)*

Недавний переход от ламп низкого давления и низкой интенсивности к лампам низкого давления и высокой интенсивности (НО) (см. п. 6.2, табл. 14), а также улучшение гидравлики модулей за счет установки дефлекторов (рис. 38) обеспечивают выигрыш в габаритах установки и исключительное снижение инвестиционных затрат.

Так, на очистных сооружениях в городе Виндзор (фото 15), построенных в 1999 г., для обеззараживания понадобилось 32 модуля **Aquaray 40**. За счет упомянутых выше совершенствований в 2003 г. их осталось лишь 16, а в 2005 г. — всего лишь 6 модулей тех же размеров. На фото 15 видны люки, обеспечивающие доступ



***Фото 16.** Сооружения «Camp Creek». Производительность 341 000 м^3/сут с дозой УФИ 30 мДж/см^2*

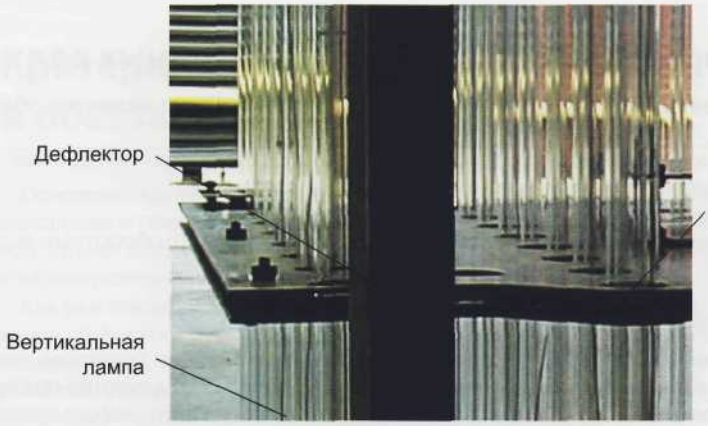


Фото 17. Модуль Aquaray 40 HO — механическая система очистки + дефлектор

к балластам и лампам, а в верхней части снимка — двойной модуль, поднятый из канала для технического обслуживания.

На фото 16 показаны очистные сооружения «Camp Creek» с 48 модулями **Aquaray 40 HO**, распределенными по трем каналам, 4 × 4 модуля. Здесь хорошо видны компактность и простота установки обеззараживания. Обратите внимание на люки доступа к балластам и лампам в верхней части модулей. При открытии люка происходит автоматическое выключение УФИ. В верхней части снимка видны задвижки с противовесом: они позволяют поддерживать постоянный уровень воды над лампами, каким бы ни был расход воды в канале.

■ Системы чистки

Для обеспечения требуемой дозы УФИ необходима систематическая чистка кварцевых трубок. Это должно осуществляться с помощью систем механической чистки кварцевых трубок (фото 17) и химической чистки на месте применения; частота проведения последней будет определяться в процессе работы. В дополнение к системе механической очистки может быть использована чистка сильно сжатым воздухом, что позволяет облегчить техническое обслуживание модулей и канала (фото 18).

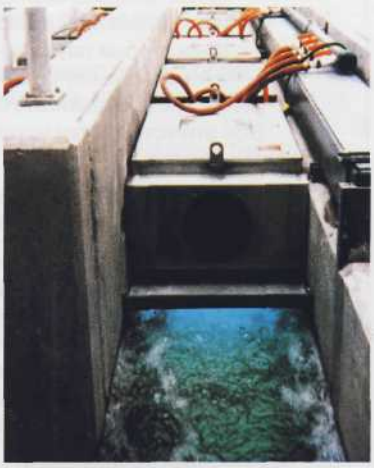


Фото 18. Система чистки сильно сжатым воздухом на модуле Aquaray 40 (станция в Файрборне, штат Огайо, США)

■ Регулирование уровня

УФИ-лампы должны постоянно оставаться под водой, так чтобы сохранялась наибольшая полезная длина дуги и не было перегревания, которое влечет за собой более быстрое загрязнение кварцевых трубок. Для поддержания уровня воды в заданном интервале можно использовать три устройства: фиксированный перелив, регулируемый перелив и задвижки с противовесом.

6.8. Реакторы для обработки промышленных вод

Наиболее распространенной областью их применения является обеззараживание:

— чистых и сверхчистых вод в сочетании с УФИ-обработкой или без нее;
— промывных вод в аграрно-пищевой промышленности;
— вод, циркулирующих в системах охлаждения;
— аквариумных вод и вод, используемых в рыбоводстве (с оборотным водоснабжением).

■ Типы реакторов

В перечисленных выше областях применяют те же самые реакторы, что и при обработке питьевой воды и сточных вод. Выбор зависит от качества подлежащей обеззараживанию воды. Если проницаемость воды более 85 %, используют реакторы, предназначенные для обработки питьевой воды. При более низкой проницаемости применяют реакторы, предназначенные для обработки сточных вод. Системы чистки УФИ-ламп те же, а их выбор зависит от конкретных условий применения реактора.

6.9. Устройства контроля и регулирования

6.9.1. Устройства контроля

Чтобы обеспечить стабильность результатов процесса обеззараживания, в системах УФИ-обеззараживания устанавливаются устройства контроля. Их используют и в процессе технического обслуживания этих систем. С их помощью осуществляется:

— контроль за работой ламп (включение/выключение, ток, напряжение, количество рабочих часов, количество циклов включения/выключения);
— одно или несколько измерений интенсивности УФИ внутри реактора (датчик УФИ);
— измерение расхода обрабатываемой воды;
— в некоторых случаях — постоянное измерение проницаемости УФИ;
— в некоторых случаях — расчет дозы УФИ, выдаваемой системой, на основе измерений проницаемости УФИ, интенсивности УФИ и расхода обрабатываемой воды.

Все эти устройства устанавливаются на системах УФИ-обеззараживания с модулями **Aquaray**.

6.9.2. Устройства регулирования дозы УФИ

Работа устройств регулирования дозы УФИ определяется по таким показателям, как расход обрабатываемой воды, интенсивность УФИ (в некоторых случаях — ток лампы) и проницаемость УФИ.

Чтобы обеспечить заданную величину дозы УФИ, устройство регулирования может изменять количество рабочих ламп УФИ или их мощность, в некоторых случаях менять ток дугового разряда (**Aquaray H2O**) либо выключать и вновь включать лампы в определенном порядке (**Aquaray 40 HO**).

6.10. Безопасность и окружающая среда

Пространство канала для УФИ-обеззараживания должно быть ограждено таким образом, чтобы исключить прямой незащищенный доступ. Следует избегать попадания УФИ в глаза и на кожные покровы.

7. Критерии выбора окислителей и обеззараживающих средств

Основные критерии, которые надо принять во внимание при выборе способа окисления и обеззараживания, приведены в табл. 15. Для достижения поставленной задачи и оптимизации процесса обработки может оказаться целесообразным комбинирование нескольких способов.

Как уже сказано ранее, во всех случаях применения любого способа обеззараживания эффективность обработки существенно зависит от характеристик обрабатываемой воды, наличия конкурирующих реакций и соответствия условий работы установки скоростям реакций. И если относительно просто обеспечить скорость окисления органических и минеральных соединений, то в отношении скорости инактивации микроорганизмов могут возникнуть трудности вследствие:

— разброса результатов;
— трудности учета явлений латентности и ослабления;
— трудности отличить влияние дозы обеззараживающего агента от влияния времени пребывания.

Последний аспект особенно важен при обеззараживании питьевой воды.

В пп. 2–4 и 6 приведены значения параметра CT для различных реагентов в отношении одних и тех же микроорганизмов, что позволяет сравнить эффективность окисления или обеззараживания этими реагентами. Параметр CT, несмотря на простоту оценки с его помощью эффективности обеззараживающих реагентов, все же остается **упрощением**, и в настоящее время есть согласие в том, что более репрезентативной может быть модель Ома (Home) в виде соотношения типа $C^n \cdot T^m$.

Таблица 15
Основные критерии выбора способа окисления или обеззараживания

Эффективность	Возможность достижения требуемого уровня обработки Широта спектра действия, скорость химической реакции и инактивации Гибкость при возможных изменениях характеристик воды
Возможные негативные эффекты	Образование токсичных продуктов Образование побочных продуктов
Расходы	Инвестиции Реализация процесса и обслуживание оборудования Затраты на специальную предварительную обработку
Концепция установки	Возможность прогнозирования результатов Учет возможных изменений характеристик воды Необходимость в пилотных испытаниях
Условия эксплуатации	Транспортировка и хранение реагентов или их производство на производственной площадке Простота средств наблюдения за работой установки Гибкость системы Безопасность

Но, какое бы ни использовалось соотношение для расчета или контроля (CT или $C^n \cdot T^m$), оценка величин C и T должна осуществляться следующим образом:

— время контакта T должно соответствовать величине T10, характеризующей гидравлику реактора или каждого его отделения;

— концентрация обеззараживающего реагента C может быть оценена разными методами:

- методом «потока», основанным на измерении остаточной концентрации обеззараживающего реагента на выходе из реактора, — самым простым и безопасным способом;
- методом «среднего геометрического» (учитывается средняя концентрация, полученная при интегрировании по времени гидравлического пребывания);
- методом CSTR (от англ. *completely stirred reactor* — реактор совершенного перемешивания), который основан на достижениях в разработке кинетических моделей инактивации, включающих подсчет концентрации обеззараживающего реагента в любой точке реактора (метод и модели признаны USEPA) (интегрирование площади под кривой концентрации C, изображенной на рис. 26 п. 4).

Надежность УФИ-обеззараживания обеспечивается сертифицированием аппаратов и измерением (с помощью датчиков УФИ) интенсивности излучения, реально испущенного лампами (см. п. 6.6 настоящей главы).



Глава 18

ВВЕДЕНИЕ 1169

1. ОБЩИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ 1170
2. УПЛОТНЕНИЕ 1173
3. КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ОСАДКОВ 1190
4. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЖИДКИХ ОСАДКОВ 1201
5. ЛЕНТОЧНЫЕ ФИЛЬТР-ПРЕССЫ 1220
6. ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ 1228
7. ФИЛЬТР-ПРЕССЫ 1242
8. ТРАНСПОРТИРОВКА И СКЛАДИРОВАНИЕ ОСАДКОВ 1259

Глава **18**

Обработка жидких осадков

Введение

Правильно разработать технологическую линию обработки осадков можно, только предварительно ответив на три следующих вопроса:

— какое качество имеют осадки, которые будут подвергнуты обработке;

— какие количества взвешенных веществ (ВВ) в осадках будут подвергнуты обработке;

— каково возможное последующее использование этих осадков.

Качество осадков, зависящее от загрязнений, содержащихся в сточной воде, которая поступает на очистные сооружения, и особенно от проведенной обработки (см. гл. 2, п. 6.1), будет оказывать большое влияние на ожидаемую эффективность различных процессов их обработки: на содержание сухих веществ в обработанном осадке, на расход, тип и дозировку реагентов, выбор используемого оборудования. Например, гидрофильный характер осадков (присутствие биологических, гидроксидных осадков, органических веществ и т. д.) будет оказывать неблагоприятное влияние на процесс обезвоживания (содержание получаемых сухих веществ в осадке будет достаточно низким). И наоборот, гидрофобный характер илов (присутствие кристаллических, тяжелых минеральных и первичных осадков отстаивания и т. д.) приведет к тому, что содержание сухого вещества в обработанном осадке будет скорее всего высоким.

Количество взвешенных веществ (см. гл. 5, пп. 6.1 и 6.2) является определяющим фактором при принятии решений об инвестициях в оборудование, а также при неизбежном выборе тех или иных экономических параметров. Для любой рациональной разработки очистного сооружения приоритетной задачей является следующая: попытаться **в значительной степени сократить массу отходов**, выраба-

тываемых в процессе очистки. Это сокращение может быть учтено непосредственно в технологической линии обработки воды применением органических или минеральных реагентов, биологической обработки с очень слабой нагрузкой, использованием таких способов, как **Biolysis** (см. гл. 11, п. 4), а также, естественно, в технологической линии обработки осадков (анаэробное сбраживание, сжигание органических веществ, применение органического кондиционирования и т. д.).

На выбор оборудования большое влияние будет оказывать **конечное назначение осадков** (см. гл. 2, п. 6.3); в зависимости от него можно дать ответы на следующие вопросы:

— необходимо ли стабилизировать осадки;
— нужно или нет обеззараживать осадки;
— есть ли необходимость применять тот или иной реагент;
— нужно ли добиваться минимального уровня влажности;
— должен ли конечный продукт находиться в твердом состоянии;
— есть ли необходимость в альтернативной технологической линии.

Последующее использование осадков будет также влиять на выбор технологической линии обработки воды: например, если осадки предполагается сжигать, то задача будет состоять в получении более сухих осадков с повышенным содержанием органических веществ.

Таким образом, любые исследования по выбору последующего использования осадков должны включать в себя:

— сравнительный финансовый анализ (стоимость капитальных затрат и стоимость эксплуатации);
— необходимость длительной стабильной работы предусмотренной технологической линии.

При этом, естественно, должно учитываться действующее законодательство (см. гл. 2, п. 6.3.3).

1. Общие технологические линии обработки осадков

На рис. 1 представлены основные возможные стадии обработки осадков (непрерывной линией соединены классические или разрабатываемые решения, штриховой обозначены возможные, но реже используемые пути или способы, выходящие из употребления).

В любом случае нужно решить две основные задачи:

— снижение способности осадков к ферментации (стабилизация);
— сокращение объемов осадков (удаление воды, в большей или меньшей степени связанной с ВВ).

Снижения способности к ферментации (см. п. 4) можно добиться с помощью:

— анаэробного сбраживания (термофильного или мезофильного);
— аэробной стабилизации (термофильной с достаточной эффективностью, компостированием);
— химической стабилизации (конечным известкованием кека, если требуется продолжительная стабилизация);
— сушки (часто достаточно получить содержание сухих веществ 65–75 %, но лучше, если это значение будет превышать 90 %);
— сжигания или совместного сжигания на последней стадии.

Сократить объем можно за счет:

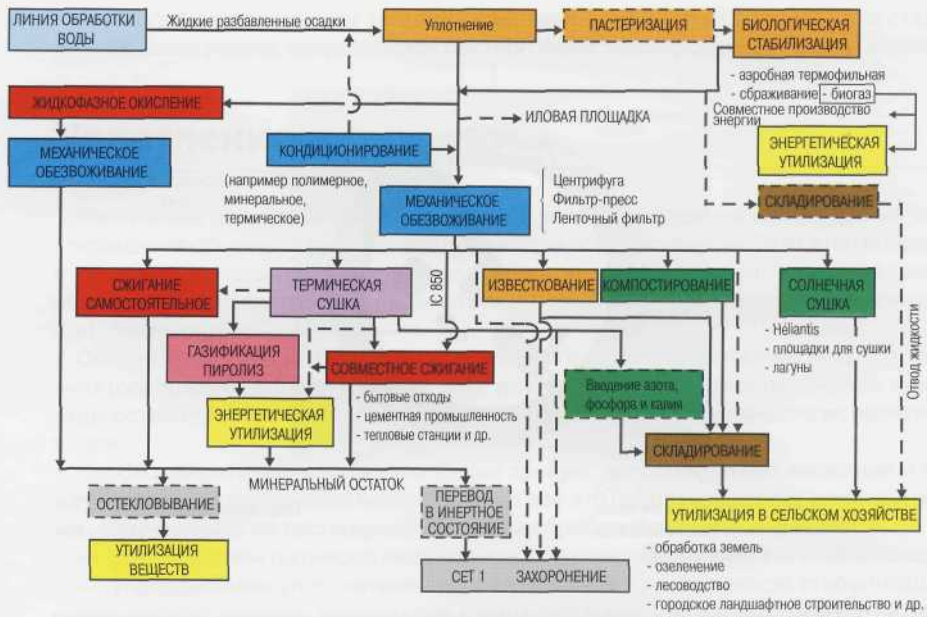


Рис. 1. Общие технологические линии обработки и передачи осадков в CET 1 (Centre d'enfouissement technique — Технический центр захоронения категории 1)

— более или менее эффективного **уплотнения** (см. п. 2); этот этап является почти обязательным, учитывая незначительную концентрацию осадков, получаемых на выходе из сооружений для обработки воды (в большинстве случаев от 2 до 15 г ВВ/л); но и после его проведения осадки все еще остаются жидкими (следует отметить, что существует несколько новых способов, которые сочетают в одном этапе уплотнение и обезвоживание);

— **обезвоживания механического** (фильтрация, центрифугирование) (см. пп. 5–7). Прилагаемая энергия позволяет извлечь только так называемую свободную воду, а также незначительное количество воды, «связанной» со взвешенными частицами (рис. 2). Механическое обезвоживание осадка обычно требует предварительного кондиционирования, в основном с помощью реагентов для проведения коагуляции-флокуляции (минеральных реагентов или синтетических полимеров), а иногда и термического кондиционирования (см. п. 3);

— **обезвоживания термического** (см. п. 3) (солнечная сушка, осушители на газовых или жидких теплоносителях). Задействованные энергии позволяют извлечь бóльшую часть и даже почти все количество воды, связанной с частицами. Таким образом можно добиться высокого содержания сухих веществ (рис. 3; см. гл. 19, п. 3);

— **более или менее полного сгорания** органических веществ на конечной стадии (сжигание, пиролиз, совместное сжигание, жидкофазное окисление и т. д. — см. гл. 19, пп. 4 и 5).

Примечание. Однако, если требуется провести глубокое удаление патогенных бактерий (обеззараживание), с этой задачей могут справиться некоторые классические стадии обработки (например, двухфазное анаэробное сбраживание, сушка

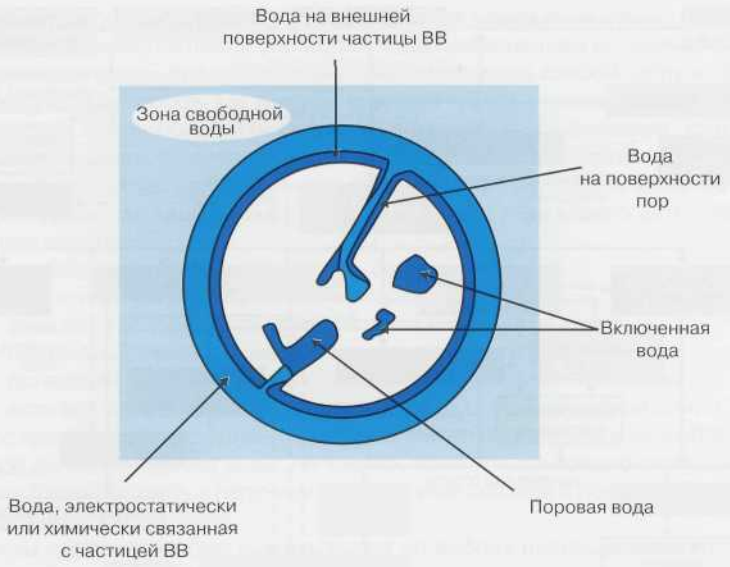


Рис. 2. Схематическое изображение взвешенной частицы в суспензии осадков

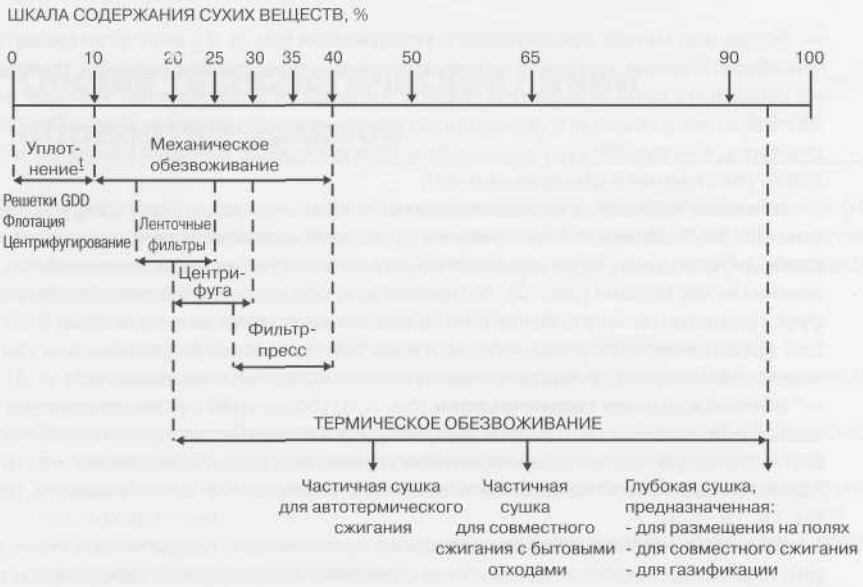


Рис. 3. Шкала содержания сухого вещества в зависимости от способа обезвоживания (для осадков городских сточных вод)

по способу **Naratherm**, хотя зачастую приходится прибегать к специальным стадиям обработки (таким, например, как пастеризация, массированное известкование).

2. Уплотнение

Уплотнение представляет собой первый, часто совершенно необходимый этап сокращения объема осадков, извлекаемых при обработке воды. Этот этап позволяет оптимизировать последующие способы кондиционирования, стабилизации и обезвоживания осадков, уменьшая размеры сооружений и стоимость их эксплуатации.

Осадки, очень сильно разбавленные после обработки воды на очистных сооружениях (содержание воды от 99 до 99,8 %), уплотняются до влажности 90–96 %, но при этом остаются жидкими, и, следовательно, сохраняется возможность их перекачивания.

Необходимость проводить уплотнение требует дополнительных вложений и может вызвать определенные неудобства, но все это щедро компенсируется выгодами, получаемыми на последующих стадиях обработки осадков, а именно:

— уменьшением размеров метантенков или реакторов аэробной стабилизации;

— упразднением уплотнителей после установок биологической стабилизации, что, в свою очередь, сокращает объем загрязнений, возвращаемых на вход в очистные сооружения;

— **возможностью выделения разбавленных осадков** из первичных отстойников, что позволяет избежать ферментации в этих сооружениях, вызывающей пенообразование и разбухание (за счет нитчатых бактерий) в процессе биологической обработки;

— снижением, как правило, объемов кондиционирования осадков перед обезвоживанием;

— повышением производительности аппаратов для обезвоживания и сокращение потребления энергии;

— заметным сокращением объемов перекачивания, транспортирующих трубопроводов передачи и возможных промежуточных площадок для хранения.

Используются два способа уплотнения:

— уплотнение **гравитационным отстаиванием**: отстаивание только под действием силы тяжести; обычно этот метод называется статическим уплотнением;

— **динамическое уплотнение**: концентрирование, производимое механическим способом. Главным образом здесь речь идет:

- о флотации;
- о процеживании/фильтрации;
- о центрифугировании.

Поскольку качество уплотняемых осадков разное, то на одном и том же сооружении часто приходится объединять два способа в целях оптимизации степени сгущения окончательной смеси (рис. 4). В зависимости от ограничений последующей технологической линии часто требуется удалить крупные вещества, нити, волокна и т. д. При необходимости именно на этой стадии уплотнения устанавливают аппараты по тонкому и грубому процеживанию, пресс-сита и т. д.

Для некоторых промышленных, минеральных и песчаных осадков иногда требуется провести очистку от песка в сепараторах циклонного типа. Этот аппарат располагается перед входом в статический уплотнитель на уровне подаваемых разбавленных осадков, что обеспечивает оптимальные результаты сепарации.



Рис. 4. Раздельное уплотнение осадков на классических сооружениях очистки городских сточных вод (ГСВ)

2.1. Статический уплотнитель

2.1.1. Описание

Уплотнитель (рис. 5 и фото 1) имеет круглую в плане форму. Иловая суспензия подается в центр, внутрь центрального распределительного кожуха. Частицы ВВ



Рис. 5. Статический уплотнитель в разрезе



***Фото 1.** Статический уплотнитель диаметром 13 м*

осаждаются под действием собственного веса и образуют слой концентрированных осадков в нижней части уплотнителя.

Время пребывания осадков в уплотнителе обычно составляет около 24 ч. Отвод уплотненных осадков производится из приямка в центре днища. Жидкость, остающаяся сверху, отводится переливом в верхней части уплотнителя. Поворотный механический мост-скребок позволяет:

— обеспечить сдвиг выпавших осадков к центральному приямку с помощью пластин скребка, расположенных в виде «жалюзи» на наклонном днище;

— облегчить выделение межчастичной воды и пузырьков газов с помощью вертикальной подвесной бороны, прикрепленной к вращающемуся устройству (для некоторых осадков применение такой бороны не всегда является необходимым, поскольку с этой функцией справляется арматура моста).

Органические осадки, способные к брожению (например, первичные осадки ГСВ), обрабатываются в крытых сооружениях, которые вентилируются в целях удаления запаха (фото 2).

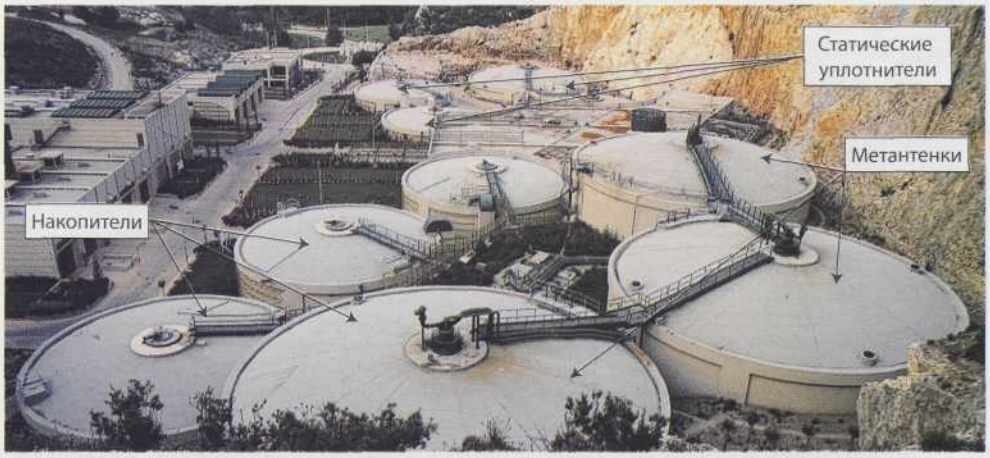


***Фото 2.** Уплотнители и метантенки в Марселе. Производительность 1 500 000 ЭЖ*

2.1.2. Расчет

Теория Кинша позволяет рассчитать статические уплотнители, и в частности определить размер площади поверхности, соответствующей концентрации подлежащего обработке осадка (см. гл. 3, п. 3.1.3.2).

При расчете высоты цилиндрической части уплотнителя (минимум 3,5 м) нужно учитывать следующие факторы:

— желаемое время хранения осадка;

— зона осветления межчастичной жидкости (минимум 1 м);

— условия эксплуатации в зависимости от поступления и удаления осадков, т. е. от хода процесса обезвоживания.

Органические осадки, например осадки городских сточных вод, сгущаются статическим путем и, как правило, без применения полимеров. Внесение извести требуется только в том случае, если осадки, склонные к брожению, находятся в сооружении длительное время (например, в течение выходных дней без проведения обезвоживания) или при высоких температурах. Здесь речь идет о поддержании величины pH от 7 до 8 в нижней части сооружения, что требует внесения извести в количестве около 10 % от содержания ВВ, чтобы подавить брожение, являющееся источником неприятных запахов.

И наоборот, для гидроксидных осадков (например, осадков, получаемых при производстве питьевой воды) флокуляция с полимерами представляется исключительно целесообразной, так как это позволяет значительно увеличить поток осадков на сооружение для их обработки.

В табл. 1 представлены некоторые данные по расчету статических уплотнителей для различных типов осадков.

Таблица 1
Расчет статического уплотнителя

Тип осадка		*Расход полимера, кг/т ВВ*	*Массовая нагрузка на уплотнитель, кг ВВ/(м^2 · сут)*	*Концентрация уплотненного осадка, г ВВ/л*
ГСВ	Свежий осадок первичных отстойников	–	75–120	60–100
	Свежая смесь первичного и биологического осадков	–	45–75 (в зависимости от доли первичных осадков)	40–65 (в зависимости от доли первичных осадков)
	Активный ил установок продленной аэрации	–	25–35	20–25 [в зависимости от илового индекса и наличия летучих веществ (ЛВ)]
Промышленные сточные воды (ПСВ)	Осадок из установок декарбонатации ($CaCO_3$ > 90 % ВВ)	0,2–0,5	800–1500	600–850
	Осадок из установок декарбонатации ($CaCO_3$ = 40–60 % ВВ)	0,2–0,5	400–600	150–300
Питьевая вода	Загрязненная речная вода	0,2–0,3	60–150	35–60
	Малозагрязненная речная вода	0,3–0,5	40–60	20–35

При очистке ГСВ статический уплотнитель чаще всего применяется для обработки первичных осадков. Все реже и реже избыточные биологические илы подают на вход в сооружения первичного отстаивания. Таким образом, уплотнение смешан-

ных осадков используется в меньшей степени (при этом следует исключить подачу на вход в статический уплотнитель по отдельности первичных осадков и биологических илов: уплотнитель не является усреднительным бассейном и в иловом слое неизбежно происходит расслоение, что приводит к тому, что изменяющиеся концентрации и качество осадков чрезвычайно сильно нарушают в конечном итоге процесс их обезвоживания).

Результаты статического уплотнения биологических илов остаются достаточно низкими, поэтому для их обработки все чаще применяют динамические уплотнители.

2.1.3. Реализация

Диаметр классических механизированных уплотнителей варьируется от 7 до 30 м.

Наклон днища бетонных сооружений составляет около 15 %, но для обработки тяжелых гидрофобных осадков эта величина может быть больше. Используется скребок с центральным приводом и двойным диаметральным рычагом. Крутящие моменты должны соответствовать качеству осадков: для плотных минеральных осадков — 60–80 м · даН/м^2, а для осадков ГСВ — 20–30 м · даН/м^2. Скорость движения скребка по периферии варьируется от нескольких см/с до 15–20 см/с. Высокие скорости применяются для тяжелых осадков, склонных к быстрому уплотнению (например, осадки декарбонатации).

Обычно уплотнители выполняются из бетона, но также могут быть стальными (точнее, из остеклованной, спеченной стали).

Примечание. За исключением областей с жарким климатом, диаметр возводимых сооружений может составлять до 50–60 м (фото 3).



***Фото 3.** Установка «Valenton 1» для СИААП. Производительность 300 000 м^3/сут. Уплотнитель с центральным приводом, диаметр 52 м. Осадки подаются насосами в центральный цилиндр*

Несмотря на то что статический уплотнитель прост в эксплуатации, некоторые виды контроля осуществлять все-таки необходимо: контроль высоты слоя осадков (вручную или с помощью датчика); контроль загрязненности слива (обычно от 150 до 500 мг ВВ/л); контроль концентрации уплотненных осадков. Это позволяет управлять буферной ролью сооружения в отношении последующих стадий линии обработки и притом избежать нежелательных процессов брожения. При условии проведения такого контроля установка становится автономной и не требует вмешательства операторов.

Потребление энергии остается самым незначительным от всей линии обработки осадков: от 5 до 10 кВт · ч на тонну ВВ.

На очистных сооружениях ПСВ или станциях питьевой воды осадки имеют различную плотность, поэтому часто не удается избежать их расслоения. В этом случае перед уплотнителем рекомендуется устанавливать резервуар предварительной гомогенизации (с введением полимеров и возвратом концентрированных осадков), а также проводить непрерывную рециркуляцию осадков уплотнителя, хотя бы на период отсутствия обезвоживания.

2.1.4. Скоростной статический уплотнитель

В некоторых случаях не требуется добиваться высокой степени сгущения (например, при проведении процесса прямого обезвоживания с помощью центрифугирования для сокращения размеров отстойника — см. гл. 18, п. 6.4.3). Расчет уплотнителя проводится в соответствии с первой частью кривой Кинша, в которой фаза отстаивания не замедлена.

Осадки из аэротенка (2–5 г ВВ/л) подаются в этот уплотнитель, слив из которого возвращается непосредственно в аэротенк, а уплотненные осадки подаются насосами на дальнейшее обезвоживание. Поскольку концентрация на входе относительно постоянна, работу такого сооружения очень легко стабилизировать.

Необходимо также провести процесс кондиционирования с помощью полимеров [1–3 кг активных веществ (АВ) на тонну ВВ]. При обработке осадков от установок с продленной аэрацией (нитрификация–денитрификация) и одновременным удалением фосфора ($FeCl_3$) их концентрация составляет от 10 до 15 г ВВ/л.

2.1.5. Сгущение промывных вод фильтров и биофильтров

Потоки промывных вод, получаемые после предварительного усреднения, являются очень разбавленными (от 0,15 до 0,8 г ВВ/л). Следовательно, необходимо обратиться к еще более быстродействующим отстойникам, а именно к установке **Densadeg**.

Гидравлические нагрузки в расчете на площадь блока пластин составляют от 15 до 25 м/ч.

Безусловно, нужно использовать полимер с очень высокой молекулярной массой (а также обычно $FeCl_3$ для стимулирования процесса коагуляции).

Получаемые концентрации варьируются от 20 до 40 г ВВ/л.

2.2. Динамическое уплотнение

Динамическое уплотнение обычно применяется для обработки **легких гидрофильных осадков**, например биологических и гидроксидных осадков. Основными характеристиками такого типа уплотнения являются быстрота процесса и получение хороших результатов по концентрированию осадков, которые трудно поддаются обработке.

Ускоренное динамическое уплотнение биологических осадков позволяет:

— **отказаться от использования крупногабаритных статических уплотнителей**, которые при обработке таких типов осадков показывают довольно скромные результаты, и при этом часть загрязнений возвращается на вход в очистные сооружения (ХПК, фосфаты, азот и т. д.);

— **значительно повысить степень уплотнения**, что приводит к сокращению размера установок на последующих стадиях процесса;

— **уплотнять быстро**, что позволяет обрабатывать самые свежие осадки на последующих стадиях (это всегда более выгодно) и, таким образом, не возвращать загрязнения на вход в очистные сооружения (а именно это позволяет избежать самопроизвольного высаливания фосфатов, поскольку в отсутствие брожения не возникает ни анаэробиоза, ни загрязнений, содержащих углерод).

2.2.1. Флотация

При уплотнении осадков обычно используют воздушную напорную флотацию, принцип действия которой изложен в гл. 3, п. 4.3.

Чаще всего применяются флотационные установки, имеющие круглую в плане форму, поскольку именно они оказываются наиболее эффективными. Действительно, за счет такой конструкции слой пузырьков воздуха занимает всю поверхность сооружения. Кроме того, слой осадков становится более плотным и равномерно распределенным, и, следовательно, сфлотированные осадки получаются более концентрированными.

Насыщение воздухом можно производить прямым или косвенным образом (рис. 6). При **прямом способе** насыщения воздействию повышенного давления подвергается сам осадок. Схема повышения и снижения давления спроектирована таким образом, чтобы движущиеся компоненты осадков свободно проходили через установку, не вызывая трудностей при эксплуатации (в частности, применяются самоочищающиеся регулирующие вентили).

Данный метод имеет много преимуществ:

— обеспечивается повышенное содержание сухих веществ в сфлотированных осадках (дополнительно на 5–10 г ВВ/л);

— существует возможность обработки биологических осадков без полимеров и независимо от их качества (в частности, от илового индекса и наличия летучих веществ);

— увеличивается нагрузка на сооружение по взвешенным веществам [около 100 кг ВВ/($м^2$ · сут)];

— не требуется эксплуатационных регулировок при изменении концентрации или качества поступающего осадка;

— обеспечивается приемлемая концентрация в слое жидкости под осадком (от 80 до 200 мг/л);

— сохраняется незначительное количество донных осадков.

При **косвенном способе** насыщению воздухом подвергается вода (обычно слой жидкости под осадком флотационной установки), затем вода поступает в зону разрежения и смешивания с частицами осадка на входе во флотатор. Объем воды, подвергаемый насыщению воздухом, обычно составляет не менее 80 % от объема флотируемых осадков. Надо отметить, что при сгущении биологических осадков применение косвенной системы повышения давления имеет определенные недостатки:

— более низкие концентрации сфлотированных осадков;

— для обработки сложных биологических осадков (с повышенным уровнем содержания летучих веществ, высоким иловым индексом) часто приходится приме-

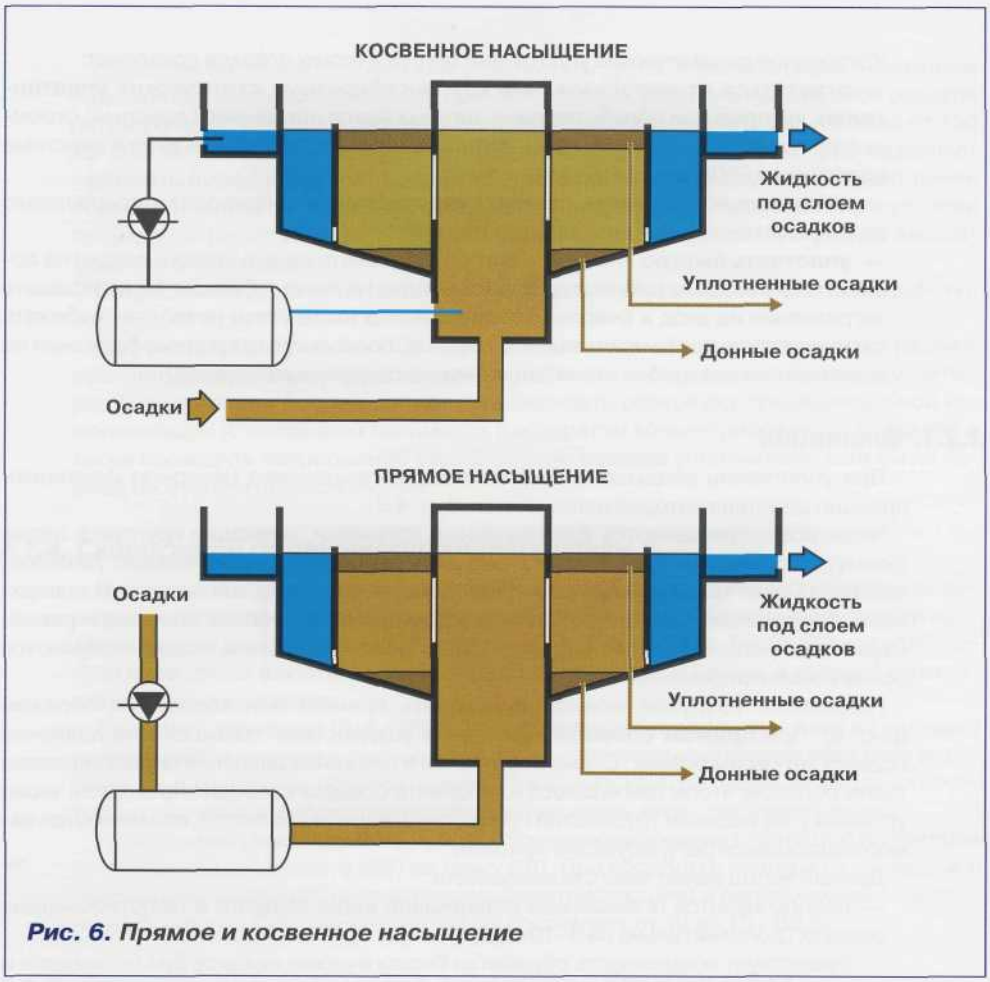


Рис. 6. Прямое и косвенное насыщение

нять полимеры с целью облегчить процесс осветления и избежать появления донных осадков;

— необходимость регулировать степень рециркуляции при изменении концентрации или качества осадков. Очевидно, эту проблему можно решить следующим образом: для обеспечения безопасности нужно предусмотреть большие объемы рециркуляции (150–200 %) несмотря на то, что это приводит к повышенным энергозатратам.

Преимуществом данного способа является повышение качества жидкости под осадком (50–100 мг ВВ/л).

2.2.1.1. Флотатор с системой прямого насыщения воздухом

(фото 4, рис. 7)

Подлежащие флотационной обработке осадки (1) поступают на вход в напорные насосы (9). Промежуточный бак (7) с перемешиванием и датчиком уровня позволяет адаптировать флотатор к изменяющимся расходам осадка (1). Затем подлежа-

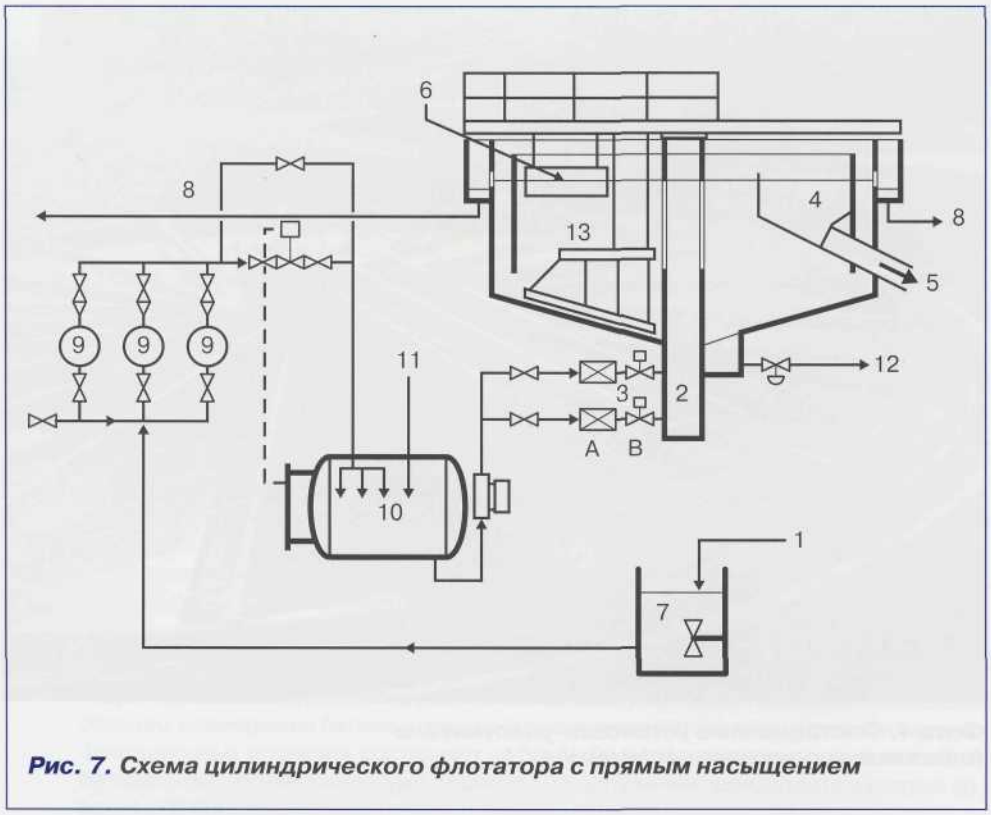


Рис. 7. Схема цилиндрического флотатора с прямым насыщением

щие обработке осадки поступают в закрытый резервуар насыщения (10), куда подается сжатый воздух (11). В этом резервуаре поддерживается постоянный уровень осадка. Далее, насыщенные воздухом осадки (давление до 4–5 бар) подвергаются разрежению в системе двойного снижения давления (3). Первый вентиль разрежения (А) обеспечивает первый сброс давления, а второй мембранный самоочищающийся вентиль (В) — окончательный сброс давления и образование соответствующих мелких пузырьков (50–100 мкм). Два контура сброса давления (каждый контур соединен со специально предназначенным для него напорным насосом) позволяют регулировать расход поступающих на флотационную установку осадков в зависимости от изменений уровня в принимающем баке (7). После этого осадки поступают в камеру разрежения (2).

Хлопья, которые с помощью микропузырьков становятся более легкими, концентрируются на поверхности.

Скребковая система (6) позволяет направить осадки в отводной желоб (4), которые затем поступают через трубопровод (5) в дегазационную камеру (при этом используется большое количество скребковых пластин, которые двигаются очень медленно во избежание появления на поверхности энергичных возмущений, затрудняющих проведение процесса).

Осветленная вода, прошедшая под затопленной перегородкой, отводится в точке (8). Донные осадки счищаются с помощью небольшого скребка (13) и периодически удаляются из установки (12). Эти потоки возвращаются на вход в очистные сооружения.



***Фото 4.** Флотационные установки-уплотнители (очистные сооружения «Achères V»)*

2.2.1.2. Результаты обработки биологических осадков с применением системы прямого насыщения

На основе анализа результатов работы более 200 очистных сооружений были получены расчетные параметры:

— для уплотнения без полимеров;

— для систематической работы самоочищающегося мембранного клапана (с последовательным открытием);

— для осадков от продленной аэрации (без первичного отстаивания):

- нагрузка: от 4 до 6 кг ВВ/(м^2 · ч);
- при иловом индексе I_b < 150: сфлотированный осадок содержит 4–5 % сухих веществ (СВ);
- при I_b = 150–250: сфлотированный осадок содержит 4,0–4,5 % СВ;
- при I_b > 250: сфлотированный осадок содержит 3,5–4 % СВ;

— для биологических осадков (с применением первичного отстаивания):

- нагрузка: от 3,5 до 4,5 кг ВВ/(м^2 · ч);
- при I_b < 100: сфлотированный осадок содержит 4,0–4,5 % СВ;
- при I_b = 100–250: сфлотированный осадок содержит 3,5–4,0 % СВ;
- при I_b = 200–300: сфлотированный осадок содержит 3,0–3,5 % СВ;
- при I_b > 300: сфлотированный осадок содержит менее 3,5 % СВ.

В этом случае максимальная скорость восходящего потока не превышает 2 м/ч. Для обеспечения достаточного уровня насыщения рекомендуется применять концентрации поступающего осадка менее 6 г ВВ/л (отбор осадков по выбору либо из биологического резервуара, либо из рециркулирующего потока отстойника).

2.2.1.3. Характеристики обработки гидроксидных осадков (например, осадков от производства питьевой воды)

В данном случае необходимо использовать полимеры. Следовательно, для этого типа обработки должен применяться способ **косвенного насыщения**. Концентрации сфлотированных осадков будут составлять 25–30 г ВВ/л, и скорость порядка 3–4 м/ч для разбавленных осадков (1–2 г ВВ/л).

2.2.1.4. Характеристики сгущения промывных вод фильтров и биофильтров

Эти очень разбавленные осадки тоже могут быть сгущены с помощью флотации. Речь идет о флотации достаточно сильно загрязненной воды. В связи с этим необходим реагент — полимер дозой 2–4 кг активного вещества на тонну ВВ. В случае сильноразбавленных осадков (150–400 мг ВВ/л) часто возникает необходимость провести процесс коагуляции с применением $FeCl_3$. Введение полимера проводится прямо в трубопровод. **Косвенное насыщение** (рециркуляция 20–30 %) в этом случае оказывается более эффективным, поскольку обычно требуется обеспечить получение хорошо осветленной воды под флотопродуктом (от 15 до 80 мг ВВ/л).

Гидравлические нагрузки могут составлять 3–10 м/ч (в зависимости от типа промывной воды), а искомые концентрации должны находиться в диапазоне 25–40 г ВВ/л.

2.2.1.5. Применение прямых флотаторов

Для крупных очистных сооружений более конкурентными являются флотаторы больших размеров из бетона и стали. На сегодняшний день диаметр используемых флотационных установок составляет не более 20 м, поскольку это позволяет обрабатывать биологические осадки от очистных сооружений производительностью порядка 500 000 ЭЖ.

Флотатор работает в непрерывном режиме и не нуждается в постоянном наблюдении (один раз в день нужно проверять высоту слоя осадка). Извлечение осадков (скребками) может быть автоматизировано (с помощью датчика высоты слоя поверхностных осадков; толщина слоя 30–60 см).

Расход воздуха составляет от 1 до 2 % от взвешенных веществ.

Потребление энергии остается достаточно высоким (по сравнению со статическими уплотнителями и аппаратами сцеживания) — от 60 до 120 кВт · ч на тонну ВВ, но это компенсируется большой гибкостью и надежностью работы установки, и в большинстве случаев процесс удается провести без полимеров.

Как правило, этот тип установок не требует применения резервного оборудования (кроме насосов). Действительно, всегда остается возможность мгновенно увеличить нагрузку на флотатор (например, при пиковых потоках, нарушениях работы, задержке абсорбции и т. д.). В этом случае приходится использовать полимер для обеспечения режима «флотации под большой нагрузкой» (введение полимера прямо в трубопровод).

Характеристики обработки биологических осадков продленной аэрации оказываются следующими:

— доза полимера 2 кг/т ВВ, нагрузка от 6 до 8 кг ВВ/($м^2$ · ч);
— доза полимера 3 кг/т ВВ, нагрузка от 7 до 9 кг ВВ/($м^2$ · ч);
— доза полимера 5 кг/т ВВ, нагрузка от 20 до 40 кг ВВ/($м^2$ · ч).

Концентрации увеличиваются незначительно, но зато слой воды под осадком становится менее загрязненным: 30–50 мг ВВ/л.

За счет введения кислорода и короткого времени обработки осадков работа флотатора не создает проблем в части выбросов, особенно если установка работает в

непрерывном режиме. Однако осадки во флотаторах представлены в открытом виде, и поэтому многие сооружения сегодня укрываются и вентилируются.

2.2.2. Процеживание

На небольших и средних очистных сооружениях часто уплотнение выполняется с помощью процеживания. Соответствующие аппараты компактны и просты в эксплуатации, но требуют формирования объемных дифференцированных флокул, что влечет за собой повышенное потребление полимеров.

Получаемые таким путем концентрации осадков оказываются выше, чем в результате обработки во флотаторе, при меньшем потреблении электроэнергии (25–50 кВт · ч на тонну ВВ).

2.2.2.1. Решетки GDD/GDE (рис. 8 и 9)

■ **Описание**

Эти высокопроизводительные аппараты позволяют обрабатывать **разбавленные биологические осадки**. Предварительно сфлокулированные осадки (1) (для небольших установок применяется статический циклонный флокулятор, а для крупных сооружений — механический флокулятор) подаются на горизонтальную поверхность тонкой решетки (2). Особая форма стержней решетки, а также соответствующий размер межстержневых расстояний (от 350 до 800 мкм) позволяют обеспечить быстрый дренаж свободной межчастичной воды. Хлопья остаются на

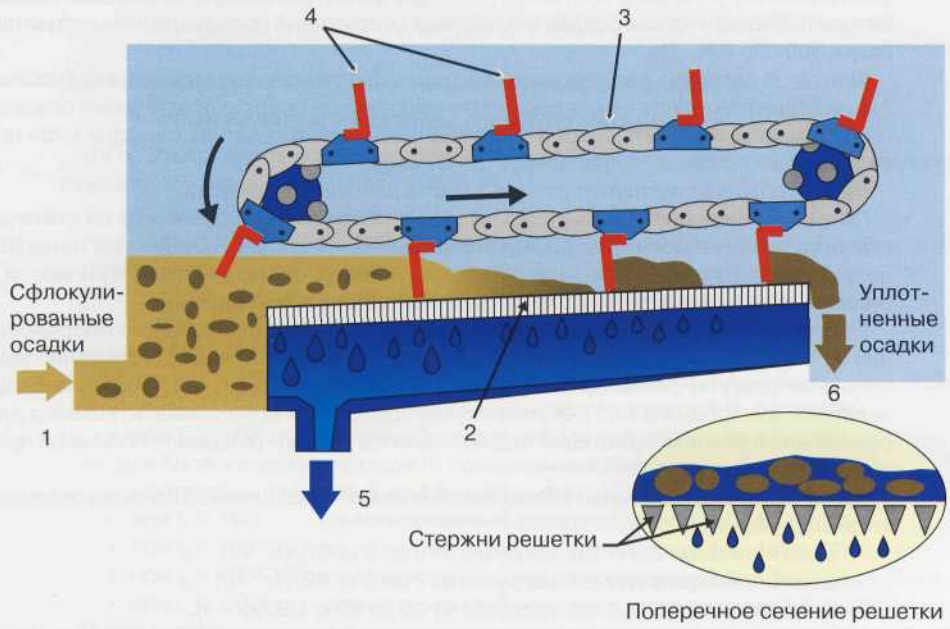


Рис. 8. Решетка уплотнения GDD/GDE (принципиальная схема)

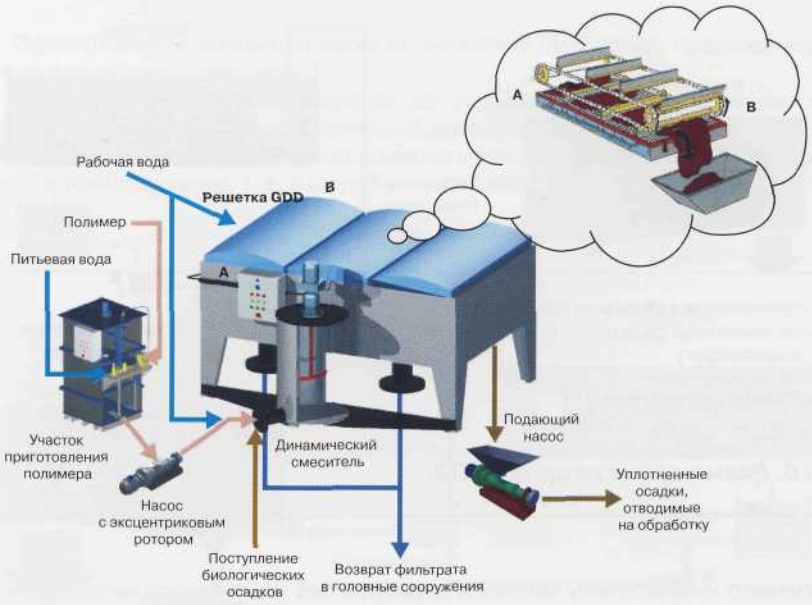


Рис. 9. Производственный участок решеток GDD/GDE

решетке, где они постепенно уплотняются и поступают к выходу (6) посредством резиновых скребковых пластин (4), приводимых в движение цепным приводом (3). Фильтрат (5) собирается в камеру, расположенную под решеткой.

Весь комплекс решетки защищен заграждением. Периодически решетка промывается с помощью распределительной рампы с форсунками, передвигающейся под решеткой. Таким образом, вся площадь комплекса решетки промывается без перерыва работы аппарата.

■ Преимущества

Преимущества решеток **GDD/GDE** заключаются в следующем:

— работа установки проходит в непрерывном режиме и не требует постоянного контроля;

— аппараты очень компактны, полностью закрыты (полностью закрытый корпус с системой вентиляции на дезодорацию), что позволяет не допустить появления вредных выделений; все детали аппаратов выполнены из нержавеющей стали и пластмассы для предотвращения коррозии;

— **фильтрующее средство** (решетка) **неподвижно**: отсутствуют подвижные сетки, следовательно, нет никаких ограничений для направления и боковых перемещений;

— решетка **GDD** (рис. 10) (прозоры двух размеров: 350 и 600 мкм) может обрабатывать сильноразбавленные осадки (до 2 г ВВ/л).

Это последнее преимущество является ключевым, поскольку позволяет проводить отбор жидкости непосредственно из биологического резервуара вне зависимости от концентрации в нем осадков. Таким образом, наблюдается устойчивое постоянство концентрации на входе аппарата, что позволяет оптимально подобрать

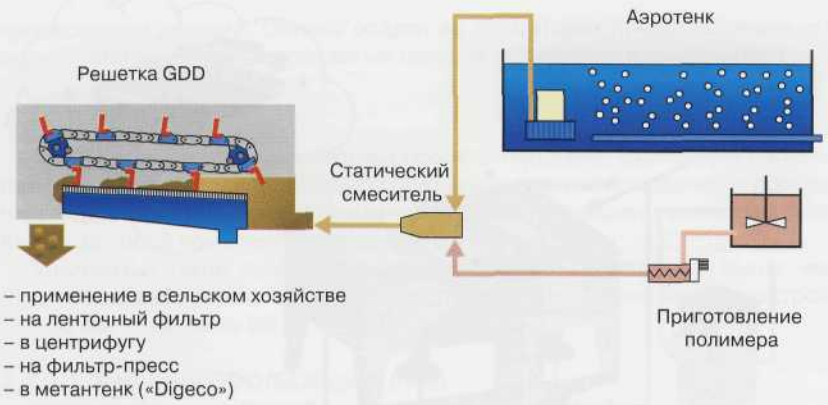


Рис. 10. Размещение решетки GDD

полимер и обеспечить надежность работы без постоянного наблюдения (естественно, это не касается ситуации, когда забор проводится из рециркуляционных колодцев отстойника, концентрация в котором варьируется в зависимости от изменяющихся потоков на входе, а также от управления взвесью осадков).

Решетка **GDD** позволяет быстро уплотнить хорошо аэрированные осадки и, следовательно, практически не генерирует загрязнений (фосфаты, $БПК_5$ и т. д.), возвращающихся на вход в очистные сооружения. При обработке сильноразбавленных осадков используемый полимер должен представлять собой ретикулярную эмульсию, чтобы создать достаточно объемные и устойчивые флокулы.

Решетка **GDE** (размер прозоров 600 или 800 мкм) предназначена для обработки более концентрированных осадков.

■ Расчет

Для обработки биологических осадков городских сточных вод необходимо придерживаться параметров, представленных в табл. 2.

Таблица 2
Рекомендуемые параметры обработки биологических осадков ГСВ на решетках GDD/GDE

Концентрация осадков на входе, г ВВ/л	*Решетка*	*Гидравлическая нагрузка, $м^3/(м \cdot ч)$*	*Массовая нагрузка, кг ВВ/(м · ч)*	*Содержание СВ на выходе, %*	*Эффект задержания, %*	*Потребление полимера (по активному веществу), кг/т ВВ*
2	GDD	28–35	55–70	4–6	90–93	4–5 (эмульсия)
4	GDD	28–35	110–140	4–6	91–94	
8	GDD	25–30	200–240	4,5–6,5	93–97	
10	GDE 6	22–28	220–280	5,0–6,5	93–97	3–4 (эмульсия или порошок)
15	(600 мкм)	17–22	250–330	6–8	97–98	
20	GDE 8 (800 мкм)	15–20	300–400	6–10	> 98	3–4 (эмульсия или порошок)

Эффективность сепарации высокая, поскольку отсутствует прессование, а промывка проводится регулярно.

Решетки GDD/GDE используются до установки по обезвоживанию осадков (рис. 11). Не всегда является целесообразным добиваться максимальной степени уплотнения, поскольку это может помешать флокуляции на начальных стадиях процесса обезвоживания, т. е. в центрифугах и даже в фильтр-прессах.

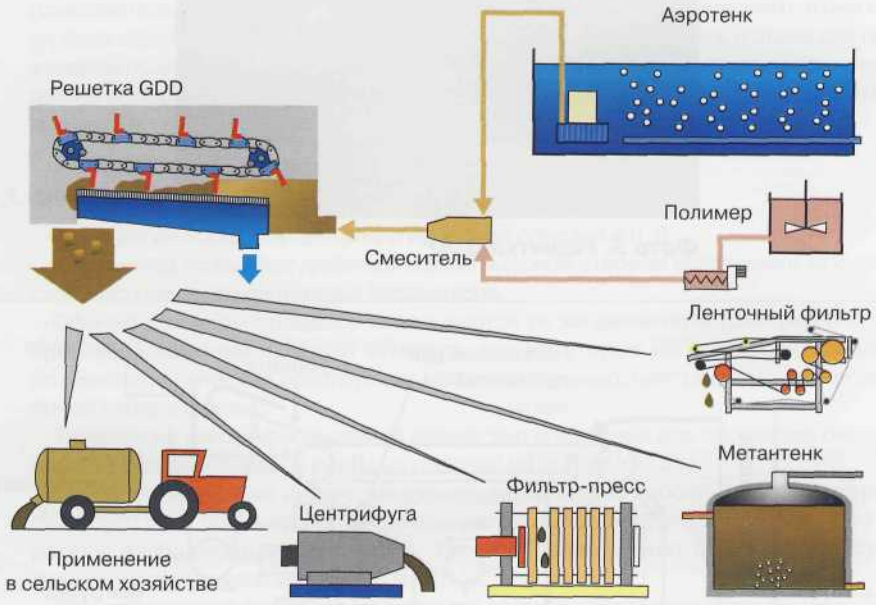


Рис. 11. Включение решетки GDD в комплекс линий обработки осадков

■ **Реализация** (фото 5)

Ширина решеток варьируется от 0,5 до 4 м (или по производительности от 10 до 140 м^3 осадков в час).

Решетки могут быть размещены либо на уровне земли с установкой питающего насоса, либо прямо на резервуаре-накопителе уплотненных осадков.

Потребление промывной воды незначительно, так как распределительные рампы расходуют воду очень умеренно и в дискретном режиме.

Капитальные затраты на динамическое сгущение с помощью решеток GDD/GDE выдерживают самую жесткую конкуренцию.

2.2.2.2. Стол для процеживания осадков (рис. 12)

Процеживание проводится на подвижном полотне (600–800 мкм), напоминающем ленточный фильтр (см. п. 5).



Фото 5. Решетка GDD

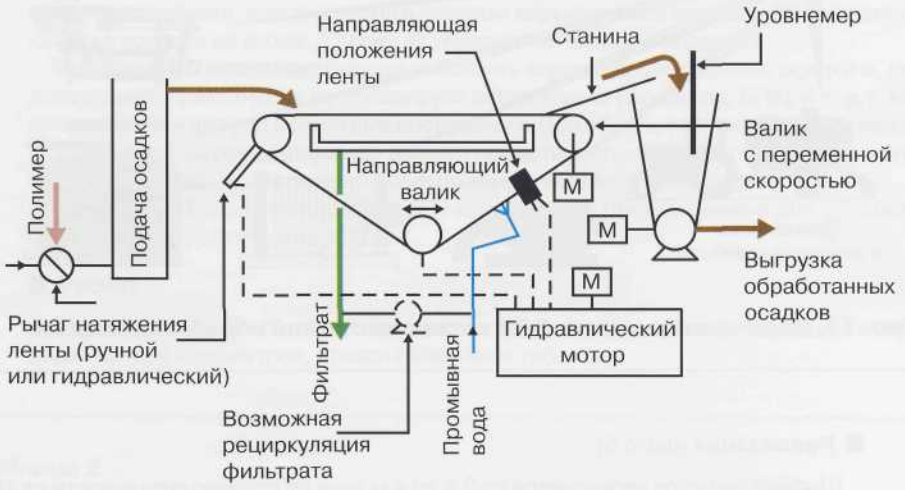


Рис. 12. Принципиальная схема стола для процеживания осадков

Для проведения процесса необходимо использовать устройства натяжения и направления ленты. Промывка проходит в непрерывном режиме [при довольно большом расходе воды: 4–5 $м^3/(м \cdot ч)$].

Скорость прохождения ленты также достаточно высокая — от 10 до 20 м/мин.

Вследствие этого гидравлическая производительность относительно высока и составляет от 40 до 60 $м^3$ на 1 м ширины в час. Окончательное уплотнение можно провести после выхода из аппарата.

Однако данный тип установок является менее компактным (они достаточно длинные) и требует определенного наблюдения за работой, а именно контроля прохождения ленты. Кроме того, обрабатываемые осадки должны обычно содержать не более 4–5 г ВВ/л. Такие аппараты также могут быть полностью закрыты кожухом, что затрудняет техническое обслуживание установки.

2.2.2.3. Барабан для процеживания осадков

Вращающиеся барабаны для процеживания осадков оснащаются фильтрующим цилиндром (обычно тканевым). Их производительность относительно невысокая (следовательно, их можно рекомендовать для небольших сооружений), и они требуют формирования прочных флокул, так как, в отличие от решеток и стола для процеживания осадков, на сфлокулированный осадок оказывает негативное влияние вращение аппарата. Таким образом, эти барабаны предназначены для обработки более густых осадков (7–10 г ВВ/л).

2.2.3. Центрифугирование

Технология процесса центрифугирования описана в п. 6.

Этот метод позволяет добиться самой высокой степени уплотнения за счет простой настройки операционных параметров.

Обычно в данном процессе используются те же декантеры (центрифуги), что и при обезвоживании. Следует отметить, что некоторые изготовители предлагают более специфические конструкции машин (например, центрифугу с тонкослойной зоной отбора фугата).

Технология центрифугирования полностью оправдана для обработки очень концентрированных осадков перед их подачей на стабилизацию.

Чтобы фугат не был сильно загрязнен, необходимо вносить определенную (небольшую) дозу полимера (это является жестким требованием при работе на аппаратах с разбавленными осадками). Таким образом, нужно добиваться получения фугата, содержащего менее 500 мг ВВ/л.

При проведении процесса уплотнения размеры установок ограничиваются гидравлическим расходом. Поэтому необходимо откачивать осадки из рециркуляционных колодцев осветлителя таким образом, чтобы концентрация на входе в машину достигала хотя бы 7–8 г ВВ/л. Поскольку концентрация осадков непостоянна, данный способ оказывается очень чувствительным к изменениям характеристик осадков. Чтобы сделать процесс более надежным, нужно предварительно установить бак усреднения или соответствующее автоматическое оборудование (например, стабильность концентрации на выходе из аппарата можно обеспечить с помощью контроля дифференциальной скорости шнека по данным измерения концентрации уплотненных осадков).

Так как машины центрифугирования работают с большим гидравлическим расходом и с относительно небольшой массовой нагрузкой, потребление энергии в данном случае будет наиболее высоким по сравнению с другими аппаратами для уплотнения осадков: от 120 до 200 кВт · ч на тонну ВВ.

В качестве примера в табл. 3 приведены данные по обработке биологических осадков ГСВ с $I_b < 150$ и с содержанием летучих веществ менее 75 % на аппарате с диаметром ротора d = 500–550 мм и при соотношении $L_T/d > 4$ (L_T — общая длина ротора).

Уплотнение центрифугированием обычно используется на относительно больших очистных сооружениях и в тех случаях, когда производственные площади огра-

Таблица 3
Данные по обработке биологических осадков ГСВ аппаратом с диаметром ротора 500–550 мм и при $L_T/d > 4$

Концентрация на входе, г ВВ/л	Расход, $м^3/ч$					
	50–60			40–50		
	Содержание СВ[1], %	Полимер, кг/т ВВ	Эффект задержания, %	Содержание СВ, %	Полимер, кг/т ВВ	Эффект задержания, %
6–9	4,5–6	2–3	> 95	4,5–6	1,0–1,5	> 95
4–5	4,5–6	2,5–3,5	> 92	4,5–6	1,5–2,0	> 92
3–4	4,5–6	3–4	> 89	4,5–6	2,0–2,5	> 89

[1] Можно добиться еще более высокого содержания сухих веществ (до 7–8 %), но часто в этом нет необходимости из-за ограничений, присущих последующим этапам обработки осадков. Кроме того, увеличение содержания сухих веществ может вызвать избыточное потребление полимера и снижение эффекта задержания.

ничены, так как установка отличается особой компактностью и отсутствием неприятных запахов.

Работа установок центрифугирования подробно описана в п. 6. Тем не менее необходимо указать основные операционные параметры функционирования этих машин при проведении уплотнения:

— относительно высокая скорость вращения шнека V_R (от 15 до 30 об/мин);

— незначительная величина крутящего момента позволяет не устанавливать другие автоматические устройства для стабилизации машины: устройства, измеряющие расход осадка для определения параметров вводимого полимера; автоматическую систему регулирования скорости вращения V_R или глубины жидкого кольца посредством измерения концентрации уплотненных осадков; приборы контроля за осветлением фугата и т. д.;

— отпадает необходимость систематически решать задачу по получению наиболее высоких скоростей вращения ротора;

— настройка глубины жидкого кольца точная, обычно с небольшим отрицательным значением.

При обезвоживании осадков центрифугированием применение идентичных уплотнительных аппаратов может иметь эксплуатационный интерес: в качестве вспомогательного средства, из-за однотипности запасных частей и т. д.

3. Кондиционирование осадков

Несмотря на то что некоторые осадки «флокулируются естественным образом» (например, активные илы) или же образовались в результате процесса флокуляции (например, гидроксидные осадки), их устойчивость к фильтрации и коэффициент сжимаемости все-таки остаются слишком высокими, чтобы обеспечить корректное разделение воды и твердых частиц и дать возможность использовать различное обезвоживающее оборудование. Таким образом, необходимо предварительно «разбить коллоидное сцепление осадков» и искусственным образом увеличить размер образующих эти осадки частиц.

Именно в процессе кондиционирования приходится обращаться к химическим (добавление минеральных реагентов и синтетических полимеров), а иногда и к физическим (термическая обработка) методам.

Таким образом, процесс обезвоживания осадка в значительной степени зависит от адекватного кондиционирования. Этот этап позволяет решить поставленные задачи по окончательным значениям содержания сухого вещества, производительности и эксплуатационным затратам.

В соответствии с типом используемого кондиционирования можно удалить свободную воду осадка и даже часть связанной воды. По измерению **активности воды** aw в осадке можно судить о ее наличии, а также о ее способности быть извлеченной из структуры взвешенных веществ (aw находится в диапазоне 0–1; при aw = 1 вода на 100 % свободна и готова к удалению).

На рис. 13 показано влияние кондиционирования на долю свободной воды, которая легко поддается удалению. Термогравиметрический анализ, используемый для

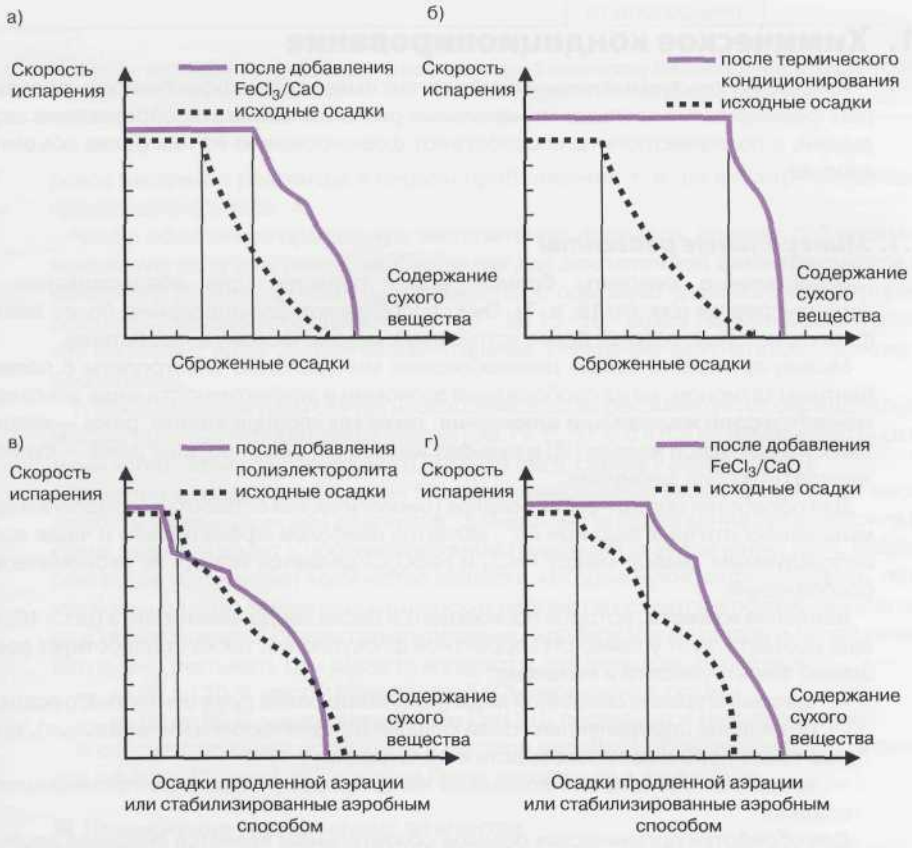


Рис. 13. Влияние кондиционирования осадков на скорость испарения воды (термогравиметрический анализ)

измерения влияния типа кондиционирования, достаточно прост в применении: осадки помещаются в прогретую камеру, в которой поддерживается постоянная влажность, и производится замер скорости испарения воды в течение определенного времени. Полученные кривые позволяют отличить легкоудаляемую воду (свободная вода имеет постоянную скорость испарения) от воды, которая связана химически или физически.

Среди различных применяемых методов самым эффективным является термическое кондиционирование (см. рис. 13, *б*), позволяющее снизить гидрофильность частиц (увеличение активности воды при одинаковом исходном содержании). Химическая флокуляция, проведенная с использованием минеральных электролитов (солей металлов и особенно извести), хотя и в меньшей степени, но все-таки снижает уровень связанной воды (см. рис. 13, *а*, *г*). Применение полиэлектролитов вызывает лишь незначительное понижение уровня связанной воды (см. рис. 13, *в*), а в некоторых случаях даже увеличивает этот уровень. Таким образом, тип кондиционирования будет оказывать влияние на содержание сухого вещества в полученном осадке.

3.1. Химическое кондиционирование

Каждый используемый химический реагент имеет свою эффективность по размерам формируемых хлопьев: минеральные реагенты вызывают образование зародышей, а полиэлектролиты способствуют формированию из них более объемных хлопьев.

3.1.1. Минеральные реагенты

Минеральные реагенты больше всего подходят для обезвоживания на фильтр-прессах (см. гл. 18, п. 7). Они способствуют формированию более мелких флокул, которые, однако, более устойчивы к механическому воздействию.

Можно применять самые разнообразные минеральные электролиты с поливалентным катионом, но из соображений экономии и эффективности чаще всего применяются **соли железа или алюминия**: такие как хлорное железо, реже — хлористый сульфат окиси железа (III) и сульфат железа (III), наконец, еще реже — сульфат железа (II) и соли алюминия.

Для обработки органических осадков (биологическая обработка городских и промышленных сточных вод) ион Fe^{3+} является наиболее эффективным и чаще всего используемым. Выбор между $FeCl_3$ и $FeSO_4Cl$ делается исходя из экономических соображений.

Введение **извести**, которое производится после ввода электролита (pH > 10, что еще соответствует уровню pH корректной флокуляции), также способствует повышению фильтруемости и вызывает:

— снижение уровня связанной воды (получение более сухого и плотного осадка);

— осаждение определенных солей кальция (органических и минеральных), которые также повышают способность к фильтрации;

— введение плотного минерального наполнителя (повышение проницаемости осадка).

Для обработки органических осадков обязательным является внесение двойной дозы соли железа / извести. Для гидрофильных гидроксидных осадков обычно достаточно введения только извести, это улучшает фильтруемость осадка.

Дозировка вводимых минеральных реагентов зависит от природы осадков, которые требуется отфильтровать, а также от требуемых результатов. Оценка дози-

Таблица 4
Дозы реагентов, обычно используемые при работе с фильтр-прессом, %

Тип осадка		$FeCl_3$[1]	$Ca(OH)_2$[1]
ГСВ	Первичные осадки	2–3	10–15
	Смешанные осадки	4–6	18–25
	Осадки от установок продленной аэрации	6–8	30–35
Биологические осадки аграрнопищевой промышленности		7–10	35–40
Осадки осветления (гидроксиды алюминия)		–	30–50
Осадки осветления (гидроксиды железа)		–	25–40
Осадки декарбонатации		–	–
Осадки гальванических производств		–	15–25
ПСВ. Смесь физико-химических и биологических осадков		0–5 (в зависимости от пропорции)	15–30

[1] Процентное соотношение представлено по отношению к количеству ВВ осадка, подлежащего обезвоживанию.

ровок вводимых реагентов в первом приближении, т. е. до фильтр-прессования, представлена в табл. 4.

Чтобы обеспечить правильную эксплуатацию фильтров, следует соблюдать минимальную дозу реагентов, необходимую для **достаточной фильтруемости** (для камерного фильтр-пресса она выражается с помощью удельного сопротивления осадка $r_{0,5}$, которое составляет от $5 \cdot 10^{11}$ до $15 \cdot 10^{11}$ м/кг). Передозировки реагентов вызывают лишь крайне незначительное улучшение результатов, поэтому они бесполезны.

В каждом конкретном случае необходимые дозы рекомендуется определять с помощью простых лабораторных тестов [см. гл. 5, пп. 6.6 и 6.8 по измерению $r_{0,5}$ и времени капиллярного всасывания (*CST* — от англ. *capillary suction time*)].

Наличие в осадке волокон или плотных минеральных веществ вызывает необходимость уменьшения доз реагентов. Значительное содержание органических белковых веществ ведет к противоположной тенденции (к увеличению доз). Введение реагентов увеличивает количество веществ, которые нужно отфильтровать, потому что большая доза введенных химических реагентов остается в обезвоженном осадке в твердом виде в результате выделения гидроксидов металлов и солей кальция. Это нужно учитывать при расчете аппаратов для фильтрации осадков:

— от 60 до 70 % массы введенного $FeCl_3$ переходит в осадки;

— от 80 до 90 % массы введенного $Ca(OH)_2$ переходит в твердую форму.

В соответствующей пропорции в раствор перейдет определенная часть реагентов в форме Cl^- или Ca^{2+}, которые будут находиться в фильтрате.

■ Применение минеральных реагентов

Необходимо добиться максимального смешивания реагентов с осадком. Введение воды для разбавления (для концентрированного раствора $FeCl_3$) и использование известкового молока с концентрацией от 50 до 80 г/л облегчают распределение реагентов по всей массе.

Флокуляция осадков проводится последовательно в серии баков с перемешиванием (первый бак предназначен для соли металла, а второй — для извести, см. п. 7). Время пребывания смеси в баках составляет от 5 до 10 мин; этого достаточно для укрупнения хлопьев. Требуемая энергия перемешивания достаточно высока (150–300 Вт/м^3), но не чрезмерна.

Увеличение времени на созревание хлопьев может быть полезным, однако продолжительное и сильное перемешивание может снизить фильтруемость кондиционированного осадка. Длительное хранение кондиционированного осадка до фильтрования (что иногда бывает полезно для работы фильтров) также может снизить фильтруемость, особенно тех свежих городских осадков, которые были недостаточно обработаны известью, и следовательно, в них будут протекать дальнейшие реакции.

Перемещение сфлокулированного осадка не должно провоцировать разрушение хлопьев. Поэтому необходимо избегать центробежных насосов и использовать насосы с эксцентриковым ротором. Для некоторых типов абразивных осадков целесообразно применять поршневые/мембранные насосы высокого давления.

Цех по кондиционированию осадков может быть полностью автоматизирован с управлением подачей реагентов в зависимости от расхода и, возможно, концентрации осадков.

3.1.2. Синтетические полиэлектролиты

3.1.2.1. Выбор и дозировки полиэлектролитов

Эффективными являются только полиэлектролиты с длинной молекулярной цепочкой (с высокими молекулярными массами на основе полиакриламида), так как они формируют объемные флокулы (размером несколько миллиметров), обладающие прочностью к сдвигающим усилиям и потому хорошо выделяющиеся в осветленной межчастичной воде.

Такие полиэлектролиты вызывают следующие эффекты:

— стимуляция сильно выраженной флокуляции благодаря образованию мостов между частицами и благодаря их длинным молекулярным цепочкам; для катионных полимеров такая флокуляция будет усиливаться за счет «коагулирующего» эффекта;

— сильное снижение удельного сопротивления осадка, поскольку освобожденная межчастичная вода очень легко дренируется; с другой стороны, эти хлопья, зачастую рыхлые и гидрофильные, вызывают увеличение коэффициента сжимаемости осадка.

Структура хлопьев, полученных таким образом, позволяет:

— разрабатывать установки дренажа для быстрого и эффективного сгущения осадков: решетки **GDD**, **GDE**, фильтрующие барабаны, стол для процеживания осадков (см. п. 2);

— разрабатывать фильтры, оснащенные фильтрующим носителем с широким интервалом размеров отверстий (от 0,4 до 1 мм), которые меньше подвержены забиванию: ленточные фильтр-прессы типа **Superpress** и **GDPress**, специально спроектированные для обезвоживания осадков (см. п. 5);

— существенно увеличить эффективность центрифуг (производительность и особенно содержание сухого вещества) за счет явного увеличения плотности соединенных частиц (см. п. 6).

Существует большое количество доступных для применения полиэлектролитов. Для того чтобы выбрать наиболее подходящий реагент, необходимо провести простые тесты на флокуляцию, дренаж и прессование (см. гл. 5, п. 6.9). Такие тесты позволят:

— получить наиболее четко выделяющиеся хлопья;

— определить механическую устойчивость хлопьев (это важно для центрифугирования);
— определить, обладает ли сфлокулированный осадок достаточной способностью к дренажу (это важно для ленточных фильтров и дренажных аппаратов);
— определить сжимаемость осадков, прошедших дренаж;
— оценить наличие или отсутствие способности к текучести;
— оценить адгезию прессованных хлопьев к фильтрующему полотну.

Затем по полученным результатам выбрать один или несколько полимеров и их наиболее экономичную дозировку.

Окончательное решение принимается по результатам промышленных испытаний с предварительно отобранными реагентами.

Катионные полиэлектролиты наиболее эффективны для кондиционирования осадков с повышенным содержанием органических веществ (ОВ) (соотношение ОВ/ВВ больше 40 %) или с повышенным содержанием целлюлозных волокон. Для некоторых случаев применения (например, обезвоживание на фильтр-прессе) полиэлектролит **может быть ассоциирован с солью металла** следующим образом: сначала проводится предварительная коагуляция с солью железа, а затем с помощью полиэлектролита формируются менее гидрофильные хлопья.

Полиэлектролиты со средней молекулярной массой больше подходят для ленточных прессующих фильтров, способствуя дренажу. Для центрифугирования больше подходят полиэлектролиты с очень высокими молекулярными массами, вызывающие образование плотных хлопьев, которые обладают большим сопротивлением сдвигу (табл. 5).

Таблица 5
Средний расход полиэлектролитов при обезвоживании осадков с помощью ленточного фильтра и центрифугирования

Типы осадков		*Катионный полиэлектролит, кг АВ/т ВВ*	
		Ленточный фильтр	*Центрифуга высокого давления*
ГСВ	первичные	2–3	4–5
	свежие смешанные	3–5	6–9
	смешанные сброженные	4–5	6–9
	осадки от продленной аэрации	4–6	7–11
Биологические осадки сточных вод аграрнопищевой промышленности		5–7	8–12
Осадки сточных вод целлюлозно-бумажного производства		2–4	3–4

Анионные полиэлектролиты находят широкое применение при обработке осадков с большим содержанием минеральных компонентов (плотные гидрофобные осадки, а также осадки гидроксидов металлов). Такие полимеры вводят обычно в умеренных дозах — приблизительно от 0,3 до 3 кг/т ВВ.

Для смеси органических (например, биологических) и минеральных (например, гидроксидов) осадков ионность полиэлектролитов может изменяться в зависимости от их соотношения в обрабатываемой массе.

3.1.2.2. Применение полиэлектролитов

Для обработки осадков полиэлектролиты поставляются либо в виде порошка, либо, что случается все чаще, в виде стабилизированной эмульсии. В гл. 20, п. 6, даны общие рекомендации и схемы систем подготовки полиэлектролитов.

Порошковые полиэлектролиты обычно готовятся в виде растворов с концентрацией от 2 до 4 г/л максимум. Перед использованием этот раствор необходимо оставлять для «созревания» приблизительно в течение одного часа. Растворы порошковых полиэлектролитов сохраняют в полной мере свою эффективность только в течение 2–3 дней.

Полиэлектролиты в виде эмульсии также должны готовиться в два этапа:

— сначала проводится инверсия эмульсии: концентрированный раствор разбавляется питьевой водой при сильном перемешивании дозой от 6 до 10 мл эмульсии на 1 л воды;

— затем раствор должен созревать в течение 20 мин при медленном помешивании.

При использовании полимера в виде эмульсии необходимо различать количество коммерческого реагента и количество действительно активного реактива. Обычно концентрация АВ эмульсии составляет от 40 до 50 % при плотности, близкой к плотности воды.

Чтобы была возможность сравнить расходы полимеров в виде эмульсии и порошковых, дозы должны быть представлены в килограммах АВ или в евро на тонну сухого вещества.

Иногда маточный раствор активных веществ (от 2 до 5 г АВ/л) разбавляется перед введением его в осадок, но установленного правила на этот счет нет, так как все зависит от вязкости осадка и раствора полиэлектролита. Смешивание осадка с полиэлектролитом проводится очень легко, при этом флокуляция происходит почти мгновенно, но формируемые хлопья часто оказываются неустойчивыми при применении:

— центрифуги; введение полиэлектролита происходит прямо в трубу подачи осадка на входе в аппарат и без использования камеры флокуляции, так как для инициирования процесса достаточно энергии, производимой центрифугой (см. п. 6);

— ленточных фильтр-прессов; подача полиэлектролита производится в небольшой бак с перемешиванием, расположенный до дренажной зоны аппарата, при этом время флокуляции очень непродолжительно и обычно составляет меньше 1 мин;

— решеток **GDE** и **GDD** и упрощенных ленточных фильтров; флокуляция также проводится путем введения полиэлектролита в трубу через статический циклонный смеситель (см. гл. 10, п. 1.2.1.4);

— фильтр-пресса. Правила ввода полимеров более сложные; так как производительность фильтр-пресса меняется в ходе цикла, то можно применять различные методики: осуществлять ввод полиэлектролитов до или после питающего насоса высокого давления фильтр-пресса, в реакторы или в трубопровод с соответствующей системой автоматизации (см. п. 7).

3.2. Термическое кондиционирование

Нагревание осадка до нужной температуры (от 180 до 200 °С) в течение 30–60 мин приводит к необратимым трансформациям его физической структуры, значительно снижая его удельное сопротивление, особенно если осадок содержит большое количество органических веществ.

Во время термической обработки коллоидные гели разрушаются, а гидрофильность частиц (способность к поглощению влаги) значительно снижается, и, таким

образом, плотность частиц заметно увеличивается. Одновременно протекают два процесса:

— коллоидное растворение определенных взвешенных веществ;

— выделение в осадок некоторых растворенных веществ.

В результате термообработки клетчатка подвергается небольшим разрушениям, а жиры остаются относительно стабильными.

В зависимости от типа осадков в результате термической обработки растворяется от 20 до 40 % органических веществ, вследствие чего выделяется межчастичная жидкость с $БПК_5$ примерно от 3000 до 6000 мг/л (отношение ХПК–$БПК_5$ — около 2,5). Самые высокие результаты получаются при термической обработке свежих осадков. Растворение органики увеличивается с ростом температуры и времени термической обработки.

Азот присутствует в жидкой фазе в относительно высоких количествах (от 0,5 до 1,5 г/л в виде NH_4^+), однако фосфор и металлы остаются в осадке.

3.2.1. Преимущества термического кондиционирования

Выбор такого типа кондиционирования особенно на больших очистных сооружениях часто бывает привлекателен ввиду следующих преимуществ:

— улучшение структуры осадка, обеспечивающее возможность проведения **фильтрации без добавления реагентов**; температура оказывает основное влияние на фильтруемость, и для термической обработки достаточно чуть больше получаса;

— **очень высокое содержание сухого вещества** в кеке фильтр-пресса (обычно эта величина больше 50 % СВ, что значительно выше значений, получаемых в результате химического кондиционирования);

— получение обезвоженных и **стерилизованных** осадков без добавления каких-либо реагентов; таким образом, эти осадки можно снова внести в почву;

— оптимальное использование биогаза; сочетание анаэробного сбраживания и термического кондиционирования остается самым привлекательным с точки зрения применения в технологических линиях обработки осадков на больших очистных сооружениях (более миллиона жителей);

— **стабильность** получаемых результатов (которые мало зависят от изменения концентрации);

— быстрое и **интенсивное уплотнение** после термической обработки.

3.2.2. Эксплуатационные ограничения

Несмотря на высокую эффективность термического кондиционирования, оно имеет следующие ограничения:

— **рециркуляция остаточного концентрированного раствора на вход в очистные сооружения**: перегрузка по $БПК_5$ составляет от 10 до 25 % — загрязнения в большей части растворимые, с большим содержанием азота и содержащие твердую фракцию ХПК (за счет аэробного или анаэробного воздействия); они могут производить почти ингибирующее действие (при анаэробном процессе);

— **выделение запахов**: термически обработанные осадки выделяют очень сильные запахи, поэтому необходимо предотвратить любые газовые выбросы в атмосферу (отсюда необходимость в крытых сооружениях, оснащенных системой вентиляции и уничтожения запахов) и предусмотреть конечное охлаждение осадков, прошедших термическую обработку;

— **необходимость периодических очисток поверхностей теплообмена**, что, в частности, не позволяет применять этот способ для обработки осадков с высоким содержанием кальция.

3.2.3. Реализация термической обработки осадков

На рис. 14 показаны самые распространенные схемы функционирования. При любом варианте необходимо вернуть тепловую энергию (калории), полученную от нагретых осадков, чтобы направить ее на нагревание подлежащих тепловой обработке осадков таким образом, чтобы расход тепловой энергии извне соответствовал дополнительному нагреву осадков на не более чем 40 °С. Такая рекуперация проводится в противоточных трубчатых теплообменниках. Всегда целесообразно установить отдельный реактор, обеспечивающий соблюдение минимального времени «варки» (обработки осадков) при контролируемой температуре.

Подача тепловой энергии производится:

— либо за счет прямой инжекции острого пара в реактор (система «Cotherma»);

— либо посредством непрямого теплообмена с неиспаряющимся теплоносителем, например с маслом (система «Cothermol»).

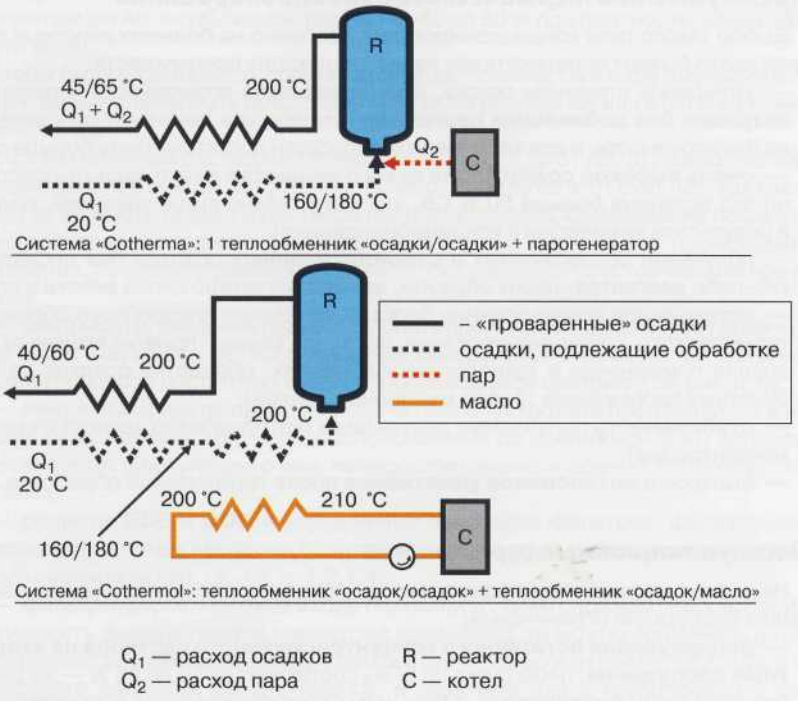


Рис. 14. Типовые схемы термического кондиционирования осадков

В условиях контролируемой эксплуатации и достаточной теплопередающей поверхности расходы энергии будут следующими:

— при прямой инжекции острого пара — от 60 до 90 кВт · ч/м^3 осадка;

— при непрямой подаче тепла с помощью теплоносителя — от 40 до 70 кВт · ч /м^3 осадка.



***Фото 6.** Установка на очистных сооружениях «Achères». Термическое кондиционирование сброженных осадков*

Опыт показывает, что данный способ очень надежен и эффективен при применении:
— на больших очистных сооружениях (объем реактора более 30 м^3) (фото 6);
— для обработки сброженных осадков.

В табл. 6 представлены обобщенные данные различных видов кондиционирования (см. пп. 3.1 и 3.2) осадков перед той или иной технологией обезвоживания.

Таблица 6

Стандартные виды кондиционирования для уплотнения и обезвоживания осадков

Тип кондиционирования	*Уплотнитель*	*Уплотнение (решетки, барабаны, столы процеживания, центрифуги)*	*Ленточные фильтры*	*Центрифуги*	*Фильтр-пресс*
Не требуется		+ (центрифуги)			
Гашеная известь	+ (блокирование ферментации)				+
Полиэлектролит		++	++	++	+
$FeCl_3$ + известь					++
$FeCl_3$ + полиэлектролит			+	+	++
Полиэлектролит + структурирующая целлюлоза				+	+
Термическое					+

Примечание. ++ — этот тип кондиционирования применяется чаще всего; + — кондиционирование возможно.

3.3. Другие виды кондиционирования

Существуют и другие виды кондиционирования, которые применяются довольно редко либо в силу высоких инвестиций или эксплуатационных затрат, либо из-за их низкой эффективности и ненадежности.

3.3.1. Замораживание и размораживание

При полном застывании осадочной массы в процессе замораживания вода превращается во множество ледяных пластинок, а электролиты концентрируются в осадке. Это позволяет эффективным образом сократить значительное количество воды, связанной с твердыми частицами. Такое качество массы сохраняется и после таяния льда, и, таким образом, способность осадка к фильтрации значительно повышается.

До настоящего времени методика замораживания/размораживания применялась при обработке осадков с преобладающим содержанием минеральных веществ, которые с трудом поддаются обезвоживанию, и особенно осадков, содержащих гидроксид алюминия, образующихся в производстве питьевой воды или в процессе обработки промышленных вод. Такой тип кондиционирования, требующий больших энергетических расходов и применяемый в сочетании с вакуум-фильтрацией, позволяет получить осадки с содержанием сухого вещества выше 30 %.

3.3.2. Кондиционирование с помощью наполнителей

Введение сухих и обычно инертных веществ улучшает когезию осадка и особенно его коэффициент сжимаемости. При кондиционировании жидких осадков добавление таких веществ ($CaCO_3$, гипса, опилок, летучей золы, угля и т. д.) позволяет снизить дозы обычно применяемых реагентов, но не дает возможности полностью от них отказаться. Основной эффект заключается в улучшении текстуры кека, что либо способствует хранению и транспортировке продукта, либо облегчает работу аппаратов обезвоживания. Например, практикуется добавление карбонатов в биологические осадки или добавление опилок и других волокнистых веществ в масляные осадки перед обработкой на ленточных фильтрах.

Всегда выгодно совмещать обезвоживание «трудных» осадков (гидроксидов, биологических) с обработкой плотных минеральных осадков (содержащих продукты декарбонатации, мокрой газоочистки, сульфат кальция, отходы бумажной промышленности и т. д.). Для того чтобы введение наполнителей было эффективным, их дозы должны составлять примерно от 20 до 40 % от исходных взвешенных веществ осадка. Добавление наполнителей в предварительно обезвоженный кек может также преследовать следующие цели:

— «искусственное» увеличение содержания сухого вещества перед захоронением или утилизацией кека (например, добавлением CaO или опилок);

— снижение коэффициента сжимаемости осадка перед вторым этапом обезвоживания: добавление летучей золы в осадок на ленточном фильтре, перед поступлением в фильтр очень высокого давления (от 10 до 40 бар).

3.3.3. Кондиционирование с помощью электроосмоса

Данная методика основана на совместном действии следующих процессов:

— предварительная флокуляция, которая всегда необходима при обработке осадка;

— электроосмос, который за счет воздействия постоянного электрического поля отсасывает воду из капилляров и выводит ее на поверхность катода.

Такой тип кондиционирования был разработан специально для обработки огнеупорных осадков классическим механическим обезвоживанием (например, жиросодержащих гидрофильных осадков) и позволяет увеличить содержание сухого вещества на 5–10 пунктов. Однако применение этого метода в промышленных масштабах остается очень ограниченным из-за необходимости высоких инвестиций и эксплуатационных затрат.

Работы по повышению эффективности ленточного фильтра с помощью электроосмоса находятся пока еще на уровне разработки и испытаний прототипов.

3.3.4. *Инертные материалы для обезвреживания токсичных осадков*

Для обезвреживания токсичных осадков используются как отдельные материалы, так и их комбинации: портландцемент, шлакопортландцемент, силикат натрия, гипс, летучая зола, шлаки, органические смолы и т. д.

Обработка такого рода не является собственно методом кондиционирования, так как после такой процедуры, проведенной на жидких сгущенных осадках, обработанная масса не подвергается механическому обезвоживанию, а постепенно затвердевает.

В зависимости от вводимых доз можно получать пастообразную, густую или твердую массу, которую можно захоронить, так как большинство входящих в ее состав металлов связаны химически (не вымываются). Тем не менее такие способы имеют значительные ограничения из-за увеличения объема жидкого осадка, и в связи с этим существует необходимость больших дозировок реагентов (от 15 до 35 % от веса жидкого осадка). Способы получаются дорогостоящими и поэтому применяются только в специализированных центрах обработки токсичных осадков.

4. Стабилизация жидких осадков

Термин «стабилизация» подразумевает целый комплекс процессов, применяемых в обработке осадков, которые позволяют:

— либо использовать способность к сбраживанию компонентов, которые легко поддаются биологическому разложению и удалению, что позволяет безопасно складировать осадки и сокращать их массу, подлежащую вывозу с сооружений;

— либо блокировать анаэробное сбраживание, которое вызывает появление запахов и снижает способность осадков к обезвоживанию.

Кроме того, эти процессы обладают **обеззараживающим действием**, выраженным в большей или меньшей степени (сокращение количества патогенных организмов, содержащихся в осадках).

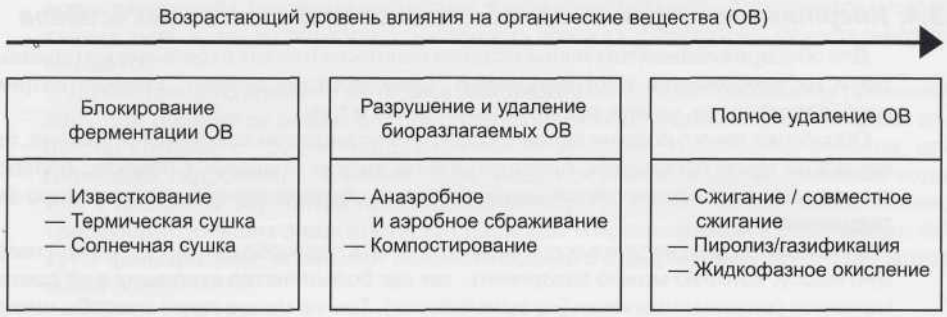
Для **управления процессами брожения органических веществ** необходимо удалить фракцию, легко биологически разлагаемую. Это можно сделать либо аэробным способом (в этом случае говорят о биологической стабилизации или об аэробно-термофильном сбраживании), либо анаэробным способом (мезофильное или термофильное анаэробное сбраживание). Если рассматривать идеальный вариант, то при удалении этой органической фракции риск появления запахов даже при длительном хранении осадков сводится к нулю.

Для **блокирования** неконтролируемых **процессов ферментации** необходимо затормозить активность микроорганизмов, присутствующих в осадке. Это можно сделать, меняя такие параметры, как температура (пастеризация или термическая

сушка), уровень pH (известкование осадков) и степень удаления воды (термическая сушка, солнечная сушка). Перечисленные процессы также воздействуют и на патогенные организмы и в большей или меньшей степени обеззараживают осадок.

В гл. 19, п. 1, будет показано, что компостирование является биологическим аэробным термофильным процессом, который можно проводить на обезвоженных органических осадках. Кроме того, компостирование позволяет контролировать процессы брожения и проводить частичное обеззараживание осадка.

Очевидно, что при полном удалении органических веществ из осадка он становится полностью инертным. Этого можно добиться с помощью таких процессов, как сжигание, пиролиз/газификация и жидкофазное окисление (см. гл. 19, пп. 2–6).



Биологическая стабилизация применяется лишь в отношении осадков с высоким содержанием биоокисляемых веществ (обычно более 50 % сухого вещества), т. е.:

— осадков, получаемых при простом отстаивании городских сточных вод, или **первичных осадков**;

— осадков, прошедших биологическую аэробную обработку со средней и с высокой нагрузкой (избыточные активные илы; осадки орошаемых бактерийных фильтров; осадки, получаемые после промывки биофильтров), которые часто называют сокращенно **биологическими осадками**;

— смесей осадков двух упомянутых выше типов, или **смешанных осадков**;

— осадков от биологической аэробной обработки с низкой нагрузкой без первичного отстаивания (избыточный активный ил), или **осадков от продленной аэрации**.

Свежими называются осадки до их стабилизации, а **стабилизированными** или **сброженными осадками** называются осадки после стабилизации. На практике термин **сброженные осадки** применяют чаще всего в отношении осадков, прошедших стабилизацию анаэробным способом.

4.1. Анаэробное сбраживание

Метановое брожение (см. гл. 4, п. 3) является одной из самых сильных биотехнологий с точки зрения разлагающей способности и позволяет удалять значительные количества органических веществ. Анаэробное сбраживание осадков обычно применяется без рециркуляции сброженных сгущенных осадков, так как время пребывания в реакторе и начальная концентрация органических веществ в осадке позволяют проводить синтез бактериальной флоры без риска выщелачивания (вымывания).

Образование газа — самый простой и показательный критерий качества сбраживания. Газообразование в основном зависит от трех факторов:

— температура;

— время пребывания в метантенке;

— степень стабилизации органических веществ, участвующих в процессе сбраживания.

При работе на сооружениях очистки ГСВ основной задачей анаэробного сбраживания обычно является **сокращение на 40–50 % органических веществ** в смешанных осадках.

Сбалансированное сбраживание приводит к образованию от 900 до 1100 л газа при разложении 1 кг органических веществ. Этот газ состоит в основном из **CH_4** (от 60 до 65 % по объему) и из **CO_2** (от 35 до 40 % по объему). В образующемся газе могут также присутствовать в очень небольших количествах и другие элементы: CO, N_2, углеводороды, H_2S, меркаптаны, летучий органический углерод. Значение низшей теплотворной способности (НТС) зависит от доли CH_4. Обычно оно находится в пределах 21 300–23 400 кДж/Нм^3 (5100–5600 ккал/Нм^3).

Влияние температуры является решающим для нормальной работы метантанка — оно обеспечивает быстрый запуск, стабильность процессов ферментации и газообразования.

Обычно применяется **мезофильная ферментация** при температуре около 35 °C.

Термофильная ферментация (50–60 °C) применяется реже. Она позволяет сократить в два раза объем реакторов, а также удалить значительно большее количество патогенных организмов, однако все это увеличивает энергетические затраты.

Прекрасным компромиссом может стать **двухфазное анаэробное сбраживание**, которое позволяет:

— обеспечить быстрый гидролиз органических веществ в первом термофильном реакторе с коротким временем пребывания в реакторе;

— оптимизировать фазу метанизации во втором мезофильном реакторе.

4.1.1. Параметры, влияющие на результат анаэробного сбраживания

Важнейшими параметрами при определении размеров наряду с температурой являются **время пребывания в реакторе** (которое связано с суточным поступлением свежих осадков) и **органическая нагрузка**:

$$t_{sh} = V / Q_b \text{ и } CO = \left(C_b \frac{MO_b}{100} Q_b \right) / V,$$

где:

t_{sh} — время гидравлического пребывания, сут;

V — объем реактора, м^3;

Q_b — поступление свежих осадков, м^3/сут;

CO — нагрузка по органическим веществам, кг CO/(м^3 · сут);

C_b — концентрация взвешенных веществ в свежих осадках, г/л;

MO_b — процентное соотношение органических веществ к взвешенным веществам, %.

Требуемое время пребывания в реакторе обеспечивается:

— при достаточном объеме реактора;

— при достаточно высокой концентрации свежих осадков, сокращающей подлежащие обработке расходы.

На рис. 15 показано изменение СО в зависимости от t_{sh} и от C_b, а также указаны зоны нормального функционирования различных типов анаэробных метантенков (см. п. 4).

Примечание. Всегда можно увеличить время пребывания осадков в реакторе для того, чтобы не превысить максимальные нагрузки (такие зоны показаны пунктирной линией).

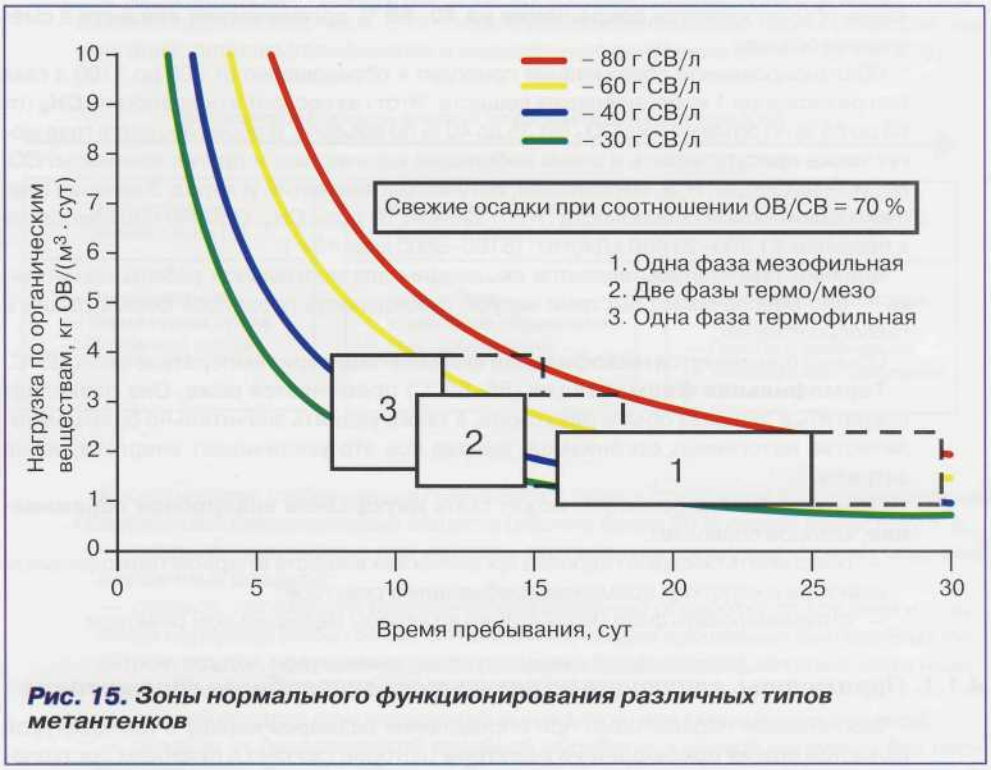


***Рис. 15.** Зоны нормального функционирования различных типов метантенков*

Повысить результат и улучшить работу метантенков могут также три других параметра, а именно:

— **интенсивность перемешивания**, которое является более полезным для метанового сбраживания осадков (вязких), чем для метанизации сточных вод. Эффективное перемешивание нивелирует перепады температур и концентраций органических веществ в массе метантенка, а также способствует реакциям между микроорганизмами и веществами, которые надлежит разложить. Расхождение, которое может наблюдаться между эффективностью лабораторных метантенков и эффективностью, всегда меньшей, промышленных аппаратов, часто объясняется различием в интенсивности перемешивания;

— **бесперебойность питания**: подача свежих осадков и отбор сброженных осадков должны производиться бесперебойно, чтобы не нарушать развития микроорганизмов;

— **содержание, происхождение и структура органических веществ**, так как эти параметры влияют на эффективность удаления таких веществ. Обычно наи-

лучший результат получается при высоком содержании органических веществ (первичные осадки и/или осадки от сооружения с большими нагрузками). И наоборот, эффективность удаления органических веществ может снизиться до 30–40 % при обработке осадков от сооружения длительной аэрации. Предварительная механическая, термическая и даже химическая обработка может способствовать биоразложению органических веществ и таким образом повысить эффективность сбраживания (см. п. 4.1.8).

4.1.2. Результаты и преимущества сбраживания

Свежие осадки ГСВ имеют серый или желтоватый цвет. Они содержат фекальные вещества, овощные отходы, волокна и т. д. и обладают неприятным запахом. Осадки, полностью прошедшие сбраживание, имеют черный цвет (сульфида железа) и выделяют слабый запах, похожий на запах дегтя. В них уже практически невозможно обнаружить исходные компоненты (за исключением волос, шерсти, некоторых зерен и пластмассовых отходов), 90 % бактерий сальмонеллы и бóльшая часть патогенных организмов разрушаются, однако вирусы и яйца глистов уничтожаются не так эффективно. **Работа со сброженными осадками на открытом воздухе** больше не приводит к негативным последствиям и не ведет к возобновлению ферментации даже после **длительного хранения** (в отличие от химической и даже аэробной стабилизации).

■ **Сокращение процентного содержания органических веществ в осадках**

Примем следующие обозначения:

m_1 — содержание минеральных веществ в свежих осадках (по отношению к содержанию ВВ), %;

m_2 — содержание минеральных веществ в сброженных осадках (по отношению к ВВ), %;

x — сокращение органических веществ, полученное с помощью сбраживания; рассчитывается по следующей формуле:

$$x = 1 - \frac{m_1(100 - m_2)}{m_2(100 - m_1)}.$$

Эта формула выведена на основании предположения, что минеральные вещества сохраняются с момента поступления в метантенк и до выхода из него. Она приближенная, так как не учитывает, что в процессе сбраживания происходят изменения, касающиеся концентрации карбонатов. Тем не менее на практике такой расчет остается наиболее надежным.

При обработке осадков ГСВ сокращение органических веществ на 40–50 % соответствует удалению 1/3 сухих веществ. Вследствие этого на следующей стадии обработки количество аппаратов обезвоживания сокращается. Кроме того, благодаря большой буферной емкости метантенков режим их работы может быть абсолютно стабильным (расход, концентрация и качество осадков).

Примечание. Опыт показывает, что способность сброженных осадков к обезвоживанию практически остается такой же, как и у соответствующих свежих осадков.

Преимущество анаэробного сбраживания состоит в том, что в этом процессе вырабатывается **энергия**, **которая может накапливаться в виде биогаза**, образующегося в избыточных количествах по сравнению с термическими потребностями установки сбраживания.

Например, при обработке свежих смешанных осадков с умеренным соотношением органических и взвешенных веществ, равным 70 %, около 1/3 получаемого био-

газа будет достаточно для нагревания метантенка, а 2/3 остается свободным для дальнейшего использования.

Хранят такие газы обычно в гибких газгольдерах, в газосборном колоколе (при давлении, близком к атмосферному) или в сферических газгольдерах под давлением в несколько бар. При использовании биогаза (отопление, сушка и сжигание осадков, одновременное генерирование энергии) необходимое время хранения составляет 6–8 ч.

4.1.3. Утилизация биогаза

Напомним, что низшая теплотворная способность (НТС) метана равна 35 865 кДж/Нм^3, или 8580 ккал/Нм^3. Величина НТС биогаза изменяется исключительно в зависимости от содержания метана (НТС биогаза, содержащего 65 % метана, составляет 23 300 кДж/Нм^3, или 5550 ккал/Нм^3).

Кроме нагревания избыток газа может служить мощным источником электроэнергии. Таким образом, простое сооружение первичного отстаивания ГСВ с последующим сбраживанием может существовать автономно по потреблению электроэнергии. Очистные сооружения биологической обработки могут иметь сбалансированное энергетическое управление, если режим аэрации достаточно экономичен с точки зрения потребления энергии (например, применение активного ила с воздушной мелкопузырчатой аэрацией или орошаемых бактериальных фильтров) и если обработка осадков достаточно проста.

Энергетическая утилизация биогаза зачастую требует применения дополнительных средств обработки для удаления его некоторых компонентов (табл. 7).

Таблица 7
Утилизация биогаза

Цель утилизации биогаза	*Оборудование*	*Обработка*
Нагрев метантенков	Котел на биогазе / жидком топливе или биогазе / природном газе	Отсутствует, но есть риск коррозии от H_2S и воды. Возможны отложения и истирания из-за пыли
Отопление помещений	Котел на биогазе / жидком топливе или биогазе / природном газе	
Сушка осадков	Котел на биогазе / жидком топливе или биогазе / природном газе	
Горючее для печей сжигания	Горелка	
Производство электричества	Совместное производство энергии Газовые моторы или моторы на жидком топливе Газовые турбины	Удаление воды, H_2S, пыли
Хранение под высоким давлением	Промывной аппарат под давлением, молекулярные сита	Удаление воды, CO_2, H_2S и металлов

■ **Пример утилизации биогаза: совместное производство энергии на очистных сооружениях «Achères»**

Эти очистные сооружения (завод СИААП расположен в низовье Сены) обрабатывает в сутки около 2 млн м^3 сточной воды, поступающей из Парижского региона. По-

лученные осадки стабилизируются с помощью анаэробного мезофильного сбраживания в 28 метантенках, общий объем которых составляет 260 000 м^3. Биогаз, суточное производство которого составляет 160 000Нм^3, превращают в источник тепла и электроэнергии, используя следующее оборудование:

— семь дизельно-газовых моторов мощностью 1200 л. с., которые подают энергию на два генератора переменного тока 1050 кВ · А и пять воздуходувок (получение воздуха);

— семь дизельно-газовых моторов мощностью 1700 л. с., которые подают энергию на три генератора переменного тока 1440 кВ · А и четыре воздуходувки;

— газовая турбина, от которой работает генератор переменного тока 4 МВт;

— котел биогаза для нагревания метантенков (горячей водой);

— котел биогаза для производства пара (для термической обработки осадков).

Газовая турбина имеет производительность от 3 до 4 МВт (в зависимости от температуры всасываемого воздуха) и позволяет рекуперировать 7 МВт на выхлопных газах. Общее энергопотребление представлено в табл. 8.

Таблица 8

Общее энергопотребление на очистных сооружениях «Achères»

Потребление	*Производство*
Биогаз 48 768Нм^3/сут (27 т в пересчете на нефть)	Электрическая энергия 88 800 кВт · ч/сут (7,6 т в пересчете на нефть), электрический КПД 28 %
	Термическая энергия 160 000 кал$_{тх}$/сут (16 т в пересчете на нефть), тепловой КПД 59 %
Общий КПД: 87 %, или 23,6 т в пересчете на нефть в сутки	

Таким образом, совместное производство энергии из биогаза позволяет одновременно получить источник тепла и механической энергии (так как приводятся в движение генераторы переменного тока). По сравнению с традиционными системами получения тепловой и электрической энергии совместное получение энергии позволяет сэкономить до 35 % первичной энергии.

4.1.4. Типы и расчет параметров метантенков для сбраживания осадков

4.1.4.1. Мезофильное сбраживание (35–40 °С)

Установка по сбраживанию осадков мезофильного типа состоит из одного или нескольких параллельных реакторов, после которых обычно устанавливается сборный резервуар-накопитель сброженных осадков, позволяющий приспособиться к темпу процесса обезвоживания. Время пребывания осадков в реакторе и органические нагрузки были указаны ранее (см. п. 4.1.1, рис. 15), а преимущества и недостатки метода приведены в табл. 9.

Таблица 9

Преимущества	*Недостатки*
– Упрощенная эксплуатация – Наиболее распространенный способ (используется на более чем 90 % существующих установок) – Усреднение (гомогенизация) – Производится больше свободного биогаза	– Высокие инвестиции – Чувствительность к пиковым нагрузкам (максимально от 8 до 15 % суточной перегрузки в зависимости от состояния метантенка)

4.1.4.2. Термофильное сбраживание (50–60 °C) (табл. 10)

Таблица 10

Преимущества	*Недостатки*
– Незначительные капиталовложения (работа идет при более высоких нагрузках) – Обеззараживание осадков порциями или частично порциями – Более полное удаление органических веществ (от 2 до 5 % от общего количества органических веществ)	– Меньше возвращаемой (рекуперируемой) энергии – Большие объемы возвратов в головные сооружения станции (ХПК) – Более сложная эксплуатация – Больше реагентов для обезвоживания

4.1.4.3. Двухфазное анаэробное сбраживание

В основе этой технологии лежит простой принцип разделения двух основных этапов анаэробного сбраживания: фазы гидролиза/подкисления и фазы метаногенеза (получения CH_4) (см. гл. 4, п. 3).

Эти два этапа фундаментально отличаются друг от друга:

— используют различные популяции бактерий, которые, в свою очередь, требуют разных оптимальных условий работы;

— кинетические показатели различны.

■ **Реализация** (рис. 16)

Для оптимизации работы, как было указано, эти два этапа разделяют. Параметры, обеспечивающие стабильную работу на каждом этапе, следующие:

— фаза 1 — гидролиз органических веществ, в среднем время гидравлического пребывания составляет 2 сут при температуре 55 °C;

— фаза 2 — получение биогаза, в среднем время гидравлического пребывания составляет 10 сут при температуре 37 °C (при этом органические вещества становятся абсолютно стабильными на выходе).

Эта двухфазная линия обработки позволяет значительно сократить общие объемы реакторов по сравнению с классическим сбраживанием и эффективней разрушить присутствующие патогенные организмы.

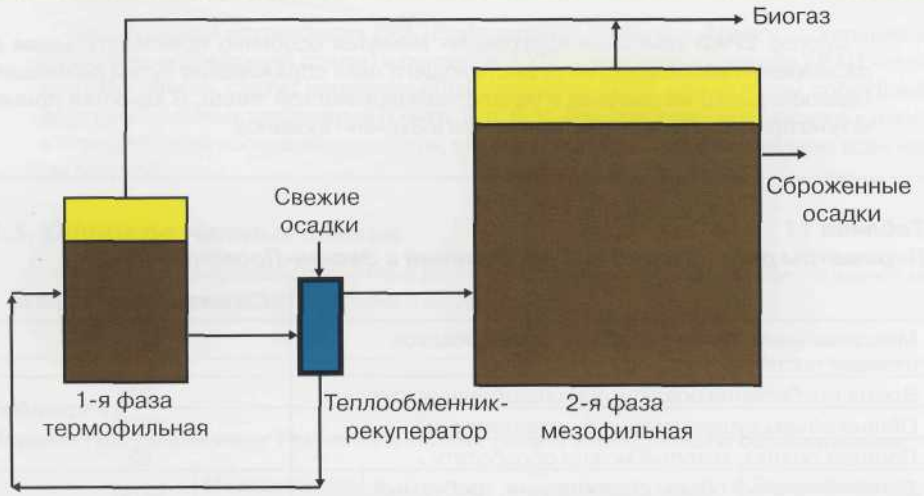


Рис. 16. Схема двухфазного анаэробного сбраживания

Необходимо установить промежуточный теплообменник между входом осадков в первую фазу и выходом осадков из нее для того, чтобы охладить осадки до их поступления в мезофильный реактор второй фазы.

Рекуперированная тепловая энергия используется для предварительного нагрева свежих осадков.

■ Преимущества двухфазного анаэробного сбраживания

Кроме сокращения времени пребывания осадков в реакторе и, следовательно, объемов реакторов сбраживания данная технология имеет следующие преимущества:

— допускает гораздо большие изменения нагрузок, чем классические способы. Это очень важное преимущество с учетом различий в количестве получаемых осадков на очистных сооружениях (разные периоды пиковых нагрузок, сезоны дождей). Таким образом, первый этап, который рассчитан на время пребывания в реакторе в среднем 2 сут, может быть сокращен до 1,5 сут без потери при этом своей эффективности;

— позволяет обрабатывать более вязкие осадки, так как при предварительном нагревании до 55 °С они становятся более текучими, что обеспечивает более стабильную их подачу на мезофильную обработку;

— обеспечивает лучшее качество осадков, поступающих на второй этап обработки, так как после гидролиза осадки остаются более текучими даже при 35 °С, и, следовательно, их перемешивание (гомогенизация) будет протекать легче.

За 2–3 дня пребывания в реакторе при 55 °С в осадках разрушается бóльшая часть патогенных бактерий, особенно сальмонелл, что чрезвычайно важно, так как влияет на дальнейшую обработку осадков, которую надо будет проводить после обезвоживания и перед отгрузкой для использования в сельскохозяйственном секторе.

В целом эффективность этой технологии сопоставима с результатами классического сбраживания при условии одинакового качества и количества подлежащих обработке осадков.

Способ **2PAD** компании «Дегремон» является особенно привлекательным для расширения возможностей существующего цеха сбраживания путем размещения термофильного метантенка в начале технологической линии. В качестве примера можно привести очистные сооружения в Экс-ан-Провансе.

Таблица 11
Параметры работы очистных сооружений в Экс-ан-Провансе

	Сбраживание, 1-я фаза
Максимальный объем обрабатываемых осадков станции после реконструкции, $м^3$/сут	300
Время пребывания осадков при сбраживании, сут	21
Общий объем существующего метантенка, $м^3$	3300
Процент осадка, который можно обработать	52
Дополнительный объем сбраживания, требуемый для обработки 100 % осадков, $м^3$	3000

Для полной обработки 100 % осадков на новых очистных сооружениях был установлен термофильный метантенк общим объемом 700 $м^3$, благодаря чему общий объем сбраживания составил 4000 $м^3$ (вместо 6300 $м^3$ при классическом сбраживании), а время пребывания осадков при максимальной производительности — 13 сут (табл. 11).

На рис. 17 представлена новая схема технологической линии обработки осадков на реконструированных очистных сооружениях. Следует обратить внимание на возможность обработки осадков дождевых вод с помощью анаэробного сбраживания. Установка доочистки **Densadeg**, используемая для физико-химической дефосфатации в сухой период года, автоматически переходит в режим первичной обработки в дождливое время, при этом допускаются органические перегрузки.

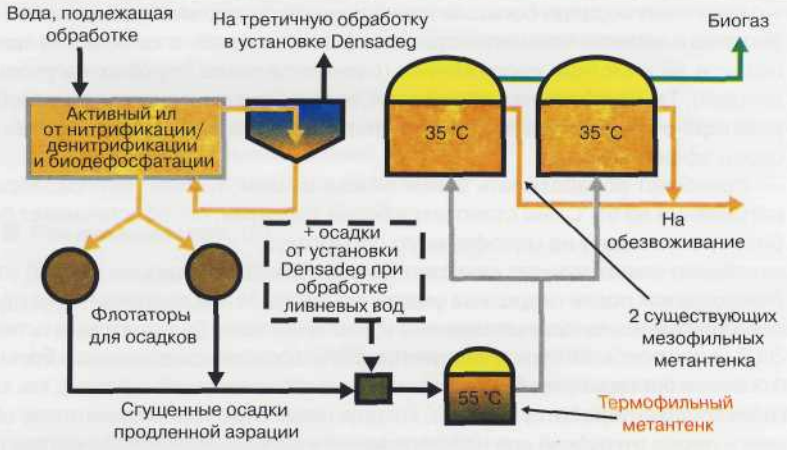


Рис. 17. Схема линии обработки осадков после реконструкции сооружений в Экс-ан-Провансе

Американская организация EPA (Environmental Protection Agency — Управление по охране окружающей среды) в сентябре 2002 г. присвоила способу **2PAD** компании «Дегремон» статус национального стандарта PFRP при условии соблюдения всех необходимых требований (см. гл. 2, п. 6.3). Эти требования относятся к работе в определенной последовательности, что обеспечивает обеззараживание всей массы осадков.

4.1.5. Общие расчетные данные

В табл. 12 приведены расчетные данные параметров, которые обычно имеют метантенки осадков в соответствии с выбранными конфигурациями.

Таблица 12
Параметры различных технологических линий анаэробного сбраживания

Параметр	*Мезофильное сбраживание, 1-я фаза*	*Сбраживание в 2 фазы*		*Термофильное сбраживание, 1-я фаза*
	1-я стадия	*Фаза 1 (термофильная)*	*Фаза 2 (мезофильная)*	*1-я стадия*
Время пребывания, сут	16–25	1,5–3,0	8–12	8–12
Нагрузка по органическим веществам, кг/(м^3 · сут)	1,5–2,5[1]	10–30[1]	2–4[1]	2,5–5,0[1]

[1] Только для пиковых периодов.

4.1.6. Концепция метантенков осадков компании «Дегремон»

4.1.6.1. Перемешивание в метантенках

Интенсивное перемешивание необходимо для того, чтобы:
— обеспечить контакт всех введенных с очищающей биомассой питательных компонентов;
— обеспечить однородность распределения температуры;
— минимизировать накопление отложений.

■ Перемешивание с помощью биогаза

Самый надежный способ — перемешивание **с помощью биогаза** (рис. 18). Отводимый газ снова вводится под давлением в массу осадков. Если область инжекции газа находится в центральной зоне и в основании метантенка, то происходит мощное «водоворотное» перемешивание (при условии соблюдения соответствующего соотношения диаметр/высота устройства), которое направлено от центра к периферии. Расход газа, поступающего в метантенк для обеспечения такого перемешивания, составляет не менее 0,8 м^3/(м^2 · ч). Компания «Дегремон» стандартизировала эти оснащенные погружными трубками устройства перемешивания. При этой испытанной технологии потребление энергии составляет 5–6 Вт на 1 м^3 метантенка.

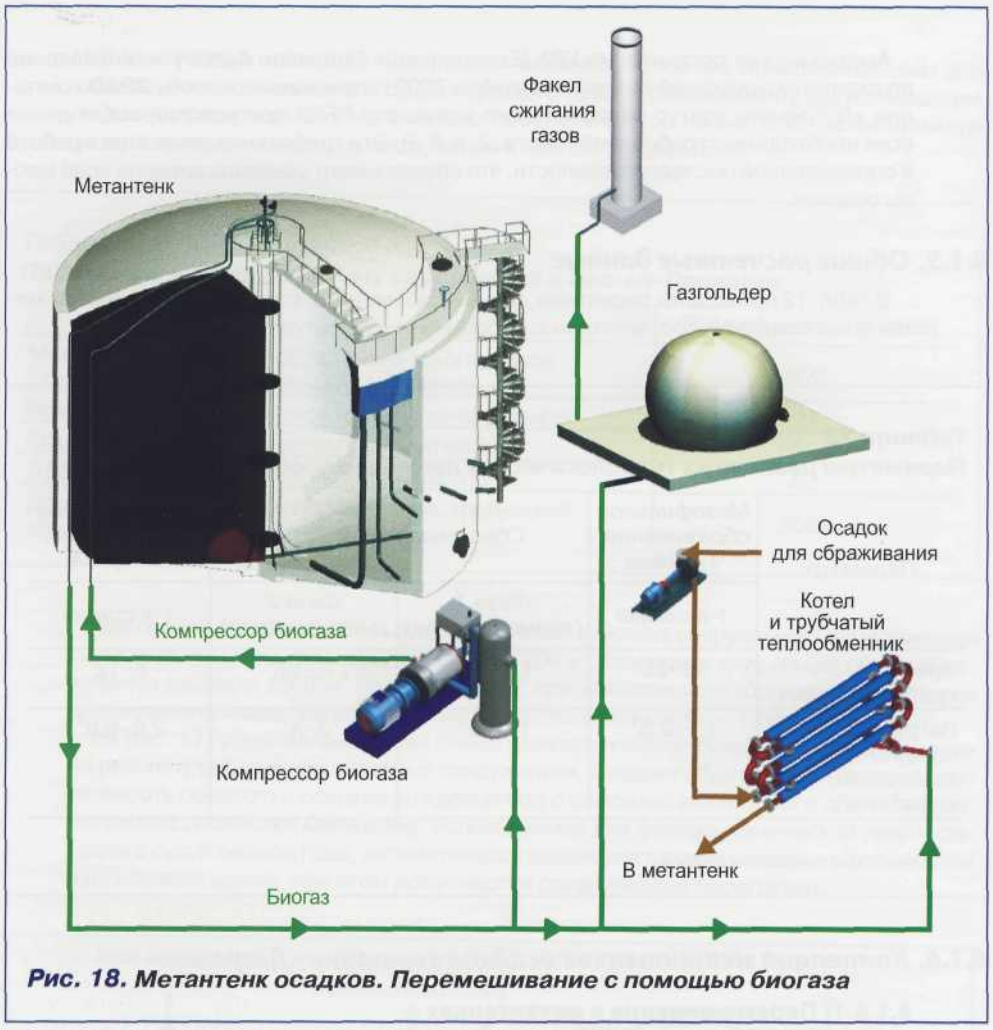


Рис. 18. Метантенк осадков. Перемешивание с помощью биогаза

Компания «Дегремон» также разрабатывает способ **Cannon Mixer**. Эта технология перемешивания биогазом (фото 7) заключается в том, что инжекционные трубки заменяются «пушками» — трубками диаметром 450, 600 и 750 мм, которые засасывают осадки в различных точках метантенка с помощью генераторов макропузырьков. Таким образом генерируется поршневое движение, которое отличается особой энергетической эффективностью. Данная технология может быть прежде всего предложена для метантенков, работающих с большими объемами осадков.

■ Механическое перемешивание

Эта технология должна применяться с соблюдением следующих минимальных условий:

— соотношение высота/диаметр метантенка должно быть больше единицы;
— дно метантенка должно быть наклонным во избежание накопления отложений;
— осадки должны пройти предварительную обработку для удаления волокон.

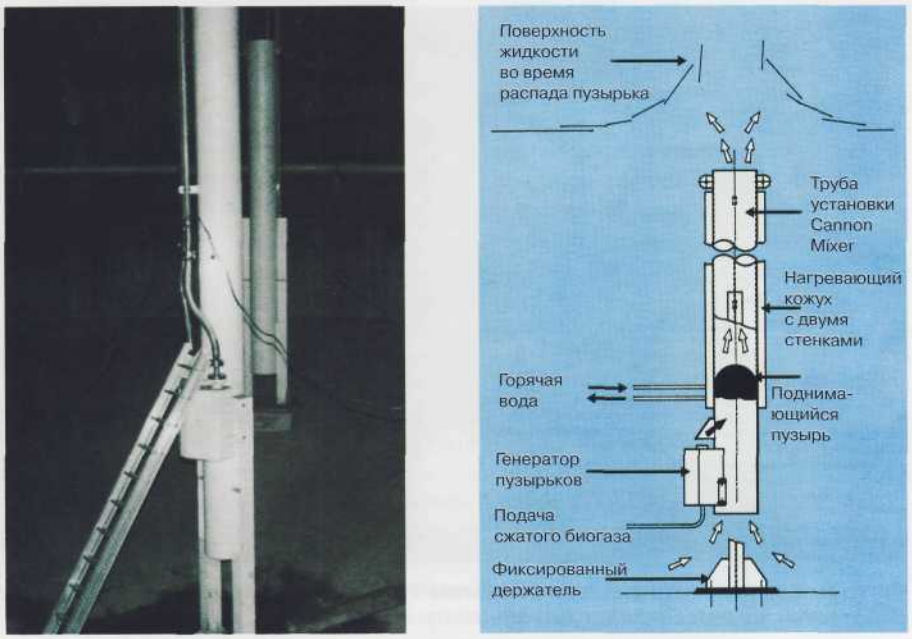


Фото 7. Фотография и схема перемешивателя Cannon Mixer

При несоблюдении данных условий перемешивание может оказаться малоэффективным (ограничение рабочего полезного объема метантенка) и трудным в практическом применении (необходимость регулярно извлекать движущиеся части, в которые будут забиваться волокна).

4.1.6.2. Нагрев метантенков

Надежнее всего осуществлять нагрев в процессе сбраживания с помощью внешних однотрубных теплообменников, которые снабжаются горячей водой и устанавливаются в системе рециркуляции осадков. При условии соблюдения определенных правил безопасности (дробление, размельчение частиц, отсутствие перегородок и т. д.) можно также использовать и спиралевидные теплообменники, которые имеют меньшие скорость циркуляции и проходное сечение.

Кроме нагрева свежих осадков нагревательная система должна компенсировать внешние тепловые потери. Коэффициент теплопередачи зависит от используемых материалов и условий установки метантенка на земле (необходимо обратить внимание на негативное влияние грунтовых вод, омывающих цоколь метантенка).

В странах с умеренным климатом в первом приближении можно считать, что для емкостей меньше 1000 м^3 внешние тепловые потери составляют от 2100 до 2500 кДж/(м^3 · сут) [от 500 до 600 ккал/(м^3 · сут)], для емкостей больше 3000 м^3 — 1250 кДж/(м^3 · сут) [300 ккал/(м^3 · сут)].

Теплоизоляция метантенков обычно достигается за счет двойных стен, при этом промежуточное пространство либо остается пустым, либо наполняется изоляционным (пенообразным) материалом. На больших сооружениях также устанавливаются композитные стены. Для небольших объемов обрабатываемого осадка бетонную конструкцию можно поменять на стальную с соответствующей защитой поверхности.

Правильно рассчитанная система перемешивания газом позволяет строить метантенки с большим горизонтальным сечением и с днищем, имеющим небольшой



***Фото 8.** Восемь метантенков объемом 16 000 м^3. Сооружение «La Farfana» (Сантьяго, Чили). Производительность 760 000 м^3/ч*

уклон (на фото 8 представлено сооружение «La Farfana» в Чили, которое включает восемь метантенков объемом 16 000 м^3 и диаметром 34 м каждый).

Наличие большой свободной площади облегчает отвод газа и значительно сокращает риск пенообразования, который особенно высок при запуске процесса в метантенках «вертикального» типа. Кровля сооружения чаще всего выполняется в виде стационарного купола.

Периодическое опорожнение метантенков (чистку проводят каждые 10–15 лет в зависимости от качества имеющейся предварительной обработки) должно быть частью нормального технического обслуживания. Эта процедура необходима, чтобы удалить песок и шлам, которые со временем накапливаются на дне сооружения и сокращают полезную емкость. Кроме того, рекомендуется всегда проводить тщательную очистку поступающей сточной воды от песка.

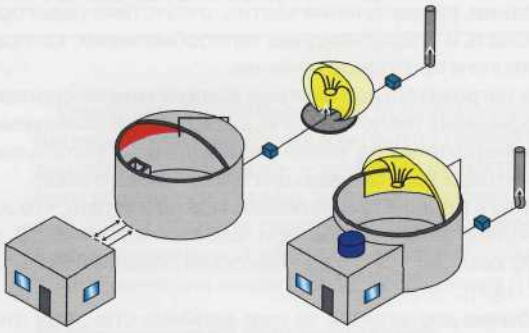


***Рис. 19.** Принцип технологической линии сбраживания осадков типа «Digéco»*

■ Техническое решение «Digéco» (рис. 19)

Разработанный принцип основывается на том, что в одном и том же корпусе находятся как сооружения по сбраживанию осадков, так и отсек хранения биогаза. Таким образом, купол метантенка и его антикоррозионная обшивка заменяются гибким газгольдером с двойной мембраной и с удлиненной внутренней мембраной, которая погружается ниже уровня осадков.

Способ «Digéco» все более широко применяется на очистных сооружениях производительностью от 20 000 до 150 000 ЭЖ для мезофильного и термофильного сбраживания.

4.1.7. Запуск установки для сбраживания и управление ею

4.1.7.1. Общие положения

Для контроля за установками метанового сбраживания, включающими в себя только один реактор, применяются общие правила, приведенные в гл. 12, п. 4.2.

Посев (введение затравки) в метантенке анаэробного сбраживания (эта процедура не является обязательной) сокращает продолжительность времени нарастания нагрузки (с двух до одного месяца). Для метантенков, работающих в термофильном режиме, ситуация иная, так как флора должна адаптироваться к температурным условиям.

В любом случае с учетом высокой вязкости суспензий процесс перемешивания имеет огромное значение. Перемешивание массы осадков в метантенке должно проходить в непрерывном режиме начиная с момента ввода биогаза.

Инициированию биохимических реакций способствует высокая концентрация осадков. В промышленном масштабе нижней границей для осадков городских сточных вод считается концентрация сухих веществ 15 г/л.

При пуске метантенка в работу настоятельно рекомендуется провести его нагревание до его номинальной температуры. Кроме того, в течение первых недель может потребоваться введение извести для поддержания уровня pH в диапазоне 7,0–7,2.

4.1.7.2. Пенообразование в метантенках

Пенообразование, которое происходит из-за неуместного проникновения воздуха, является основной проблемой в работе с метантенками. Причины этого процесса разнообразны:

— **первая причина, которую следует учитывать, — наличие нитчатых бактерий** (*Nocardia*, *Microtrix*) в аэротенках (бактерии имеют гидрофобный характер, они склонны к агломерации и всплытию на поверхность в период нахождения в метантенке);

— изменения нагрузки или расхода;

— повышенные температуры (> 40 °C);

— подача в метантенк уже достаточно сброженных осадков, содержащих большое количество жирных летучих кислот;

— наличие поверхностно-активных веществ, которые недостаточно разложились в сооружениях обработки воды.

Пенообразование вызывает значительные трудности при эксплуатации сооружений (неконтролируемые переливы сброженных осадков, возвращение концентрированных осадков в начало цикла, блокировка контуров биогаза и т. д.). Эти явления могут проявляться как при мезофильной, как и при термофильной обработке и независимо от способа перемешивания (механического или биогазом).

4.1.7.3. Осаждения

В некоторых случаях при наличии магния в сточных водах (что часто вызвано прорывами морской воды в сети канализации) наблюдается **осаждение струвита** $MgNH_4PO_4$, который забивает аппараты, установленные после метантенков (трубопроводы, теплообменники, насосы и т. д.). Для решения данной проблемы необходимо контролировать величину pH, а также вводить соли железа, которые блокируют фосфаты, образуя $FePO_4$.

4.1.8. Способы повышения эффективности анаэробного сбраживания

В поисках повышения эффективности анаэробного сбраживания ставятся различные задачи:

— удалить большее количество органических веществ (выводя со станции как можно меньше осадков) и увеличить получение биогаза (в целях его утилизации на месте);

— улучшить кинетические показатели реакций и уменьшить объемы реакторов (сократить инвестиции).

Для этого предлагаются многочисленные технические решения, среди которых можно перечислить следующие.

■ Предварительная термическая обработка

Для такой обработки было разработано много способов, некоторые из них используются в промышленности.

Свежие осадки подвергаются интенсивному сгущению и нагреву до температуры 150–180 °С с целью разрушить органическую структуру (термический гидролиз), а затем поступают на мезофильное сбраживание с большой нагрузкой (время пребывания в метантенке — от 10 до 15 сут). При этом не всегда удается добиться максимального удаления органических веществ. При такой обработке возникает риск возникновения веществ меланоидного типа (реакция Майарта), которые с трудом поддаются биоразложению и даже являются токсичными для метанобразующей флоры. Необходимо обеспечить качественный контроль герметичности сооружений, чтобы ограничить выделение неприятных запахов. Особое внимание нужно обратить на возвраты в головные сооружения станции (коллоидное растворение ВВ).

■ Предварительная обработка энзимами

Добавление соответствующего энзимного (ферментного) коктейля в свежие осадки или в метантенки показывает, что кинетические параметры разложения можно увеличить, но очень редко удается добиться большей результативности при удалении органических веществ. Стоимость экзогенных энзимов составляет значительную часть эксплуатационных расходов, однако их введение позволяет воспринимать возникающие избыточные нагрузки.

■ Предварительная механическая обработка

Разрушить структуру осадка также можно с помощью таких устройств, как шаровая мельница, экструдеры и др. Хотя такие решения и имеют определенную эффективность, их применение в промышленных масштабах ограничено из-за недостаточной надежности (абразивный износ, засорение, неустойчивость работы во времени).

■ Предварительная обработка ультразвуком

Генерируемые ультразвуковые волны с длиной волны 20–40 кГц вызывают эффект кавитации в обрабатываемой среде. Эта кавитация приводит к размельчению осадков и к частичному коллоидному растворению органических веществ.

В условиях промышленного применения были зарегистрированы случаи увеличения производства биогаза приблизительно на 30 %, что связано с более интенсивным удалением органических веществ.

Ультразвук также применяется для разрушения нитчатых бактерий, которые часто встречаются в биологических осадках, с целью снизить риск пенообразования при сбраживании.

■ **Предварительная химическая обработка**

Такие сильные окисляющие реагенты, как озон, также могут использоваться для проведения гидролиза осадков перед сбраживанием. Стоимость производства озона, а также частое присутствие серных восстановленных веществ, которые в первую очередь потребляют озон, ограничивают применение таких реагентов.

4.2. Аэробная стабилизация

4.2.1. Аэрируемое хранение

Аэрируемое хранение не должно рассматриваться как способ стабилизации. Его роль заключается только в сохранении осадков без вредного воздействия на окружающую среду в течение некоторого периода времени, который может длиться несколько месяцев.

На открытых сооружениях в качестве систем аэрации используются либо воздушные диффузоры (например, **Vibrair**, воздушные насосы, струйные аэраторы), либо все реже применяемые поверхностные аэраторы. Некоторые системы с течением времени могут вызывать определенные механические разрушения хлопьев активного ила, что впоследствии затрудняет его обезвоживание. Кроме того, такие системы тоже могут вызывать значительные потери тепловой энергии. Вдувание воздуха позволяет также проводить перемешивание и усреднение высококонцентрированных осадков (их концентрация может превышать 30 г/л).

Накопители состоят из одной или нескольких камер. В последнем случае расположение камер в последовательном порядке позволяет достичь более высокого уровня стабилизации и большей однородности осадка, но при этом сокращение количества органических веществ невелико (< 10 %).

4.2.2. Аэробная мезофильная стабилизация

При такой стабилизации уровень минерализации в основном зависит от количества введенного кислорода O_2, от времени пребывания осадков в реакторе, от температуры, а также от возраста введенных осадков. Не рекомендуется проводить аэробную стабилизацию в странах с холодным климатом без принятия специальных мер. Реактор следует изолировать, поместив его внутрь крытого сооружения, желательно отапливаемого. В наиболее часто встречающихся климатических условиях снижение содержания органических веществ в осадках в процессе аэробной мезофильной стабилизации остается значительно ниже (<< 20 %), чем в условиях анаэробного сбраживания.

Расчетные базовые параметры (табл. 13), приведенные для температуры 20 °С, позволяют провести расчет в первом приближении. Из-за высокой концентрации смеси коэффициент передачи кислорода в данном случае будет намного ниже, чем для чистой воды. Однако чаще всего именно условия минимального перемешивания определяют мощность требуемой системы аэрации.

Чтобы добиться **удаления от 25 до 45 % органических веществ**, необходимо изменить время пребывания осадков в реакторе и, что особенно важно, количество подаваемого кислорода должно быть очень большим (1 кг O_2 на 1 кг удаляемых органических веществ). Но эти результаты могут быть легко получены на установках, позволяющих поддерживать **термофильные условия работы** (см. п. 4.2.3).

Таблица 13
Элементы расчета сооружений мезофильной аэробной стабилизации осадков

Время пребывания, сут	*Активные илы от сооружений со средней или высокой нагрузкой без первичного отстаивания*	*12–18*
	Первичные осадки + осадки от орошаемых биофильтров + активные илы от сооружений со средней нагрузкой	*15–20*
Нагрузка по органическим веществам, кг/м^3 реактора в сутки		*2*
Потребность в кислороде, кг/сут на 1 кг органических веществ в реакторе		*0,1*

4.2.3. Аэробное термофильное сбраживание

Этот метод напоминает технологию, применяемую для компостирования твердых органических отходов (см. гл. 19, п. 2). В нем используется экзотермический характер реакций окисления для увеличения температуры в реакторе (от 45 до 60 °С). Такое повышение температуры увеличивает скорость реакции, а при достаточно высоких температурах возможно даже определенное обеззараживание массы.

Для получения в реакторе достаточно высокой температуры необходимо предпринять особые меры, чтобы ограничить потери тепла, а именно:

— поместить в реактор свежие осадки с минимальной концентрацией органических веществ (от 25 до 30 г/л), что соответствует концентрации взвешенных веществ около 35–40 г/л;

— ограничить потери тепла от испарения, возникающие при насыщении воздуха влагой на выходе из реактора.

Установка специальных погружных аэраторов (они комбинируют введение воздуха мелкими пузырьками с механическим перемешиванием), которые очень эффективно обеспечивают диффузию воздуха, а также изолирование и покрытие реакторов, позволяет достичь температуры, благоприятной для термофильных организмов, не прибегая к другим источникам тепла.

Оптимизация объема аэробного термофильного реактора — трудная задача. Необходимо согласовать следующие взаимодействия, которые часто являются антагонистичными:

— увеличение объема реактора приводит к увеличению времени контакта, но при этом растут потери тепла за счет излучения и испарения;

— повышенная температура способствует ускорению кинетики реакции, но также препятствует повышению мощности аэрации из-за меньшей растворимости кислорода;

— большой расход энергии аэрации благотворно сказывается на процессе окисления, но вызывает более значительные потери тепла.

В умеренных климатических условиях при времени пребывания осадков в реакторе от 6 до 8 дней можно достичь температуры в реакторе около 50 °С, а также добиться удаления 40 % органических веществ в осадках с исходной концентрацией

сухих веществ 50 г/л (из которых органические вещества составляют 35 г/л). При работе с установками аэробного термофильного сбраживания необходимо предпринимать особые меры для контроля за пенообразованием и возможным выделением неприятных запахов.

Осадки, которые выходят из аэробного термофильного реактора, работающего при 60 °С, содержат намного меньше бактерий, чем осадки, прошедшие обработку в анаэробной мезофильной установке. В таких осадках яйца аскаридов практически не обнаруживаются, а сальмонеллы и вирусы обычно отсутствуют.

Некоторые обрабатывающие установки работают от одного до двух дней по схеме аэробного термофильного сбраживания при 60 °С, а затем переходят в режим анаэробного мезофильного сбраживания, рассчитанного для 80 % органических веществ, содержащихся в исходных осадках. Такое сочетание является целесообразным в том случае, если:

— протекающие экзотермические реакции дают первому этапу возможность оставаться автотермичным (для этого требуется вводить достаточное количество кислорода в середину реактора);

— полученная на первом этапе температура обеспечивает обеззараживание осадков.

На практике трудности технического поддержания условий аэробиоза на первом этапе часто вызывают необходимость устанавливать дополнительные источники тепла. При этом в режиме двухфазного термофильного/мезофильного сбраживания создаются условия для развития гидролитической и кислотообразующей флоры. В любом случае размещаемая во второй части цикла установка анаэробного сбраживания должна включать в себя обычное оборудование для нагрева осадков (с установкой систем защиты и соблюдением периода запуска).

4.3. Химическая стабилизация. Известкование

Стабилизация осадков биологическим способом (анаэробным или аэробным) требует наличия сооружений больших размеров. Если приоритетной задачей является уменьшение капитальных затрат, то можно снизить, хотя бы временно, способность к брожению за счет добавления химических реагентов, применяемых в **бактериостатических дозах** (после этого происходит значительное подавление активности патогенных организмов). Таким образом, этот способ не меняет количества биологически разлагаемых органических веществ, содержащихся в осадке. В дальнейшем возможно возобновление ферментации, как только условия среды станут благоприятными. Чаще всего используется известь благодаря дешевизне, щелочным свойствам и способности упрочнять физическую структуру осадка. Известь можно вводить в жидкие или в обезвоженные осадки. Эффект известкования в значительной степени определяется условиями применения.

4.3.1. Известкование жидких осадков

При обработке **жидких осадков** нужно рассматривать две возможные схемы:

— введение извести до уплотнителя свежих осадков, чтобы блокировать процесс ферментации. При этом $Ca(OH)_2$ вводится в дозе приблизительно 10 % от взвешенных веществ осадка (минимизация ферментации в течение 1–2 дней);

— стабилизация жидких осадков известью перед использованием биокультур; введение дозы $Ca(OH)_2$ порядка 10 % от взвешенных веществ позволяет добиться (на небольших пробах и после тщательного перемешивания) значений pH, превышающих 12 (спустя 2 ч после введения). Подавление фекальных колиформ в этом

случае составляет от 10^4 до 10^6. Но значение pH меняется очень быстро, поэтому, чтобы избежать возобновления ферментации до истечения двух недель, необходим ввод доз, превышающих 30 %. И даже в этом случае **хранение свежих известкованных осадков не может быть долгосрочным**, так как рекарбонизация гашеной извести $Ca(OH)_2$ при контакте с CO_2 приводит к образованию карбоната кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O.$$

Происходящее в результате постепенное снижение уровня pH, а также высокое содержание воды облегчают процесс возобновления ферментации, которую может остановить только новая доза извести.

4.3.2. Известкование обезвоженных осадков

Стабилизация известкованием **обезвоженных осадков** обладает бóльшей устойчивостью во времени, и эта устойчивость повышается со снижением содержания воды. Для перемешивания смеси извести с осадком, плотность которой велика, требуются аппараты перемешивания, обладающие бóльшей мощностью. Поскольку реакция гидратации негашеной извести имеет экзотермический характер, то ее использование предпочтительно. Это благотворно влияет на реакционную способность извести и на обеззараживающую способность способа (см. гл. 2, п. 6.3.3.1, обеззараживание осадков, нормативные акты EPA 40 CFR, раздел 503). При известковании возможно снижение количества микробов-маркеров до 10^6, а также почти полное исчезновение бактерий сальмонеллы. Для того чтобы добиться обеззараживающего эффекта, а также блокирования ферментации на несколько месяцев, необходимо предусмотреть дозы CaO, превышающие 35 % от содержания сухих веществ в кеке.

Такой массивный ввод извести не проходит бесследно для последующей утилизации осадков в сельском хозяйстве. Эти осадки прекрасно подходят для кислых почв, однако на других типах почв они могут создавать определенные неудобства, а именно:

— более медленное развитие органических веществ в почве;

— комплексование элементов, входящих в состав удобрений, что снижает их эффективность;

— потери азота, вызванные выделением NH_3 (особенно для сброженных осадков).

Примечание. Возможен также и другой вариант — использование побочных продуктов, содержащих известь (мелкие фракции отходов цементной промышленности, пыль из печей для обжига известняка и др., например способ «N-Viro»).

5. Ленточные фильтр-прессы

5.1. Введение

Вот уже в течение 25 лет компания «Дегремон» разрабатывает собственные установки для уплотнения и обезвоживания осадков и предлагает сегодня полный ассортимент динамических уплотнителей (см. п. 2) и **ленточных фильтр-прессов**. Эта гамма продукции была разработана для обработки одновременно осадков гидрофильного типа, не приспособленных для работы под высоким давлением, и гидрофобных осадков, которые могут подвергаться воздействию большого давления, необходимого для получения высокого содержания сухих веществ. Механическая

конструкция установок приспособлена к применяемым натяжениям полотен (для создания давления).

Такие фильтры широко используются в силу следующих причин:

— **большое удобство при эксплуатации** и хороший визуальный контроль за осадками во время их обезвоживания;

— умеренные эксплуатационные затраты и инвестиции;

— наличие встроенного устройства предварительного уплотнения, что позволяет обрабатывать **сильноразбавленные осадки**, взятые непосредственно из аэротенка;

— **непрерывный режим процесса** и промывки фильтрующих полотен;

— простота механического устройства;

— получение рыхлых осадков.

Кроме того, метод обезвоживания в ленточных фильтр-прессах является практически универсальным (позволяет обрабатывать любые типы осадков) и **менее энергоемок**, чем другие методы обезвоживания:

— ленточный фильтр-пресс: 10–25 кВт · ч/т ВВ;

— классический фильтр-пресс: 20–40 кВт · ч/т ВВ;

— центрифуга: 30–60 кВт · ч/т ВВ.

Однако получаемый кек имеет бóльшую влажность (см. табл. 16).

5.2. Принцип фильтрации на ленточном фильтр-прессе

Процесс фильтрации всегда включает в себя следующие стадии:

— **флокуляция полиэлектролитами** во флокуляторах с коротким временем пребывания, иногда процесс проходит прямо в трубопроводе;

— **дренаж** сфлокулированных осадков: процеживание свободной межчастичной воды на фильтрующем столе, что вызывает быстрое сгущение осадков. Для достижения оптимальных результатов осадки на выходе из зоны процеживания должны иметь максимальную концентрацию;

— **прессование** процеженного осадка: осадок оказывается между двумя фильтрующими полотнами, которые образуют угол и **постепенно** сжимают осадок. Такой «сэндвич» постепенно вовлекается в пространство вокруг перфорированного барабана, а затем направляется между расположенными в шахматном порядке валиками по траектории, которая может меняться в зависимости от типа фильтра.

Эффективность обезвоживания зависит от **эффективного давления** P_e, которое воздействует на «сэндвич осадков», а также от времени прессования. Если выразить значение давления P_e (называемого поверхностным давлением) в упрощенной форме, то можно привести следующую формулу:

$$P_e = k\frac{T}{LD},$$

где:

T — усилие натяжения полотна;

L — ширина полотна;

D — диаметр валика.

Таким образом, давление P_e достигается за счет натяжения полотен вокруг валиков: чем меньше диаметр валика, тем больше поверхностное давление P_e. Оно всегда остается умеренным (от 0,3 до 1 бар), поскольку механическая прочность ограничена фильтрующими полотнами и валиками.

Время прессования зависит от активной поверхности прессуемого материала при намотке, а также от скорости продвижения.

Выделение воды облегчается благодаря явлениям **касательной** деформации осадка при прохождении валиков поочередно то с одной, то с другой стороны «ковра» (слоя) осадков.

В ленточных фильтр-прессах **прессование происходит в открытом пространстве**, поэтому сам осадок обеспечивает боковую герметичность под воздействием давления, которое он испытывает во время процесса. Если давление становится слишком высоким, сцепление «ковра» разрушается, и тогда по боковым выходам происходит **процесс истечения** частично обезвоженных осадков.

Давление, которое провоцирует такое истечение осадков, естественно, зависит от физической структуры процеженных осадков. Содержание сухих веществ в осадке, прошедшем ленточные прессы, оказывается меньше значений, получаемых на камерных фильтрах (фильтр-прессах), где прикладываемое давление ограничено только механической прочностью камер.

Для повышения содержания сухих веществ существует два возможных решения:

— увеличить число валиков и снизить их диаметр на конечной стадии фильтрации (в пределах механической прочности конструкции фильтра);

— использовать внешние компрессионные системы, независимые от натяжения полотен.

Однако дополнительные устройства можно использовать только при обработке осадков с сильным сцеплением, например имеющих волокнистую структуру. Осадки коллоидного характера не выдержат дополнительного сжатия или в крайнем случае смогут лишь незначительно улучшить показатели по содержанию в них сухого вещества.

Классические ленточные фильтр-прессы позволяют получать легко транспортируемые массы из большинства органических и гидроксидных осадков.

5.3. Оборудование компании «Дегремон»

В стремлении предложить устройства, адаптированные для обработки широкого ряда осадков (органических, минеральных и т. д.), выдерживающих достаточные давления, компания «Дегремон» разработала два типа ленточных фильтров — **Superpress LP** и **Superpress HP**. Еще один вариант этих же фильтров, включающий в себя решетки предварительного уплотнения **GDE** и **GDD**, может использоваться на небольших очистных станциях. Это упрощенный вариант фильтров **GDPress**.

5.3.1. Фильтры Superpress LP и Superpress HP

В зависимости от поставленной задачи и от качества осадков, подлежащих обезвоживанию, предлагаются различные варианты фильтров.

5.3.1.1. Фильтр Superpress LP

Этот вариант аппарата подходит для обезвоживания осадков сточных вод городов и предприятий аграрнопищевой промышленности, которые обычно не выдерживают высоких давлений. На рис. 20 представлена принципиальная схема фильтра **Superpress** (базовый вариант) без решеток **GDE** и **GDD**.

Осадок вместе с флокулянтом вводится в **смеситель** (a), оснащенный мешалкой с регулируемой скоростью. Флокулированный осадок выливается на ленту полотна в **зону процеживания** (b). Осадок равномерно распределяется по всей ширине фильтра.

В зоне процеживания слой осадка проходит **боронование**, а затем распределяется в виде равномерного и однородного слоя на валике (c), который называется **дренажным валиком**. Этот валик позволяет:

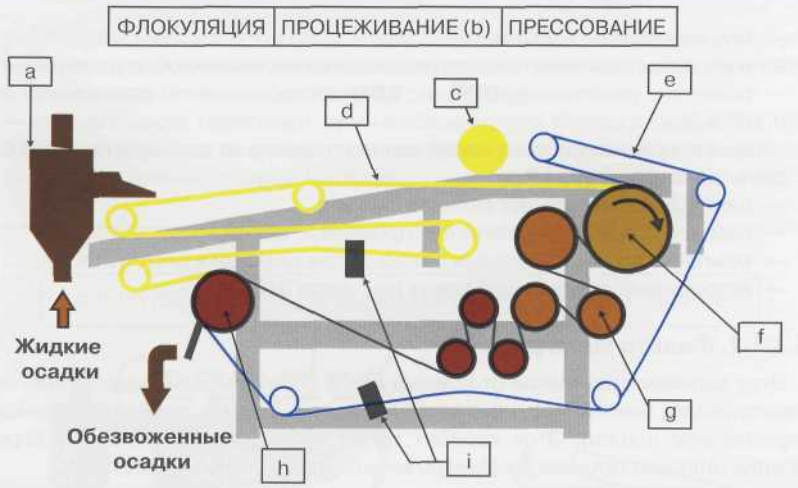


Рис. 20. Принципиальная схема ленточного фильтра типа Superpress

— ввести в зону прессования однородный слой осадка (толщина может варьироваться от 10 до 40 мм в зависимости от положения, предварительно отрегулированного оператором);

— обеспечить **первичное уплотнение** осадка, чтобы ограничить вытекание осадка при прессовании.

Затем осадок оказывается между нижней (d) и верхней (e) лентами полотна, где он подвергается первому умеренному прессованию вокруг **перфорированного барабана** большого диаметра (f). Затем две постоянно двигающиеся ленты проходят на **обратные валики** (g) с уменьшающимися диаметрами, при этом давление на осадок **постоянно увеличивается**. Количество витков выбирается таким образом, чтобы обезвоживание было почти завершено до поступления на последний валик.

На выходе две ленты разъединяются, и после прохождения приводного валика (h) кек извлекается двумя скребками и удаляется с помощью ленточного транспортера, насоса или шнека.

Автоматическая центровка каждого полотна обеспечивается с помощью валика с угловым смещением. Два полотна с крупными порами постоянно промываются в закрытых камерах (i) с помощью рамп, которые пульверизируют воду под давлением (4–6 бар).

Простые регулировочные процедуры позволяют приспособить работу фильтра к характеристикам осадка:

— натяжение лент (давление фильтрации) регулируется с помощью пневматических домкратов с регулируемым давлением;

— скорость привода лент изменяется от 1 до 5 м/мин;

— энергия флокуляции настраивается регулировкой скорости мешалки флокулятора;

— оптимальная высота слоя («ковра») осадков устанавливается в начале прессования.

Шасси фильтра **Superpress** спроектированы таким образом, чтобы обеспечить:

— хороший визуальный контроль дренажной зоны;

— легкий доступ к механическим частям;

— ширину лент от 1 до 3 м.

К таким фильтрам имеется следующее дополнительное оборудование (на заказ):

— решетки уплотнения **GDE** и **GDD**, встроенные в дренажную зону (см. п. 5.3.1.2);

— вывод предварительно процеженных осадков на двойную решетку **GDE/GDD** фильтра **Superpress LP**;

— шесть дополнительных валиков сжатия;

— самоочищающиеся рампы для промывки полотна;

— комплект вспомогательных датчиков для помощи в эксплуатации;

— встроенный укрывающий кожух (см. фото 9 и 10).

5.3.1.2. Фильтр Superpress HP

Этот вариант отличается от предыдущего более высоким давлением на осадок. Конструкция механизма приспособлена для такого решения (прежде всего, укрепленное шасси). Этот вариант также позволяет обрабатывать агрессивные осадки (аппарат прошел усиленную антикоррозионную обработку).

5.3.1.3. Решетки GDE или GDD + фильтр Superpress

Интегрирование решеток **GDD** или **GDE** (см. п. 2.2.2.1) в фильтр **Superpress** (рис. 21) обеспечивает повышенное содержание сухих веществ на входе в зону обезвоживания независимо от степени разбавления осадка (> 2 г СВ/л). Это позволяет значительно повысить объемную производительность установки, не снижая при этом массовый расход.

В табл. 14 показаны преимущества дополнительного предварительного процеживания осадков на уплотнительных решетках **GDE** или **GDD** в начале дренажной зоны фильтра **Superpress**.

Таблица 14

Параметры расчета фильтра Superpress с предварительным дренажом и без него

Параметр	*Без предварительного дренажа*	*Предварительный дренаж на решетке GDE*	*Предварительный дренаж на решетке GDD*
Минимальная концентрация поступающих осадков, г ВВ/л	20	8–20	2–8
Объемный расход, $м^3/(ч \cdot м)$	6–8 для осадков ГСВ до 11 для осадков целлюлозной промышленности	10–20 для осадков ГСВ до 25 для осадков целлюлозной промышленности	25–40 для осадков ГСВ или аграрнопищевой промышленности

Комбинированные аппараты **GDD** или **GDE/Superpress** имеют ряд других преимуществ:

— **GDE/Superpress**: осадки отбираются прямо из рециркуляционного потока активных илов. Это позволяет обойтись без установки бункерных концентраторов и обрабатывать неферментированные осадки, что приводит к лучшим показателям по содержанию сухих веществ;

— **GDD/Superpress**: позволяет увеличить надежность функционирования всего комплекса обезвоживания, так как, отбирая осадки прямо из аэрационного резервуара, удается избежать риска анаэробиоза (отсутствует вымывание фосфо-

ра). Кроме того, удается обеспечить постоянную концентрацию поступающего материала и стабильность флокуляции осадка (возможна работа аппарата без наблюдения и оптимизация расхода реагентов);
— оба аппарата позволяют при необходимости вывести осадки из обработки прямо на выходе с предварительного дренажа (например, для периодического вывоза сгущенных осадков на поля).

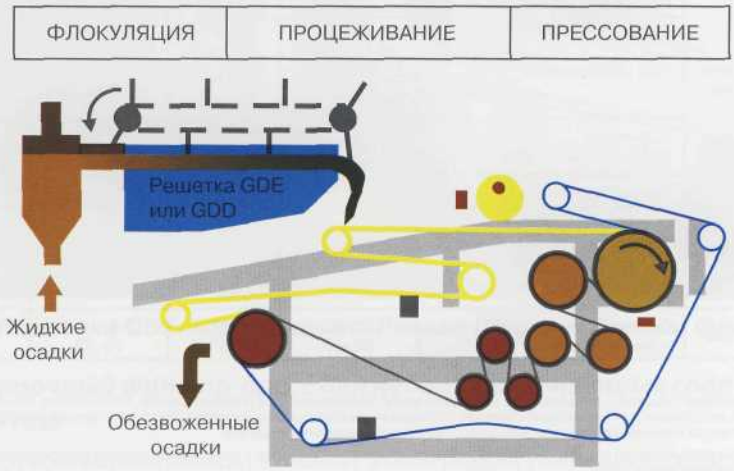


Рис. 21. Принципиальная схема сочетания пары решеток GDE или GDD с фильтром Superpress

■ Модели фильтров Superpress

Таблица 15
Модели фильтров Superpress

	Ленты, м	*Встроенная решетка GDE, м*	*Встроенная решетка GDD, м*	*Валики (ролики) прессования*	*Наименование*
LP	1,5, 2 и 3	2,5, 3 и 4	2,5, 3 и 4	6 или 12	(GDE или GDD) LP 15, LP 20, LP 30
HP	1, 2 и 2,5	1, 2 и 2,5	–	6 или 12	(GDE или GDD) HP 10, HP 20, HP 25

5.3.1.4. Показатели работы фильтров Superpress

В табл. 16 приведены примерные параметры работы различных моделей фильтров этого типа для разных осадков.

Таблица 16
Показатели работы фильтров Superpress на различных видах осадков

Тип осадков	Происхождение осадков	Концентрация, г ВВ /л	Superpress	Объемный расход, $м^3/ч$ на 1 м ленты	Концентрация кека по СВ, %
Органические гидрофильные	ГСВ, продленная аэрация[1] без предварительного отстаивания	2–8 8–20 20–25 > 20	GDD/LP GDE/LP GDE/LP LP	35–60 15–30 10–15 6–8	15–20
	ГСВ смешанные свежие[2]	40–50	LP	6–8	22–27
	ГСВ сброженные[2]	20–25	LP GDE/LP	7–8 10–18	20–27
		30–40	LP GDE/LP	6–7 8–10	20–27
	ГСВ после физико-химической обработки в установках Densadeg/Biofor	30–40	LP	6–8	24–28
	Биологические осадки молочной промышленности	15 до 20 2 до 5	LP GDD/LP	5–6 30–45	12–14
Минеральные гидрофобные	Осадки декарбонатации[3]	> 300	HP	3,0–4,5	50–70
Волокнистые	Осадки целлюлозной промышленности[4]	25–90 20–40	HP GDE/HP	3,5–11,0 10–25	25–50

[1] Характеристики осадков с продленной аэрацией могут варьироваться (концентрация, отношение ЛВ–ВВ) в зависимости от того, поступают ли на очистную станцию сточные воды агропромышленного сектора, а также в зависимости от наличия в аэротенках одновременно протекающего процесса удаления фосфора.

[2] Показатели варьируются в зависимости от количества летучих веществ в осадках, а также от соотношения первичные осадки / биологические осадки.

[3] Показатели изменяются в зависимости от концентрации осадков и от содержания в осадках карбоната кальция $CaCO_3$.

[4] Показатели изменяются в зависимости от концентрации осадков, количества волокон, а также от наличия биологических осадков.



***Фото 9.** Установка GDD/Superpress в г. Гап (Верхние Альпы, Франция)*



***Фото 10.** Установка GDE/Superpress в г. Ревеле (Верхняя Гарона, Франция)*

5.3.2. Ленточный фильтр-пресс для небольших очистных сооружений GDPress

Этот компактный аппарат включает в себя модуль уплотнения (решетку **GDE** или **GDD**) и упрощенный модуль прессования (рис. 22), который имеет один барабан и



***Рис. 22.** Принципиальная схема применения фильтра GDPress*

Таблица 17
Характеристики аппаратов GDPress и показатели их работы с осадками от сооружений продленной аэрации

Показатель	*Модель GDPress 908D*	*Модель GDPress 908E*	*Модель GDPress 912D*	*Модель GDPress 912E*
Ширина решетки и полотна, мм	800	800	1200	1200
Концентрация сухих веществ в исходных осадках, г/л	2–8	> 8	2–8	> 8
Объемная производительность на входе, $м^3/ч$	10–35	6–15	15–50	9–22
Массовая производительность по сухому веществу на входе, кг/ч	90–120	90–120	140–180	140–180
Концентрация кека по сухому веществу, %	14–17	14–17	14–17	14–17

только пять валиков. Эти аппараты (табл. 17), имеющие прочную конструкцию, полностью выполнены из нержавеющей стали и просты в эксплуатации и обслуживании. В частности, как и на всех аппаратах типа **Superpress**, можно запрограммировать остановку машины (или включать устройство дистанционно) без визуального контроля.

Осадки для обработки могут подаваться на модели 908D и 912D непосредственно из аэротенков, что делает ненужным накопитель или сгуститель.

6. Центрифугирование

Основные принципы разделения суспензий на твердую и жидкую фазы с помощью центрифугирования описаны в гл. 3, п. 6.

При обработке осадков используются установки, которые представляют собой **непрерывно действующие горизонтальные осадительные центрифуги с цельным цилиндроконическим ротором**.

6.1. Способность осадков к разделению при центрифугировании

Если поместить пробу свежих смешанных осадков городских сточных вод массой 200 г на несколько минут в лабораторную центрифугу, то в центрифугационной пробирке увидим следующие компоненты (рис. 23):

— мутная жидкость на поверхности;
— донный осадок, состоящий их двух основных зон:
  • нижняя зона достаточно плотного осадка (содержание сухих веществ 23–35 %);
  • верхняя зона пастообразного осадка (содержание сухих веществ 10–15 %) с высоким содержанием органических веществ.

Если мы повторим этот опыт на осадках, сфлокулированных с помощью полиэлектролита, то получим:

— светлую жидкость на поверхности;
— гомогенный осадок со средними значениями сухого вещества (18–22 %) с высокой когезией.

Такая способность суспензии осадков к разделению на две фазы в процессе центрифугирования (т. е. без использования фильтрующего устройства, например ленточного фильтра или фильтр-пресса) называется **центрифугируемостью** осадков.

Для того чтобы добиться хорошего разделения жидкой и твердой фаз, необходимо провести кондиционирование осадка с помощью полимера.

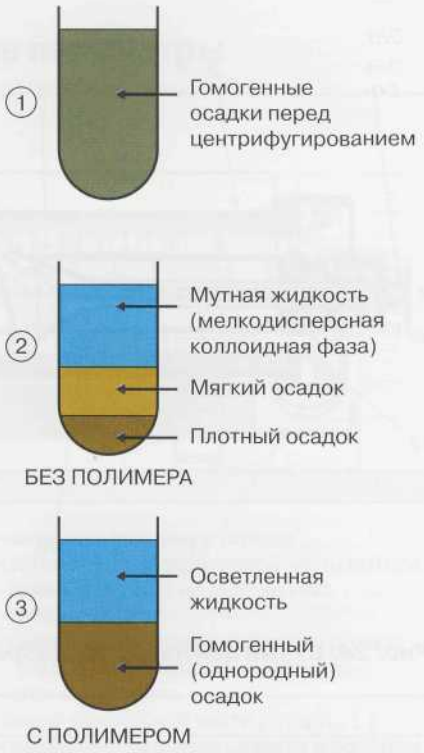


Рис. 23. Пример лабораторного центрифугирования осадков городских сточных вод

6.2. Непрерывно работающая цилиндроконическая осадительная центрифуга

На рис. 24 представлена принципиальная схема, а на рис. 25 показано внутреннее устройство центрифуги. Суспензия, которая подлежит обработке, вводится внутрь машины с помощью неподвижного патрубка (1), который выходит на вращающийся распределитель (10). Этот распределитель размещает осадок по окружности и проталкивает суспензию в кольцеобразное пространство между ротором (2) и шнеком (3). Под воздействием центробежной силы твердые частицы оседают и скапливаются прямо на внутренней поверхности ротора. Они захватываются транспортирующим шнеком и непрерывным потоком направляются в коническую часть ротора. Благодаря редуктору (5) шнек вращается со скоростью, немного превышающей скорость вращения ротора (дифференциальной скоростью). Обезвоженные в конической части осадки отводятся по соплам (8), равномерно распределенным по всей окружности вокруг оконечности конуса, и накапливаются в осадочном картере (4).

Непрерывная подача осадка на входе обеспечивает поток жидкости в зоне осветления, которая отводится в виде фугата в сборник (11) через регулируемый слив (12). Таким образом, жидкость внутри центрифуги распределяется вдоль цилиндрической поверхности (внутренней поверхности жидкого кольца).

Комплекс аппарата устанавливается на сбалансированном постаменте (9), который размещается на полу с использованием мощных буферов-амортизаторов (7).

Закрытый кожух (6) обеспечивает защиту от вращающегося с большой скоростью ротора центрифуги.

В большинстве случаев в качестве материала конструкции применяется нержавеющая сталь марки 304, 316L или типа «Дуплекс» («Duplex»).

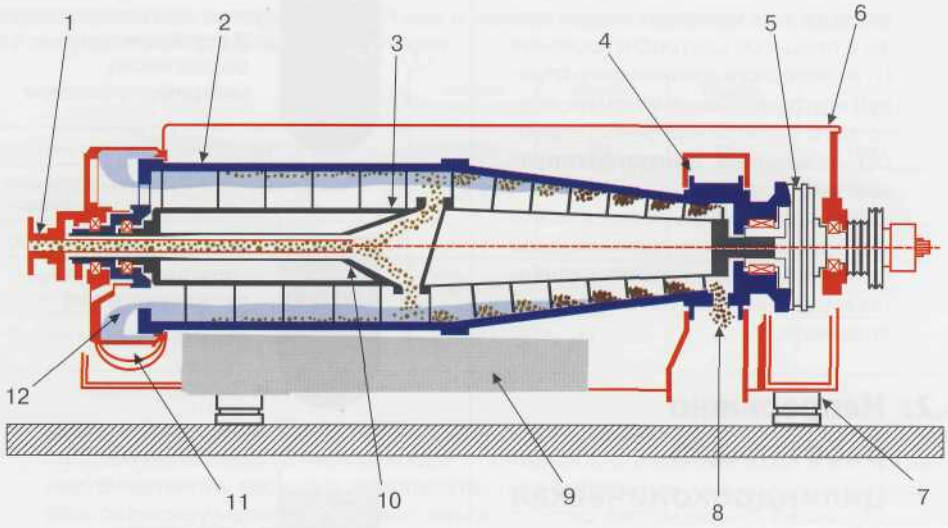


***Рис. 24.** Схема центрифуги в разрезе*

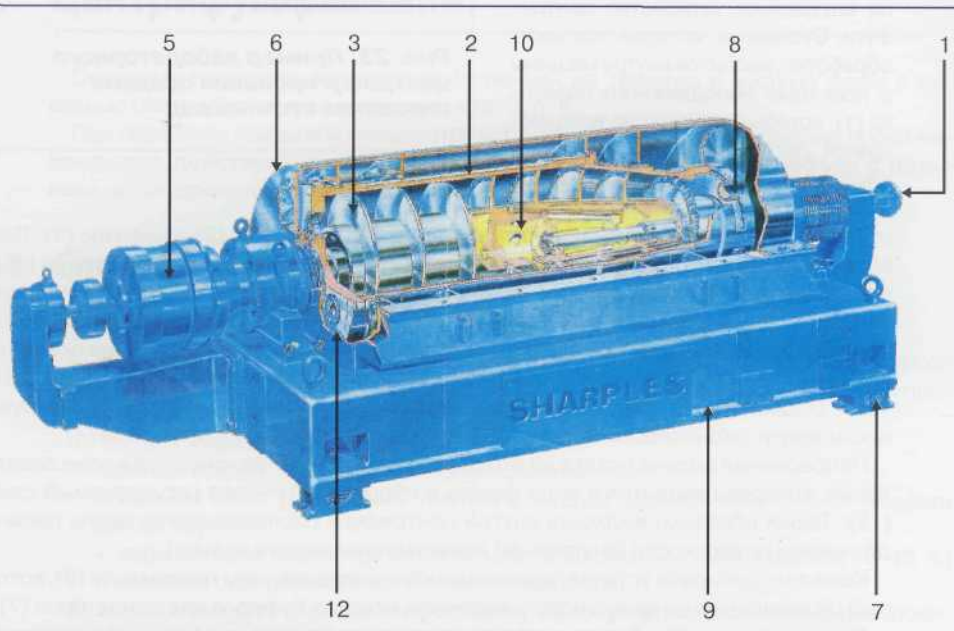


***Рис. 25.** Пример непрерывно работающей осадительной центрифуги компании «Sharples»*

6.3. Основные геометрические параметры

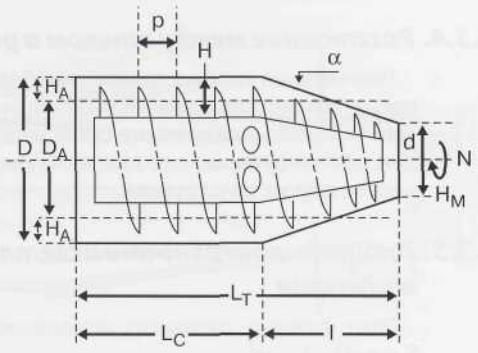
Центрифуги (рис. 26) оцениваются по четырем основным критериям:

— объемная гидравлическая производительность, т. е. количество осадков в $м^3$/ч, которое центрифуга может принять;

— массовая производительность, кг ВВ/ч (произведение гидравлической производительности и концентрации поступающих осадков);

— содержание сухих веществ в полученном осадке (кеке);

— степень разделения или эффективность задержания: количество ВВ в осадке (кеке) по отношению к общему количеству ВВ перед обработкой.



N — скорость вращения ротора
D — диаметр цилиндрической части ротора
d — диаметр конуса на выходе кека
L_T — общая длина
L_C — длина цилиндрической части ротора (называемая зоной осветления)
α — угол конусности
l — длина конической части ротора
H — высота витка между шнеком и ротором
p — шаг шнека
H_A — глубина жидкого кольца
H_M — глубина кольца при переполнении
D_A — внутренний диаметр жидкого кольца

Рис. 26. Геометрические параметры

6.3.1. Диаметр ротора D и отношение L_T/D

Аппараты для обработки осадков характеризуются диаметром ротора, который может варьироваться от 0,25 до 1,10 м. Обрабатываемый объем осадка растет прямо пропорционально увеличению диаметра и соотношения L_T/D. В первом приближении можно констатировать следующее:

— при одинаковом значении L_T/D коэффициент экстраполяции при расчете производительностей близок к отношению D_1^3/D_2^3 для двух установок с диаметрами роторов соответственно D_1 и D_2;

— при одинаковом диаметре и при изменении отношения L_T/D с 4 до 5 массовая производительность возрастает на 30–50 % в зависимости от качества обрабатываемого осадка.

6.3.2. Угол конусности

Для большинства установок этот угол обычно составляет от 8 до 12°.

Меньшие значения угла (6–7°) могут использоваться для извлечения особо трудных осадков (клейкие осадки с тиксотропной структурой).

Большие углы (20 °) применяются для извлечения осадков с твердой и компактной структурой. В этом случае удается добиться бóльших объемов внутреннего накопления кека, что приводит к повышению массовой производительности.

6.3.3. Высота витка H между шнеком и ротором

Большое пространство позволяет увеличить время пребывания осадка в машине и, следовательно, продлить время воздействия центробежной силы.

6.3.4. Расстояние между шнеком и ротором в конической части

Чем меньше это расстояние, тем больше степень сжатия осадка. Это один из ключевых параметров в эволюции конструкции центрифуг, увеличение которого позволяет повысить содержание сухих веществ и таким образом подтверждает репутацию центрифуг высокого давления как самых результативных устройств среди множества других конструкций.

6.3.5. Площадь поверхности осветления S с максимальным кольцом жидкости

Этот важный параметр определяет максимальную поверхность осветления: $S = \pi \cdot D_A \cdot L_C$, м^2.

Производительность машины Q будет повышаться с увеличением этой поверхности.

6.3.6. Внутренний объем ротора

Соотношение внутренних объемов ротора также позволяет оценить по экстраполяционному методу производительность установок, исходя из соотношения ускорений F_{C1}/F_{C2}. Если принять

$$K_v = \frac{V_1}{V_2} \text{ и } K_g = \frac{F_{C1}}{F_{C2}},$$

тогда коэффициент экстраполяции производительностей $K = \frac{K_v}{K_g}$.

6.3.7. Противоточная и прямоточная системы

На рис. 27 представлены эти два принципа работы. Применение **прямоточной системы** (питание поступает в головной отсек цилиндрической части) остается целесообразным для некоторых случаев уплотнения без использования полимеров или для особо трудных осадков (например, для слишком пластичных осадков). Этот метод характеризуется низкими значениями содержания сухих веществ в кеке, но высоким качеством осветления.

Противоточная система позволяет добиться более высоких значений содержания сухого вещества в кеке, а также повышения массовой производительности, поэтому такая система сейчас применяется чаще всего.

Кроме того, существуют и многофункциональные роторы.

6.3.8. Параметр Σ

Этот параметр дает поверхность простого отстаивания, которая эквивалентна поверхности центрифуги, работающей при ускорении 1000 g. Каждый изготовитель по-своему рассчитывает параметр Σ, поэтому сравнивать такие значения нужно осторожно.

Параметр Σ можно рассчитать с помощью следующей приближенной формулы (рис. 28):

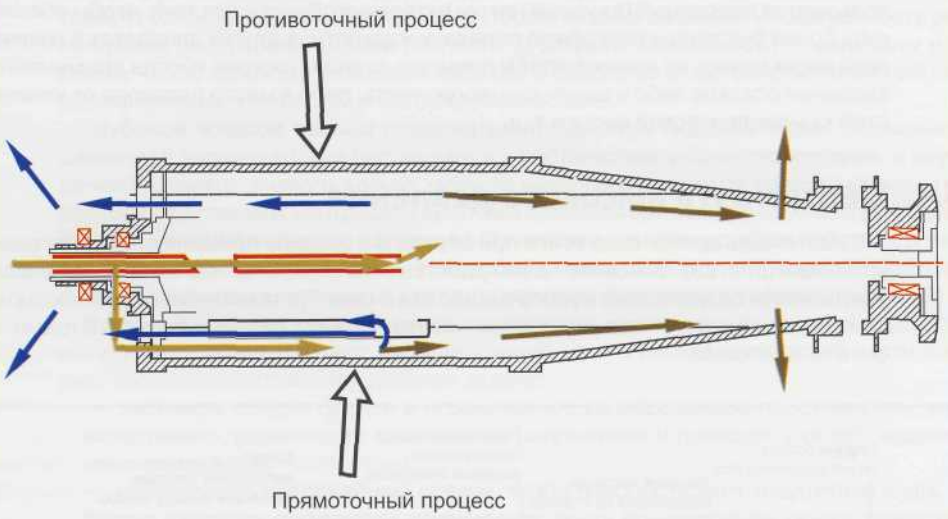


Рис. 27. Принципиальная схема противоточной и прямоточной систем

$$\Sigma = \frac{2k\pi \cdot \omega^2 L_c}{g} (3/4\ R^2 + 1/4\ r^2)$$ при R и r, измеренных в метрах.

Для сравнения различных машин параметр Σ рассчитывается при номинальной скорости вращения функционирования N (производящей ускорение 1000 g).

Σ_N может также использоваться при экстраполяции объемной производительности установок различных типов. Тем не менее приводимую ниже формулу нужно использовать с осторожностью:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sum_{N2}}{\sum_{N1}}.$$

6.3.9. Шнек для выгрузки кека

Высота витков шнека, а также размер шага шнека оказывают большое влияние на объемную производительность машин. Шнек извлечения осадка — это механизм, очень **чувствительный к абразивному трению**. Витки шнека защищены напылением из карбида вольфрама или накладками из закаленного карбида вольфрама.



Рис. 28. Определение параметра Σ

Конструкции каждого изготовителя имеют свои особенности: в некоторых используются прорезные (ажурные) витки в конической части для того, чтобы обеспечить более быструю и спокойную передачу жидкости; в других аппаратах в конической части ничего не меняют, чтобы повысить степень сжатия; иногда применяется введение осадков либо в цилиндрическую часть, либо в место перехода от конической к цилиндрической части и т. д.

6.4. Центрифуга высокого давления

В настоящее время чаще всего при обработке осадков применяют именно такие установки (рис. 29). Основное преимущество этих аппаратов заключается в **резком увеличении содержания сухого вещества** в кеке. По технологическим показателям они занимают промежуточное место между ленточными фильтрами и фильтр-прессами.



Рис. 29. Центрифуга высокого давления (фирма «Guinard»)

6.4.1. Параметры, позволяющие увеличить содержание сухих веществ в кеке

Увеличение центробежной силы: в настоящее время используется ускорение до 3000 g (и даже до 3500 g), при этом необходимо предусматривать увеличение прочности роликов подшипников.

Увеличение внутреннего объема ротора: большой объем кека может дольше задерживаться в машине, что значительно увеличивает время центрифугирования (до 5–10 мин).

Работа с очень высоким значением вращающего момента: вращающий момент выражает фрикционные усилия на шнек и зависит от степени заполнения машины, а также от ограничений, связанных с растиранием осадка. Высокое значение вращающего момента говорит о максимуме накопления осадка, особенно в переходной зоне (сравните рис. 29 с рис. 24, на котором представлена традиционная

центрифуга низкого давления). Работа с высоким значением вращающего момента требует установки более мощных редукторов, а также вызывает необходимость регулировки дифференциальной скорости V_R шнека в зависимости от величины момента, чтобы избежать забивания машины и обеспечить постоянство значений содержания сухого вещества в выгружаемом осадке.

Глубокое жидкое кольцо (следовательно, высокое гидравлическое радиальное давление): уровень кольца регулируется в соответствии с качеством осадка, а внутренний диаметр жидкого кольца меньше выходного диаметра конуса машины (на рис. 30 представлена центрифуга высокого давления при включении, в которой фугат выходит из машины вместе с осадком). И напротив, во время стабильной работы (через 2–3 мин после начала работы с осадком) в конической части образуется пробка из получаемого осадка, которая не дает жидкости выходить вместе с кеком (см. рис. 29).

Высокий уровень компрессии в конической части шнека: некоторые изготовители даже устанавливают заградительный диск в начале конической части (см. рис. 29). *При этом ставится двойная задача:*

— заставить осадки пройти в ограниченное калиброванное пространство, что, естественно, увеличивает касательное напряжение и приводит к освобождению максимума воды;

— размельчить выгружаемый осадок, чтобы способствовать отделению воды.

Более высокие дозировки полимеров: роста концентрации сухого вещества можно добиться только с помощью передозировок полимера, увеличив его содержание приблизительно на 70–100 %, чем при работе на ленточных фильтрах или фильтр-прессах, а также по сравнению со старыми центрифугами низкого давления.

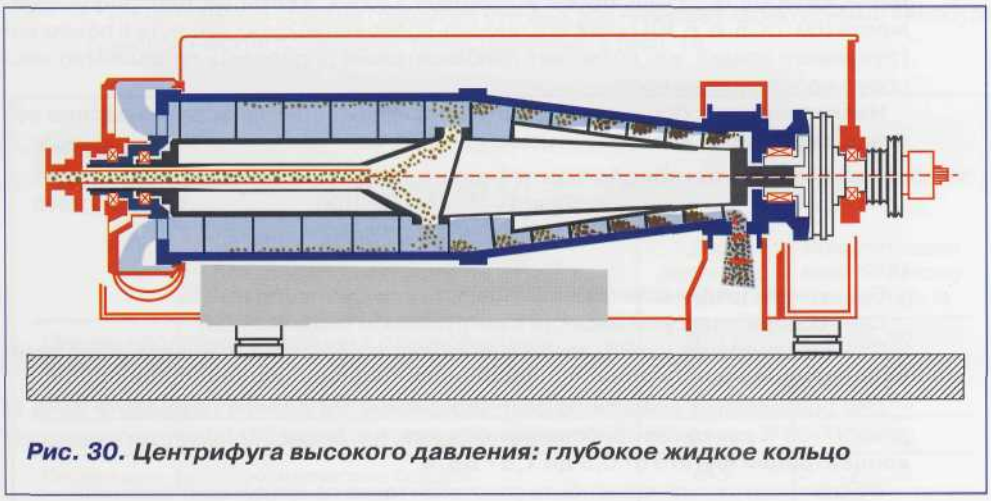


Рис. 30. Центрифуга высокого давления: глубокое жидкое кольцо

6.4.2. Рабочие переменные параметры

Скорость ротора V_A: целесообразно работать на скорости, составляющей 80–90 % от максимальной скорости машины.

Дифференциальная скорость V_R: определяется заданной величиной вращающего момента. Регулируя скорость транспортировки, нужно добиться постоянной величины вращающего момента. Если вращающий момент имеет тенденцию к росту, то, чтобы не допустить забивания машины, следует увеличить скорость V_R. И наоборот, при падении вращающего момента дифференциальная скорость соответ-

ственно также должна снижаться. Обычно используются значения скорости V_R в диапазоне 1–5 об/мин.

Глубина жидкого кольца: регулируется с помощью сливных желобов на уровне отверстий отвода фугата. Некоторые изготовители предлагают системы регулировки уровня жидкости, которые могут функционировать при работающей машине.

Расход осадка: снижая номинальную производительность машины, можно увеличить содержание сухих веществ в кеке.

Выбор полимера: для многих осадков можно добиться более высоких значений концентрации сухих веществ в получаемых осадках (1 или 2 пункта) с помощью полимеров, введенных в форме эмульсии.

Расход полимера: это значение можно очень точно регулировать с помощью измерения массового потока на входе в центрифугу (при выборе эффективного измерительного датчика концентрации осадков).

Расход полимера также может регулироваться по мутности фугата, однако обеспечить стабильность процесса регулирования очень трудно (наличие пены, флокулированных взвешенных веществ и т. п.).

Температура осадков: можно увеличить содержание сухих веществ в кеке на 1–3 пункта при нагреве осадков до 60–65 °С. Необходимо отметить, что при этих температурах получаемый фугат включает в себя больше загрязняющих углеродсодержащих растворенных веществ.

6.4.3. Технологические параметры

Тесты на качество флокуляции (с сильным сдвигом) позволяют выявить те полимеры, которые образуют более устойчивые хлопья. **Тесты на центрифугируемость** (см. гл. 5, п. 6.10) помогают оценить содержание сухих веществ и объем выгружаемого осадка, что позволяет приблизительно определить приемлемую массовую производительность.

Наилучшим способом оценки работы центрифуги остается формула расчета эффекта задержания, или степени извлечения T_C, %:

$$T_C = \left[1 - \frac{C_L(C_S - C_A)}{C_A(C_S - C_L)}\right]100,$$

где:

C_L — концентрация осветленной жидкости или фугата (по ВВ), %;

C_S — содержание сухих веществ в выгружаемом осадке, % СВ;

C_A — концентрация (по ВВ) осадков на входе в аппарат с учетом введения полимера и разбавления, %.

Для большинства осадков эффект задержания ВВ должен превышать 95 % (и даже 97–98 % для концентрированных осадков, т. е. более 50 г/л), что соответствует **концентрации фугата от 0,5 до 1,5 г ВВ/л**.

Эффект задержания может быть рассчитан также по следующей формуле:

$$T_C = \frac{Q_S}{Q_A}100,$$

где:

Q_A — массовый расход суспензии на входе в аппарат;

Q_S — массовый расход выгружаемого осадка.

Однако последний способ требует измерения расхода поступающих осадков, а также взвешивания кека, выгружаемого из машины, что достаточно сложно осуществить на практике.

Таблица 18

Диаметр ротора, мм	*Производительность, $м^3/ч$*
250	1–6
300–350 (стандартный)	6–12
300–350 (удлиненная модель)	8–18
400–450 (стандартный)	8–25
400–450 (удлиненная модель)	10–30
500–550 (стандартный)	12–35
500–550 (удлиненная модель)	20–60
700–750 (стандартный)	30–100
700–750 (удлиненная модель)	40–140
900–1000	50–200
1100	70–250

Как уже было показано, объемная производительность установок зависит от диаметра ротора, а также от длины цилиндрической части (табл. 18).

Объемная производительность зависит также от концентрации и от качества осадков, поступающих в центрифугу, этим объясняется большой разброс представленных значений (см. табл. 18).

При обработке осадков городских сточных вод наиболее характерными являются технологические показатели, представленные в табл. 19.

Таблица 19

Технологические показатели центрифуг при обработке осадков городских сточных вод

Тип городского осадка	*Доза полимера, кг АВ/т СВ*	*Концентрация кека по сухому веществу, %*
Осадки продленной аэрации с одновременной дефосфатацией	9–11	20–22
Осадки продленной аэрации с третичными осадками	10–12	19–20
Осадки продленной аэрации со сбраживанием	9–11	20–22
Первичные физико-химические осадки	6–7	29–34
Первичные физико-химические осадки + осадки от фильтра Biofor (15–35 %)	7–8	28–32
Свежие смешанные осадки (P/Bio[1] = 50/50)	8–9	25–27
Свежие смешанные осадки (P/Bio = 65/35)	7–9	26–29
Смешанные сброженные осадки (P/Bio = 50/50)	8–9	25–28
Сброженные первичные осадки	4–6	32–36

[1] P/Bio — массовое соотношение первичных и биологических осадков.

6.4.4. Пример прямого центрифугирования

Уплотнение и обезвоживание возможно проводить **за один этап**, т. е. осуществить обезвоживание разбавленных осадков. В основном это решение применяется для обработки осадков от продленной аэрации, но такое обезвоживание можно проводить и для осадков с концентрацией 10–15 г/л, например для осадков, выходящих из статического тонкослойного отстойника, или для смеси осадков (первичных уплотненных осадков и неуплотненных биологических осадков). Главное преимущество этого способа — малые затраты на проведение уплотнения (частично компенсируемые большим размером центрифуги), а также экономия на полимерах, необходимых для работы на некоторых аппаратах динамического сгущения.

Однако должно быть соблюдено главное условие — **обеспечить относительно стабильную концентрацию** (±1 г/л) на входе в установку, что предполагает в большинстве случаев размещение в технологической линии бака усреднения (гомогенизации) перед аппаратами обезвоживания. Действительно, при отборе биологических осадков из рециркуляционного приямка вторичного отстойника концентрации осадков могут варьироваться в диапазоне 6–15 г/л в зависимости от гидравлического режима работы очистных сооружений, что может привести к сбоям при эксплуатации. На больших очистных сооружениях концентрации отбираемых осадков более стабильны, поэтому такой смесительный резервуар можно не устанавливать, а вместо усреднения регулировать массовый поток на входе в центрифугу.

Значения содержания сухих веществ в кеке имеют тот же порядок, что и при классическом обезвоживании предварительно уплотненных осадков (например, около 20 % для осадков с продленной аэрацией). Однако если необходимо сохранить высокий эффект задержания, несмотря на низкую концентрацию осадков, поступающих в аппарат, то придется работать с необычными концентрациями фугата (с концентрацией взвешенных веществ 0,2–0,3 г/л). Поэтому дозы полимеров (настоятельно рекомендуем использовать эмульсии) будут немного повышены (11–12 кг активного вещества на 1 т сухих веществ для осадков от длительной аэрации).

При прямом центрифугировании определение параметров центрифуги производится по максимальной гидравлической (объемной) производительности, так как массовая производительность не является в данном случае ограничивающим фактором (например, для осадков от продленной аэрации с концентрацией взвешенных веществ 7–9 г/л осадительная центрифуга диаметром 500–550 мм, удлиненная модель, может принимать до 55–63 $м^3$/ч).

Энергопотребление в расчете на количество тонн обезвоженного осадка остается достаточно высоким, поскольку установки не вырабатывают свой максимальный потенциал по массовой производительности. В зависимости от концентрации на входе в установку расход энергии будет составлять от 120 до 200 кВт · ч/т ВВ, а при обработке предварительно уплотненных осадков — от 60 до 80 кВт · ч/т ВВ.

6.5. Реализация

Предварительная обработка. В настоящее время уже нет необходимости (кроме редких исключений для некоторых промышленных осадков) пропускать осадки через решетки/сита или очищать их от песка для защиты центрифуг. Современные решетки, устанавливаемые в начале очистных сооружений (часто их размер — от 3 до 10 мм), а также эффективные песколовки (они удаляют из исходной воды от 90 до 95 % песчинок, размер которых превышает 200 мкм) представляют собой достаточно надежные устройства. Для большинства городских осадков срок службы шнеков составляет до 15 000 ч за счет технического усовершенствования антиабразивного покрытия.

Подача. Чтобы добиться постоянного значения эффекта задержания, необходимо обеспечить постоянную подачу осадков на входе в машину (с помощью объемного насоса с эксцентриковым или лопастным ротором).

Защита от шума. Уровень громкости звука установки при нормальном режиме работы составляет 85–90 дБ (А). Это означает, что при таких значениях шума оператор или технический специалист не сможет долго находиться рядом с установкой. Таким образом, необходимо обеспечить звукоизоляцию цеха и снабдить персонал защитными касками либо установить капот на установку, чтобы снизить уровень шума на десятки децибелов.

Эффекты вибрации. Любая вращающаяся машина вызывает вибрации, которые невелики при установившемся режиме работы, но могут оказаться высокими во время переходных состояний (при запуске, остановке). Таким образом, аппарат должен быть изолирован следующим образом: эластичные уплотнения (соединения) должны устанавливаться на входе машины, на выходе фугата, на выгружном бункере кека, а также необходимо установить амортизаторы под станину машины. При установившемся режиме работы нормальными считаются вибрации порядка 5 мм/с. Вибрации не должны превышать 15–20 мм/с, поскольку в противном случае возможны серьезные повреждения машины.

Отвод жидкостей при включении и выключении (см. рис. 30). Так как диаметр жидкого кольца обычно меньше выходного диаметра конической части ротора (для центрифуг высокого давления), то при включении машины и при ее остановке для промывки не удается избежать вытекания жидкостей. Чтобы направить жидкость в общий трубопровод фугата, на выходе кека необходимо установить быстродействующий затвор. Этот затвор должен приводиться в действие автоматически в зависимости от значения вращающего момента.

Более простое решение заключается в установке наклонного шнека, открытого в нижней точке и расположенного прямо под бункером выгружаемого осадка (рис. 31).

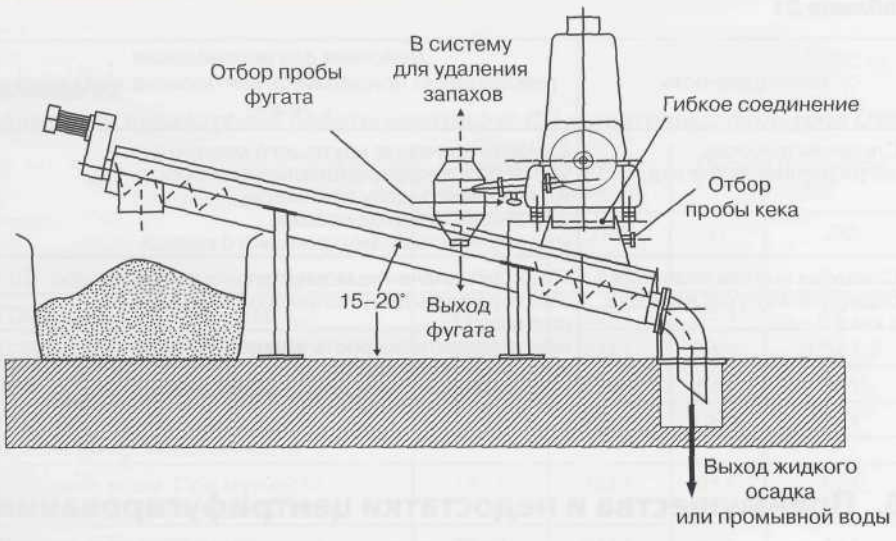


Рис. 31. Выход кека с использованием наклонного шнека

Потребление энергии. В табл. 20 представлены средние значения энергопотребления для предварительно сгущенных осадков.

Таблица 20

Осадки от сооружений продленной аэрации	60–80 кВт · ч/т ВВ
Первичные физико-химические осадки	35–50 кВт · ч/т ВВ
Свежие смешанные или сброженные осадки	50–65 кВт · ч/т ВВ

Улавливание неприятных запахов. На бункере выхода фугата необходимо установить газоприемник, который следует присоединить к системе удаления запахов очистных сооружений. Отсек выгрузки осадков должен быть закрыт. Таким образом, цех центрифугирования будет требовать лишь небольшой вентиляции по сравнению с другими цехами обезвоживания.

Техническое обслуживание должно производиться квалифицированным персоналом. После проведения любых работ на шнеке или роторе необходимо повторно регулировать механизм для восстановления балансировки.

Эксплуатация. При работе машины осадки не видны, поэтому нужно адекватно реагировать на плохие результаты работы (табл. 21). Необходимо добиться выполнения основных задач:

— получения осветленного фугата;

— достижения приемлемых значений содержания сухих веществ в кеке без передозировок полимера.

Таблица 21

Неисправность	*Действия для исправления (необходимо придерживаться порядка, указанного ниже)*
Слишком высокая загрязненность фугата	Снизить значение крутящего момента (т. е. увеличить дифференциальную скорость V_R), или увеличить дозу полимера, или снизить расход осадка, или увеличить диаметр жидкого кольца
Слишком низкие значения содержания сухих веществ в кеке	Повысить значение момента (т. е. снизить V_R), или увеличить дозу полимера (или сменить полимер), или увеличить скорость вращения ротора, или снизить расход осадка, или уменьшить диаметр жидкого кольца

6.6. Преимущества и недостатки центрифугирования

Известно, что в течение последних десяти лет **центрифугирование стало применяться для обезвоживания осадков**. Это вызвано прежде всего его преимуществами:

— обезвоживание проходит в непрерывном режиме в закрытом пространстве, что сокращает выброс неприятных запахов и, следовательно, снижает расходы на вентиляцию помещений;
— при правильном проектировании (с автоматической промывкой) компактная установка не вызывает загрязнений в цехе;
— центрифуга может работать без дополнительного контроля при условии стабильности поступающих осадков; все механические предохранительные устройства входят в стандартную установку, а благодаря новым датчикам концентрации осадков автоматическая работа установки стала достаточно надежной;
— значительное увеличение сухих веществ в кеке, а для некоторых видов осадков эта величина приближается к показателям фильтр-пресса (что на 4–6 пунктов выше результатов старых центрифуг низкого давления); в табл. 22 показатели концентрации кека и значения по расходу полимера сравниваются с результатами, получаемыми на ленточных фильтрах;
— подходят для всех типов осадков, даже для самых труднообрабатываемых, особенно для маслосодержащих осадков;
— работа происходит в режиме «прямо в реактор» (без буферного резервуара), если после центрифугирования предусмотрена обработка в термических сушилках или печах;
— обезвоживание проходит без фильтрующего материала, в результате не возникает дополнительных ограничений (промывка и т. п.);
— существует возможность быстро изменять функции машины: переходить от более или менее сильного обезвоживания к уплотнению путем простого изменения рабочих переменных параметров (см. п. 6.4.2).

Существуют и **довольно серьезные недостатки** при работе на этих аппаратах, что, однако, не мешает считать их крайне привлекательными: высокое потребление полимеров (см. табл. 22), значительное потребление энергии, необходимость установки защитных устройств от шума, специализированное техническое обслуживание, в ряде случаев необходимость монтажа вспомогательных устройств.

Таблица 22
Сравнение показателей работы центрифуг (Ц) и ленточных фильтров (ЛФ)

Тип осадков	*Содержание сухих веществ в кеке, %*		*Расход полимера, кг/т ВВ*	
	Ц	*ЛФ*	*Ц*	*ЛФ*
ГСВ, осадки от продленной аэрации	21±1	17±1	11±1	5±1
ГСВ, осадки P/Bio = 50/50	26±1	22±1	9± 1	4± 1
ГСВ, осадки P/Bio = 65/35	28±1	24±1	8 ± 1	3,5±1,0
ГСВ, осадки P/Bio = 80/20	30±1	27 ± 1	6±1	3±1
ПСВ. Биологические осадки молочной промышленности	16±2	12±2	12±1	7±1
Питьевые воды. При мутности исходной воды меньше 10 NTU	19±1	16±1	9±1	5±1
Питьевые воды. При мутности исходной воды, равной 50–70 NTU	25±2	21±1	6±1	4±1



Фото 11. Цех фильтр-прессов

7. Фильтр-прессы

Фильтр-прессом называется аппарат для разделения твердой и жидкой фаз суспензии, работающий по принципу фильтрации под сильным давлением (используется фильтрующий материал с достаточно мелкими размерами пор).

Эти аппараты, наряду с центрифугами, применяются при обработке осадков чаще, чем какие-либо другие установки. Главным преимуществом фильтр-пресса является получение наиболее высоких значений содержания сухих веществ в кеке по сравнению с другими аппаратами механического обезвоживания.

Используя основные законы поверхностной фильтрации (законы Дарси и Кармана — см. гл. 3, п. 5.1), можно оценить с помощью лабораторных методов (см. гл. 5, п. 6.6) способность осадка к фильтрации под давлением (время фильтрации, окончательные значения содержания сухих веществ, выбор и дозировки кондиционирования и т. д.).

7.1. Числовые параметры, характеризующие фильтруемость осадков

7.1.1. Удельное сопротивление фильтрации

Удельным сопротивлением r называется сопротивление кека, осевшего на 1 м^2 фильтрующей поверхности, содержащего 1 кг сухого продукта и препятствующего фильтрации (или вытеканию фильтрата).

При многочисленных упрощающих допущениях (сопротивление фильтрующего носителя считается ничтожным по сравнению с сопротивлением r кека; масса взвешенных веществ, принесенных единицей объема фильтрата, заменяется концен-

трацией C взвешенных веществ в осадке) удельное сопротивление при давлении P (r_p) может быть рассчитано следующим образом:

$$r_p = \frac{2aPS^2}{\eta C}, \text{ м/кг},$$

где:

P — давление фильтрации;

S — площадь фильтрующей поверхности;

C — концентрация взвешенных веществ в осадке на входе в установку;

η — динамическая вязкость фильтрата;

a — угол наклона прямой, полученной во время теста на фильтруемость (рис. 32 — см. гл. 5, пп. 6.6.1 и 6.6.2).

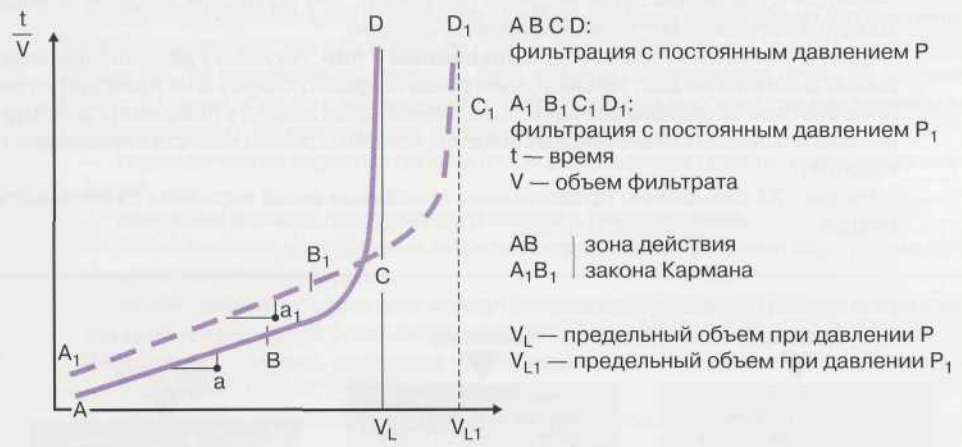


Рис. 32. Процесс фильтрации при разных значениях давления

Осадки принято сравнивать по их значениям $r_{0,5}$ *(коэффициент фильтрации при* относительном давлении 0,5 бар, или 49 кПа).

Значение $r_{0,5}$ для смешанных осадков ГСВ находится в диапазоне $10^{14} - 10^{15}$ м/кг, что несовместимо с прямым переводом осадков на фильтр-пресс. Таким образом, для этого типа осадков необходимо прибегать к кондиционированию (см. п. 3) для того, чтобы резко снизить значение $r_{0,5}$ до 10^{12} м/кг — такое значение уже позволяет обеспечить приемлемый процесс фильтрации и получение обезвоженного кека.

У гидрофобных и кристаллических осадков от процесса декарбонатации, а также у *осадков, прошедших термическое кондиционирование* (см. п. 2.2), *исходные значения* $r_{0,5}$ очень низкие (от 10^{11} до $5 \cdot 10^{11}$ м/кг), и, следовательно, нет необходимос-

ти добавления вспомогательных реагентов для облегчения прохождения осадков через фильтр-пресс.

7.1.2. Коэффициент сжимаемости

При повышении относительного давления происходит сжатие поровых пространств кека, что приводит к росту сопротивления фильтрации:

$$r_p = 2^S \cdot r_{0,5} \cdot P^S.$$

Коэффициент сжимаемости S определяется по наклону прямой $\lg r_p = f(\lg P)$ (см. гл. 5, рис. 22) и влияет на режим фильтрации (см. гл. 5, п. 6.6.3).

Если $S < 0,7$: **осадок плохо поддается сжатию** и результативность фильтрации повышается с ростом P (для гидрофобных и кристаллических осадков, осадков, содержащих карбонаты или сульфаты кальция, оксиды железа, осадков от промывки газов и т. д.). В этом случае целесообразной является обработка под высоким давлением.

Если $0,7 < S < 1$: осадки **обладают большей способностью к сжатию**. Применение высоких давлений (12–15 бар) имеет смысл с целью добиться более высоких значений содержания сухих веществ (например, для городских осадков, хорошо кондиционированных с помощью минерализации).

Если $S > 1$: можно ограничиться **давлением 7 бар**, поскольку дальнейшее повышение давления не даст никакого выигрыша по фильтроциклу и не приведет к увеличению окончательного значения содержания сухих веществ (например, для труднообрабатываемых гидроксидных осадков, которые прошли недостаточное известкование).

На рис. 33 схематично представлены описанные выше варианты сжимаемости осадка.



Рис. 33. Схематическое представление сжимаемости осадка

Примечание. Для городских осадков, кондиционированных с помощью полимера, значение S после дренажа превышает единицу. Тем не менее компания «Дегремон» все-таки использует высокие давления (15 бар) для улучшения сопряжения осадка с фильтрующим полотном и для облегчения отделения осадка (осадок становится менее клейким).

7.1.3. Предельное содержание сухого вещества

Тест на фильтруемость (см. рис. 32) позволяет измерить асимптотическое предельное содержание сухих веществ в осадке при разном давлении (см. гл. 5, п. 6.7). Однако стремление добиться этого предельного значения в процессе эксплуатации сооружений является нецелесообразным с экономической точки зрения, так как в этом случае длительность фильтроцикла и уровни кондиционирования будут слишком высокими.

Тем не менее предельное содержание сухих веществ в осадке является хорошим сравнительным параметром, который позволяет оценить трудности обезвоживания и определить предельные технологические параметры различных аппаратов обезвоживания. Оно может быть увеличено только в результате нагревания.

7.2. Классический камерный фильтр-пресс

Фильтрация проходит под давлением в герметичных камерах. В отличие от ленточных фильтров в данном случае нет возможности для утечек осадков.

Эта относительно старая технология все еще остается очень распространенной. Главное преимущество этого метода (часто определяющее его выбор) — это производство так называемого твердого кека, обычно содержащего около 30 % сухих веществ (таким образом, это значение является самым высоким при механическом обезвоживании). Но метод имеет и серьезные недостатки:

— периодический характер работы (последовательные подачи, именуемые циклами);

— снижение расхода поступающего осадка в течение цикла;

— более высокие капитальные затраты по сравнению с другими вариантами механического обезвоживания;

— механическая выгрузка кека между циклами требует ручной работы оператора (по крайней мере, для большинства видов осадков).

Необходимо отметить несколько усовершенствований данного метода, сделанных в последние годы:

— увеличение надежности кондиционирования осадков без применения извести;

— автоматизация некоторых моделей фильтр-прессов, но их механическую и операционную надежность необходимо проверять на всех видах осадков, особенно на гидрофильных, которые с трудом поддаются обработке.

7.2.1. Общее описание классического фильтр-пресса

Фильтр-пресс (рис. 34) состоит из батареи полых вертикальных плит (1), плотно соединенных и прижатых друг к другу с помощью мобильной головки (8), которая приводится в движение одним (или несколькими) гидравлическим домкратом (2), расположенным с одной из сторон батареи. Движение узла мобильной головки/пластины удерживается неподвижной головкой (9), которая расположена на другом конце батареи.

Такая конструкция установки — в виде вертикальных плит, образующих герметичные камеры фильтрования (3), позволяет упростить механическое отделение кека («разгрузку»).

На двух профилированных поверхностях плит расположены фильтрующие полотна (4) с небольшим размером пор (от 10 до 300 мкм).

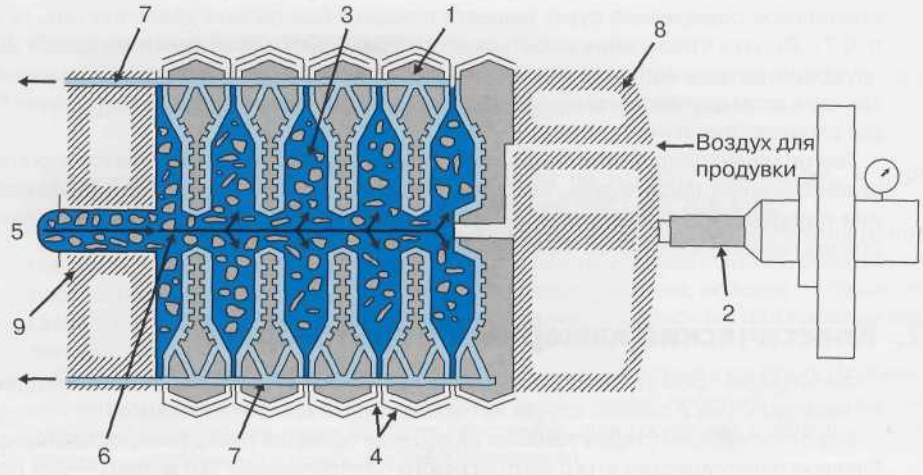


Рис. 34. Упрощенная схема фильтр-пресса

Осадки, подлежащие фильтрованию (5), подаются насосами в камеры фильтрации через отверстия (6), которые обычно расположены в центре плит: линейный ряд таких отверстий представляет собой трубопровод подачи осадков.

Твердые вещества постепенно накапливаются в фильтрационной камере вплоть до образования окончательного плотного и компактного кека.

Фильтрат собирается в канавки плиты, расположенные с задней стороны фильтрующих полотен, а затем выводится из системы с помощью внутренних труб (7) (тем самым обеспечивается отсутствие вредных выбросов в окружающую среду).

Давление, создаваемое зажимными домкратами, должно рассчитываться таким образом, чтобы давление на поверхность стыка каждой фильтрующей плиты было бы выше внутреннего давления камеры, которое создается насосной системой подачи осадков.

7.2.2. Способы реализации

В основном эти технологии различаются следующим:

— поддержка фильтрующих пластин бывает либо боковой на двух продольных балках (фото 12), либо подвесной на одной или двух верхних рельсах (фото 13);

— система трелевки (подтягивания) плит по очереди (электромеханическая или гидромеханическая — фото 14);

— система отжима: один или несколько гидравлических домкратов;

— система промывки полотен с помощью струй высокого давления; для промывки полотна (ткани) и канавки давление должно достигать 80–100 бар, при этом, чтобы давление воздействовало эффективно, промывной распределитель должен находиться близко к фильтрующим полотнам;



Фото 12. ***Очистные сооружения «Aschères», синдикат СИАПП. Производительность 230 т СВ/сут на 14 фильтр-прессах с боковой подвеской (140 плит размером 1500 х 1500 мм)***

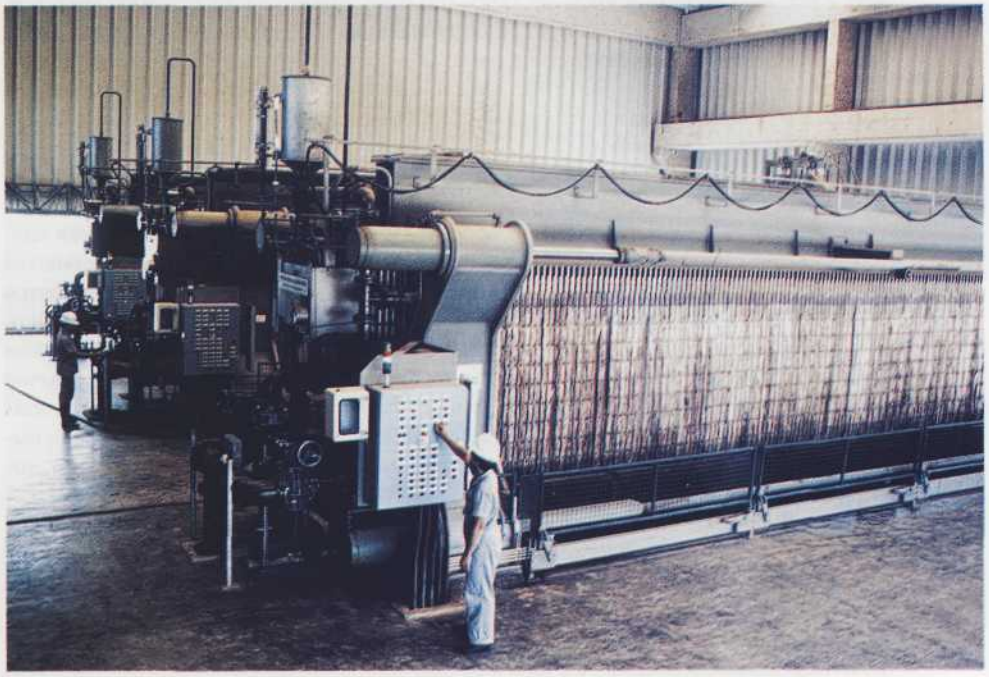


Фото 13. ***Установка в Баруери (Бразилия) для очистки сточных вод г. Сан-Пауло — три фильтр-пресса по 150 плит размером 2 х 2 м с рельсовой подвеской***

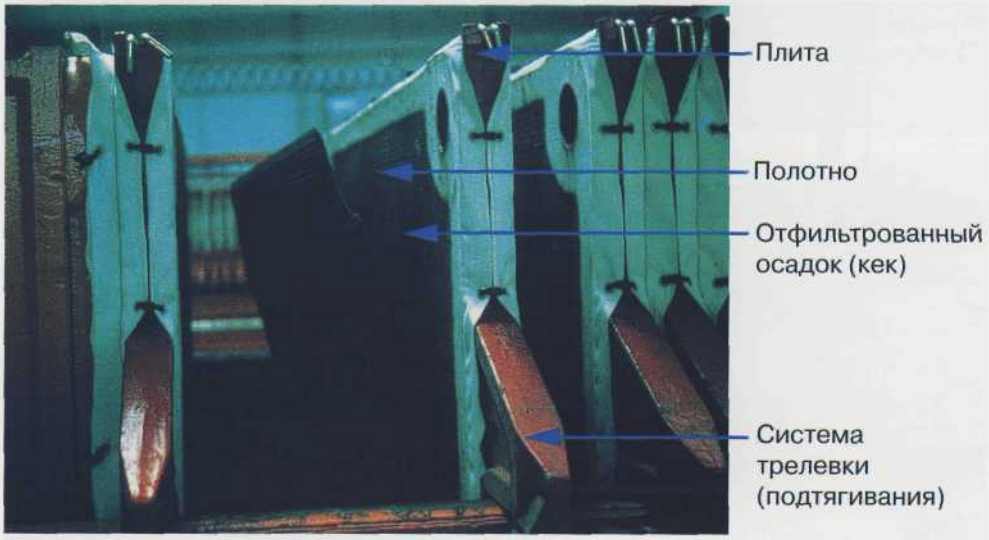


Фото 14. Подтягивание плиты фильтр-пресса

— коэффициенты защиты должны соответствовать значениям, принятым при расчете поддерживающей станины;

— размер аппаратов варьируется от самых небольших (20–30 плит размером 500 × 500 мм) до самых крупных (150–160 плит размером 2000 × 2000 мм), т. е. общий объем камер от 15 000 до 18 000 л и более 1000 м^2 фильтрующей поверхности на производственной площадке 40 м^2, что говорит о высокой компактности;

— применяемые давления: 15 бар для стандартного варианта, но для определенных осадков некоторые изготовители предлагают модели, рассчитанные на 7 бар (более дешевые установки);

— толщина кека (выгружаемого осадка): глубина камер и, следовательно, окончательная толщина осадка выбираются в зависимости от происхождения осадка. При обработке плотных осадков с хорошей фильтруемостью значительная толщина кека (50 мм) позволяет увеличить длительность циклов. Для большинства городских осадков рекомендуемая толщина кека составляет 30 мм, что является хорошим компромиссом между длительностью цикла и массой кека;

— конструкция плит: в настоящее время самым распространенным материалом является полипропилен (также можно встретить чугунные плиты, которые обычно устанавливаются на самых больших фильтр-прессах). Каждая плита имеет определенное число выступов, равномерно распределенных по поверхности. Эти выступы препятствуют деформациям внутренней части фильтрующих пластин, которые могут возникать при плохом заполнении фильтр-пресса;

— фильтрующие полотна: на большинстве установок используются ткани из синтетических волокон с моноволоконной структурой (полипропиленовые или полиамидрилсановые материалы). Полотно обычно устанавливают на «подкладку» из более грубой ткани (что обеспечивает хороший отвод фильтрата и не создает дополнительных проблем для тонкого фильтрующего полотна).

Для гидроксидных осадков с очень мелкими хлопьями целесообразным является применение мультиволоконных и более плотных тканей.

При хорошем техническом обслуживании срок службы фильтрующих полотен превышает 2000 циклов.

7.2.3. Цикл фильтрации

Работа фильтр-пресса основана на проведении последовательных сжатий. Каждое сжатие включает в себя несколько последовательных стадий:

— **закрытие пресса**: фильтр-пресс должен быть пустым, а мобильная головка, приводимая в движение домкратом (домкратами), прижимает плиты друг к другу. Давление закрытия регулируется автоматически в течение всего процесса фильтрации таким образом, чтобы обеспечить герметичность на поверхностях стыков;

— **заполнение фильтра**: эта стадия является очень короткой (максимум 10 мин). Камеры фильтрации заполняются осадками с помощью подающих насосов. Время заполнения зависит от фильтруемости осадка (чем лучше фильтруемость, тем меньше время заполнения);

— **фильтрация**: после заполнения камер продолжающееся поступление осадков вызывает увеличение давления и, следовательно, образование на фильтрующих тканях слоя отфильтрованного осадка, толщина которого постоянно растет. Обычно максимальное давление фильтрации достигается через 30–45 мин. Продолжительность фильтрации может варьироваться от 1 до 5 ч в зависимости от глубины камер и фильтруемости осадка. Стадию фильтрации обычно прекращает реле времени (максимальное давление поддерживается в течение определенного времени, на которое устанавливается реле) таким образом, чтобы конечный объем фильтрата составлял от 5 до 10 л на 1 $м^2$ фильтрующей поверхности в час при кондиционировании осадка полимером и от 10 до 20 л/($м^2 \cdot ч$) при минеральном кондиционировании. После остановки работы насосов фильтрации внутренние трубопроводы осадков и фильтрата продуваются сжатым воздухом;

— **выгрузка отфильтрованного осадка (кека)**: мобильная головка отъезжает назад, чтобы открыть первую камеру фильтрации. Образовавшийся осадок падает под действием силы тяжести. Плиты выгружаются одна за другой с помощью механизированной системы. В зависимости от степени клейкости отфильтрованных осадков к фильтрующим тканям продолжительность выгрузки может составлять от 15 до 45 мин для фильтра, который включает 100 камер. Эта стадия требует присутствия оператора, так как большинство осадков с минимальной степенью кондиционирования или с кондиционированием полимерами образуют довольно клейкие отфильтрованные массы, которые необходимо удалять вручную с помощью скребка в целях обеспечения полной выгрузки кека.

К упомянутым четырем стадиям цикла фильтрации необходимо добавить **очень важную стадию чистки** — промывку ткани и желобов отведения фильтрата. Такая промывка проводится через каждые 10–15 циклов при кондиционировании полимерами и через каждые 30–40 циклов при минеральном кондиционировании. На крупных установках моечные машины (фото 15) работают автоматически и не требуют вмешательства оператора. Такие промывные машины синхронизированы с трелевкой плит. Продолжительность промывки составляет приблизительно 2–3 ч. При массовом кондиционировании известью необходимо приблизительно каждые 500 циклов проводить чистку полотен и плит от устойчивых отложений. Обычно эта процедура проводится с помощью замачивания или с использованием циркуляции 5–7%-го раствора пассивированной соляной кислоты HCl.

Фильтр-пресс потребляет относительно небольшое количество энергии — около 25–35 кВт · ч/т ВВ в зависимости от типа осадков.



Фото 15. ***Моечный аппарат фильтр-пресса для обработки осадков водопроводной станции «Moulle Dunkerque» (Франция)***

7.2.4. Расчет фильтр-пресса

Необходимо знать следующие параметры:
— M — количество ВВ (осадки + введенные реагенты кондиционирования), которые требуется отфильтровать за рабочий день;
— T — общее время цикла (зависит от толщины отфильтрованного слоя и удельного сопротивления $r_{0,5}$ кондиционированного осадка); время цикла T позволяет определить число циклов K, которые можно провести за один рабочий день (в зависимости от рабочего времени);
— S_F — окончательное содержание сухих веществ (СВ) в отфильтрованном осадке;
— d — плотность отфильтрованного осадка.

Габаритные характеристики фильтр-пресса определяются общим объемом камер фильтрации, который рассчитывается следующим образом:

$$V_T = \frac{M}{K \cdot S_F \cdot d}, \text{ л},$$

где M, кг ВВ/сут; S_F, доля от СВ/100 (где СВ измеряется в процентах).

Таким образом, для компромиссного экономического решения необходимо найти оптимальное соотношение количества отфильтрованного осадка и размеров плит.

Необходимо отметить, что фильтр-пресс — это аппарат механического обезвоживания, имеющий наилучшие результаты по разделению фаз (порядка 98–99 %).

7.2.5. Результаты обезвоживания осадков после их минерального кондиционирования

В табл. 23 приведены результаты обработки некоторых гидрофобных осадков (без кондиционирования), некоторых гидрофильных осадков минерального характера (кондиционирование с помощью простого известкования), а также гидрофильных осадков органического характера (двойное кондиционирование с помощью соли железа и известкования).

На рис. 35 схематично представлен цех обезвоживания осадков с их минеральным кондиционированием.

7.2.6. Результаты обезвоживания осадков, кондиционированных полимерами

Кондиционирование полимерами является чрезвычайно привлекательным с экономической точки зрения, так как оно не вызывает увеличения количества отходов (что происходит при минеральном кондиционировании, где вводятся большие дозы извести). Однако в результате обработки большинства осадков получается довольно клейкая масса, что влечет за собой увеличение времени выгрузки, а также необходимость вмешательства операторов при сбросе осадка.

Таблица 23

Примеры результатов обезвоживания на фильтр-прессе осадков после их минерального кондиционирования

Тип осадка	Категория осадка	Концентрация, % СВ	Кондиционирование		Цикл[1], ч	Содержание СВ в кеке, %
			$FeCl_3$/ВВ, %	$Ca(OH)_2$/ВВ, %		
Гидрофильные органические	ГСВ, P/Bio = 80/20 (свежие)	6–7	3–5	20–30	2,0–2,5	35–40
	ГСВ, P/Bio = 50/50 (свежие)	4,5–6,0	4–6	25–35	2,5–3,0	33–37
	ГСВ, продленная аэрация	3–5	7–9	35–45	3–4	31–34
	ГСВ, P/Bio = 50/50 (сброженные)	3–4	4–6	25–35	3,0–3,5	33–37
	ГСВ первичные физико-химические (свежие)	6–8	3–4	20–25	2,0–2,5	35–40
	ПСВ. Биологические осадки *аграрнопищевой промышленности*	3–4	8–12	35–50	3,5–4,5	30–33
Гидрофобные минеральные	Декарбонатация ($CaCO_3$ > 85 %)	30–50			1,0–1,5 (на 45 мм)	70–80
	Промывка газов	10–20			1–1,5	60–70
Гидрофильные минеральные	Осадки водопроводных станций. Малозагрязненная исходная вода	1,5–2,5		40–60	3,5–5,0	28–32
	Осадки водопроводных станций. Сильнозагрязненная исходная вода	2,5–4,0		20–30	3–4	30–40
	ПСВ. Гальванопластика	2,0–3,5		5–15	2,5–4	28–35
	Анодизация алюминия (щелочная нейтрализация)	2–3		10–20	3–4	30–40
Маслосодержащие	ПСВ. Осадки маслосодержащих вод. Кислотное расщепление	2,0–3,5		5–10	2,5–3,5	50–60

[1] Толщина слоя осадка составляет 30 мм (если не указаны другие данные).

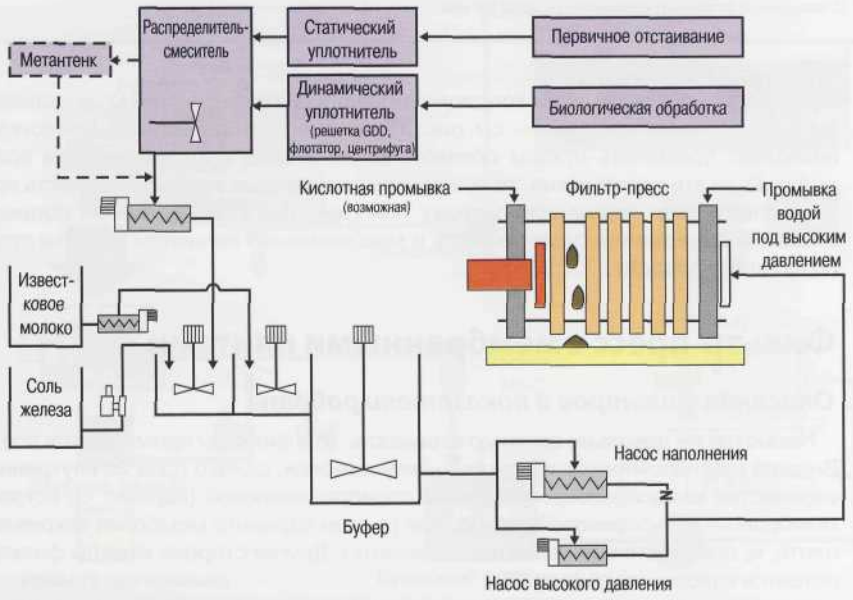


***Рис. 35.** Городские очистные сооружения. Схема фильтр-пресса с минеральным кондиционированием осадков*

Чтобы уменьшить клейкость органических осадков, к полимерам необходимо добавлять хлорное железо.

Благодаря введению минерального реагента получаемые значения содержания сухих веществ будут более низкими, а кек будет иметь более рыхлую структуру.

В табл. 24 приведены некоторые результаты обработки осадков городских сточных вод. На рис. 36, 37 и 38 показаны примеры применения кондиционирования полимерами в цехе фильтр-пресса.

Таблица 24

Обработка на фильтр-прессах осадков городских сточных вод, кондиционированных полимерами

Категория осадка	*Концентрация, % СВ*	*$FeCl_3$, % от ВВ*	*Расход полимера, кг АВ/т ВВ*	*Цикл[1], ч*	*Содержание СВ в кеке, %*
От продленной аэрации	4–5	2–5	5–7	3–4	25–29
От процесса P/Bio = 70/30 (свежие)	4,5–6,0	2–3	3–4	2–3	33–36
От процесса P/Bio = 50/50 (свежие)	4–5	3–4	5–6	2,5–3,5	30–34
От процесса P/Bio = 50/50 (сброженные)	3–4	4–5	3–4	3–4	30–34

[1] С толщиной отфильтрованного осадка 30 мм.

Установки со смешанным кондиционированием (минеральным с использованием извести или полимерами — см. рис. 37) также вызывают интерес. Известкование позволяет применять отходы обезвоживания в сельскохозяйственном производстве. Если это невозможно, то применение полимеров дает возможность провести последующую термическую сушку или сжигание с сохранением приемлемых значений содержания сухих веществ и максимальной величины теплоты сгорания по низшему пределу.

7.3. Фильтр-пресс с мембранными плитами

7.3.1. Описание фильтров и показатели работы

Несмотря на довольно высокую стоимость, эти фильтры применяются все чаще. Внешне они напоминают традиционные установки, однако одна из внутренних поверхностей каждой камеры снабжена полипропиленовой (вариант со встроенной мембраной) или резиновой мембраной (в этом варианте мембрана закреплена на плите, и, следовательно, ее можно заменять). Другая сторона камеры фильтрации остается классической (рис. 39).

Мембраны подвергаются воздействию давления сжатого воздуха или воды (15 бар).

Рабочий цикл проходит в следующем порядке:

— подача суспензии на фильтр с помощью насоса с давлением 6–7 бар;

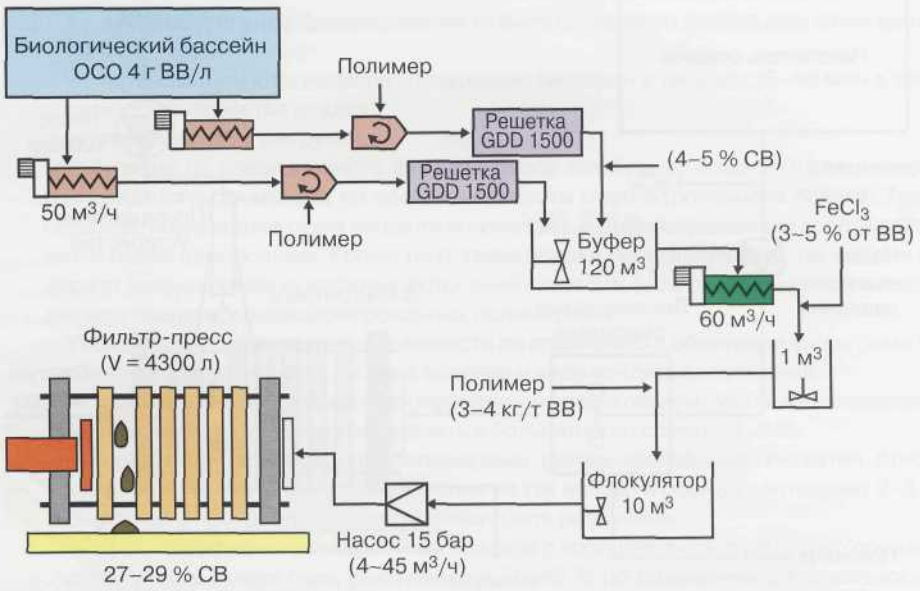


***Рис. 36.** Схема цеха обработки осадков с использованием фильтр-пресса и кондиционированием полимерами. Сооружения очистки городских сточных вод в г. Ремиремоне, Франция. Производительность 40 000 ЭЖ*

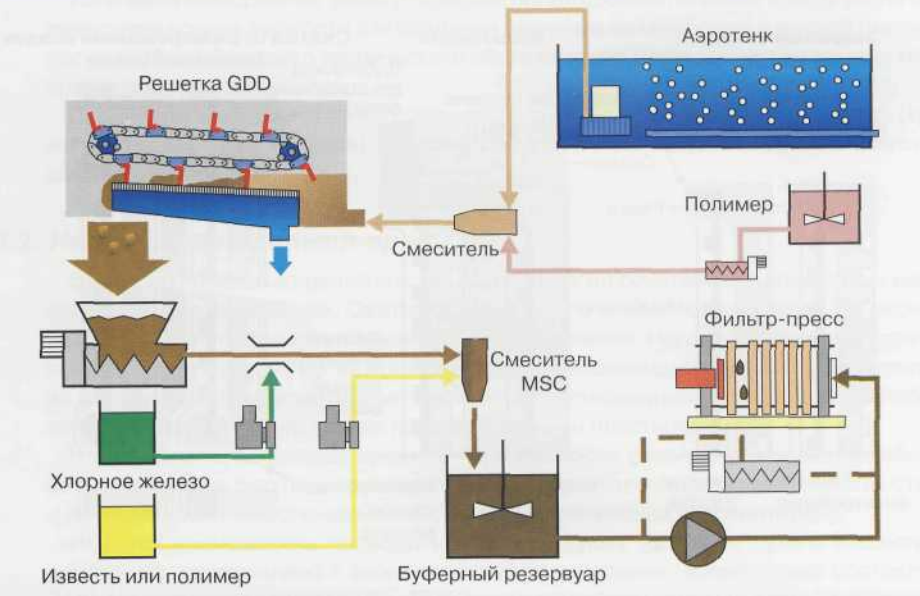


***Рис. 37.** Схема цеха обработки осадков с использованием фильтр-пресса и смешанного кондиционирования в потоке*

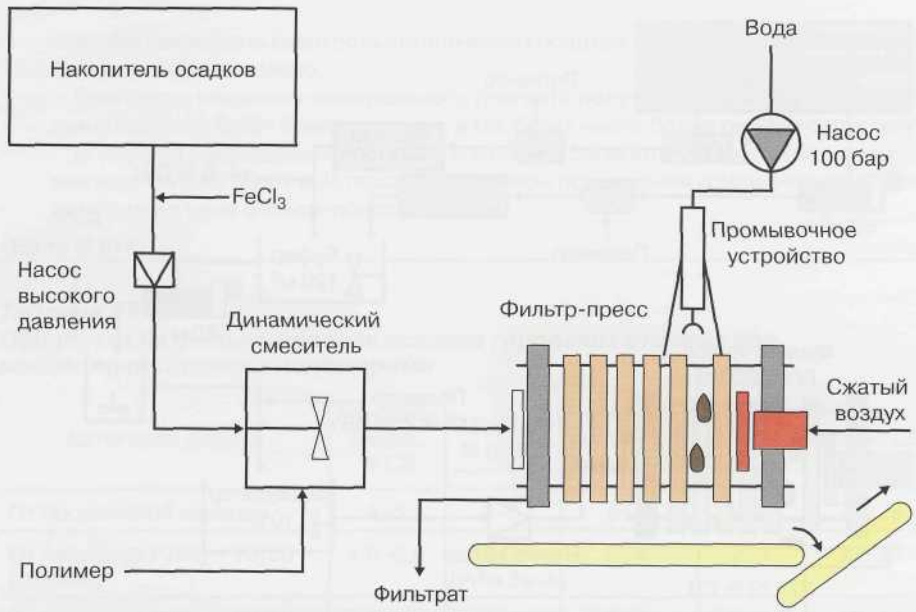


***Рис. 38.** Схема цеха обработки осадков с использованием фильтр-пресса и полимеров. Флокуляция в потоке после насоса высокого давления*

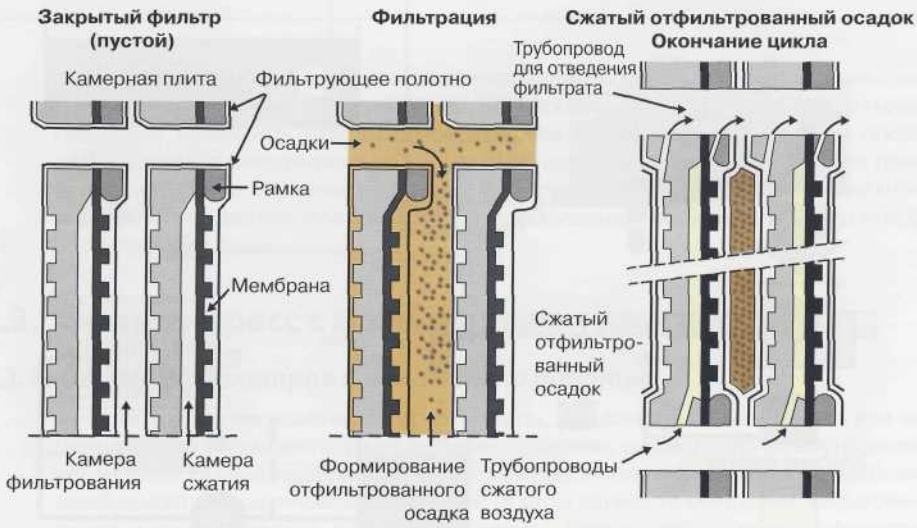


***Рис. 39.** Разрез плиты, снабженной прикрепленной к ней резиновой мембраной. Функциональная схема цикла*

— предварительное формирование отфильтрованного осадка под этим давлением;

— остановка работы насосов и надувание мембран в течение 15–45 мин в зависимости от качества осадка;

— традиционная выгрузка.

В отличие от традиционного фильтр-пресса мембрана позволяет **равномерно распределять давление** по всей поверхности отфильтрованного осадка. Таким образом, содержание сухих веществ возрастает, и отфильтрованный осадок становится более однородным. Кроме того, такие осадки легче выгружать, так как они содержат меньше клейких влажных включений. Этот тип фильтра больше всего подходит для осадков, кондиционированных полимерами.

Увеличение содержания сухих веществ по сравнению с обычными фильтрами будет очень сильно зависеть от типа осадков и вида кондиционирования:

— при минеральном кондиционировании (известковании) увеличение содержания сухих веществ может составлять в большинстве случаев 4–5 %;

— при кондиционировании полимерами (когда коэффициент сжатия близок к единице) увеличение этого значения не так велико и обычно составляет 2–3 %.

Выигрыш в производительности может быть различным:

— для гидрофобных минеральных осадков с хорошей фильтруемостью производительность может быть увеличена на 30–40 % по сравнению с классическими фильтр-прессами;

— для трудных осадков не всегда есть возможность повысить производительность (например, для органических осадков с кондиционированием полимерами). Тем не менее преимущества легкой процедуры выгрузки оправдывают дополнительные производственные затраты.

Установки мембранных фильтр-прессов более сложны по своей конструкции (независимая подача жидкости для создания давления на мембраны в каждой плите), а также требуют большего технического обслуживания (периодическая замена мембран).

Процессом выгрузки отфильтрованного осадка всегда требуется управлять (кроме некоторых типов осадков), поэтому такие фильтры нельзя назвать автоматическими.

7.3.2. Нагревающий фильтр-пресс

В этой технологии воздействие тепловой энергии сочетается с процессом механического обезвоживания. Сжатие происходит по классической схеме. По окончании цикла фильтрования начинается цикл нагревания. Нагрев (с помощью горячей воды при температуре 90 °С) происходит опосредованно с помощью самих плит — их конструкция предусматривает наличие циркуляционных каналов, и таким образом, они одновременно служат нагревательными пластинами.

Чтобы облегчить процесс сушки, в трубопроводах фильтрата создается небольшое разрежение (что подразумевает полную герметичность на поверхностях стыка и по окружности, обеспечиваемую с помощью резиновых уплотнителей).

Имеется возможность проводить глубокую сушку (до 90 % сухого вещества), однако это не оправдано с экономической точки зрения (время сушки составляет 24 ч). Но частичная сушка (до 35–45 % сухого вещества) может оказаться целесообразной (например, для обеспечения самосгорания осадков продленной аэрации с кондиционированием полимерами). В этом случае время сушки составляет всего от 2 до 4 ч. Еще одно преимущество данной технологии заключается в очень легкой

разгрузке фильтр-пресса, так как отфильтрованный осадок легко отстает от фильтрующих полотен.

В настоящее время такие установки используются довольно редко из-за высоких инвестиционных затрат и недостаточной (по обеспечению герметичности) механической надежности.

7.4. Автоматический фильтр-пресс

Многие попытки создать автоматические фильтр-прессы потерпели неудачу. Было разработано несколько оригинальных инженерных конструкций, однако механическая надежность многих таких установок не подтвердилась, и в результате многие разработки просто исчезли с рынка.

Тем не менее некоторые автоматические установки стали использоваться на практике. При этом необходимо помнить, что при обработке клейких осадков работа автоматики может давать сбои (например, для органических осадков, кондиционированных полимерами).

■ Мембранный фильтр-пресс с системой встряхивания фильтрующих полотен

Полотна, прикрепленные к вибрирующей или подвижной системе, могут отсоединяться от плит и, за счет своего движения, обеспечивать выгрузку отфильтрованного осадка. Этот способ достаточно надежно работает на минеральных тяжелых

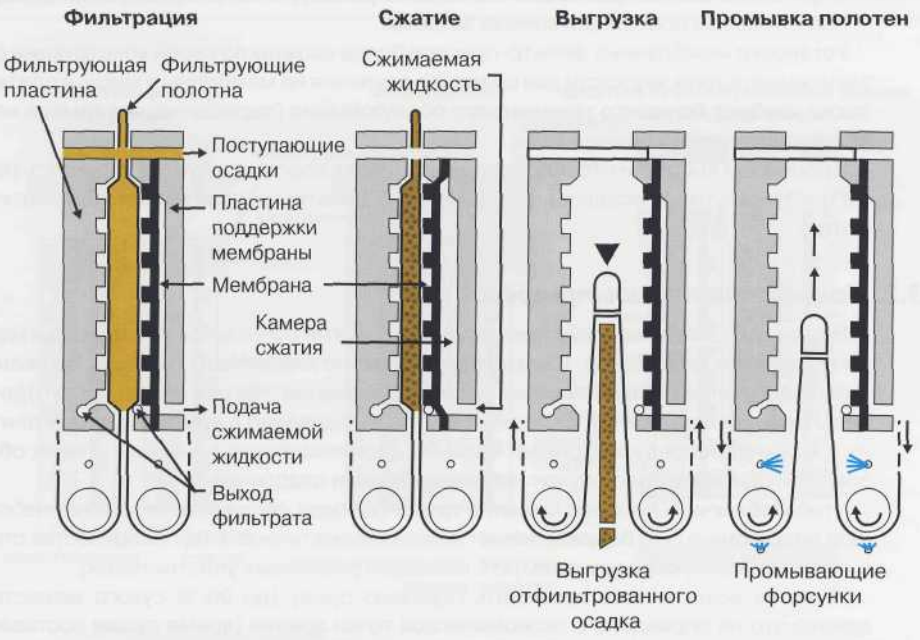


Рис. 40. Принципиальная схема работы многокамерного автоматического фильтр-пресса с вертикальными плитами

осадках и даже на органических осадках с сильным известкованием. Срок службы полотен, конечно, будет меньше из-за возникающих напряжений.

■ **Мембранный фильтр-пресс с системой встряхивания плит**

Все плиты одновременно раздвигаются и начинают прерывисто двигаться (за счет работы эксцентриковой детали) с небольшой амплитудой. Эта технология применяется для осадков с высокой плотностью (осадки после декарбонатации, промывки газа и т. п.).

■ **Мембранный фильтр с системой сворачивания полотен** (рис. 40)

При открытии фильтра все плиты раздвигаются, вызывая одновременную выгрузку отфильтрованного осадка. Таким образом, время простоя значительно сокращается. Кроме того, когда фильтр находится в открытом состоянии, фильтрующие полотна, присоединенные к подвижной системе, сворачиваются вниз, провоцируя выталкивание отфильтрованного осадка (работа устройства дополняется скоблением остаточного отфильтрованного осадка и промывкой фильтрующих полотен).

Такие фильтр-прессы имеют высокую производительность, но вследствие своей концепции они применяются только для осадков с хорошей фильтруемостью, содержащих только мелкие частицы (небольшие входные отверстия в камеры).

Стоимость таких установок высока, поэтому на практике при обработке осадков их используют довольно редко (за исключением осадков после декарбонатации, металлсодержащих осадков и т. п.).

■ **Мембранный фильтр-пресс с автоматическим скребком**

В данном случае система трелевки (подтягивания) плит соединена с системой соскабливания осадков: происходит отодвигание ткани и спуск скребка. Механическое устройство имеет сложную и точную конструкцию и требует тщательного контроля и технического обслуживания. Тем не менее на таких установках удается успешно обрабатывать даже клейкие осадки. При условии достаточной механической надежности эти фильтр-прессы могут найти широкое применение.

7.5. Другие методы фильтрации

7.5.1. Сушка осадков на слое песка

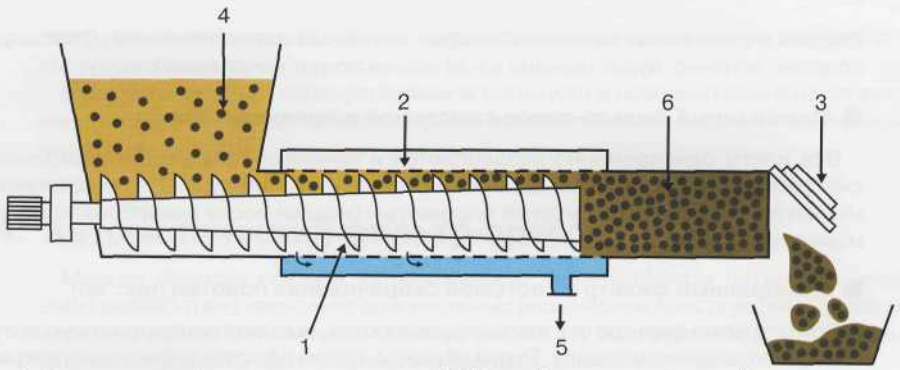
Такая технология все еще применяется (с возможным кондиционированием полимерами, чтобы ускорить фазу дренажа) в странах, где выпадает мало атмосферных осадков. В среднем необходимо 3–4 нед для просушки жидкого осадка слоем 30–40 см.

Этот способ используется все реже из-за больших размеров полезной поверхности, а также в связи с необходимостью привлекать большое число работников для сбора конечного продукта.

Существует несколько редких примеров применения механизированной сушки (используются сушильные элементы шириной 20 м и длиной 1 км, подача осадков производится насосами и с помощью разбрызгивания, а сбор полученных масс — с помощью специальной автоматической бороны).

7.5.2. Лагуны обезвоживания

Лагуны обезвоживания (иловые пруды) используются в странах, где редко идут дожди и, значит, нет необходимости тратить средства на химические реагенты для проведения обезвоживания.



1. Прессовальный шнек
2. Сито
3. Регулируемая заслонка
4. Жидкий или пастообразный осадок
5. Фильтрат
6. Пробка обезвоженного осадка

Рис. 41. Схематичный разрез шнекового пресса

Эти иловые пруды (небольшой высоты — приблизительно 1,8 м) работают только по принципу испарения (следовательно, необходимо иметь герметичное дно во избежание загрязнения грунта). Сушка происходит последовательно слоями осадков. Таким образом, необходимо иметь в наличии несколько лагун для обеспечения ротаций. Когда на дне лагуны остается приблизительно 1 м высохших осадков (30–40 % содержания сухих веществ), то их извлекают с помощью бульдозеров и транспортируют в зону складирования.

Расчет необходимых сооружений основан на определении испарительной мощности данной территории (учитывается фактор сезонности). Данный метод можно применять только для очень хорошо стабилизированных осадков, поскольку в противном случае возможно вредное воздействие на окружающую среду.

7.5.3. Вакуумные фильтры с вращающимся барабаном

Такие фильтры практически перестали применяться. Осталось лишь несколько установок, обрабатывающих осадки после декарбонатации и промывки газов.

Действительно, в вакуумных фильтрах можно обрабатывать только осадки с очень хорошей фильтруемостью, что влечет за собой необходимость проведения серьезного кондиционирования и большие энергозатраты. Кроме того, они требуют трудоемкого технического обслуживания. С учетом изложенного такие установки были заменены ленточными фильтр-прессами и центрифугами.

7.5.4. Шнековые прессы

Такие прессы (рис. 41) позволяют развивать большое давление, но они применяются исключительно для осадков целлюлозной промышленности и при условии, что содержание волокон превышает 45–50 %, поэтому данные установки используются крайне редко.

Перед поступлением на шнековый пресс осадки должны проходить сгущение (например, на решетках **GDD**/**GDE**) таким образом, чтобы в пресс попадали только очень густые осадки. Шнек медленно вращается в перфорированном цилиндре, постепенно сжимая осадок. Сжатие происходит за счет воздействия пробки обезвоженных осадков, которая образуется на выходе шнека.

При обработке осадков с достаточным количеством волокон содержание сухих веществ в кеке может достигать 45–55 %. Производительность установки составляет от 600 до 1000 кг ВВ/ч для шнека диаметром 600–650 мм.

Шнековые прессы также можно устанавливать после ленточных фильтров, чтобы повысить на 10–15 пунктов содержание сухих веществ в конечном продукте. Эти установки требуют серьезного технического обслуживания (из-за риска износа шнека).

8. Транспортировка и складирование осадков

Оборудование для транспортировки и концепция складирования должны выбираться в зависимости от физико-химических свойств осадков. Концентрация сухих веществ (сухость), реологические показатели (вязкость, тиксотропные свойства, угол откоса), а также структура осадков (клейкая, порошкообразная, гигроскопичная) также являются важными критериями для выбора способа **транспортировки** и

Таблица 25

Тип транспортера в зависимости от содержания сухих веществ в осадке

Вид технического средства	*< 1,5 %*	*От 1,5 до 6 %*	*От 6 до 12 %*	*От 12 до 30 %*	*От 30 до 45 %*	*От 45 до 65 %*	*> 65 %*
Центробежные насосы	+						
Вихревые центробежные насосы	+	(+)					
Объемные насосы с эксцентриковым ротором	(+)	+	+	+			
Объемные перистальтические насосы	(+)	+	+				
Объемные лопастные насосы	(+)	+	+				
Поршневые/мембранные насосы		+	+				
Поршневые насосы + подающее устройство				+	+	(+) 50 % макс.	
Цепной конвейер + скребок (типа «Redler»)				+	+	+	+
Цепной конвейер трубопроводный или канализационный							+
Пневматический транспортер							+
Шнек без сердечника				+	+	+	+
Шнек с сердечником				(+)	(+)	+	+
Ленточный транспортер				+	+	+	+
Ковшовый элеватор							+

Примечание. + — рекомендуется; (+) — возможно.

хранения осадков: можно использовать насос, конвейерный транспортер, механический или пневматический погрузчик или другое оборудование.

Для грамотного проектирования и определения размеров **иловых полигонов для складирования** необходимо знать химический состав осадков (содержание сухих веществ, степень стабилизации органических веществ, наличие летучих компонентов, хлора и т. п.), а также гранулометрические показатели (размер частиц, наличие пыли и т. д.).

Приоритетной задачей является выбор оборудования, соответствующего типу осадков, чтобы создать условия для оптимальной работы цеха обработки осадка,

Таблица 26

Преимущества и недостатки оборудования для транспортировки (погрузки/разгрузки) осадков

		Преимущества	*Недостатки*	*Примеры применения*
НАСОСЫ	Центробежные	– Невысокая стоимость	– Производительность зависит от нагрузки на входе и от реологических свойств; – чувствительность к присутствию волокон; – риск сбоев при включении, если присутствует растворенный воздух	– Первичные и малоконцентрированные биологические осадки
	Вихревые центробежные (шнековые)	– Невысокая чувствительность к присутствию волокон	– Производительность такая же, как у центробежных насосов	– Первичные осадки с риском в случае присутствия волокон
	Объемные с эксцентриковым ротором	– Широкая распространенность; – регулируемая производительность	– Тенденция к разрушению структуры кека; – необходимость защиты от работы всухую; – чувствительность к присутствию песка и волокон (рекомендуется предварительное растирание осадка)	– Первичные уплотненные, биологические сфлотированные, сброженные, кондиционированные, обезвоженные осадки (+ бункер с механическим устройством предотвращения образования твердых сводов осадка в нем)
	Объемные перистальтические	– Высокая производительность; – невысокая чувствительность к присутствию волокон	– Высокие затраты при больших объемах обработки; – необходимость периодической замены перистальтической трубы	– Первичные уплотненные или неуплотненные осадки
	Объемные лопастные	– Простое обслуживание; – компактность; – меньшая чувствительность к присутствию волокон	– Более дорогостоящие по сравнению с насосами с эксцентриковыми роторами	– Применение аналогично насосам с эксцентриковым ротором (максимум 10 бар)
	Поршневые/мембранные	– Объемный насос обеспечивает подачу на большие дистанции; – высокая производительность	– Высокая стоимость технического обслуживания	– Осадки, кондиционированные перед фильтр-прессом; – сброженные осадки, подаваемые на термическое кондиционирование
	Поршневые + подающее устройство	– Транспортировка осадков с высоким содержанием СВ (до 40–45 %); – транспортировка на длинные дистанции	– Высокая стоимость технического обслуживания	– Обезвоженные осадки с высоким содержанием СВ для подачи в печи сжигания

Таблица 26 (окончание)

		Преимущества	Недостатки	Примеры применения
ТРАНСПОРТЕРЫ	Цепной конвейер + скребок (типа «Redler»)	– Закрытая транспортировка осадков с высоким содержанием СВ (> 25 %); – сохраняется структура осадков	– Высокая стоимость (оборудование и запасные части); – высокий уровень шума; – одна установка / изменение направления; – риск блокировки в случае клейких осадков	– Обезвоженные, высушенные осадки (максимальное содержание СВ 65 %); – загрузка бункеров и силосных ям
	Цепной конвейер в трубе	– Отсутствие запахов, возможны изгибы траектории и смены направления; – возможность вертикальной установки; – низкий уровень шума; – отсутствие истирания	– Высокая стоимость; – чувствительность к клейким осадкам, особенно при высокой влажности на входе	– Высушенные осадки; – осадки с устойчивой структурой
	Пневматический транспортер	– Простая конструкция; – возможны изгибы и изменение направления	– Риск образования пыли и мелких частиц	– Высушенные осадки
	Шнек без сердечника	– Нет разрушения структуры осадка; – простое и чистое решение	– Углы наклона < 30°	– Обезвоженные осадки
	Шнек с сердечником	– Возможность вертикальной установки (максимальная высота 5 м)	– Не рекомендуется для клейких осадков; – чувствительность к наличию волокон	– Обезвоженные осадки (если позволяет система подачи); – высушенные осадки
	Ленточный конвейер	– Транспортировка на длинные дистанции; – невысокие капитальные затраты	– Одна установка / изменение направления; – необходимость соблюдения осторожности в случае клейких осадков; – защита от плохих погодных условий; – углы наклона < 30°	– Обезвоженные осадки; – высушенные осадки
	Дренирующий транспортер	– Возможно изменение направления; – транспортировка на длинные дистанции; – более чистое решение, чем конвейеры	– Высокая стоимость	– Обезвоженные осадки; – высушенные осадки
	Ковшовый элеватор	– Вертикальная транспортировка; – не изменяется гранулометрический состав осадков (нет истирания)	– Риски, связанные с возникновением пыли (необходима защита)	– Высушенные осадки или осадки с хрупкой структурой

которые будут **обеспечивать доступность** осадков и максимальный **уровень безопасности**.

8.1. Транспортировка осадков

При выборе транспортного оборудования, особенно насосов и транспортеров, необходимо в первую очередь учитывать содержание сухих веществ в осадках. В табл. 25 приведены только приближенные данные, так как для окончательного выбора оборудования необходимо учитывать многие другие критерии, такие как структура осадков и тип установки на последующей стадии.

В табл. 26 показаны преимущества и недостатки различных систем транспортировки осадков.

8.2. Складирование осадков

Таблица 27
Тип складирования в зависимости от качества осадков

Тип складирования	*Жидкие осадки*	*Пасто-образные осадки*	*Твердые осадки (после фильтр-пресса, высушенные)*
Складирование с системой перемешивания (механическая мешалка, продувка воздухом)	+		
Насыпное складирование в крытом сооружении		+	+ (фильтр-пресс) + (высушенные осадки)
Складирование навалом в крытых отсеках		+	+ (высушенные осадки)
Складирование в больших мешках			+ (высушенные осадки)
Складирование в вагонетках		+	+

8.3. Безопасность

Операции по транспортированию и складированию осадков обязательно должны производиться с учетом аспектов безопасности, связанных:

— с выделением неприятных запахов или токсичных газов, которые могут быть взрывоопасными (CH_4, H_2S, меркаптаны, CO, NH_4);

— с образованием пыли в сооружениях и в цехе (см. гл. 19, п. 3.10, сушка).



Глава 19

1. КОМПОСТИРОВАНИЕ ОСАДКОВ 1266
2. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ОБЕЗВОЖЕННЫХ ОСАДКОВ..... 1272
3. СУШКА 1274
4. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ОСАДКОВ 1295
5. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ 1318
6. РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1332
7. НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ 1342

Глава 19

Обработка обезвоженных осадков

В гл. 18 рассматривались способы, применяемые для обработки жидких осадков (стабилизация и обезвоживание). Данная глава посвящена технологиям обработки обезвоженных осадков, после которой осадки можно направлять на использование в соответствии с их конечным назначением (в частности, применение в сельском хозяйстве и ландшафтном строительстве, энергетическая утилизация, захоронение конечных отходов и т. д.). В настоящее время такие технологии обработки строго регламентируются нормативными документами, упомянутыми в гл. 2, п. 6.3. Термические же методы (такие как сушка, сжигание, газификация) имеют свою специфику, о которой также пойдет речь в этой главе.

Необходимо отметить два отдельных случая обработки осадков:

— известкование обезвоженных осадков (см. гл. 18);

— жидкофазное окисление. Несмотря на то что эта технология применяется для обработки жидких осадков, ее описание приводится в данной главе, так как в ее основе лежит термическая обработка.

Таким образом, настоящая глава посвящена компостированию осадков, а также всем термическим методам сушки и разложения содержащихся в осадках органических веществ (ОВ).

1. Компостирование осадков

Нормативные ограничения, которые постоянно ужесточаются, заставляют предприятия, производящие осадки, соблюдать новые правила обработки и вывоза осадков, которые обусловливают решение следующих вопросов:

— снижение объемов отходов;
— хранение в течение длительных периодов;
— обеззараживание;
— изменение структуры осадков;
— биологическая стабилизация;
— улучшение агрономических показателей;
— изменение вида и состава осадков в целях повышения их привлекательности для потенциальных потребителей.

Компостирование осадков позволяет решить все вышеперечисленные задачи при условии, что соответствующие технологии тщательно контролируются. Компостирование осадков городских сточных вод (ГСВ) приводит к выработке **влажных органических обеззараженных удобрений**, которые можно использовать на коммерческой основе (например, в соответствии с нормами, подобными французскому стандарту NFU 44095) для садоводства, цветоводства, производства рассады, виноградарства, лесоводства, восстановления истощенных почв, а также для их обогащения, если осадки имеют приемлемый уровень содержания тяжелых металлов. В крайнем случае компост может направляться на полигоны, специально предназначенные для приема отходов с высоким содержанием сухих веществ (для восстановления растительности).

В связи с высокими капитальными затратами и эксплуатационными расходами используемых площадок компостирование осадков пока еще применяется недостаточно широко.

Использование конечного продукта на коммерческой основе требует серьезного изучения рынка. Кроме того, необходимо найти близко расположенный источник легкодоступных и недорогих обезвоженных осадков, а также используемого для них углеродного носителя.

1.1. Принципы и условия применения

Компостирование представляет собой управляемую ферментацию, при которой **аэробным путем** ОВ осадков преобразуются в стабильные гумусовые и перегнойные смеси (рис. 1). Аэрация может быть эффективной только в том случае, если воздух имеет возможность проникать в рабочую среду. Так как обезвоженные осадки зачастую имеют низкую пористость, в них необходимо добавлять увеличивающие объем агенты, которые обычно присутствуют в углеродном носителе (необходимо добиться как минимум 20 % пустот в смеси).

Разложение ОВ с помощью различных микроорганизмов (рис. 2) сопровождается повышением температуры до 70 °С и выше. В результате происходит процесс разложения патогенных микроорганизмов и снижение влажности продукта (вследствие испарения).

Компостирование обычно применяется для обработки свежих осадков (с высоким содержанием ОВ и азота), но может также использоваться и для сброженных или стабилизированных аэробным способом осадков.

Среда, в которой будет проходить компостирование, должна отвечать следующим требованиям:

— микрофлора в ее обычном состоянии должна существовать либо в воздухе, либо в осадках, что делает ненужным дополнительный посев (обсеменение);
— значение pH среды не является ключевым для успешного проведения компостирования, так как кислотный баланс очень быстро устанавливается в пределах 6,5–8 (в начале компостирования происходит подкисление среды, а затем при

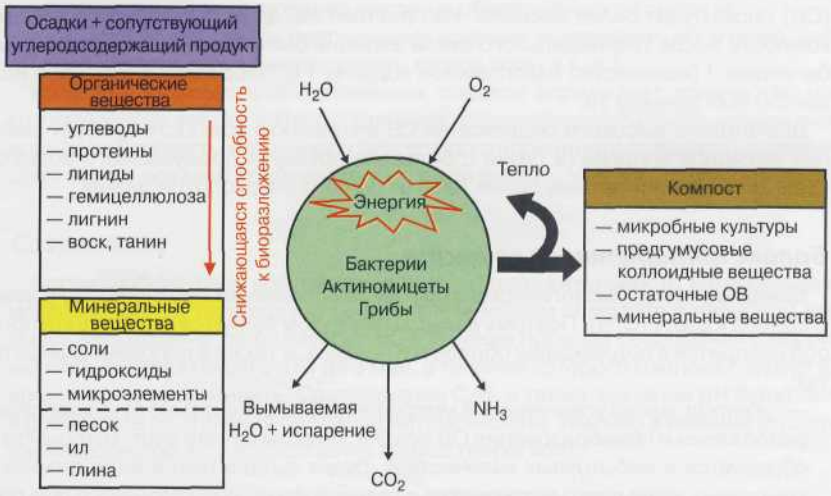


Рис. 1. Изменение ОВ осадков в процессе компостирования

образовании аммиака проходит ее подщелачивание с удалением CO_2 путем аэрации). Компостированию могут подвергаться даже осадки ГСВ, прошедшие физико-химическую обработку.

1.1.1. Содержание сухих веществ в исходной смеси и в конечном компосте

Аэрация позволяет ввести в осадки кислород для биологического окисления, а также вывести водяной пар и углекислый газ, которые образуются

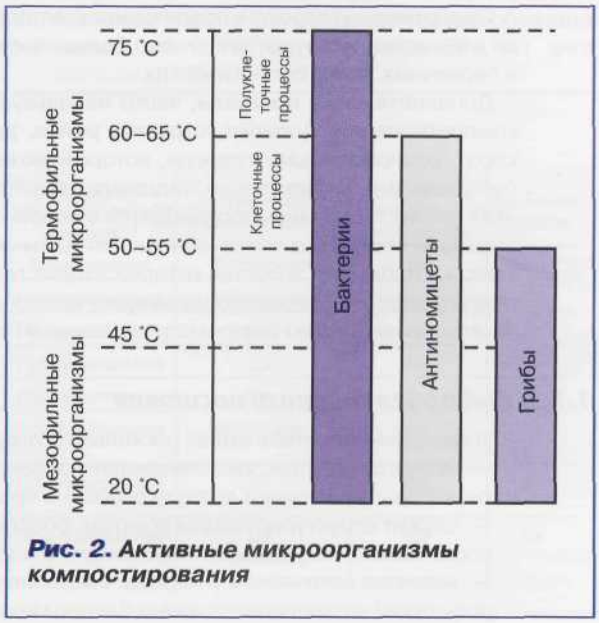


Рис. 2. Активные микроорганизмы компостирования

в компостной массе. Обезвоживание за счет воздушной циркуляции проходит более эффективно в хороших климатических условиях.

Оптимальный уровень влажности исходной смеси находится в диапазоне 55–65 % (при 35–45 % сухого вещества).

Чем больше в осадках содержится ОВ, поддающихся биоразложению, тем интенсивнее будет происходить испарение воды под воздействием экзотермических реакций биологического разложения, и следовательно, содержание сухих веществ (СВ) также будет более высоким. На практике же, для того чтобы содержание СВ в компосте после трехнедельного цикла аэрации было выше 50 %, необходимо, чтобы индекс I (количество килограммов воды на 1 кг биоразлагаемых ОВ в исходной смеси) был меньше 10.

Достижение высокого содержания СВ в конечном компосте требует значительных расходов энергии (в связи с большим объемом продуваемого воздуха). Эти расходы могут составлять более 80 % от общего энергопотребления.

1.1.2. Баланс питательных веществ

Динамику микробиологического процесса определяет соотношение содержания углерода к азоту (C/N). Поэтому важным фактором является форма, в которой углерод находится в подлежащих обработке осадках, а также в дополнительных продуктах:

— углерод, плохо усваиваемый микрофлорой, снижает кинетические параметры разложения и преобразования ОВ осадка. В таком случае азот, который зачастую образуется в избыточных количествах, будет выделяться в виде аммиака (этот компонент чаще всего встречается в газовой фазе, образующейся при проведении компостирования);

— если углерод легко усваивается микрофлорой, то может возникнуть необходимость увеличения дозы азота, чтобы не снижать кинетику микробных процессов [например, для некоторых осадков промышленных сточных вод (ПСВ)].

Содержание углерода в подлежащих компостированию осадках будет изменяться в зависимости от их типа — оно больше в свежих осадках, чем в сброженных, и в первичных, чем в биологических.

Дополнительные продукты, часто используемые на промышленных площадках компостирования (опилки, стружка, рейки, древесная крошка, обломки досок, кора), содержат мало углерода, который может быть переработан микрофлорой (целлюлоза и лигнин плохо поддаются биологическому разложению). Введение этих продуктов в смесь производится в основном в целях увеличения объема и пористости осадков, а также облегчения дальнейшей транспортировки полученной массы. Отходы же, в состав которых входит много измельченной растительности, обычно содержат углеродсодержащие компоненты, легче поддающиеся биологическому разложению (например, протеины и гемицеллюлоза).

1.1.3. Выбор углеродного носителя

Углеродный носитель имеет несколько функций, а именно:

— является агентом, увеличивающим объем массы и создающим в смеси пустоты, которые позволяют воздуху свободно проходить в массу осадков;

— служит структурирующим агентом, обеспечивающим механическую стабильность смеси, что упрощает перемещение и транспортировку осадка;

— является источником углерода: введение углерода (если он усваивается микрофлорой) устанавливает новый баланс между углеродом и азотом;

— служит агентом-наполнителем: углеродный носитель, как губка, поглощает влагу из осадков и улучшает их структуру.

Используется широкий спектр органических носителей: опилки (очень распространены), а также отходы лесозаготовок, стружки и доски, измельченная кора, солома, остатки от переработки винограда, льна, стержни от початков кукурузы и т. д.

Чтобы снизить расходы на приобретение углеродного носителя, все чаще применяется:

— повторное использование частично обезвоженного компоста;

— рекуперация путем просеивания крупных углеродных носителей для их повторного использования (стружки, кусков коры и т. д.).

Исходная влажность обезвоженных осадков определяет количество носителя, которое нужно ввести в массу: для кека, содержащего 20 % СВ, объем вносимого носителя (свежего, вторичного или компостированного продукта) должен превышать объем осадков приблизительно в три раза.

1.1.4. Созревание

После любого типа компостирования (продолжительность которого зависит от использованной технологии) перед применением компоста в сельском хозяйстве смесь необходимо стабилизировать в течение периода созревания (обычно в виде валков), составляющего от 1 до 3 мес, в течении которого компост следует время от времени переворачивать. Соотношение C/N, а также значение pH будут снижаться в результате протекания процесса нитрификации. Именно в течение этого периода начинается процесс образования гумуса (перегноя).

1.1.5. Основные способы компостирования осадков

Переворачивание компоста производится с помощью соответствующих машин. Эта процедура помогает проветрить компост и разбить уплотнения в целях восстановления пустот в хранящихся массах. В течение активной фазы компостирования механическое переворачивание позволяет обеспечить необходимую для обеззараживания температуру по всей массе компоста [см. нормативы EPA (от англ.

Таблица 1

	Система	*Аэрация (отсасывание или продувка)*	*Механическое переворачивание*	*Регулировка вентиляции/ температуры*	*Удаление запахов*
Валки	Открытая	Естественная	Возможно	Нет	Нет
		Принудительная	Возможно	Возможно	Нет
	Закрытая	Принудительная	Нет	Возможно	Да
Ложбины (каналы)	Закрытая	Принудительная	Да	Да	Да
Туннели	Закрытая	Принудительная	Нет	Да	Да
Бункеры	Открытая или закрытая	Принудительная	Возможно	Да	Да
Вращающиеся барабаны	Закрытая	Принудительная	Да	Да	Да
Биоконтейнеры (для биотермического компостирования)	Закрытая	Принудительная	Да	Да	Да

Environmental Protection Agency — Управление по охране окружающей среды) в гл. 2, п. 6.3].

Именно в так называемых закрытых системах есть возможность контролировать биологические процессы, регулируя вентиляцию в зависимости от температуры или недостатка кислорода.

Нормативные требования, ограничивающие газовые выбросы в окружающую среду, вызывают необходимость установки систем компостирования с принудительной и управляемой вентиляцией, в которых газовая фаза может легко собираться и направляться на установку химической или биологической дезодорации.

1.2. Способ Thermopostage

Учитывая вышеперечисленные ограничения, компания «Дегремон» разработала способ **Thermopostage** — технологию **ускоренного компостирования в закрытых мобильных биоконтейнерах с регулируемой вентиляцией** (рис. 3).

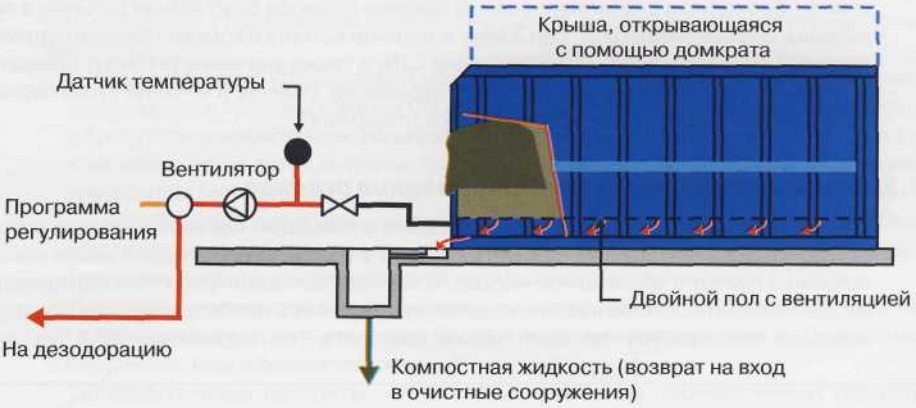


Рис. 3. Вид биоконтейнера для способа Thermopostage (в разрезе)

Осадки смешиваются вместе с дополнительным структурирующим продуктом для создания пористой структуры смеси. Эта процедура проводится с помощью автоматического грейфера (фото 1). Затем смесь помещается в биоконтейнеры с вытяжной вентиляцией, в которых протекают биологические термофильные реакции. Компост стабилизируется в течение 3 нед; потом происходит процесс созревания в бункерах или валках, после чего компостная масса складируется и обрабатывается на специальных площадках в зависимости от последующего использования. Установка является модульной и автоматизированной, что позволяет легко приспособить ее мощность к увеличению объема обрабатываемых масс осадков.

Закрытые биоконтейнеры надежно защищают окружающую среду от вредных выбросов. Кроме того, такая конструкция позволяет обрабатывать различные партии осадков, сохраняя информацию об их происхождении.

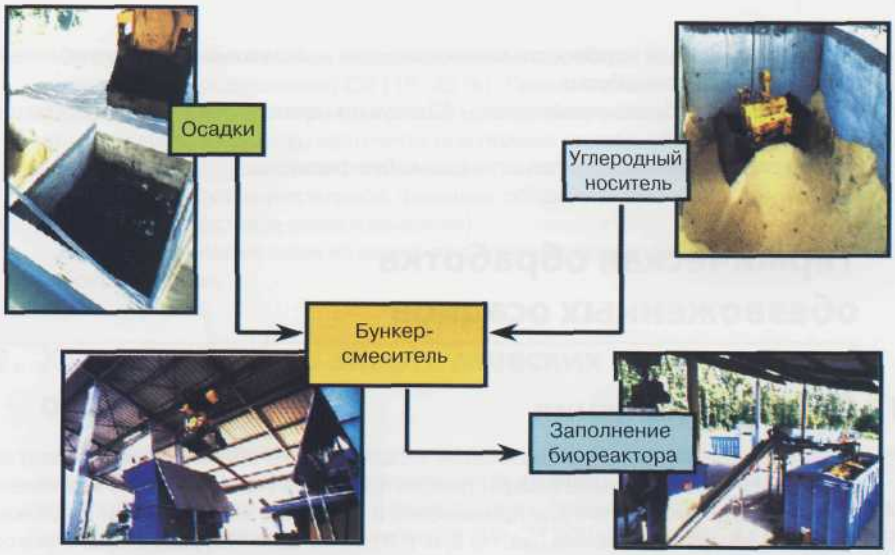


***Фото 1.** Способ Thermopostage: подготовка смеси осадка и вспомогательного компонента*

Наконец, площадка компостирования осадков содержится в чистоте, так как осадки остаются закрытыми либо в подготовительных баках, либо в биоконтейнерах.

Установка **Thermopostage** используется, например, для обработки осадков в Ревеле, Верхняя Гаронна, Франция (фото 2, 3; производительность городских очистных сооружений 12 000 ЭЖ). Она имеет следующие характеристики:

— номинальная производительность установки по обезвоженному осадку от очистного сооружения продленной аэрации — 2500 т/год;
— минимальное содержание СВ в осадках — 14 %;
— предельный объем обрабатываемых осадков — 250 м^3/мес;
— полезный объем биоконтейнеров — 30 м^3;



***Фото 2.** Установка Thermopostage в г. Ревель (Верхняя Гаронна, Франция): вид биоконтрейнеров с системой захвата «Ampli-Poll»*



***Фото 3.** Установка Thermopostage в г. Ревель (Верхняя Гаронна, Франция): вид сзади системы забора воздуха, направляемого на биофильтр*

— используемые вспомогательные продукты — опилки, стружки, измельченные отходы деревообработки;
— количество биоконтрейнеров — 12 штук или два стандартных модуля по шесть биоконтейнеров;
— дезодорация проводится с помощью биофильтров.

2. Термическая обработка обезвоженных осадков

2.1. Общие положения

Вопрос дальнейшего использования осадков, даже обезвоженных, имеет свою специфику — если раньше осадки рассматривались исключительно как конечные отходы, предназначенные для применения в сельском хозяйстве или подлежащие немедленному захоронению (см. гл. 2, п. 6.3), то сегодня ОВ, содержащиеся в осадках, активно используются не только для сельскохозяйственных нужд, но и как потенциальный источник энергии. Однако эти возможности ограничиваются присутствием в осадках целого ряда загрязняющих веществ, включая бактерии, тяжелые металлы и диоксины. Возникают постоянные проблемы, связанные с утилизацией (полезным использованием) или уничтожением осадков в соответствии с действующими нормативами, с одной стороны, и с высокой стоимостью этих работ, с другой стороны.

Обработка осадков термическим способом экономически выгодна для химической и металлургической промышленности, где особенно остро стоит проблема обработки промышленных отходов.

Жидкие осадки, даже прошедшие уплотнение, содержат невысокие количества СВ (4–8 %). Применяемые термические способы их обработки преследуют одну из целей: ускорить биологические процессы (анаэробное термофильное сбраживание, пастеризацию — см. гл. 18) либо провести глубокое окисление ОВ осадка (жидкофазное окисление — см. п. 6).

Таблица 2
Термические способы обработки осадков

Термические способы	*Жидкие осадки*	*Осадки, обезвоженные механическим способом*
Способы термического кондиционирования	Термическое кондиционирование Анаэробное сбраживание	Частичная или глубокая термическая сушка Сушка с помощью солнца
Способы окисления органической материи	Жидкофазное окисление под действием O_2 и под давлением	Специальное сжигание Специальное сжигание с предварительной сушкой Совместное сжигание: пиролиз, термолиз, газификация
Методы остекловывания минерального вещества	Обработка золы с помощью плавления	Обработка золы с помощью плавления Газификация с встроенной установкой остекловывания

Осадки, обезвоженные механическим способом, являются очень концентрированными по содержанию СВ (16–35 %). Применяемые термические способы их обработки преследуют три различные цели: термическое обезвоживание (частичная или глубокая сушка), частичное или полное окисление ОВ без введения минеральных веществ (сжигание, газификация, термолиз, пиролиз) или глубокая термическая обработка минеральной фракции осадков с преобразованием структуры осадков (посредством остекловывания).

В табл. 2 приведен один из вариантов классификации термических способов обработки осадков.

2.2. Характеристика энергетических возможностей осадка

Потенциал энергетической утилизации осадка (использования в качестве источника энергии) определяется величиной **низшей теплоты сгорания** (НТС) исходного осадка. Это значение, в свою очередь, определяется НТС органических веществ (значение лежит в диапазоне 20 900–23 000 кДж/кг ОВ), из которой необходимо вычесть теплоту конденсации воды, содержащейся в конкретном осадке.

По сравнению с другими отходами НТС осадков невысока. Например, для необработанных бытовых отходов эта величина находится в диапазоне 8500– 9000 кДж/кг, в то время как для механически обезвоженных осадков (25 % СВ) ее значение составляет от 1200 до 1500 кДж/кг.

При проведении любого вида термической обработки большое значение имеют специфические загрязняющие компоненты, содержание которых регламентируется нормативными актами, относящимися к выбросам в окружающую среду. Необходимо количественно учитывать следующие загрязняющие вещества:

— галогенсодержащие (Cl, F);
— серосодержащие (S, меркаптаны, H_2S и т. п.);
— летучие тяжелые металлы (Hg, Cd, Tl);
— тяжелые металлы, которые считаются нелетучими или малолетучими (Sb, As, Pb, Cr, Cu, Co, Mn, Ni, V);
— вещества, подобные диоксину и фуранам.

2.3. Тепловой баланс

Любая установка, потребляющая или производящая энергию, работает в соответствии с тепловым балансом, который определяется по законам термодинамики и выражает равновесие между энтальпией (теплосодержанием), поступающей в систему, и энтальпией, выходящей из этой системы.

Установление такого равновесия методом последовательных приближений позволяет вычислить размеры **потребления или выделения энергии системой** в зависимости от переменных параметров, а также оценить количество образующихся побочных продуктов (твердых и летучих).

Учитывают следующие виды энтальпии:

— входящая:
  • **экзотермические реакции, протекающие в результате окисления обрабатываемых продуктов** (например, сжигание ОВ, содержащихся в осадках);
  • **энергии, рециркулируемые самим процессом** (например, при сжигании такой энергией является энтальпия воздуха для псевдоожижения);

• **энергия, выделяемая при сжигании дополнительного топлива** (количество дополнительного топлива в час на НТС этого дополнительного топлива);

— исходящая:

• **эндотермические реакции, протекающие в системе** (при обработке осадков это скрытая теплота испарения воды, содержащейся в осадках, которые поступают в систему);

• **энтальпия (или сухое тепло) продуктов реакции**, выделяющаяся при разложении поступающих веществ; при обработке осадков эту энергию представляет главным образом перегрев испаряющейся воды и продуктов полного или частичного сгорания до температуры на выходе из системы;

• **энтальпия (или сухое тепло) продуктов реакции**, поступающая от **дополнительного топлива**, если оно требуется для восполнения баланса реакции;

• **тепловые потери системы**; рассчитываются по классическим формулам теплопередачи. В первом приближении и в упрощенной форме такие потери можно оценить приблизительно как 3 % от суммы выходящих из системы энтальпий.

Баланс рассчитывается методом последовательных приближений с учетом следующих параметров:

— минимальная температура на выходе системы;

— содержание свободного кислорода O_2 в газовых продуктах, выходящих из системы (при избытке воздуха).

Особый случай представляет собой сжигание или пиролиз (газификация), когда минимальная температура должна составлять 850 °С, а содержание свободного кислорода фиксируется в порядке, установленном действующими нормативными актами (они предписывают обычно содержание кислорода 6 % для сухих газов и от 3 до 3,5 % для влажных газов).

3. Сушка

3.1. Принцип работы

Необходимость применения термической сушки вызвана ограничениями механического обезвоживания (см. гл. 18, пп. 5–7). Удаление связанной воды **с помощью испарения** требует создания градиента температур между внешней поверхностью зерен или хлопьев, составляющих осадки, и их ядром. Во время этого процесса водяной пар, образующийся в ядре, диффундирует к поверхностному слою, называемому пограничным слоем. Выделяющаяся энергия представляет собой сумму скрытой теплоты и энергии связи молекул воды (значение последней величины значительно меньше первой).

3.2. Поведение осадков во время сушки

Органические осадки обладают специфическими свойствами, которые оказывают влияние на термические процессы сушки. Свойства этих осадков зависят от содержания в них СВ (рис. 4).

Довольно трудно определить диапазон значений содержания СВ для зоны 2 на рис. 4, так как оно в большей мере зависит от наличия или отсутствия в осадках биологических компонентов, а также от множества других факторов, например от содержания в осадках волокон. Обычно для этой зоны содержание СВ составляет от



Рис. 4. Свойства осадков в зависимости от содержания сухих веществ

45 до 50 %, поскольку вязкость осадков значительно возрастает, придавая им способность к самоагломерации, что приводит к невозможности перекачивать осадки насосами и затрудняет их транспортировку.

В зоне 3 осадки приобретают зернистую структуру, а размер зерен изменяется в зависимости от свойств осадка и технологии сушильного аппарата.

3.3. Технологии сушки

Используемые сушильные установки являются вариантом промышленных установок, работающих в химической, фармацевтической и аграрно-пищевой отраслях промышленности. Существующие технологии адаптированы к работе с различными осадками, обладающими специфическими свойствами.

Технологии передачи тепла основываются на трех физических явлениях: теплопроводность, конвекция и излучение (см. гл. 8, п. 7.3.1). Существует три основных вида сушильных установок:

— **непрямые сушильные установки** — передача тепла происходит через поверхность металлического теплообменника (по принципу теплопроводности и конвекции);

— **прямые сушильные установки** — передача тепла происходит при прямом контакте жидкого (или газообразного) теплоносителя и осадка (по принципу теплопроводности);

— **смешанные сушильные установки** — совмещение двух вышеупомянутых систем: первая часть процесса протекает в зоне непрямой сушки, а вторая фаза — в зоне прямой сушки.

При проведении некоторых технологических процессов наличие массы, обладающей высокой вязкостью, делает невозможным применение сушильной установки. Во избежание такой ситуации изготовители используют интенсивную рециркуляцию высушенных продуктов в голову установки таким образом, чтобы содержание СВ в поступающих осадках превышало критический порог, т. е. составляло не менее 65 %.

Существует целый ряд сушильных установок с **внешней интенсивной рециркуляцией (от 300 до 500 % входящих СВ)**, которые могут работать по прямому и не-

Таблица 3
Классификация технологий сушки

Способ передачи тепла	*Без интенсивной рециркуляции*	*С интенсивной рециркуляцией*
Прямой	Установка **Centridry** (частичная сушка) Сушильная установка с горячим воздухом (включая ленточную сушилку)	Барабанные сушильные установки Кипящий (псевдоожиженный) слой Сушильная установка с горячим воздухом (ленточная)
Непрямой	Установка **Naratherm**	Вертикальная сушильная установка Трубчатая сушилка Дисковая сушилка
Смешанный	**Сушильный тонкослойный аппарат + ленточная сушилка Innodry** Тонкослойный сушильный аппарат + пневмотранспорт	
Излучение (солнечное)	Установка **Heliantis** (частичная солнечная сушка)	

Примечание. Жирным шрифтом отмечены сушильные установки, описание которых приводится в п. 3.4.

прямому принципу. Проведение этапа **предварительного гранулирования** во время стадии интенсивной рециркуляции позволяет придать конечному высушенному продукту свойства гранулированного изделия, которое не требует дальнейшего кондиционирования.

Изготовителями сушильных установок была разработана и другая технология, позволяющая обрабатывать осадки с высокой вязкостью непосредственно в самом сушильном аппарате, т. е. по принципу непрямой и смешанной сушки.

3.4. Некоторые специальные технологии

3.4.1. Барабанная сушильная установка

Установка представляет собой барабан с одним или несколькими проходами. Перед барабаном располагается камера сгорания, которая позволяет разогреть воздух термического контура и снизить концентрацию O_2 за счет продуктов сгорания и водяного пара от испаряющейся воды, содержащейся в осадках (рис. 5).

Данный тип сушильных установок имеет широкий диапазон производительности: от 5 до 15 т воды, испаряемой в час [см. также характеристики очистных сооружений «Valenton» (в регионе Парижа), гл. 23, п. 3.2].

3.4.2. Сушильная установка Naratherm

Сушильная установка **Naratherm** (фото 4) представляет собой горизонтальную камеру с двойным корпусом. В камере расположены два параллельных вала, на каждом валу — большое число лопаток специфической формы (с выемками). Внут-

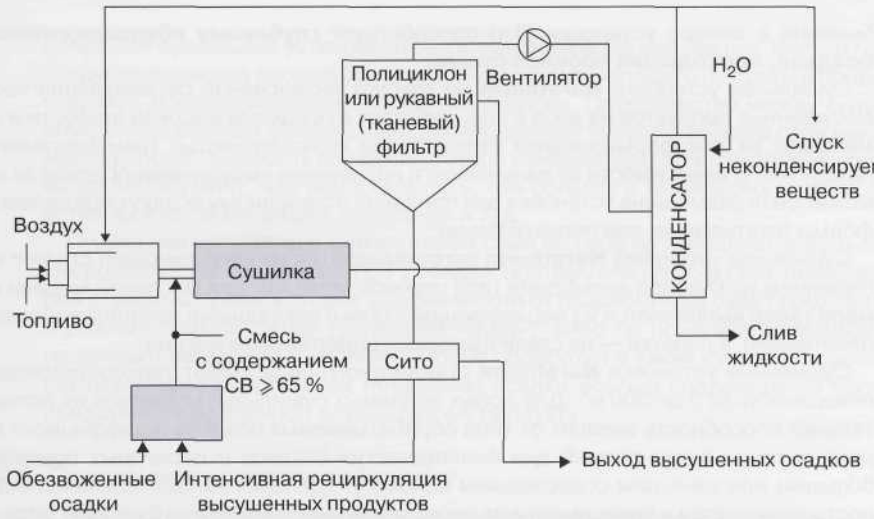


Рис. 5. Барабанные сушильные установки — однопроводная схема установки компании «Andritz»

ри камеры вдоль валов проходит жидкий теплоноситель. Роль теплоносителя выполняет либо насыщенный сухой пар под давлением от 5 до 10 бар, либо термическое масло, нагретое до температуры 160–200 °С.

Валы вращаются с низкой скоростью в противоположных направлениях, перемешивая осадки, что обеспечивает их высокую однородность. Длительное время пре-

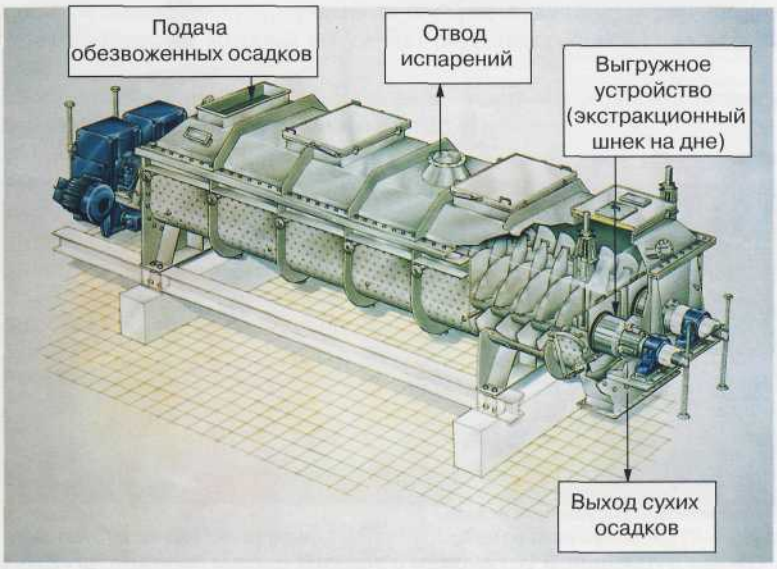


Фото 4. Сушильная установка Naratherm

бывания в камере установки (3 ч) способствует **глубокому обеззараживанию осадков, проходящих процесс сушки**.

Сушильная установка **Naratherm** не требует интенсивной рециркуляции части высушенных продуктов на вход в нее, работает с осадками высокой вязкости и измельчает их для формирования смеси более мелкозернистых гранулированных продуктов. В зависимости от дальнейшего назначения высушенных осадков за ней может быть размещена установка для придания полученному осадку определенной формы (окатывание, или пеллетизация).

Сушильная установка **Naratherm** изготавливается из нержавеющей стали с напылением из карбида вольфрама (для паровой модели); для масляной модели камера также выполняется из нержавеющей стали с накладными изнашивающимися пластинами, а лопатки — из стали с высоким содержанием магния.

Сушильные установки **Naratherm** стандартного ряда имеют теплопередающую поверхность от 3 до 300 м^2. Для любых непрямых сушильных установок их испарительная способность зависит от типа обрабатываемых осадков (коэффициент передачи тепла будет разный для биологических осадков и первичных осадков с бóльшим или меньшим содержанием волокон). Удельная испарительная способность изменяется в зависимости от происхождения осадков от 12 до 20 кг воды за 1 ч на 1 м^2. Первичные осадки будут находиться внизу этого интервала, а биологические осадки — вверху.

3.4.3. Сушильная установка с тонким слоем

Сушильная установка с тонким слоем (рис. 6) представляет собой цилиндрическую сушилку с двойными внешними стенками, между которыми циркулирует теплоноситель (обычно это термическое масло). По принципу работы аппарат является

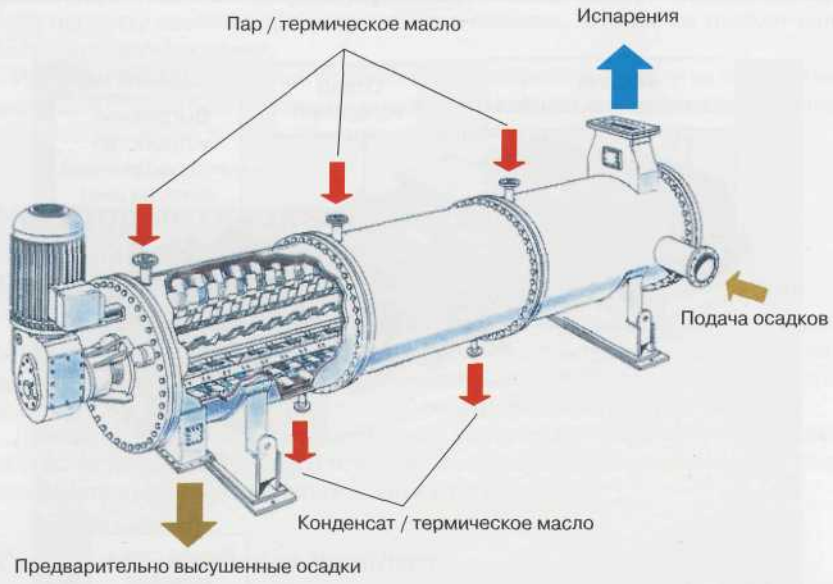


Рис. 6. Схема сушильной установки с тонким слоем (аппараты «Buss»)

непрямой сушильной установкой без интенсивной рециркуляции. Внутри горизонтального цилиндра расположен ротор, на сторонах которого находятся продольные стержни, поддерживающие наклонные скребки. Пространство между скребком и внутренней стенкой кожуха цилиндра определяет толщину тонкого слоя (несколько миллиметров). Скорость вращения ротора изменяется в зависимости от модели (от 80 до 450 об/мин): чем выше скорость, тем большего технического ухода требует установка из-за вибрации, истирания и т. д.

Сушильная установка с тонким слоем сама по себе не позволяет добиться высоких показателей содержания СВ в осадке, поэтому она должна быть дополнена второй ступенью сушки, которая в зависимости от разработчика будет проходить либо в режиме прямой сушки (установка «Buss»), либо по принципу непрямой сушки (установки **Innoplana** и «Vomm»). После обработки в таких сушильных установках (за исключением установки **Innoplana**) осадки обычно подвергаются процедуре придания определенной формы сухому продукту.

3.4.4. Сушильная установка Innodry

Технология **Innodry** была недавно разработана компанией «Дегремон» (фото 5 и рис. 7). Данная установка представляет собой сушильный аппарат смешанного типа: первая ступень сушки проходит с применением установки с тонким слоем, а вторая ступень — в ленточной сушилке с горячим воздухом.

Технологии установок **Innodry** основаны на **двух инновациях**:

— между двумя ступенями сушки предварительно осушенный продукт, который обладает высокой вязкостью, легко подвергается экструзии (за счет агломерационного слипания) в виде окатышей. Полученный слой окатышей в ленточной сушилке легко проницаем для горячего воздуха, и с экономической точки зрения такая сушка выгодна, поскольку не требует дальнейшего формования полученного продукта;

— испарения от первой ступени сушки конденсируются опосредованным образом, а их скрытая рекуперированная энергия используется для нагрева контура горячего воздуха, который выполняет роль теплоносителя на второй ступени сушки.

В настоящее время разработаны модели сушильных установок **Innodry** с производительностью по испаряемой влаге до 3 т/ч.



Тонкослойная сушилка (1-я ступень) *Ленточная сушилка (2-я ступень)*

***Фото 5.** Сушильная установка Innodry на очистных сооружениях в г. Арендаль (Норвегия)*

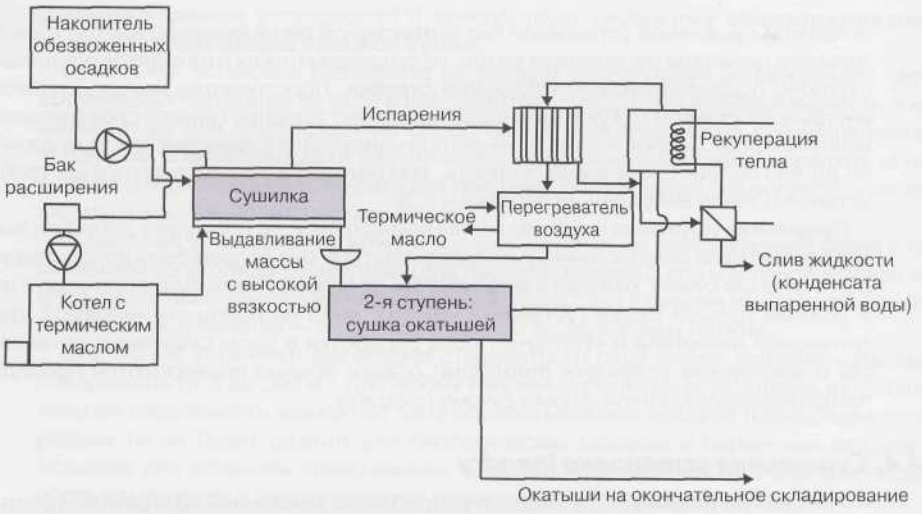


Рис. 7. Однолинейная схема цеха сушильной установки Innodry

3.5. Концепция цеха сушки осадков

Если выбор технологии сушки играет важную роль для обработки осадков, то концепция цеха сушки имеет еще большее значение, так как от грамотного инженерного решения по вспомогательным блокам и системам зависит конечный результат работы цеха.

Цех сушки осадков включает в себя следующие вспомогательные блоки и системы:

— система хранения, перемещения и транспортировки влажных, а затем высушенных осадков;

— контур теплоносителя;

— блок обработки испарений с рекуперацией тепла или без нее;

— установка возможной последующей обработки высушенных осадков — окатывание;

— помещение для складирования высушенных осадков на длительный период;

— система общей безопасности цеха сушки осадков.

В рамках данной книги невозможно рассмотреть все технические аспекты цеха сушки осадков для сушильных установок рассмотренных выше типов, поэтому ограничимся вариантом цеха с сушильной установкой **Naratherm** (рис. 8), так как он почти полностью подходит к установкам другого типа. При описании некоторых систем и блоков (например, системы перемещения и транспортировки осадков) будут даны несколько советов, основанных на практическом опыте компании «Дегремон».

■ Перемещение и транспортировка обезвоженных осадков

Осадки рекомендуется перекачивать насосами (с эксцентриковым ротором и поршневыми), которые следует тщательно подбирать в зависимости от условий применения (см. гл. 18, п. 8). Осадки, поступающие от фильтр-прессов, должны предварительно подвергаться разрыхлению.

Если цех сушки не входит в состав очистных сооружений и обрабатывает осадки различного происхождения, поставляемые в цех после длительного периода складирования и транспортировки, то перед насосами настоятельно рекомендуется уста-

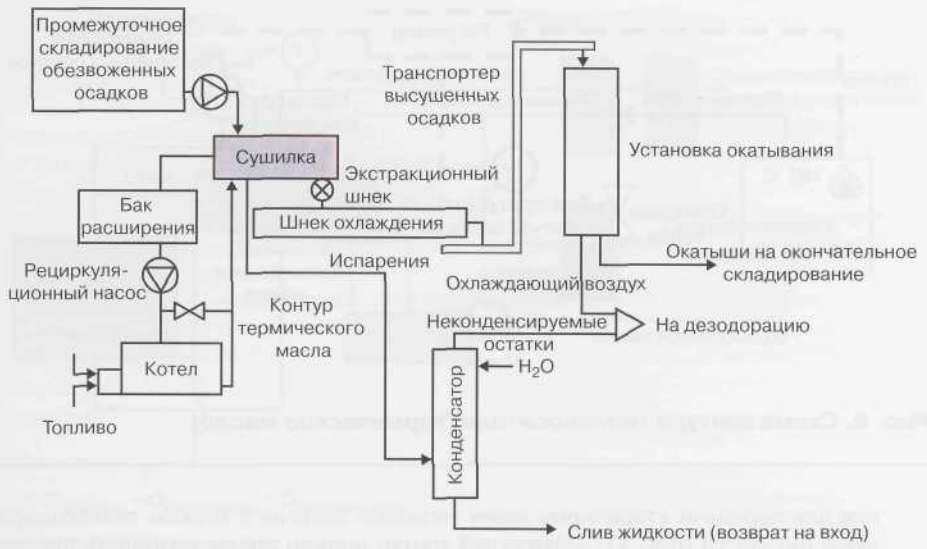


Рис. 8. Однолинейная схема цеха с сушильной установкой Naratherm

новить фильтр, отделяющий посторонние материалы, а также различные приемники осадков в зависимости от содержания в них СВ и их дальнейшего назначения.

■ Перемещение и транспортировка высушенных осадков

Система перемещения и транспортировки высушенных осадков является ключевой, так как при этих операциях гранулированная структура продукта может подвергнуться изменениям (по крайней мере, частичным), в результате которых возникают абразивные процессы. Наконец, данная система должна быть оснащена в строгом соответствии с правилами безопасности (см. п. 3.10).

■ Контур теплоносителя

На рис. 9 показана схема контура теплоносителя с термическим маслом, а на рис. 10 — с одним котлом для двух параллельных сушилок (пример установок в городах Метц и Лимэ, Франция).

■ Блок обработки испарений с рекуперацией тепла или без нее

Испарения, поступающие из сушильной установки **Naratherm**, состоят из водяного пара, который дополняется воздухом, получаемым за счет понижения давления в сушилке.

При обработке неизвесткованных осадков испарения содержат пыль (от 3 до 5 г/Нм^3), а также летучие вещества: NH_3, S^{2-}, углеродсодержащие органические вещества и т. п. В состав последних входят в основном альдегиды, ацетон, амины и т. п. Присутствие этих компонентов вызывает необходимость установки оборудования, предназначенного для уничтожения запаха.

Испарения обычно обрабатываются в прямом конденсаторе. При необходимости утилизировать энергию скрытой теплоты конденсации водяного пара контур воды, установленный на конденсаторе, должен быть замкнут через теплообмен-

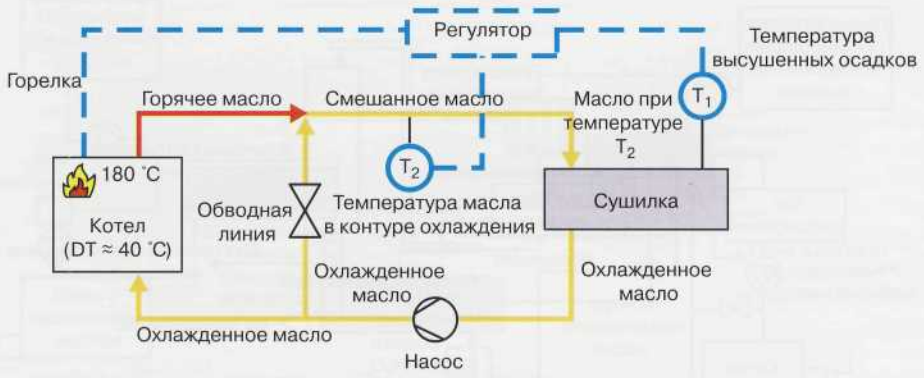


Рис. 9. Схема контура теплоносителя (термическое масло)

ник для передачи вторичному звену тепловой энергии с низким теплосодержанием (80–85 °С) (рис. 11). Замкнутый контур должен предусматривать периодический слив конденсата с последующим его возвратом в головную часть установки. На- грузки по загрязняющим веществам в таких возвращаемых потоках указаны в табл. 4 (для неизвесткованных осадков).

■ Обработка испарений сушилок прямого типа

Выпаренная вода оказывается включенной в потоки, составляющие термический контур (избыток воздуха + продукты сгорания). Кроме того, этот «газовый» поток за счет давления перемещает полученные высушенные осадки. Таким обра-

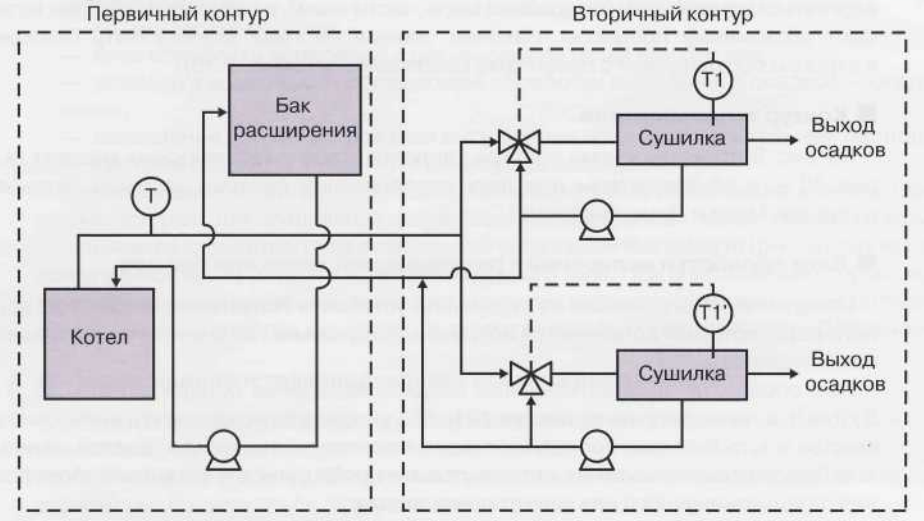


Рис. 10. Схема контура термического масла: 1 котел, 2 сушилки

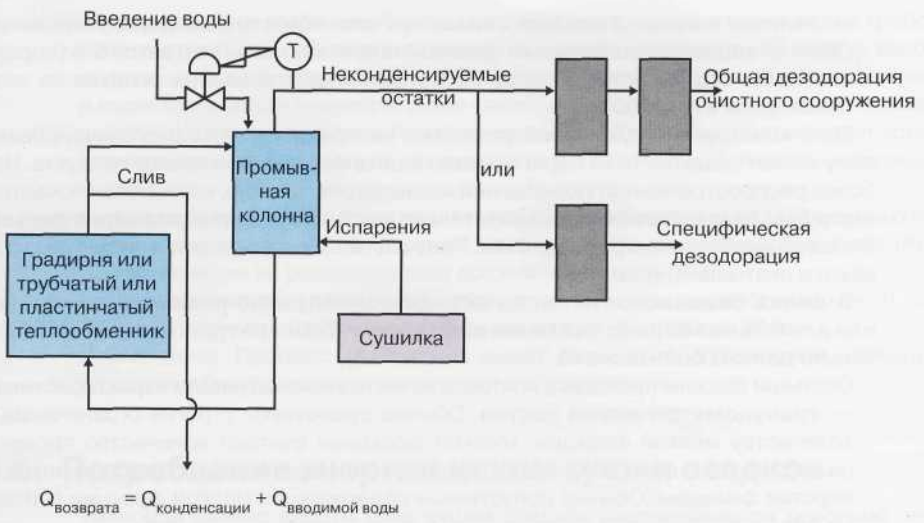


Рис. 11. ***Рекуперация тепла в контуре обработки испарений***

зом, однолинейная схема обработки (см. рис. 5) должна отличаться от схемы установки **Naratherm**.

Необходимо отметить, что в линию обработки должны быть включены рукавный фильтр или полициклоны (сепараторы циклонного типа), чтобы очистить от пыли поток испарений.

Поскольку значение относительной влажности испарений на входе в конденсатор намного ниже этой величины для установки **Naratherm**, почти невозможно получить горячую воду с температурой выше 60 °С.

Таблица 4
Анализ возвратов в голову установки, кг на 1 т выпаренной воды

	С очисткой от пыли	*Без очистки от пыли*
ВВ	4–8	Ничтожное количество
ХПК	3–6	0,5–1
$N(NH_4)$	0,5–1	Приблизительно 0,1

■ Формование сухого продукта (окатывание)

К сожалению, существующие способы сушки не позволяют добиться достаточно высокого качества гранулирования сухого продукта, что связано как с самим процессом, так и с природой обрабатываемых осадков. Практика эксплуатации установок компании «Дегремон» показывает, что:

— биологические осадки с высоким содержанием летучих веществ легко поддаются самогранулированию;

— способность к самогранулированию постепенно снижается по мере увеличения в смешанных осадках доли первичных осадков;

— сбраживание мало влияет на способность к самогранулированию;

— наличие волокон в осадках снижает их способность к самогранулированию. Обычно предельно допустимым уровнем наличия волокон считается 5 % (определяется по сухому остатку после просеивания обезвоженных осадков на ситах с размером ячеек 500 мкм).

Если конструкция сушильной установки не предполагает самогранулирования полученных осадков, то их обрабатывают в цехе формования сухого продукта. Наиболее распространенной технологией является окатывание, которое заключается в экструзии (выдавливании) предварительно высушенного продукта через фильеру. Фильера имеет диаметр от 5 до 8 мм. Полученные экструдированные гранулы называются окатышами (рис. 12).

В целях безопасности перед окончательным складированием на короткий или длительный период **окатыши охлаждают**. Температура охлаждения обязательно должна быть ниже 45 °С (см. гл. 3, п. 10).

Окатыши должны проходить контроль качества по следующим характеристикам:

— **гранулометрический состав**. Обычно существуют строгие ограничения по количеству мелкой фракции. Мелкой фракцией считают количество продукта, размер частиц которого меньше отверстий сита, соответствующего диаметру отверстия фильеры. Обычно допустимым содержанием мелкой фракции считается 2 %;

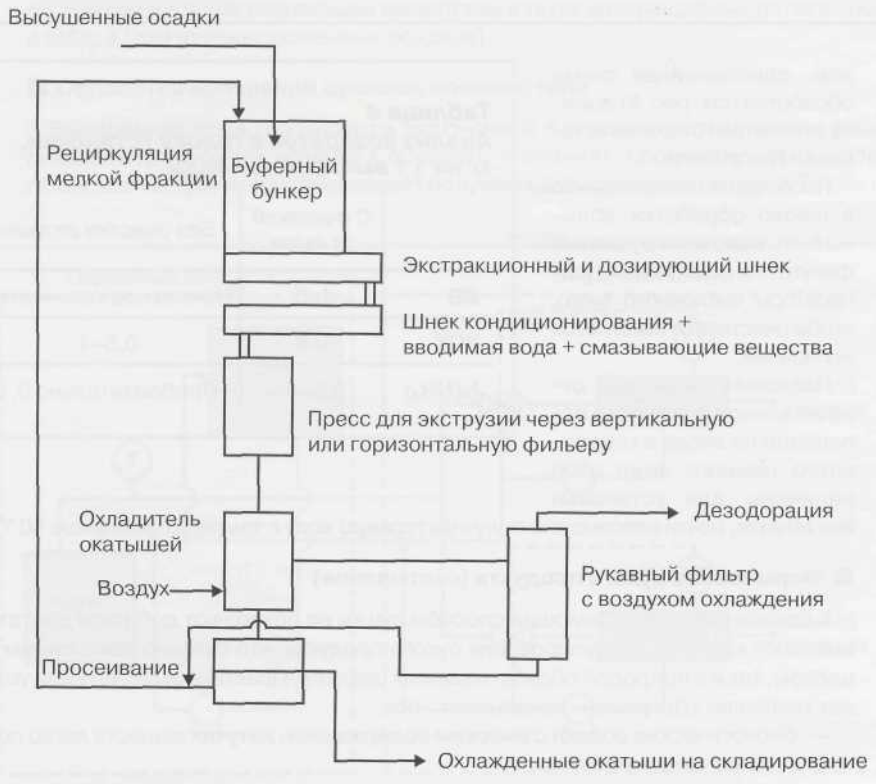


Рис. 12. Установка окатывания

— **содержание пыли**. Необходимо отметить, что часто в технических требованиях указывается, что порог отсеивания должен составлять 63 мкм, а весовая доля пыли не должна превышать 0,1 % проходящего продукта. Однако измерение и гарантированное подтверждение такого порогового значения представляется довольно затруднительным. Поэтому компания «Дегремон» рекомендует установить предельное значение на уровне 300 мкм с весовой долей пыли, не превышающей 1 %;

— **твердость**, которая представляет собой сопротивление раздавливанию и измеряется с помощью стандартной методики, называемой тестом Каля (Khal). Сопротивление на раздавливание должно превышать 30 Н;

— **долговечность (ломкость)**; определяется с помощью стандартного теста Холмена (Holmen). Результат этого теста должен быть выше 90 %.

Примечание. Процесс окатывания имеет серьезные ограничения, связанные с абразивным истиранием используемого оборудования.

3.6. Потребление энергии цехом сушки осадков

Тепловой баланс работы цеха сушки осадков рассчитывается довольно легко. С его помощью можно определить энергию, требуемую для выпаривания воды и увеличения температуры сухого вещества и поставляемую теплоносителем. С помощью теплового баланса можно получить суммарное значение энергии, потребляемой цехом сушки. Оно также будет зависеть от общей производительности котельной установки, обеспечивающей нагрев теплоносителя.

Конкретный пример теплового баланса для сушильной установки **Naratherm** можно представить следующим образом (табл. 5). По данному балансу получается, что 80 % энергии расходуется на испарение воды, что теоретически подразумевает возможность вторичного использования всей этой энергии при конденсации испарений, но поскольку конденсация происходит при низких температурах, то рекуперация энергии становится маловероятной (за исключением случая использования установки **Innodry**).

Обобщая, можно сказать, что потребление тепловой энергии цехом сушки осадков будет следующим:

Таблица 5

Термический баланс для сушильной установки Naratherm на 1 кг выпаренной воды за 1 ч (для осадков с исходным содержанием сухого вещества 20 %, высушенных до 90 %), кДж

Нагрев осадков до 100 °С	380
Испарение воды	2260
Перегрев выпаренной воды	20
Перегрев воздуха	30
Перегрев высушенных осадков	50
Потери тепла	80
Итого	2820 или (675 ккал)

или приблизительно 3150 кДж, включая энергию, производимую котельной (нагревательным котлом).

— для непрямых сушильных установок (способ **Naratherm**) — от 3135 до 3350 кДж на 1 кг выпаренной воды;
— для прямых сушильных установок — от 3350 до 3750 кДж на 1 кг выпаренной воды;
— для смешанных сушильных установок (кроме способа **Innodry**) — от 3550 до 3970 кДж на 1 кг выпаренной воды.

Цех сушки осадков по способу **Innodry** с помощью **частичной рекуперации скрытой теплоты испарения воды** позволяет добиться самых высоких результатов работы, так как значения потребляемой энергии будут составлять от 2350 до 2600 кДж на 1 кг выпаренной воды.

Что касается потребления электрической энергии цехом сушки осадков, то оно для разных установок сушки практически одинаково, однако зависит от того, будет ли конечный продукт подвергаться последующему окатыванию или нет:
— 60–65 кВт · ч на 1 т выпаренной воды без блока окатывания;
— 100–110 кВт · ч на 1 т выпаренной воды с блоком окатывания.

3.7. Эксплуатация цеха сушки осадков

Настоятельно рекомендуется организовать работу цеха сушки осадков в непрерывном режиме, в крайнем случае можно ограничиться непрерывным периодом в 5 дней. Для цехов с высокой испарительной мощностью (выше 3 т/ч) представляется целесообразным предусмотреть непрерывную работу цеха из расчета 7500 ч эффективной работы в год.

Организация работы цеха будет происходить по-разному, в зависимости от того, рассчитан ли он на установку блока окатывания или нет. Если в этом нет необходимости, то цех сушки осадков может быть полностью автоматизирован, что не требует постоянного присутствия оператора, особенно в ночную смену. В этом случае должна быть установлена эффективная контрольная система, подобная работающим в цехах по способам сушки **Naratherm** и **Innodry**.

Однако и при наличии блока окатывания цех сушки осадков может работать в непрерывном режиме, если соответствующая установка обладает повышенной мощностью для того, чтобы работать только в присутствии оператора (например, в дневную смену). При этом в состав цеха сушки должно входить помещение для промежуточного хранения высушенных продуктов, ожидающих окатывания.

Но даже если установка окатывания имеет 100%-й запас мощности и размещена непосредственно после линии сушки, ее работу не рекомендуется оставлять без постоянного контроля операторами. Это замечание относится также к цехам сушки с интенсивной рециркуляцией.

3.8. Сушка осадков до умеренного содержания сухого вещества

Цехи сушки, описанные выше, разработаны с расчетом, что содержание СВ в конечном продукте будет составлять не менее 90 % (т. е. влажность конечного продукта не более 10 %). Но в отдельных случаях требуется получить продукты с более низким содержанием СВ (обычно около 65 %). Подобные высушенные осадки имеют такое же значение НТС, как у бытовых отходов.

В настоящее время сооружения для обработки осадков разрабатываются одновременно с проектированием новых заводов UIOM (от фр. *Unité d'Incinération d'Ordures Ménagéres* — завод по сжиганию бытовых отходов), которые строятся в

рамках программ департаментов Франции по уничтожению отходов. В этом случае в производственной линии завода UIOM необходимо предусматривать установку печи сжигания повышенной мощности.

Из вышеописанных установок умеренные значения содержания СВ в обработанных осадках обеспечивают сушильные установки **Innodry**, а также сушилки смешанного типа и сушилки с горячим воздухом (ленточные). Другие типы сушилок позволяют получить содержание СВ 65 % только после смешивания высушенных на 90 % осадков с просто обезвоженными осадками, что зачастую вызывает трудности при транспортировке и использовании.

3.8.1. Цех сушки по способу Centridry

Centridry — *это способ сушки осадков, по которому* **в одной установке объединяются механическое обезвоживание (центрифугированием) и термическая сушка** (рис. 13).

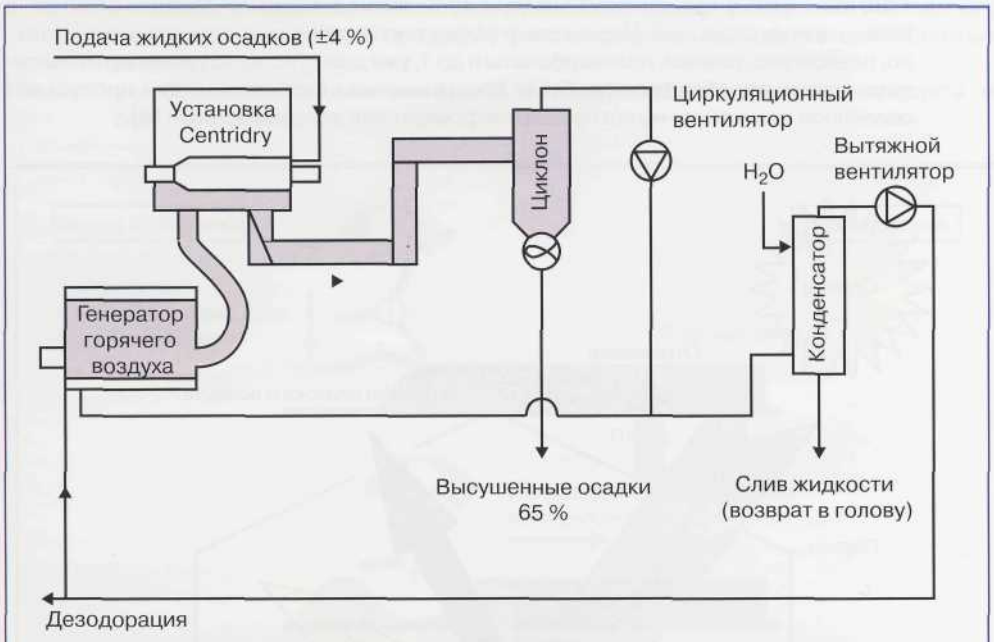


Рис. 13. Однолинейная схема цеха сушки осадков по способу Centridry

Вокруг классического корпуса центрифуги располагается статическая камера, из которой обезвоженные осадки выдавливаются сквозь выходные отверстия корпуса и диспергируются прямо в потоке горячего воздуха. Этот поток увлекает осадки в трубопровод, где процесс сушки продолжается. На конце трубопровода (протяженность которого может быть от 30 до 40 м) установлен сепаратор циклонного типа, который отделяет частично высушенную твердую фазу от горячего воздуха.

Так же как и в описанных выше барабанных сушилках, горячий воздух сначала освобождается от испаряющейся воды в прямом конденсаторе, а затем рециркулирует в термический генератор, где он снова нагревается и перемешивается с про-

дуктами сгорания, поступающими от горелки, установленной на фронтальной части генератора. Сформированный таким образом закрытый контур характеризуется низким содержанием кислорода и непрерывной продувкой в объеме, эквивалентном объему выпаренной воды и продуктов сгорания.

В целях безопасности (из-за риска пиролиза) не рекомендуется использовать способ **Centridry** для глубокой 90%-й сушки. Его можно дополнить введением извести в осадок, что после высушивания смеси и ее окатывания позволяет получать продукт, который можно применять в сельском хозяйстве или отправлять на длительное хранение без дополнительного кондиционирования (например, установка «Etampes» мощностью 700 кг/ч выпаренной воды).

3.8.2. Способ сушки Heliantis с использованием солнечной энергии

3.8.2.1. Принцип парникового эффекта

Энергия, которую несет солнечное излучение, во Франции изменяется от 1200 до 1750 кВт · ч/м^2 в год. Из этой энергии 40 % лежит в видимой области спектра, а 50 % — в инфракрасной. Парниковый эффект основан на том, что материалы (стекло, плексиглас, пленки, поликарбонаты и др.), уже давно используемые изготовителями парников, обладают особыми спектральными свойствами: они пропускают солнечное излучение, но поглощают инфракрасное излучение (рис. 14).

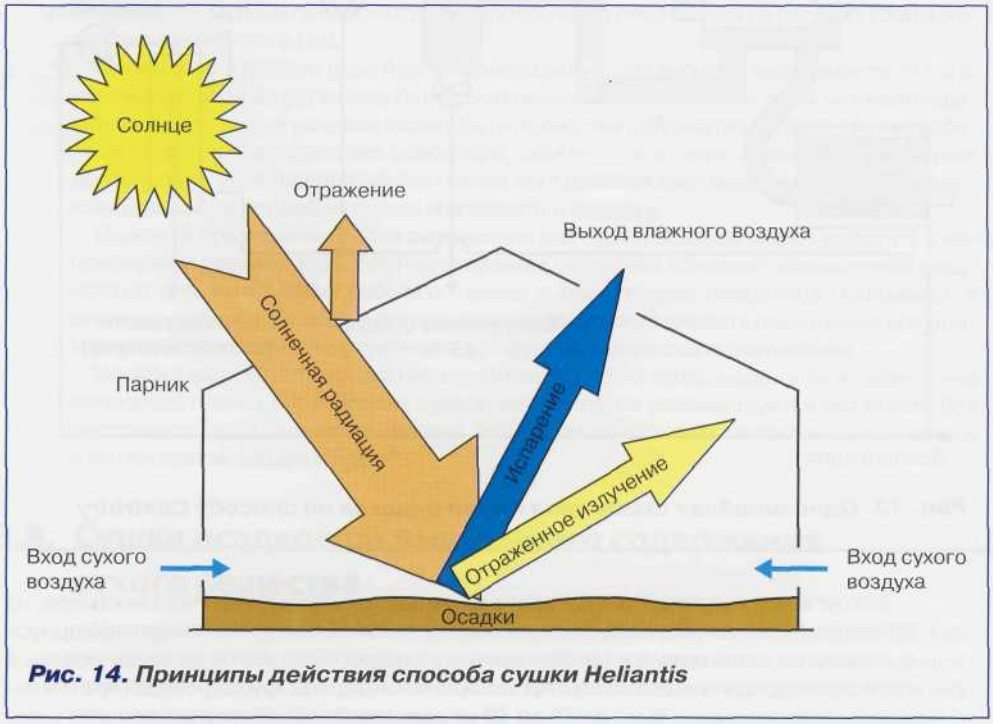


Рис. 14. Принципы действия способа сушки Heliantis

3.8.2.2. Промышленное применение

В установке **Heliantis**, имеющей вид парника, используется широко известный принцип парникового эффекта с целью ускорить процесс удаления воды из обезво-



***Фото 6.** Гранулированные осадки, произведенные в парнике Heliantis*

— **постепенно перемещать** высыхающие осадки вдоль парника без других механических устройств.

С помощью установки **Heliantis** во Франции можно обеспечивать выпаривание от 600 до 1200 кг воды на 1 м^2 в год в зависимости от региона.

Скорость продвижения рыхлителя, скорость вращения его вала и глубину проникновения лопаток в слой осадка можно регулировать. **Работа этой машины автоматизирована** и не требует **постоянного наблюдения**.

Парники **Heliantis** производят высушенные осадки в виде **гранул** размером от 1 до 4 см (фото 6), которые легко **перемещать, хранить и вносить в почву** в качестве удобрений. Содержание в них сухого вещества **превышает 70 %**.

В случае необходимости парник может быть дополнен зоной складирования, в которой высушенные осадки будут храниться в течение периода, оптимального для их последующего использования в сельском хозяйстве. Внесение таких удобрений в почву не вызывает больших затруднений.

Как и прочие высушенные продукты, такие осадки можно сжигать совместно с другими отходами.



***Фото 7.** Рыхлитель, работающий в парнике Heliantis (Сарганс, Швейцария)*

3.8.3. Расчет парника Heliantis

Расчет площади парника, необходимой для обработки полученных осадков, зависит от следующих параметров:

— среднемесячные метеорологические данные, зарегистрированные на месте размещения парника (солнечное излучение, гидрометрические данные, температура): для испарения определенного количества воды в зимний период с пониженным солнечным излучением необходимо несколько недель, а летом — всего лишь несколько дней;

— местные особенности (наличие зданий, деревьев, особенности рельефа и др.).



***Фото 8.** Парник Heliantis в г. Ренье (Верхняя Савойя, Франция): 1 парник размером 120 м^2, рыхлитель поднят. Производительность 320 т сухого вещества в год*

3.9. Сушка и когенерация

Установки сушки осадков могут быть включены в состав цехов когенерации (совместного производства тепловой и электрической энергии) с использованием термической энергии, которая поступает от газовых двигателей или газовых турбин. Ниже (см. также рис. 16) приведены важные параметры и общие правила работы цехов такого типа.

Основные характеристики, отличающие газовую турбину от газового двигателя:

— продукты сгорания, исходящие от газового двигателя, обычно имеют более низкие температурные показатели, чем эти же величины для газовых турбин. Однако в обоих случаях можно обеспечить значительную утилизацию энергии (в котельной установке);

— газовый двигатель рассеивает значительную часть поступающей энергии (от 20 до 25 %) в виде горячей воды, которая может быть эффективно использована, если сбраживание осадков проводится на той же площадке, что и их сушка. При этом весь полученный биогаз может применяться в качестве топлива для двигате-



Рис. 16. Стандартный пример газовой турбины и газового двигателя при когенерации

ля. Однако необходимо напомнить, что сушка и сама по себе может производить низкокалорийную энергию, которой достаточно для проведения сбраживания. Таким образом, из-за существующего избытка энергии общая рентабельность будет снижена, если он не будет использован для обогрева зданий;

— с экономической точки зрения газовые двигатели лучше всего подходят к установкам с малым и средним энергопотреблением, а газовые турбины — к установкам с большими мощностями.

Если биогаз используется как единственный или частичный источник энергии, необходимо его предварительно высушить и освободить от серы (и от пыли), чтобы избежать проблем с возникновением кислотной коррозии и абразивных процессов в контуре когенерации.

Нередко целесообразность проведения когенерации зависит не от технических, а от экономических параметров. В этом случае многое определяет тип проекта, затраты на производство первичной энергии и выгода от получаемой в процессе производства электрической энергии. Решение о целесообразности когенерации должно приниматься отдельно в каждом конкретном случае и зависит от финансирования, а также от того, производится ли «зеленая» или возобновляемая энергия.

3.10. Безопасность цехов сушки осадков

Цех сушки осадков должен функционировать в условиях соблюдения соответствующих правил безопасности, так как в нем скрыты потенциальные риски, которые возрастают при появлении определенных сбоев в работе. Нижеприведенный перечень не исчерпывает всех рисков, связанных с установками сушки осадков:

— риски, связанные со способностью сухих продуктов самопроизвольно нагреваться;

— риски при производстве пиролизного газа (CO, CH_4 и т. п.), которые связаны либо с явлением самопроизвольного нагрева, либо с некоторыми сбоями термического характера, возникающими при прямом пиролизе;

— риски взрывов, которые могут иметь различную природу и вызывать кумулятивный эффект:
  • взрывы, вызываемые концентрацией в атмосфере пыли и кислорода;
  • самовозгорание, вызываемое концентрацией газов CO и O_2;
— риски, связанные с искрением (статическое электричество).

В силу этих причин любой цех сушки осадков должен стать предметом **тщательного изучения в целях выявления опасностей и рисков** в соответствии с классификацией, указанной в нормативных документах. Такие работы должны проводиться с привлечением квалифицированных специалистов.

Параметры безопасности изначально должны входить в проектные и инженерные расчеты цехов сушки. Кроме того, они должны учитываться при функциональном анализе и применяться согласно правилам работы автоматических устройств. Персонал, осуществляющий обслуживание, должен пройти соответствующее обучение для получения информации о существующих рисках и применяемых мерах безопасности.

Настоящий «*Справочник*» не предназначен для подробного изложения проблемы безопасности цехов сушки осадков, но нам показалось необходимым отметить ниже самые важные моменты.

3.10.1. Самопроизвольный нагрев высушенных осадков

Самопроизвольный нагрев является результатом экзотермических реакций окисления высушенных осадков, энергия которых плохо рассеивается из-за недостаточной теплопроводности их в заданном объеме. Это явление выражается в том, что внутри массы высушенных осадков, которые считаются стабильными, поднимается температура, а после преодоления определенного порогового значения начинается процесс пиролиза.

Температуры самопроизвольного нагрева определяются экспериментальным путем в термостатическом шкафу на откалиброванных (в форме кубиков) объемах высушенных осадков. Таким образом, критическая температура самопроизвольного нагрева (рис. 17) определяется в зависимости от объема осадков.

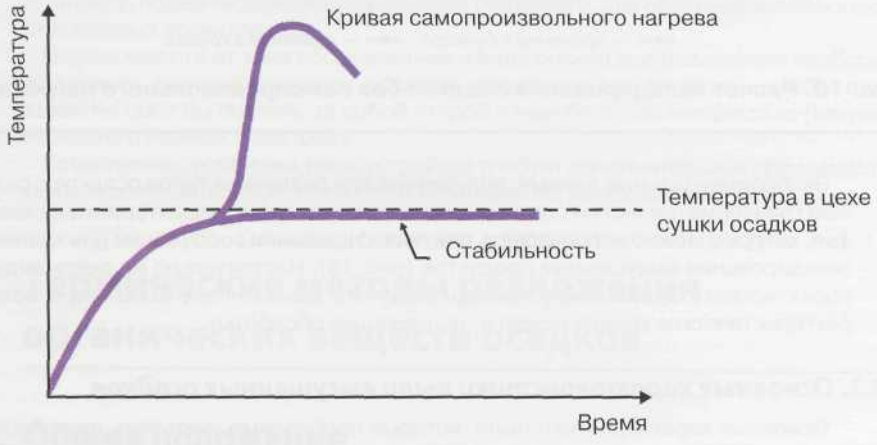


Рис. 17. Самопроизвольный нагрев

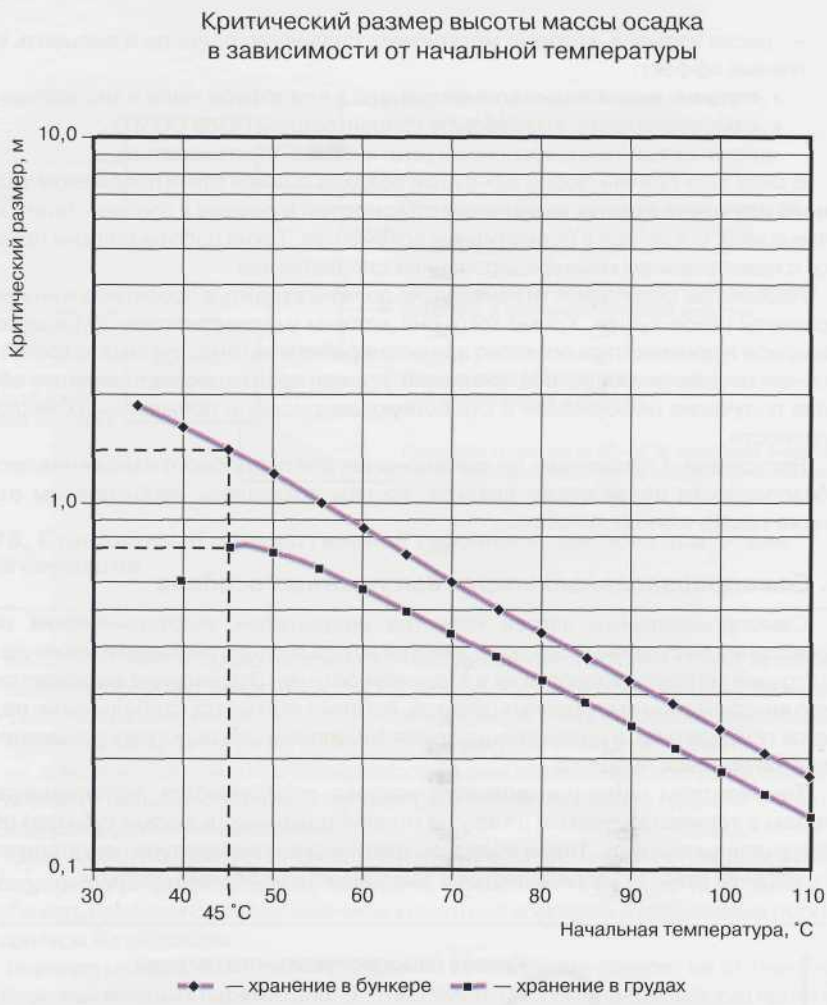


Рис. 18. Расчет складирования осадков без самопроизвольного нагрева

Экспериментальные данные, полученные для различных типов осадков с различным гранулометрическим составом, позволяют построить характеристические кривые, которые можно использовать при проектировании сооружений для хранения и складирования высушенных продуктов (рис. 18). Настоятельно не рекомендуется проектировать сушильные установки без учета данных, полученных на основе характеристических кривых осадков, подлежащих обработке.

3.10.2. Основные характеристики пыли высушенных осадков

Основные характеристики пыли, которые необходимо учитывать для обеспечения безопасности цеха сушки осадков, а также их стандартные значения (табл. 6) должны быть известны (по измерениям, произведенным на существующих осадках, либо по аналогии) на момент проектирования такого цеха.

Таблица 6
Характеристики пыли, связанные с обеспечением безопасности высушенных осадков

Характеристика	*Значение*
Температура возгорания 5-миллиметрового слоя на горячей поверхности, °С	230
Максимальное давление, образующееся в результате воспламенения, бар	8
Константа риска вспышки K_{st}, бар · м/с	100
Минимальная взрывоопасная концентрация, г/м^3	60
Предельная концентрация кислорода, %	16
Температура самовозгорания в газовом облаке, °С	360
Минимальная энергия возгорания, мДж	490

3.10.3. Инженерные решения для обеспечения безопасности цеха сушки

Любая установка по временному хранению (длительному или краткосрочному) должна быть спроектирована в соответствии с характеристическими кривыми по самопроизвольному нагреву осадков; все хранилища должны быть снабжены вентиляционными отдушинами, размер которых рассчитывают с учетом константы риска вспышки K_{st} высушенного обработанного осадка. Кроме того, отдушины оснащают системой газоподавления (N_2 или CO_2), которая активизируется при достижении определенной концентрации O_2 в газовом облаке хранилища, и детекторами газа CO (индикаторами прохождения пиролиза).

Контур (граница окружности) паров, исходящих от непрямых сушилок, а также контуры теплоносителей прямых сушилок должны иметь прибор измерения концентрации кислорода. Рекомендуется также установить датчики концентрации CO.

В зависимости от типа и конструкции механизма для транспортировки и перемещения осадков, а также от рисков искрообразования необходимо предусмотреть установку, подавляющую воспламенение (например, для обеспечения безопасности ковшовых элеваторов).

В зависимости от типа оборудования и вида рисков воспламенения необходимо установить соответствующим образом изоляционные заслонки, чтобы первый взрыв не смог бы повлечь за собой второй с еще большей мощностью (например, изоляция рукавных фильтров).

Естественно, установка таких устройств требует дополнительных производственных и эксплуатационных затрат, тем не менее она необходима.

4. Термические методы разложения органических веществ осадков

4.1. Общие положения

Термические методы разложения ОВ осадков весьма разнообразны. Поэтому ограничимся описанием наиболее распространенных из них.

Множество видов классификации таких методов связано с техническими различиями, а также с разными направлениями развития, которые находят в результате промышленного маркетинга.

По мнению компании «Дегремон», начальная классификация должна учитывать в первую очередь давление, т. е. различие процессов разложения ОВ под давлением и процессов, протекающих при атмосферном давлении (табл. 7).

Таблица 7
Классификация методов разложения ОВ осадков в соответствии с давлением

Под давлением	*Атмосферное давление*
Жидкофазное окисление	Совместное сжигание с другими отходами Специальное сжигание
Газификация под давлением	Газификация: пиролиз, термолиз

В данной главе намеренно не затрагивается вопрос газификации под давлением, поскольку ее нельзя отнести к технологиям, применяемым только при обработке осадков. Такая газификация использовалась лишь несколько раз для обработки смесей (осадков с другими отходами). Поэтому ниже будет описано только жидкофазное окисление (см. п. 6).

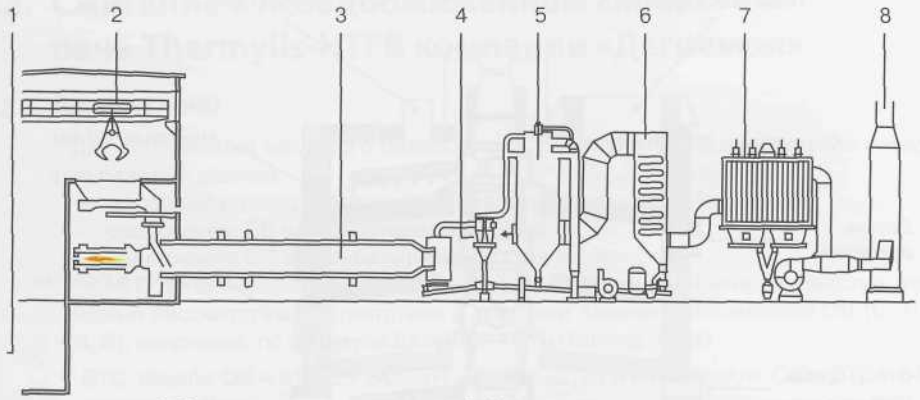
Все технологии, реализуемые при атмосферном давлении, основаны на принципе разрушения связей ОВ за счет увеличения температуры и парциального давления свободного кислорода O_2. При высоком парциальном давлении свободного кислорода O_2 (около 6 %, что соответствует избытку воздуха 40 %) можно говорить о традиционном сжигании: либо только осадков (в особых условиях), либо осадков с другими продуктами (при совместном сжигании с бытовыми отходами и специальными промышленными отходами либо в печах цементных заводов или теплостанций).

При парциальном давлении свободного кислорода O_2, близком к нулю, речь может идти о технологиях газификации, которые в зависимости от способа проведения называются либо пиролизом, либо термолизом (см. п. 4.3). При пиролизе и термолизе ОВ не окисляются, а «разламываются» с выделением восстанавливающих газов (называемых синтез-газами или синтетическими газами): CO, CH_4, C_nH_m и т. п. Заметим, что загрязняющие вещества (тяжелые металлы, NO_x) распределяются между различными фазами по-разному, в зависимости от температурного профиля.

Известны специальные технологии сжигания или термического разложения, которые применяются в различных областях промышленности вот уже несколько десятилетий. Эти методы отличаются друг от друга технологиями основного реактора (печи).

■ Вращающаяся печь

Печь (рис. 19) представляет собой вращающийся барабан с огнеупорным покрытием, после которого обычно устанавливается вертикальная форсажная камера (камера дожигания) в том случае, если печь предназначена для обработки отходов.



1. Склад отходов
2. Грейфер
3. Вращающаяся печь
4. Циклон(ы)
5. Камера дожигания
6. Теплообменники и котлы-утилизаторы
7. Рукавный фильтр
8. Труба дымовых газов

Рис. 19. Вращающаяся печь для сжигания отходов

Самая известная печь такого типа — это печь для обжига цемента, также используемая для изготовления извести. Ее принцип работы применялся и при обработке отходов, прежде всего гетерогенных и/или специальных, с обязательным последующим дожиганием с целью обеспечить полное сгорание и соблюдение норм по температурным выбросам. Вращающаяся печь плохо приспособлена для обработки осадков очистных сооружений из-за невозможности контролировать избыточный воздух (что влияет на тепловой баланс), а также в связи с их высокой вязкостью, о которой говорилось выше (см. п. 3.2, рис. 4). Высокая вязкость осадков вызывает агломерационные явления, что сильно затрудняет работу установки.

■ Печь с решеткой

Печи с решеткой обычно предназначены для обработки бытовых отходов. Тем не менее осадки могут быть подвергнуты совместному сжиганию с бытовыми отходами в таких печах либо в предварительно высушенном виде (см. п. 3.8), либо просто обезвоженными (см. способ **IC 850**, п. 4.4).

■ Ярусная, или многоподовая сжигательная, печь

Ярусная печь (рис. 20) была изобретена более века назад и широко использовалась в США в 60-х гг. для прямого сжигания осадков очистных сооружений. Затем ее стали применять в Европе, и в частности во Франции. Дальнейшее распространение таких печей было затруднено из-за нефтяных кризисов, которые следовали один за другим. Некоторые печи со встроенной камерой дожигания функционируют до сих пор (например, в г. Болонья, Италия).

Данная технология находит новое применение в области обработки осадков, но теперь она используется уже не для прямого сжигания, а в более совершенных способах газификации осадков (см. п. 4.3).

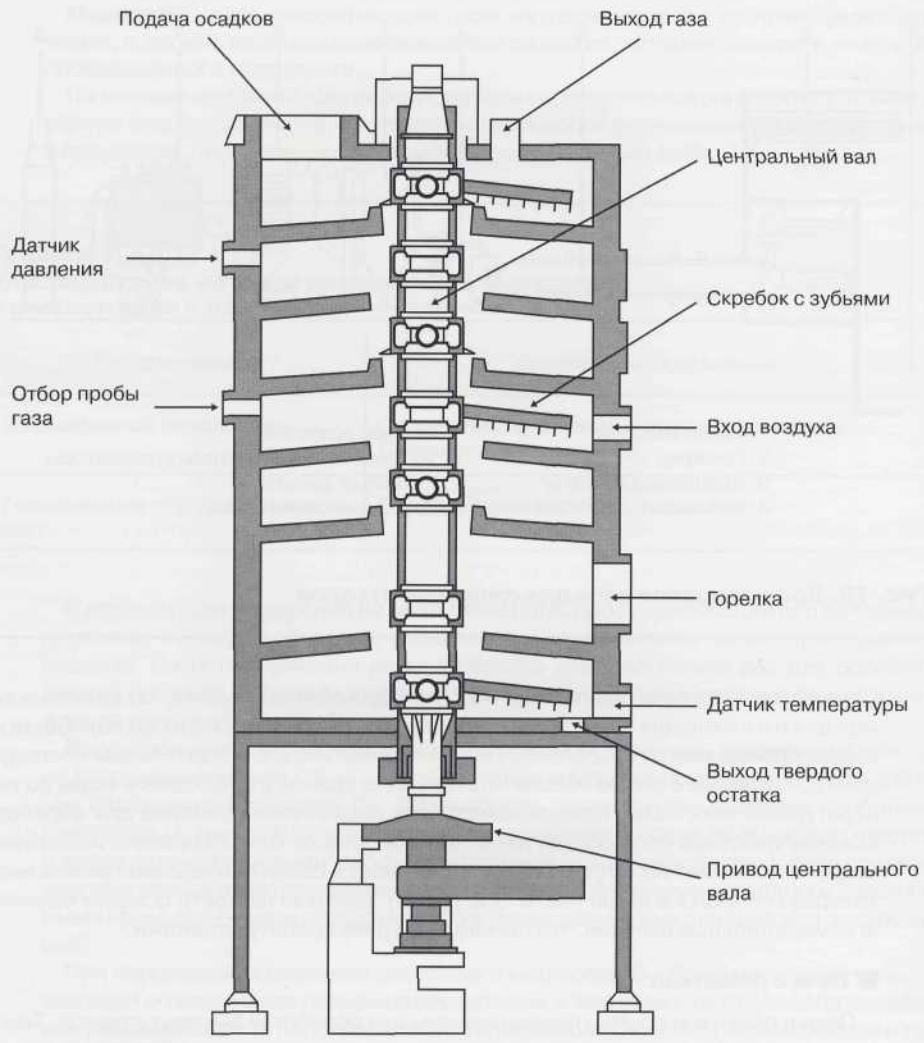


Рис. 20. Ярусная печь

■ Печь с псевдоожиженным слоем

Печь с псевдоожиженным слоем также известна уже давно: вначале она применялась для газификации угля, а затем в основном использовалась для обжига минералов. Компания «Dorr Oliver» была главным разработчиком данной технологии. Сжигать осадки в печах с псевдоожиженным слоем начали в 70-х гг. в Европе, затем это широко вошло в практику и на сегодняшний день представляет **самый используемый способ прямого сжигания** обезвоженных осадков. Существуют различные примеры внедрения этой технологии. Ниже будет рассмотрена лишь одна подобная технология сжигания осадков.

4.2. Сжигание в псевдоожиженном слое: печь Thermylis-HTFB компании «Дегремон»

4.2.1. Расчет печи

Для составления теплового баланса печи **Thermylis-HTFB** необходимы следующие базовые данные:

— массовый расход осадков, подлежащих обработке, кг/ч;
— содержание СВ в обрабатываемых осадках, %;
— содержание ОВ в обрабатываемых осадках, %;
— НТС органических веществ, кДж/кг ОВ; если эта величина неизвестна, то ее можно рассчитать в соответствии с данными элементного анализа ОВ (C, H, O, N, S), например, по формуле Дюлонга–Пети (Dulong–Petit)

$$ВТС, ккал/кг\ ОВ = 81{,}3C + 345{,}5(H - O/8) + 22{,}2S$$ и $$НТС, ккал/кг\ ОВ = ВТС - 54H,$$

где:

ВТС — высшая теплотворная способность;

C, H, O, S — процентные содержания углерода, водорода, кислорода и серы в ОВ соответственно.

При расчете теплового баланса необходимо учесть следующие основные параметры (физические и нормативные):

— температура слоя: минимум 800 °C;
— температура на верху зоны расширения: 850 °C;
— время удерживания в зоне расширения: минимум 5 с;
— скорость псевдоожижения на решетке: 0,9 м/с;
— скорость псевдоожижения на верху слоя: 0,85 м/с;
— скорость потока продуктов сгорания на верху зоны расширения: 0,65 м/с;
— высота слоя песка при расширении: приблизительно 1,5 м;
— содержание свободного кислорода O_2 в дымовых газах: ≥ 6 % в сухом газе;
— температура воздуха для псевдоожижения в воздушной камере: не выше 650 °C.

На основании этих данных составляется тепловой баланс, по которому определяют в соответствующем порядке:

— расход воздуха, необходимый для окисления поступающих ОВ (включая избыток 40 %). Он должен учитывать требуемую скорость псевдоожижения, а также поправки значений температур и давления для уровня решетки. Величина расхода определяет внутреннее сечение решетки и, следовательно, внутренний диаметр печи на уровне решетки;
— термическое равновесие, рассчитываемое методом итераций (учитывает температуру воздуха псевдоожижения, концентрацию кислорода, температуру 850 °C в области расширения). Оно определяет:
  - потребность в дополнительном топливе;
  - состав продуктов сгорания;
  - профиль температур;
  - основные размеры печи;
  - основные характеристики теплообменника, нагревающего воздух псевдоожижения за счет сухого тепла дымовых газов.

4.2.2. Тепловой баланс

Расчет такого баланса проводится с помощью специального программного обеспечения в соответствии с приведенными ниже основными уравнениями.

Тепловой баланс:

$$Q_{AB} + Q_{AF\ b+g} + Q_{s(e)} + Q_{b+g} + Q_{comb\ b+g} + Q_{ca} + Q_{AFca} =$$
$$= Q_{cendres} + Q_{gaz\ sortie\ b+g} + Q_{gaz\ sortie\ ca} + Q_{s(s)} + Q_{pertes}.$$

При этом величины **на входе** обозначаются следующим образом:

— Q_{AB} — количество тепла, принесенное продувочным воздухом (воздух, предназначенный для охлаждения частей, которые подвергаются значительному нагреванию: трубки инжекции воды, дополнительного топлива, осадков и т. д.);

— $Q_{AF\ b+g}$ — количество тепла, привнесенное воздухом псевдоожижения, необходимое для сжигания ОВ (за вычетом промывочного воздуха);

— $Q_{s(e)}$ — количество тепла, поступающего с песком, который предназначен компенсировать абразивный износ (трение);

— Q_{b+g} — количество сухого тепла, приносимого поступающими продуктами;

— $Q_{comb\ b+g}$ — количество тепла, поступающего за счет полного сгорания ОВ;

— Q_{ca} — количество тепла от сгорания дополнительного топлива;

— Q_{AFca} — количество тепла, поступающего от воздуха псевдоожижения, необходимое для сгорания дополнительного топлива (которое добавляется к воздуху псевдоожижения).

Величины **на выходе** обозначаются следующим образом:

— $Q_{cendres}$ — сухое тепло, уносимое золой;

— $Q_{gaz\ sortie\ b+g}$ — сухое тепло дымовых газов, образующихся в результате сгорания ОВ (включая избыток воздуха);

— $Q_{gaz\ sortie\ ca}$ — сухое тепло дымовых газов, образующихся в результате сгорания дополнительного топлива;

Таблица 8

Тепловой баланс печи с псевдоожиженным слоем

Пример: горячая печь обрабатывает в час 1 т осадков с содержанием сухого вещества 26,2 % и с содержанием летучих веществ 65 % от сухого вещества (автотермичный режим)

	Расход, кг/ч	*Тепло, кВт · ч/ч*	*Примечания*
На входе			
Воздух 650 °С	7900	1330	Рекуперированное тепло от дымовых выходящих газов (ограничено камерой горячего воздуха)
ОВ осадков	3800	4100	
Жиры	209	590	
Итого		6020	
На выходе			
Дымовые газы при 850 °С	11 575		Дымовые газы при температуре 565 °С до вторичного охлаждения и обработки
Продукты сгорания		3250	
Избыток воздуха (40 %)		530	
Скрытая теплота испарения воды		2040	
Зола		80	
Тепловые потери	357	116	
Песок	13	4	
Итого		6020	

Примечание. Из осадков с содержанием 22 % СВ выделится на 740 л/ч воды больше, что потребует приблизительно 65 л/ч топлива!



Рис. 21. Схема печи Thermylis-HTFB (High Temperature Fluid Bed Incinerator — высокотемпературная печь с псевдоожиженным слоем) компании «Дегремон»

— $Q_{s(s)}$ — сухое тепло частиц песка, уносимых дымовыми газами;
— Q_{pertes} — тепловые потери.

В табл. 8 приведен упрощенный термический баланс в применении к обезвоженным осадкам. Из него видна важность предварительного нагрева воздуха, с которым в печь поступает приблизительно 22 % тепла. Также необходимо отметить значительную роль скрытой теплоты водяного пара (34 %) и избытка воздуха (9 %) в тепловых потерях.

4.2.3. Общие принципы работы печи Thermylis-HTFB

В печи с псевдоожиженным слоем частицы предварительно откалиброванного песка переходят во взвешенное состояние под действием восходящего потока предварительно нагретого воздуха. На рис. 22 показана зона псевдоожижения песка с помощью потока воздуха (см. гл. 3, п. 7). Соотношение между скоростями u_t и

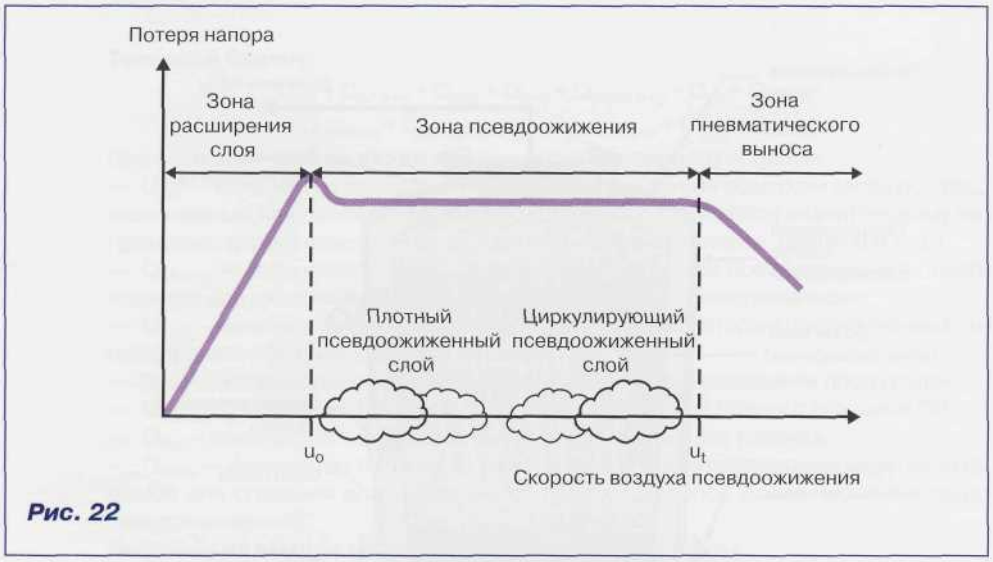


Рис. 22

u_o, ограничивающими зону псевдоожижения, составляет от 1 до 10, а характеристическая кривая зависит от гранулометрического состава и плотности песка, составляющего слой. Физические и термодинамические параметры псевдоожиженных слоев подробно описаны в справочных изданиях Daizo Kunii и Octave Levenspiel «Fluidisation engineering» («Инжиниринг псевдоожижения») и Max Leva «Fluidisation» («Псевдоожижение»).

Печь с псевдоожиженным слоем **Thermylis-HTFB** (рис. 21) компании «Дегремон» является печью с плотным псевдоожиженным слоем без переливания через край слоя.

Слой псевдоожиженного песка при температуре сжигания 800–850 °С представляет собой чрезвычайно турбулентную среду, в которой теплообмен характеризуется очень высокими значениями коэффициента теплопередачи. Обезвоженные осадки, поступающие в этот слой, очень быстро разрушаются за счет турбулентности песка. Испарение воды, а также сжигание ОВ происходит постоянно, при этом воздух псевдоожижения играет роль агента, поддерживающего горение.

Поскольку переливания слоя через край не происходит, высота слоя при расширении остается стабильной (за исключением потерь песка, вызванных трением). Действительно, минеральное вещество осадка имеет очень низкие гранулометрические характеристики по сравнению с крупинками песка слоя, вследствие чего масса минеральной золы пневматически перемещается в верхнюю зону печи, а затем выходит в газоотводные каналы дымовых газов (летучая зола).

4.2.4. Конструкция печи Thermylis-HTFB

Печь **Thermylis-HTFB** имеет металлический корпус, внутренность которого выложена огнеупорным кирпичом. Она состоит из шести частей, которые образуют снизу вверх самонесущую и стабильную конструкцию.

■ Воздушная камера

Воздушная камера цилиндрической формы через широкое радиальное входное отверстие по трубопроводу получает предварительно нагретый воздух псевдоожижения, подаваемый установкой нагнетания воздуха. Если этот воздух имеет темпе-

ратуру ниже 250 °С, то речь идет о **холодной воздушной камере**, в противном случае воздушная камера называется горячей. Большинство изготавливаемых печей с псевдоожиженным слоем принадлежат к типу печей **с горячей воздушной камерой**.

Горячая воздушная камера облицована силикатно-алюминиевым огнеупорным материалом (фото 9) с промежуточным изолятором между корпусом и собственно огнеупорной частью. Верхняя часть воздушной камеры поддерживает купол псевдоожижения. Воздушная камера оснащена горелкой (которую можно снять), предназначенной для предварительного нагрева подаваемого воздуха при запуске печи.



Фото 9. Воздушная (дутьевая) камера печи HTBF

— **Купол псевдоожижения**. Купол псевдоожижения является самой важной частью печи, так как именно в нем происходит распределение воздуха псевдоожижения. В печах с горячей воздушной камерой он состоит из колец, образованных рядами огнеупорных фасонных кирпичей. Кольца сжимают друг друга таким образом, что образуют самонесущий свод. Каждый фасонный кирпич имеет вертикальное отверстие, к которому подсоединена форсунка псевдоожижения. Число таких форсунок и их сечение составляют открытую поверхность, которая определяет потери напора в куполе псевдоожижения, как правило составляющие около 50–60 бар. У модели с холодной воздушной камерой купол псевдоожижения состоит из «сандвича» — вогнутого стального огнеупорного листа, к которому припаяны форсунки псевдоожижения, погруженного в огнеупорную бетонную оболочку.

— **Форсунки псевдоожижения**. Форсунки псевдоожижения (фото 10) обычно имеют форму гриба с круглой головкой; они изготавливаются из огнеупорного чугуна и плотно укрепляются в отверстиях кирпичного основания. Скорость воздуха в них составляет около 40 м/с. Форсунки также являются важными элементами конструкции печи. Потеря любой форсунки приводит к серьезному сбою в работе печи, так как из-за прямого прохождения песка в воздушную камеру могут возникнуть проблемы с псевдоожижением.



Фото 10. Решетка псевдоожижения, снабженная форсунками (печь HTBF)

■ Зона псевдоожижения

Высота зоны псевдоожижения соответствует высоте расширенного слоя песка и обычно составляет от 1,5 до 2 м. Она облицована огнеупорными силикатно-алюми-

ниевыми кирпичами и имеет изоляционную прокладку между огнеупорами и металлическим корпусом. Именно в эту зону поступают осадки и инжектируемое вспомогательное топливо (мазут, газ или биогаз).

■ **Зона расширения**

Зона расширения, называемая также фрибордом (*freeboard*), имеет увеличивающееся с высотой поперечное сечение, рассчитанное на увеличение объема газовых продуктов под воздействием температуры и сгорания. Это позволяет постепенно снизить скорость увлечения потока и в результате дефлюидизировать более мелкие частицы песка. Зона расширения также служит для дожигания, так как продукты сгорания здесь дольше задерживаются (не менее 5 с), что позволяет в любых условиях обеспечить соблюдение нормативных требований по сжиганию отходов. В ней же происходит добавление песка псевдоожижения, чтобы компенсировать потери, вызванные истиранием.

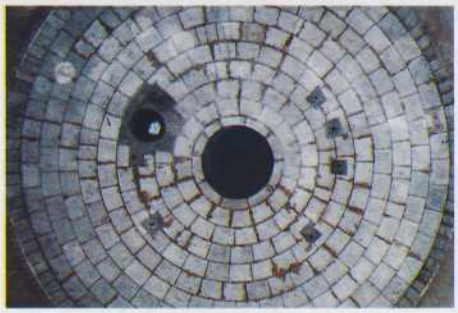


Фото 11. Самонесущий огнеупорный купол (печь HTBF)

■ **Верхний свод**

Верхний свод (фото 11) сформирован из фасонных огнеупорных кирпичей и образует вогнутую самонесущую конструкцию, опирающуюся на внешний кожух зоны расширения. В центре свода расположено отверстие выходного дымохода для продуктов сгорания. В свод также встроены инжекторы воды для регулирования температуры в печи (в целях безопасности).

■ **Соединительный канал**

Канал соединяет выход из печи и вход в теплообменник рекуперации тепловой энергии. Этот канал выполнен из огнеупорного материала и должен иметь компенсатор расширения (компенсаторную муфту).

■ **Внешняя обшивка печи**

Печь окружена комплектом мостков, независимых от ее конструкции. Необходимо иметь не менее двух уровней мостков: один — на уровне подачи осадков и вспомогательного топлива, а другой — на вершине свода, выходящий на газоотводный канал продуктов сгорания.

4.2.5. Оптимизация потребления энергии

4.2.5.1. Стремление к автотермичности

Оптимизация потребления энергии является ключевым вопросом при проектировании цеха самостоятельного сжигания осадков. Например, проектировщики систематически стремятся к автотермичности таких установок путем оптимальной утилизации сухого тепла продуктов сгорания. Результатом этого является компромиссное решение между минимизацией потребления дополнительного топлива и снижением капитальных затрат и эксплуатационных расходов.

На основе данных, приведенных на рис. 23, можно рассматривать три различных варианта оптимизации.

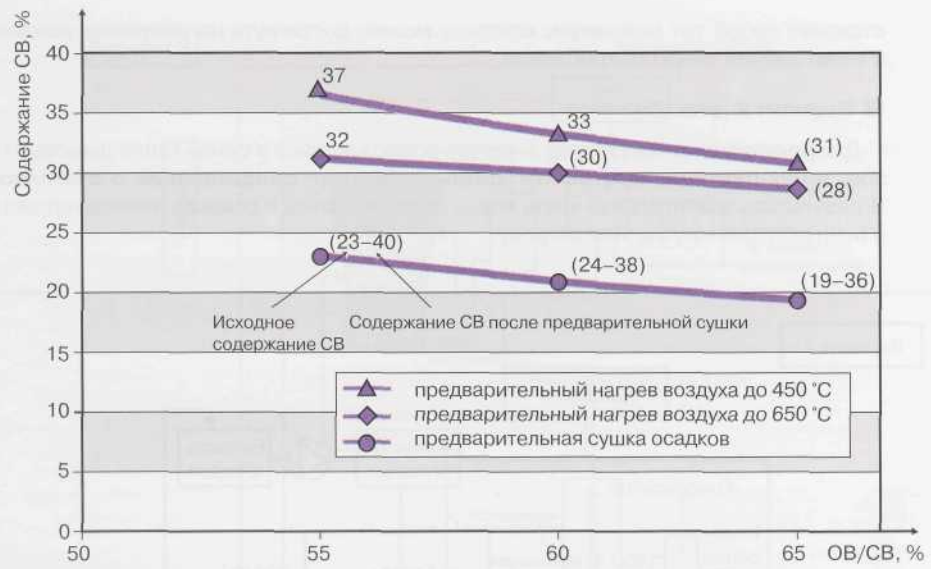


***Рис. 23.** Роль содержания СВ в осадке для обеспечения автотермичности*

■ **Вариант 1** (рис. 24)

Для предварительного нагрева воздуха псевдоожижения достаточно частичной рекуперации сухого тепла дымовых газов. Тем не менее температура 650 °С пред-

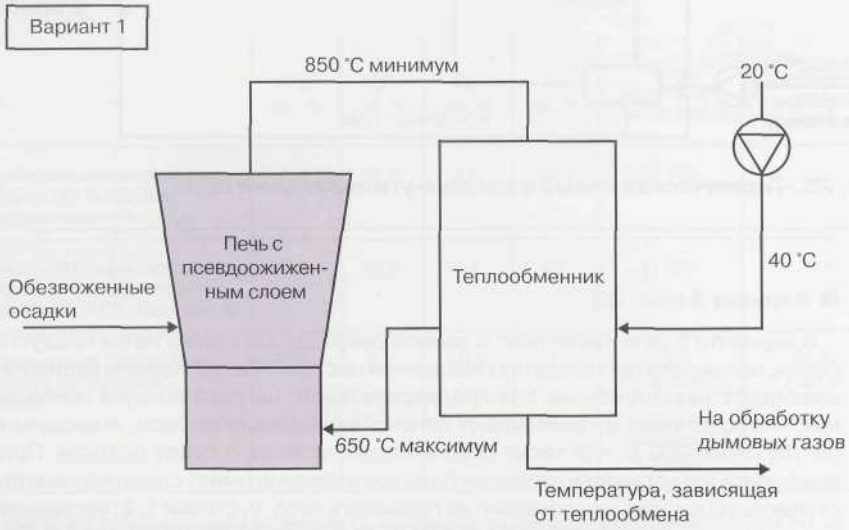


***Рис. 24.** Термическая схема с теплообменником для нагрева воздуха псевдоожижения*

ставляет собой тот максимум, которого можно достигнуть на разумных условиях с точки зрения энергопотребления.

■ **Вариант 2** (рис. 25)

Для рекуперации максимума энергии, содержащейся в сухом тепле дымовых газов, в цех сжигания встраивают котел-утилизатор, **соединенный с сушилкой**. В результате значительная часть воды, содержащаяся в осадках, не подвергается в печи выпариванию или перегреву.

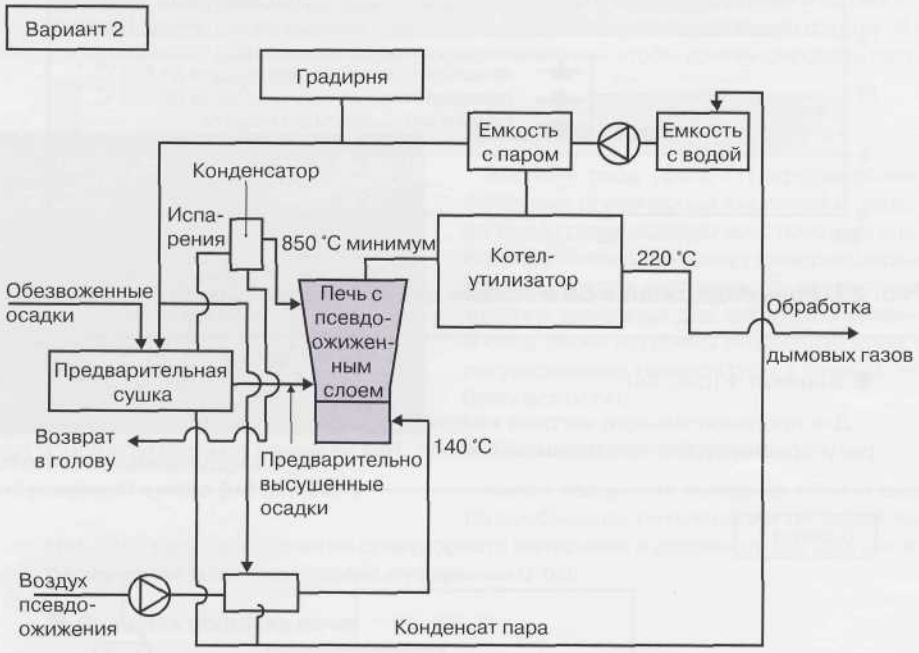


Рис. 25. Термическая схема с котлом-утилизатором пара

■ **Вариант 3** (рис. 26)

В варианте 3 речь также идет о полной рекуперации сухого тепла продуктов сгорания, однако это происходит в смешанной системе. Как и в первом варианте, устанавливают теплообменник для предварительного нагрева воздуха псевдоожижения, но кроме этого устанавливают котел с термическим маслом, имеющим температуру около 200 °С, что также обеспечивает частичную сушку осадков. При такой конфигурации установки сжигания большое значение имеет содержание воды в поступающих осадках, что показано на примере в табл. 9, строки 1, 2: частичная предварительная сушка (от 26 до 34 % СВ) позволяет дополнительно утилизировать до 5700 $м^3$/ч дымовых газов (паров воды), т. е. до 25 % таких выделений. Таким образом, данный вариант позволяет вырабатывать некоторую избыточную энергию вместо добавления 2,7 МВт · ч/ч в виде дополнительного топлива.

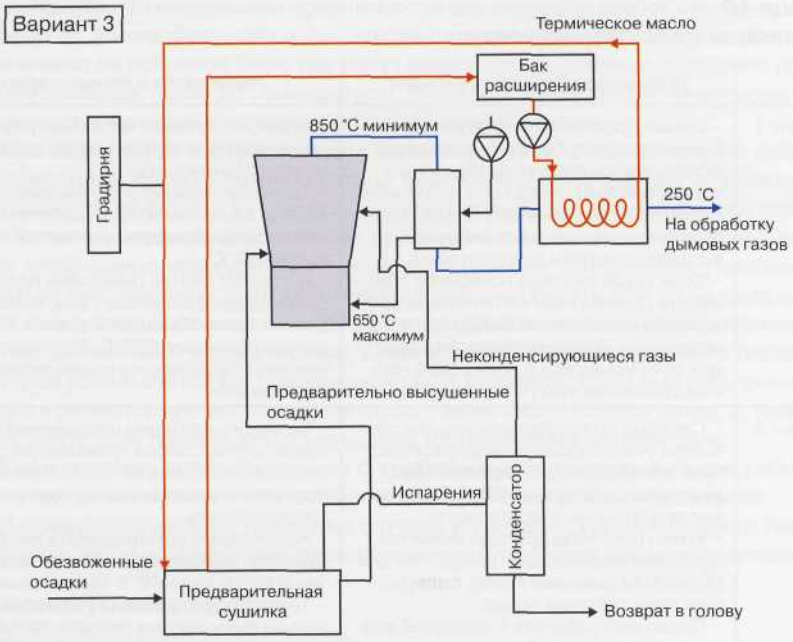


Рис. 26. Смешанная термическая схема

Таблица 9

	CO_2, об. %	H_2O, об. %	O_2, об. %	N_2, об. %	Расход дымовых газов, $Нм^3/ч$	Выигрыш по дымовым газам относительно варианта 1
Самостоятельное сжигание осадков (26 % СВ) без предварительной сушки	7,1	42,6	3,5	46,8	22 700	
Самостоятельное сжигание осадков с предварительной сушкой (34 % СВ) (вариант 3)	7,2	39,3	4,4	49	17 000	25 %
Полная сушка (90 % СВ) и пиролиз высушенных осадков	7,3	8,5	10,5	73,7	8000 (собственно дымовые газы) (вместо 16 450)	65 %[1] (+27 %)

[1] См. п. 4.3.1. Концентрация кислорода O_2 определяется воздухом охлаждения (8500 $м^3/ч$), который вводится в зону дожигания (термическое окисление синтез-газа). На выходе из реактора термолиза эта концентрация практически ничтожна. Необходимо отметить, что высокий расход дымовых газов и повышенная влажность, характеризующие первые два способа сжигания, вызваны избытком воздуха и большим содержанием воды в осадках.

Таблица 10
Стремление к автотермичности

	Преимущества и комментарии	*Недостатки и комментарии*
Вариант 1	– Самая простая и не требующая больших затрат система, в которой используется либо конвекционный теплообменник, либо теплообменник с трубками для дымовых газов. В настоящее время хорошо освоена в строительстве и эксплуатации. – Если такая система позволяет обеспечить полную или почти полную автотермичность, то ее выбирают автоматически. Вариант подходит также для всех установок с невысокой производительностью (< 1 т/ч по СВ)	– Происходит лишь частичная рекуперация энергии, что не всегда гарантирует автотермичность. – Технологические ограничения заключаются в невозможности работать при температурах воздуха псевдоожижения выше 650 °С. – В лучшем случае (наиболее полная рекуперация) дымовые газы, выходящие из теплообменника, имеют температуру примерно 550 °С. Поэтому необходимо обеспечивать последующее охлаждение
Вариант 2	– Система позволяет наилучшим способом утилизировать энергию и достичь наиболее низких критических значений содержания СВ, обеспечивая при этом автотермичность. – Котел рекуперации пара является наиболее подходящим решением для обработки дымовых газов, содержащих пыль (летучие золы). – Позволяет работать с холодной воздушной камерой. – Позволяет охладить дымовые газы в достаточной степени, чтобы сразу же проводить их обработку	– Котел рекуперации насыщенного пара представляет собой громоздкую систему, использование которой ограничено соответствующими нормативными требованиями. – Необходимо устанавливать непрямую сушилку, обеспечивающую на выходе чаще всего лишь 40 % содержания СВ. – Так как содержание СВ в предварительно высушенных осадках составляет всего 40 %, то в работе необходимо использовать поршневой насос. – Необходимость обрабатывать пары от предварительной сушки осадков. – Обычно используется для установок сжигания с большой производительностью (> 4 т/ч по СВ)
Вариант 3	– Система утилизирует энергию достаточно хорошо (немного меньше, чем система по варианту 2)	– Эксплуатация котла с термическим маслом при работе с дымовыми газами, содержащими пыль, может представлять определенные трудности. – При засорении первого теплообменника масляный котел будет испытывать большие термические перегрузки

При смешанной термической схеме удается избежать установки парового котла, наличие которого предполагает серьезные ограничения при проектировании и эксплуатации. Котел с термическим маслом может быть при необходимости заменен котлом с напорной водой.

Каждый из трех описанных выше вариантов имеет свои преимущества и недостатки (табл. 10), которые необходимо учитывать перед тем, как сделать окончательный выбор и перейти к инженерной разработке проекта.

4.2.5.2. Технологии, применяемые в процессах рекуперации энергии

■ Теплообменник предварительного нагрева воздуха псевдоожижения

Теплообменники **конвекционные многоходовые с перекрестными трубками**: воздух псевдоожижения проходит в пучки труб, а дымовые газы — в каландр теплообменника. Такие теплообменники раньше применялись регулярно, но проблемы

возникали из-за нарушения герметичности при переходе трубок в каландр теплообменников. Теплообменники очень чувствительны к присутствию пыли. В частности, это влияет на головной блок, где могут возникнуть отложения, особенно при перегреве дымовых газов до температуры, близкой к точке размягчения золы (на этот процесс также оказывает влияние содержание фосфора).

Теплообменники **с трубками для дымовых газов**: в данном случае работа теплообменника прямо противоположна вышеописанному случаю — дымовые газы проходят по трубкам, в то время как воздух циркулирует в каландре теплообменника. Такие теплообменники отличает простая и компактная конструкция. Тем не менее необходимо предусмотреть компенсационные соединения (температурные швы) на газоотводных трубках, а также следить, чтобы эти трубки не засорялись золой: они должны прочищаться при проведении технического обслуживания.

Теплообменники **радиаторные/конвекционные** имеют двойную перегородку, которая используется как радиаторная часть аппарата. Дымовые газы сначала проходят в радиаторную часть, где они отдают долю своего сухого тепла, и, таким образом, пучок труб подвергается меньшему термическому воздействию.

Радиаторные теплообменники **с трубками для дымовых газов** работают по тому же принципу, что и теплообменники с трубками для дымовых газов.

Для наиболее распространенных случаев установок сжигания осадков (вариант 1) рекомендуется использовать теплообменники с трубками для дымовых газов.

■ Котел-утилизатор пара

В отличие от котлов, применяемых в установках обработки бытовых отходов (с перегретым паром от турбины для производства электроэнергии), в данном случае речь идет о простом котле с естественной циркуляцией, производящем сухой насыщенный пар. Эта установка должна включать градирню, чтобы рассеивать пар, который систематически производится в избыточном количестве во время нагревательных процедур, выполняемых до начала подачи предварительно высушенных осадков в печь. Необходимо отметить, что практически невозможно складировать и разгружать осадки с содержанием СВ от 35 до 65 %.

■ Котел с термическим маслом

Для защиты классических теплообменников от пыли в начале термической схемы должны быть установлены защитные сепараторы (например, циклонного типа).

4.2.6. Эксплуатация

Печь **Thermylis-HTFB**, как и любая другая печь с псевдоожиженным слоем, довольно плохо приспособлена к перепадам объема поступающих осадков, так как имеет постоянный тепловой баланс (допустимы отклонения около 15 % от номинальной нагрузки). Однако данная печь отличается **большой гибкостью при эксплуатации**: легко переносит частые остановы и запуски, что позволяет предусмотреть такой режим эксплуатации, при котором сжигание может быть приостановлено на ночь или на выходные дни.

Для обеспечения контроля за процессом необходимо установить ряд автоматических устройств. В частности, качество сжигания управляется в соответствии с алгоритмом регулирования, и таким образом, постоянного присутствия оператора на посту управления не требуется. Тем не менее для быстрого реагирования в случае сбоя в работе (например, при перебоях в электроснабжении) необходимо, чтобы оператор постоянно находился поблизости.

4.3. Термолиз и пиролиз в обработке осадков

4.3.1. Общие положения и определения

На рис. 27 приведена схема термических процессов.

Мы будем называть **пиролизом** термический процесс разложения ОВ осадков, который проходит **при недостатке воздуха** по сравнению со стехиометрическими расчетами, а **термолизом** — такой же термический процесс, но проходящий при **полном отсутствии экзогенного кислорода**.



Рис. 27. Пиролиз, термолиз, газификация

Недостаток воздуха вызывает следующие последствия:

— разделяются процессы разложения ОВ и сгорания синтез-газа (образуется меньшее количество NO_x);

— образуется меньшее количество дымовых газов (см. табл. 9, строку 3) и полностью или частично удаляется балласт азота в восстановительных зонах;

— появляется возможность регулирования температур разложения ОВ независимо от условий, требуемых для успешного сжигания;

— провоцируется неполное сжигание ОВ (пиролиз), что позволяет перевести некоторые загрязняющие вещества в твердую, а не в газовую фазу. В отсутствие кислорода O_2 (термолиз) все процессы термического разложения являются сугубо эндотермическими. Поэтому необходимо предусмотреть дополнительное введение энергии с помощью рециркуляции тепла, возможной благодаря утилизации энергии в конце технологической линии;

— возникает возможность управления процессом разложения ОВ в различных зонах, а также обработкой связанного углерода.

На рис. 28 показана схема образования **связанного углерода**.

Летучий органический углерод представляет собой фракцию общего органического углерода (ООУ), которая определяется весовой потерей при температуре 550 °C



Рис. 28. Схема образования связанного углерода

и полном отсутствии кислорода. При таком разложении остается субстрат, состоящий из минерального вещества и нелетучего углеродного остатка, который считается минеральным углеродом.

Количество связанного углерода составляет около 15–20 % от ООУ в осадке.

При сжигании в псевдоожиженном слое (окисляющее сжигание) это различие не имеет никакого значения. Избыток воздуха и коэффициенты передачи являются достаточно высокими, чтобы внутри слоя сгорание летучего и связанного углерода было неразличимо.

Совсем иначе обстоит дело в процессах, проходящих «при недостатке воздуха» (пиролиз и термолиз), так как в этом случае такое различие является существенно важным и даже может определять границу, которая разделяет технологии термического окисления, разрушающие связанный углерод, и термические восстановительные технологии, оставляющие связанный углерод неокисленным.

Существует второе основное различие между термолизом и пиролизом — это тип возможной утилизации энергии в конце термической линии обработки. Так как **термолизные процессы** проходят при полном отсутствии кислорода, они позволяют обрабатывать образующиеся газовые продукты с помощью химических технологий, а также получать синтез-газ или биологическое жидкое топливо при конденсации синтез-газа (при этом должен быть подобран соответствующий температурный режим для проведения разложения). Производство синтетического газа и биологического жидкого топлива позволяет более свободно во времени распоряжаться последним (при соответствующем хранении). В силу технологических и термических

ограничений термолиз применяется только для высушенных осадков с содержанием СВ более 90 %.

Пиролиз можно применять к обезвоженным осадкам, если эти осадки позволяют обеспечить автотермичность, а также к высушенным осадкам, содержание СВ которых находится в диапазоне от 65 до 90 %. По сути, этот процесс представляет собой контролируемое сжигание при недостатке воздуха, которое генерирует бедный (по теплосодержанию) синтез-газ — смесь сырого синтетического газа, полученного в результате процессов разложения, и продуктов частичного сгорания, образовавшихся в результате неполного окисления полученных веществ. С энергетической точки зрения нецелесообразно проводить очистку такого бедного синтетического газа, поэтому он должен использоваться как источник энергии непосредственно в технологической линии.

Тепловой КПД термолиза и пиролиза примерно одинаков, однако они различаются по способам реализации:

— в большинстве случаев **термолиз** проводится в реакторе с двойным корпусом (обшивкой), внутри которого вращается барабан; при этом тепло подводится исключительно через корпус (нужно отметить, что существуют и другие решения, в частности способ, разработанный компанией «Lurgi», который, однако, в настоящее время для высушенных осадков не применяется);

— процесс **пиролиза**, описанный выше, обычно проходит в вертикальных ярусных (многоподовых) печах.

В результате термолиза и пиролиза образуется минеральный остаток, состоящий из минеральных зол в том виде, в котором они существуют при сжигании только осадков, но с добавлением связанного углерода (вся масса называется полукоксом). Перерабатывается полукокс в отдельном реакторе за исключением случая, когда пиролиз проходит в ярусной печи, в которой также можно проводить его переработку (см. п. 4.3.2).

4.3.2. Пиролиз в ярусных печах

Известны две основные схемы:

— **вариант 1** (рис. 29): восстановительное разложение ОВ и термическое окисление связанного углерода осуществляются в одной и той же печи. Верхние ярусы предназначены для возможной сушки (если поступают влажные осадки), а затем для пиролиза, а нижние — для окисления связанного углерода. Два газовых потока расходятся в нижнюю и верхнюю части печи и смешиваются при дожигании, во время которого происходит полное сгорание несгоревших газовых остатков, а энергия утилизируется в конце технологической линии;

— **вариант 2** (рис. 30) предусмотрен для обработки высушенных осадков: ярусная печь предназначена исключительно для восстановительного термического разложения ОВ. Полукокс выгружается из печи и направляется в малую печь с классическим псевдоожиженным слоем, в которой он сжигается. Смесь двух газовых потоков обрабатывается с помощью окислительного дожига с утилизацией энергии в конце схемы.

Вариант 2 представляет особый интерес для обработки высушенных осадков, поскольку при нем:

— обеспечивается значительное снижение размеров ярусной печи (приблизительно в два раза). Действительно, кинетика окисления связанного углерода в ярусной печи явно намного ниже, чем в печи с псевдоожиженным слоем;

— появляется возможность более строгого управления процессом пиролиза, так как в этом варианте значительно легче поддерживать температуру на среднем уровне (±500 °С). Таким образом удается следить за тем, чтобы не образовыва-

лись диоксины, а также соблюдать восстановительный режим работы системы (нет необходимости подвода тепла на верхние ярусы — не нужна сушка). В результате образуется сырой синтетический газ, более богатый по теплосодержанию, чем в варианте 1, что позволяет добиться более высоких температур во время дожига;

— печь с псевдоожиженным слоем может использоваться в системах, работающих с агломерирующимся переливающимся слоем, что позволяет вывести оплавленные минеральные золы, а это влечет за собой более высокую степень коксования. В результате процесс окончательного вывоза шлаков уподобляется выведению продуктов сгорания при сжигании бытового мусора;

— смесь двух газовых потоков (восстановительных и окисляющих) при дожигании позволяет достичь более высоких температур (до 1200 °С) практически при отсутствии пыли, что представляет собой положительный результат (не выделяются диоксины и/или NO_x, и отсутствует риск образования накипи на огнеупорном покрытии и теплообменниках).

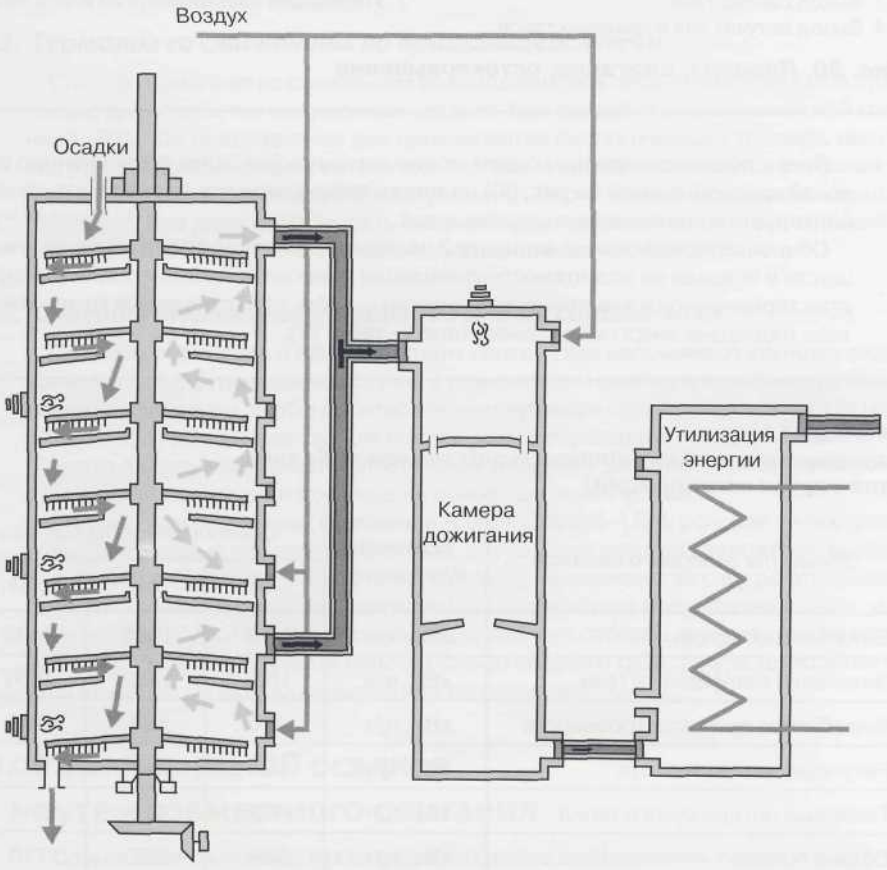
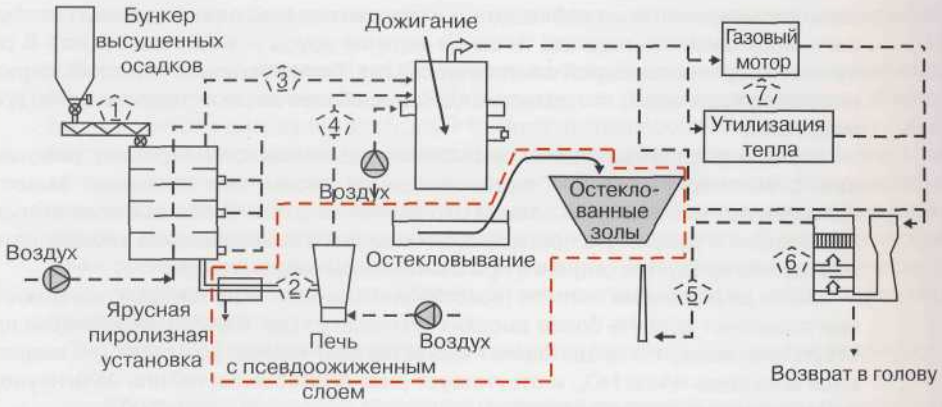


Рис. 29. Комбинированный процесс пиролиза и сжигания в одной ярусной печи



1. Шнековый питатель
2. Выход полукокса
3. Выход синтез-газа
4. Выход летучих зол и дымовых газов
5. Дымоход
6. Промывка газов
7. Утилизация электроэнергии и/или тепла

Рис. 30. Пиролиз, сжигание, остекловывание

Печь с псевдоожиженным слоем можно заменить (см. зону, ограниченную штриховой красной линией на рис. 30) на **плазменную горелку (факел)**, что точно гарантирует остекловывание шлаковых зол.

Общий тепловой баланс варианта 2 показывает влияние содержания летучих веществ в осадках на возможность утилизации энергии при когенерации (производстве термической и электрической энергии — табл. 11) и с помощью котла-утилизатора (передача энергии теплоносителю — табл. 12).

Таблица 11
Газификация и обжиг шлаков (зол): тепловой баланс (для случая когенерации)

Элементы теплового баланса	*Единица измерения*	*Соотношение ЛВ/СВ, %*		
		80	*65*	*50*
Энтальпия осадков	кВт · ч/ч	2297	1865	1435
Энтальпия полученного газа	кВт · ч/ч	1801	1452	1091
Вырабатываемая электроэнергия	кВт · ч/ч	710	558	393
Рекуперируемая теплота	кВт · ч/ч	598	470	332
Тепловые потери сухого тепла	кВт · ч/ч	496	413	344
Общие потери (по отношению к энтальпии осадков)	кВт · ч/ч %	989 43,1	837 44,9	710 49,5

Таблица 12
Газификация и обжиг шлаков (зол): тепловой баланс (для случая производства тепловой энергии)

Элементы теплового баланса	*Единица измерения*	*Соотношение ЛВ/СВ, %*		
		80	*65*	*50*
Энтальпия осадков	кВт · ч/ч	2297	1865	1435
Энтальпия вырабатываемого газа	кВт · ч/ч	1801	1452	1091
Рекуперируемая теплота	кВт · ч/ч	1665	1310	924
Тепловые потери сухого тепла	кВт · ч/ч	496	413	344
Общие потери (по отношению к энтальпии осадков)	кВт · ч/ч %	632 27,5	555 29,8	511 35,6

4.3.3. Термолиз со сжижением во вращающейся печи

Способ термолиза со сжижением во вращающейся печи, применяемый исключительно для обработки высушенных осадков, был разработан австралийской компанией «ESI». Он предназначен для производства биологического топлива, получаемого за счет конденсации синтетического газа, и выгодно отличается от прочих тем, что был первым применен в Австралии (г. Перт) в промышленном масштабе (25 т/сут). Это дает возможность получить опыт эксплуатации, необходимый для разработки следующих проектов и совершенствования технологий.

4.3.4. Способы термолиза с производством синтез-газа

Способы термолиза с производством синтез-газа напоминают технологии, описанные в п. 4.3.3, но в данном случае в термолизном реакторе применяют очень высокие температуры, чтобы добиться более глубокого крекинга органических цепей, а также получить синтез-газ для последующей очистки (от смол, цианидов и т. д.). Очистка такого газа представляет собой довольно сложный в эксплуатационном плане процесс, который пока еще не освоен должным образом.

Способ, разработанный компанией «Lurgi» (способ «LR»), основан на псевдоожижении с помощью синтетического газа, образующегося при разложении высушенных осадков. При этом подвод тепла в реактор происходит за счет рекуперации сухого тепла минеральных зол, получаемых при сжигании смеси шлаков (зол), и связанного углерода. Так как при реализации данного способа возникает та же серьезная проблема качественной очистки синтетического газа, то эта технология пока еще не нашла своего промышленного применения.

4.4. Разложение ОВ осадков путем совместного сжигания

Совместное сжигание, как следует из самого определения, предполагает, что к основному потоку материалов, подвергаемому термической обработке, добавляется поток осадков, обезвоженных и полностью или частично высушенных. Это становится целесообразным при возможности получения экономического эффекта от

дополнительной выработки энергии. Существует четыре варианта совместного сжигания:

— сжигание в печи для промышленных специальных отходов;
— сжигание на ТЭС (теплоэлектростанции);
— сжигание в печи для обжига цемента;
— сжигание осадков с бытовыми отходами.

В трех первых вариантах сжиганию подвергаются высушенные осадки с содержанием СВ выше 90 %. Это ограничение связано с применяемыми технологиями, в соответствии с которыми необходимо одновременно обеспечить максимальное значение НТС и минимальное количество водяного пара в дымовых газах, подлежащих обработке. Сжигание осадков совместно с промышленными специальными отходами или совместное сжигание на ТЭС вряд ли может восприниматься серьезно, по крайней мере во Франции. На сегодняшний день обработка высушенных осадков на теплоэлектростанциях имеет определенную актуальность на территории, например, Германии.

При совместном сжигании в печах для обжига цемента (известны несколько внедрений в Швейцарии) существует дополнительное ограничение, связанное с загрязнениями, содержащимися в минеральных веществах, которые могут изменить качество и характеристики получаемого клинкера. В этой связи особые проблемы создает присутствие фосфора, которое может повлиять на надежность всей технологической линии.

В настоящее время самой распространенной технологической линией сжигания осадков является их совместная обработка с бытовыми отходами в печах с решетками. Таким образом сжигают либо обезвоженные осадки (способ **IC 850**), либо предварительно полностью или частично высушенные (величина НТС осадков в обоих случаях должна соответствовать значению НТС бытовых отходов).

4.4.1. Сжигание вязких осадков совместно с бытовыми отходами: способ IC 850

Обработка бытовых отходов обычно проводится в печах с решетками.

Для введения осадков в печь сжигания бытовых отходов разработано устройство **IC 850**, монтаж которого на передней стенке печи показан на рис. 31. Оно (рис. 32) состоит из ряда шуровочных (перемешивающих) инжекторов, которые приводятся в действие стержнем домкрата. На выходе из инжекторов происходит образование экструдированного «жгута» диаметром 20 мм, который начинает разрываться под действием своего собственного веса (средняя длина сегмента — 10 см); формирующиеся валики падают на решетку печи в начало зоны сжигания отходов.

Совместное сжигание вязких осадков с бытовыми отходами должно проводиться с учетом ограничений, обусловленных процессом сжигания последних, а именно:

— необходимо соблюдать параметры диаграммы сжигания, которая предоставляется изготовителем печи с решеткой (объем обрабатываемых ОВ в зависимости от их НТС и приложенной термической нагрузки);
— нельзя изменять качество получаемых шлаков, так как данная технология направлена на получение легко утилизируемых шлаков в соответствии с нормативами, относящимися к подобным установкам. Таким образом, при совместном сжигании осадков характеристики получаемых шлаков могут изменяться только в пределах установленных значений (в 2002 г. принято соответствующее постановление о шлаках; выдержки из французского законодательства приведены п. 7);

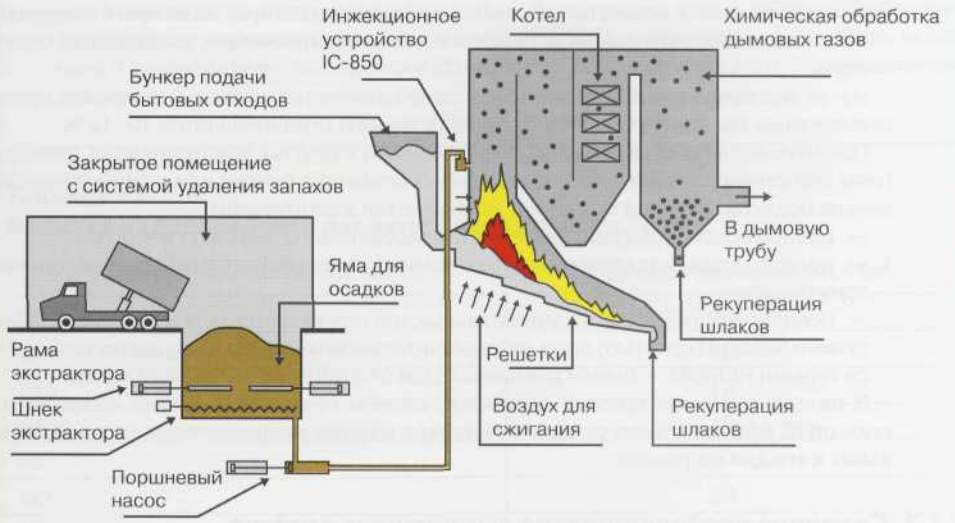


***Рис. 31.** Установка устройства IC 850 на печь с решетками для сжигания бытовых отходов*

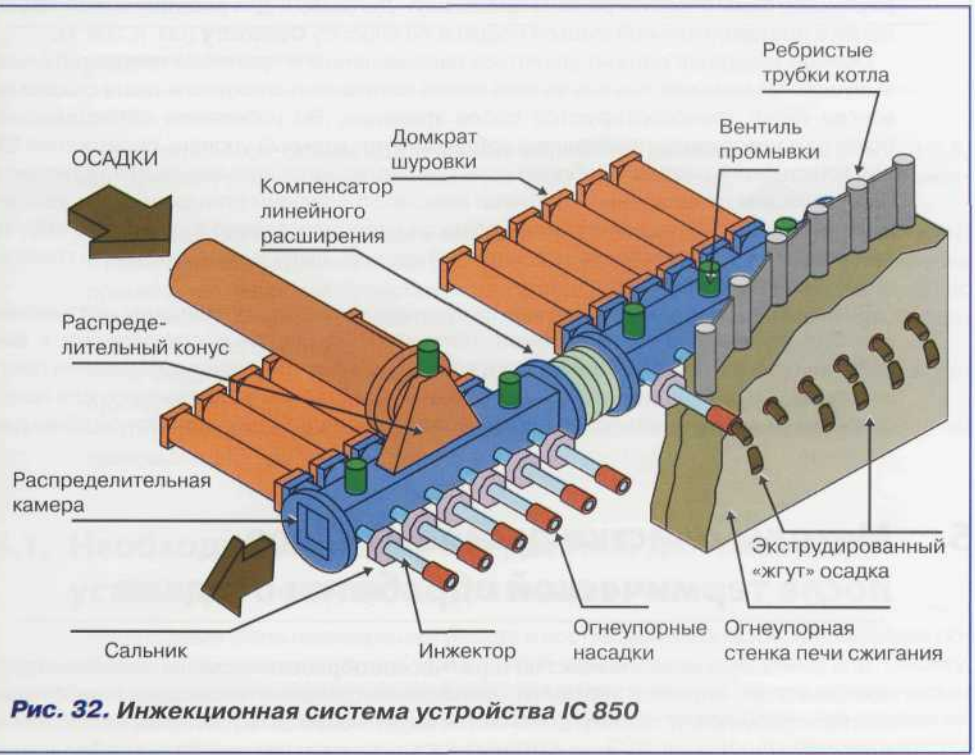


***Рис. 32.** Инжекционная система устройства IC 850*

— необходимо учитывать влияние особых загрязнений, вносимых осадками в систему обработки дымовых газов, и особенно загрязнений, содержащих серу и ртуть.

Из-за вышеуказанных условий отношение количества исходных осадков к массе подлежащих сжиганию бытовых отходов (в тоннах) ограничивается 10–12 %.

Преимущества способа **IC 850** по отношению к другим предложенным технологиям (например, к инжекции обезвоженных осадков в бункер или к пульверизации вязких осадков в камере сгорания) заключаются в следующем:

— равномерное распределение экструдированных осадков по решетке;

— подвод осадков (с сильными эндотермическими свойствами) в самую горячую зону решетки;

— оседание большей части минеральных зол осадков в шлаках и выделение с летучими золами (копотью) лишь их незначительной части (во Франции используется термин REFIOM — шлаки дымовых газов от сжигания бытовых отходов).

В целом, оценивая прямую стоимость данной технологии, можно сказать, что **способ IC 850 сжигания осадков является самым экономичным из предлагаемых сегодня на рынке.**

4.4.2. Сжигание предварительно высушенных осадков с бытовыми отходами

Чаще всего совместно с бытовыми отходами сжигают предварительно высушенные осадки, имеющие ту же НТС, что и бытовые отходы (за счет частичной сушки содержание СВ осадков достигает 65 %). Очистные сооружения в Межеве и Лиможе (Франция) были спроектированы компанией «Дегремон» для работы по этой технологии с предварительной сушкой осадков по способу **Centridry** (см. п. 3.8.1).

Особое внимание должно уделяться перемещению и хранению предварительно высушенных осадков, так как за счет своей остаточной влажности такие осадки не всегда легко транспортируются после хранения. Во избежание затвердевания осадков в накопителе необходимо соблюдать предельный уровень содержания СВ для конкретного осадка, особенно если предполагается временное его хранение с последующим направлением в бункер вместе с пищевыми отходами. Если же приемлемым является вариант сброса осадков непосредственно в приемную яму, то необходимо учитывать только избыточный уровень пыли и необходимость гомогенизации получаемой смеси.

Совместное сжигание полностью высушенных осадков, прошедших окатывание или брикетирование (применяемое, например, на очистных сооружениях г. Вильфранш-сюр-Саон, Франция), также возможно, но при условии соблюдения соответствующего соотношения между осадками и отходами, необходимого для предотвращения местных отвердеваний и отложений осадков на огнеупорной облицовке печей.

5. Методы очистки дымовых газов после термической обработки осадков

Все описанные выше технологии термической обработки осадков: самостоятельное сжигание, пиролиз, термолиз, совместное сжигание — связаны с необходимостью сооружать установки для очистки выделяющихся газов перед их выбросом в окружающую среду. **Состав выбросов должен соответствовать требованиям**

действующих нормативных документов. В настоящее время в Европе действует Европейская директива, принятая 4 декабря 2000 г. (табл. 13), которая была включена в законодательство Франции 20 сентября 2002 г. (см. также п. 7, нормативные документы).

Таблица 13
Выписка из Европейской директивы от 4 декабря 2000 г.

Загрязняющие вещества	*Предельное значение, мг/Нм^3*
CO	50
Общее содержание пыли	10
HCl	10
ООУ	10
HF	1
SO_2	50
NO_x	200
Cd +Tl	0,05
Hg и соединения ртути	0,05
Sb + As + Pb + Co + Cu + Mn + Ni + V	0,5
Диоксины и фураны	0,1 нгТЕ[1]/Нм^3

[1] ТЕ — токсический эквивалент.

Как упоминалось, **объем подлежащих обработке дымовых газов** (см. п. 4.2.5, табл. 9) может очень сильно меняться (от 5000 до 15 000 Нм^3/ч на 1 т СВ) в зависимости:

— **от избытка используемого воздуха** (балластный кислород и особенно азот) и **количества вводимой воды** (влажность поступающих осадков). В этом случае применение пиролиза представляется более целесообразным по сравнению со сжиганием, причем предварительное высушивание осадков является необходимым для любого метода;

— от вида обрабатываемых осадков и особенно содержания в них летучих веществ, которые значительно увеличивают объем продуктов сгорания;

— от применения воздуха (для охлаждения) в технологической линии обработки дымовых газов (см. табл. 9, строка 3).

5.1. Необходимые исходные данные для расчета установки по очистке дымовых газов

Необходимо знать номинальный расход и состав дымовых газов, подлежащих обработке, а также температуру, при которой данные газы поступают в установку. Расход выражают в нормальных кубических метрах в час (Нм^3/ч) или в фактических кубических метрах в час (м^3/ч) при соответствующей температуре. На основании значений объемного или массового содержания CO_2, H_2O, N_2, O_2 рассчитываются

их массовые потоки (с учетом относительной влажности и температуры насыщения). Необходима также оценка содержания загрязняющих веществ, поскольку они могут иметь разную природу и их наличие будет влиять на выбор способа обработки и/или применяемой технологии.

■ Пыль

Необходимо знать содержание пыли в потоке газов, измеряемое в граммах на нормальный кубический метр (г/Нм^3). Оно значительно изменяется в зависимости от проводимого процесса: при самостоятельном сжигании в псевдоожиженном слое содержание пыли составляет от 20 до 50 г/Нм^3, при пиролизе или термолизе — от 1 до 5 г/м^3. Кроме того, оно зависит от вида осадков (сброженные или нет).

■ Загрязнение галогенами

В осадках загрязнение галогенами чаще всего связано с присутствием хлора и фтора. При отсутствии конкретных данных о наличии этих загрязнений в осадках ГСВ содержание хлора принимается равным 1 г Cl на 1 кг СВ осадка. Из практики известно, что количество фтора обычно составляет десятую часть от содержания хлора.

■ Загрязнение серосодержащими веществами

Загрязнение серосодержащими веществами является одним из самых важных, несмотря на трудность его определения. При отсутствии таких данных содержание серы принимается равным 5 г S на 1 кг СВ осадков. Необходимо отметить, что в случае самостоятельного сжигания в псевдоожиженном слое определенная часть оксидов серы SO_2 или SO_3 будет адсорбироваться минеральными золами, которые составляют основную долю пыли, содержащейся в дымовых газах.

■ Загрязнение летучими тяжелыми металлами

Загрязнение летучими тяжелыми металлами представлено в основном ртутью и в меньшей степени кадмием (также можно отметить таллий). Учитывая чувствительность обработки и предельно допустимое низкое значение содержания таких загрязнений, настоятельно рекомендуется проводить специальный анализ. Если же анализ не проводится, то можно ориентироваться на значение 4 мг Hg на 1 кг СВ. Значительная часть летучей ртути в газовой фазе вступает в реакцию с хлором и образует нелетучее соединение $HgCl_2$, растворимое в воде, особенно в кислой среде.

■ Загрязнение нелетучими тяжелыми металлами

Несмотря на свои летучие свойства, свинец, цинк и мышьяк, образуя комплексы с другими соединениями, проявляют себя как нелетучие вещества. Все эти металлы (см. табл. 13) фиксируются на минеральных золах. В свою очередь, это вызывает трудности при работе с золами (шлаками). Особенно непредсказуемым становится **поведение шлаков при тестировании их на вымывание**, которое проводится для выявления фракций, способных к вымыванию, что определяет дальнейшее использование зол (во Франции это регулируется нормативным актом, принятым в декабре 1992 г.).

Особый случай представляет присутствие в осадках хрома (осадки, получаемые в кожевенной промышленности), который при пиролизе сохраняет свою трехвалентную форму Cr(III), однако сжигание переводит его в шестивалентную форму Cr(VI), чрезвычайно токсичную и легко растворимую.

■ **Загрязнение оксидами азота (NO_x)**

Загрязнение оксидами азота трудно предвидеть заранее, и только практический опыт помогает правильному выбору соответствующего способа обработки выбросов. Необходимо отметить, что некоторые местные нормативные акты ужесточают свои требования по сравнению с европейскими директивами (200 мг/Нм^3). Надо признать, что это пороговое значение редко достигается при работе на установках с термической обработкой осадков, поэтому при проведении обработки типа SNCR (от англ. *selective non catalytic reduction* — селективное некаталитическое восстановление) можно гарантировать соблюдение такого предельного значения (см. п. 5.2.4). Однако при ужесточении требований до значения 70 мг/Нм^3 (что соответствует положениям голландских стандартов) только применение обработки типа SCR (от англ. *selective catalytic reduction* — селективное каталитическое восстановление) может обеспечить соблюдение норм.

■ **Загрязнения диоксинами и фуранами**

Загрязнения диоксинами и фуранами также трудно прогнозировать, но при превышении предельного значения в 0,1 нг/Нм^3 необходимо проводить специальную обработку выбросов.

■ **Появление клубов дымовых газов**

Технические требования часто предписывают устранение клубов дыма. Их появление определяется по положению точки, характеризующей относительную влажность дымовых газов на диаграмме влажного воздуха, а также по гидрометрическим параметрам, определяемым метеорологической службой. При необходимости положение этой точки можно изменить, например нагревая дымовые газы.

5.2. Виды очистки дымовых газов

Существуют три основных вида очистки дымовых газов: мокрая, сухая и полумокрая. Наряду с ними можно встретить и комбинированные методы очистки.

5.2.1. Мокрый способ очистки

Мокрый способ очистки основан на изоэнтальпическом расширении дымовых газов, при котором газы в присутствии воды переходят в состояние насыщения. В таких условиях охлажденные и насыщенные дымовые газы могут последовательно подвергаться различным обработкам, в результате которых загрязняющие вещества переходят из газовой фазы в жидкую. Очищенная газовая фаза может быть выброшена в окружающую среду в соответствии с действующими нормативными требованиями, а жидкая фаза должна либо пройти специальную обработку, либо быть возвращена в голову очистных сооружений, если это возможно.

Принцип мокрого способа основан на диаграмме влажного воздуха (рис. 33). В упрощенной форме этот процесс можно описать следующим образом:

— сначала определяют относительную влажность дымовых газов, подлежащих обработке. Она выражается в граммах воды на 1 кг сухих газов (например, точка О на рис. 33, влажность 0,35 кг воды/кг сухого воздуха);

— по вертикали от этой величины находят точку А, соответствующую температуре на входе в мокрую систему (например, 300 °С), затем из этой точки спускаются до кривой насыщения ($\varphi = 1$), следуя прямой линии, параллельной изоэнтальпам (точка В);

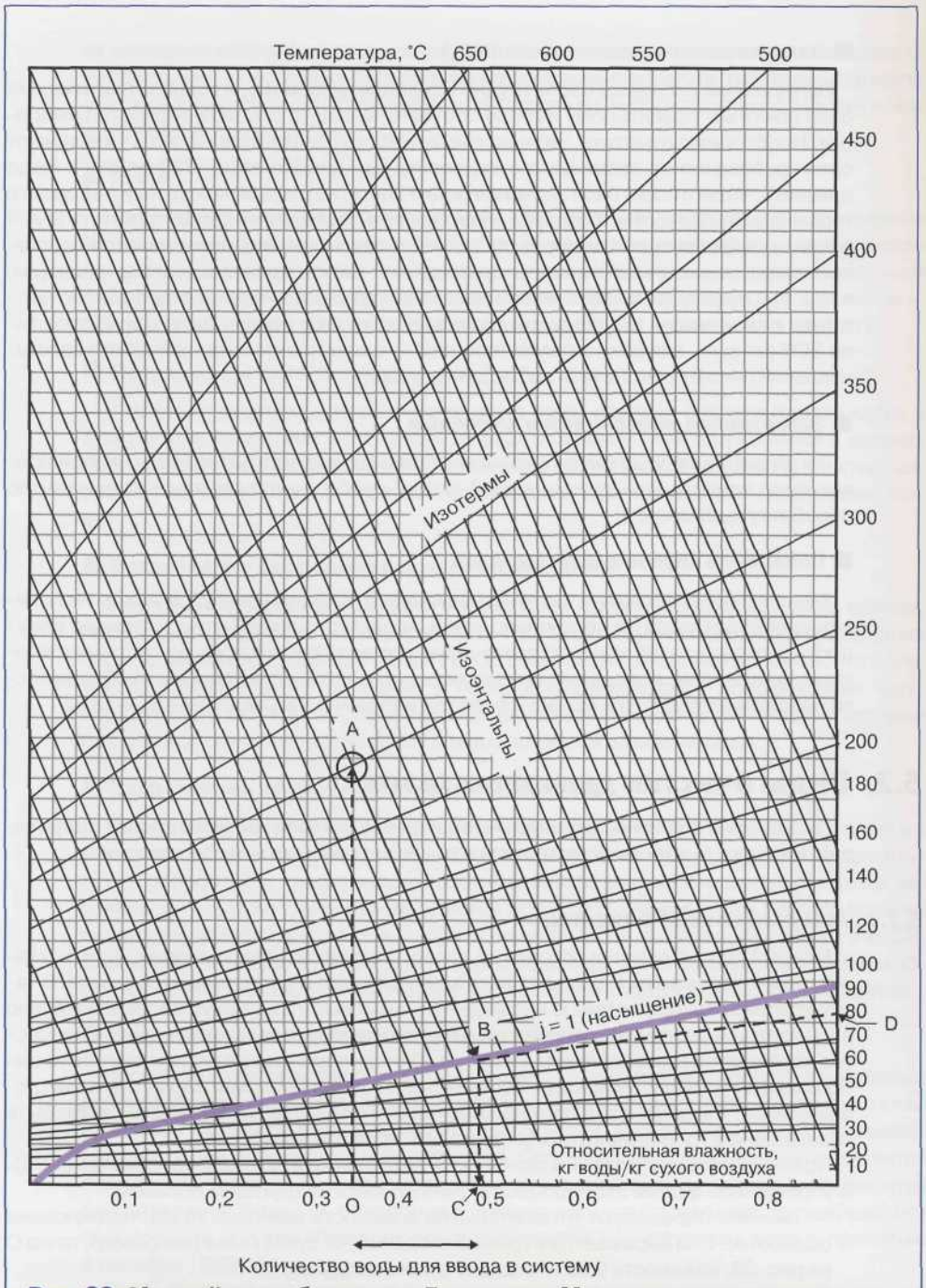
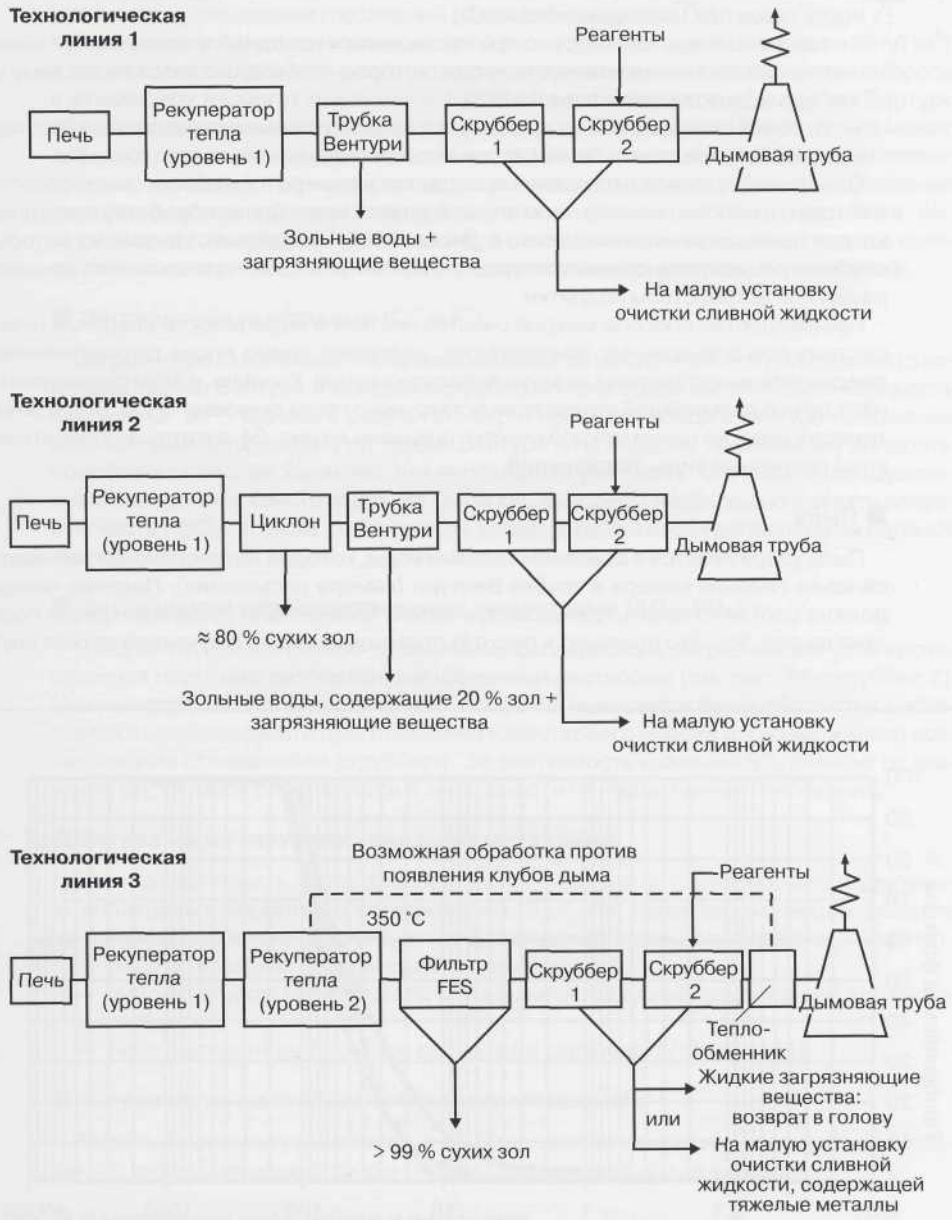


Рис. 33. ***Мокрый способ очистки. Диаграмма Мольера: определение количества воды, которое необходимо ввести в систему, и температуры насыщения дымовых газов***



Технологическая линия 3 имеет версию 3 bis, в которой электростатический фильтр FES заменяется рукавным фильтром. Это означает, что температура на выходе рекуператора уровня 2 не должна превышать 220 °C (этого добиваются с помощью разбавления)

Рис. 34. Мокрая очистка дымовых газов

— от точки B по вертикали спускаются на ось абсцисс, чтобы определить влажность газов при насыщении (точка C);
— разница между влажностью при насыщении и исходной относительной влажностью составляет то количество воды, которое необходимо ввести в систему на 1 кг сухих дымов (длина отрезка OC);
— от точки насыщения B на кривой $\varphi = 1$ проводят линию, параллельную изотермам, чтобы определить температуру насыщения дымовых газов (точка D).

Описанный процесс насыщения проводится в камере насыщения (англ. *quench*), в которую с небольшим избытком впрыскивается вода. Далее обработку продолжают два промывных аппарата (сито с дисками или насадками), каждый из которых снабжен рециркуляционным контуром с устройством слива для снижения концентрации или устройством подпитки.

Преимущество способа мокрой очистки состоит в возможности введения газа в систему при повышенных температурах, например прямо после теплообменника предварительного нагрева воздуха псевдоожижения. Конечно, в этом случае уже не идет речи о дальнейшей утилизации остаточного тепла дымовых газов. Возможные технологические линии мокрой очистки показаны на рис. 34, в которых обрабатываются различные виды загрязнений.

■ Пыль

Пыль удерживается в основном каплями воды, которые интенсивно встряхиваются из-за падения напора в трубке Вентури (камере насыщения). Падение напора должно соответствовать гранулометрической кривой пыли (типичная кривая показана на рис. 35). Это приводит к расходу промывной воды, полученной за счет внут-

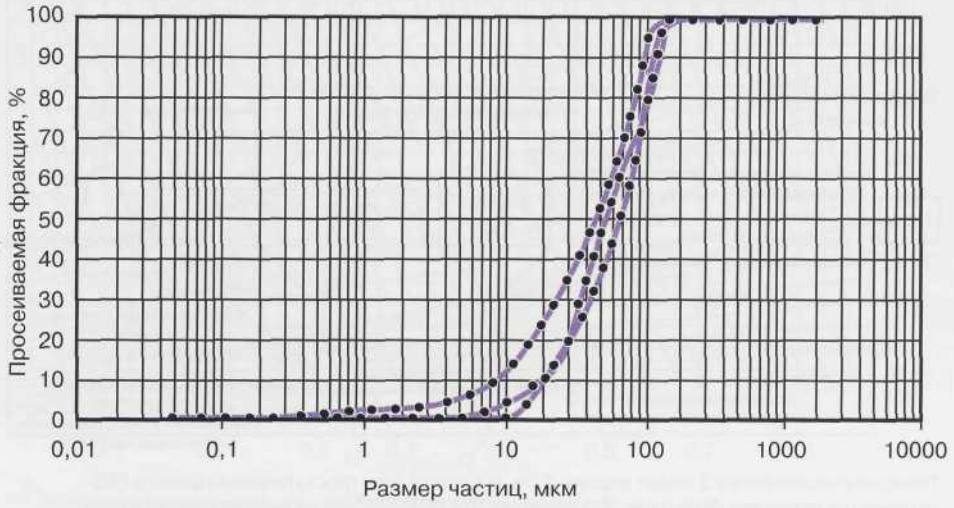


Рис. 35. Гранулометрические характеристики ВВ, содержащихся в дымовых газах, которые образуются при сжигании трех основных типов осадков

ренней рециркуляции объема воды, примерно в 10 раз превышающего объем теоретического насыщения (последний равен длине отрезка OC на рис. 33).

При использовании псевдоожиженного слоя (среднее содержание пыли 30 г/Нм^3), а также с учетом того, что в соответствии с нормативными требованиями выбросы в атмосферу не могут превышать 10 г/Нм^3, необходимо, чтобы трубка Вентури обеспечивала снижение содержания пыли не меньше чем на 99,5 %. Этого можно добиться только при потерях напора выше 100 мбар, иначе потребуется дополнительная обработка с помощью электростатического влажного фильтра, циклонных сепараторов или горячих электростатических фильтров FES (от фр. *Filtre électrostatique*) (см. схемы 2 и 3 на рис. 34); в последнем случае снижается также количество «зольных» вод, которые необходимо отстаивать и выводить из системы.

■ Загрязнение галогенами (Cl^- и F^-)

Загрязнения галогенами очень легко удаляются из системы мокрой очистки (с помощью трубки Вентури и мокрым скруббером) благодаря высокой растворимости анионов Cl^- и F^-. Однако в результате этого процесса среда в контуре промывных вод, которые циркулируют по трубке Вентури и по первому промывному аппарату, приобретает кислый характер, что необходимо учитывать при выборе оборудования и материалов конструкции. Из такой кислой среды необходимо удалять основную часть $HgCl_2$, а также регулировать уровень кислотности добавлением соляной кислоты.

■ Загрязнение серосодержащими веществами (SO_2, SO_3)

Предпочтительный способ удаления серосодержащих загрязнений — это противоточная промывка разбавленным щелочным раствором (см. рис. 34, скруббер 2). Можно использовать известь, однако основной недостаток такой обработки заключается в необходимости приготовления известкового молока и в возможности возникновения отложений на скруббере. Эффективность удаления SO_2 зависит от значения pH, которое регулируется в зависимости от нормативных требований.

■ Загрязнение летучими тяжелыми металлами

Если предположить, что трубка Вентури в сочетании со скруббером не гарантирует соблюдения порогового содержания 0,05 мг/Нм^3 таких загрязняющих веществ из-за присутствия частиц ртути, то требуется дополнительная обработка, а именно:

— либо во влажном электростатическом фильтре;

— либо во втором скруббере со специальной насадкой, содержащей активированный уголь;

— либо с введением перекиси водорода в скруббер 1 (см. рис. 34).

■ Загрязнение нелетучими тяжелыми металлами

Загрязнения нелетучими тяжелыми металлами фиксируются на минеральных золах, но их вымываемая фракция растворима в кислой среде установки.

■ Загрязнения диоксинами и фуранами

Если необходимо обеспечить соблюдение предельного значения выбросов диоксинов и фуранов 0,1 нг/Нм^3, то существует два варианта обработки, а именно:

— введение порошкового угля в камеру насыщения в целях адсорбции диоксинов (уголь переходит в зольные воды);

— в скруббере с дополнительными насадками, содержащими активированный уголь.

■ **Обработка сливных жидкостей**

При мокрой очистке газов образуются сливные жидкости двух видов:

— жидкость, собирающая минеральные загрязнения (порошкообразные вещества). Ее подвергают отстаиванию; в результате в осадке остаются влажные минеральные золы, которые должны быть удалены в соответствии с действующими требованиями, а отстоявшаяся жидкость рециркулирует в технологический процесс очистки газов;

— сливные жидкости от двух скрубберов; они должны проходить обработку на мини-очистных установках перед возвратом в голову очистного сооружения [это напоминает обработку жидкостей при десульфуризации дымовых газов (см. гл. 25, п. 5.1), хотя в данном случае задача не так сложна]. В результате образуется содержащий тяжелые металлы кек, который должен направляться в специальные технические центры первой категории по захоронению отходов (CET 1 по французской классификации).

■ **Клубы дыма**

Для предотвращения появления клубов дыма существуют два решения (см. рис. 34):

— установка двойной системы теплообменников в начале и в конце линии мокрой очистки (принцип технологической линии 3);

— установка трубчатых теплообменников, которые будут генерировать теплый воздух на входе в камеру насыщения (теплый воздух смешивается с очищенными дымовыми газами, в результате чего газы нагреваются и выходят из зоны образования клубов дыма).

5.2.2. Сухой способ очистки

В отличие от мокрого способа при сухом способе очистки дымовые газы обрабатываются в том виде, в котором они появляются на выходе после энергетической утилизации, необходимой для обеспечения соответствия температуры газов применяемым технологиями. Это предполагает наличие управляемой системы охлаждения, которая может быть либо непрямой (с помощью теплообменника), либо прямой за счет введения воздуха или распыления воды (это дает основание во многих нормативных документах называть такой метод полусухим).

Возможные технологические линии сухой очистки показаны на рис. 36, в которых обрабатываются различные виды загрязнений.

■ **Пыль**

Пылевые загрязнения в основном отделяются на первой стадии очистки:

— **разделение в циклонном сепараторе** (см. рис. 36, линия 2) (**или в нескольких последовательных циклонах**); его преимущество в том, что оно не имеет жестких ограничений по температурному режиму. Однако эффективность улавливания пыли очень сильно зависит от ее гранулометрических характеристик и изменяется от 50 до 90 %, поэтому циклонные сепараторы в основном применяют для обработки газов с небольшим содержанием пыли;

— **сухой горячий электрофильтр** (см. рис. 36, линия 3) при максимальной температуре около 350 °С; в зависимости от требуемого уровня задержания пыли данный электрофильтр может применяться для обработки различных газов, а эффективность задержания пыли изменяется от 98 до 99,5 %;

— **рукавный (тканевый) фильтр**; представляет собой установку, которую можно рассматривать как **абсолютный фильтр**, гарантирующий содержание пыли

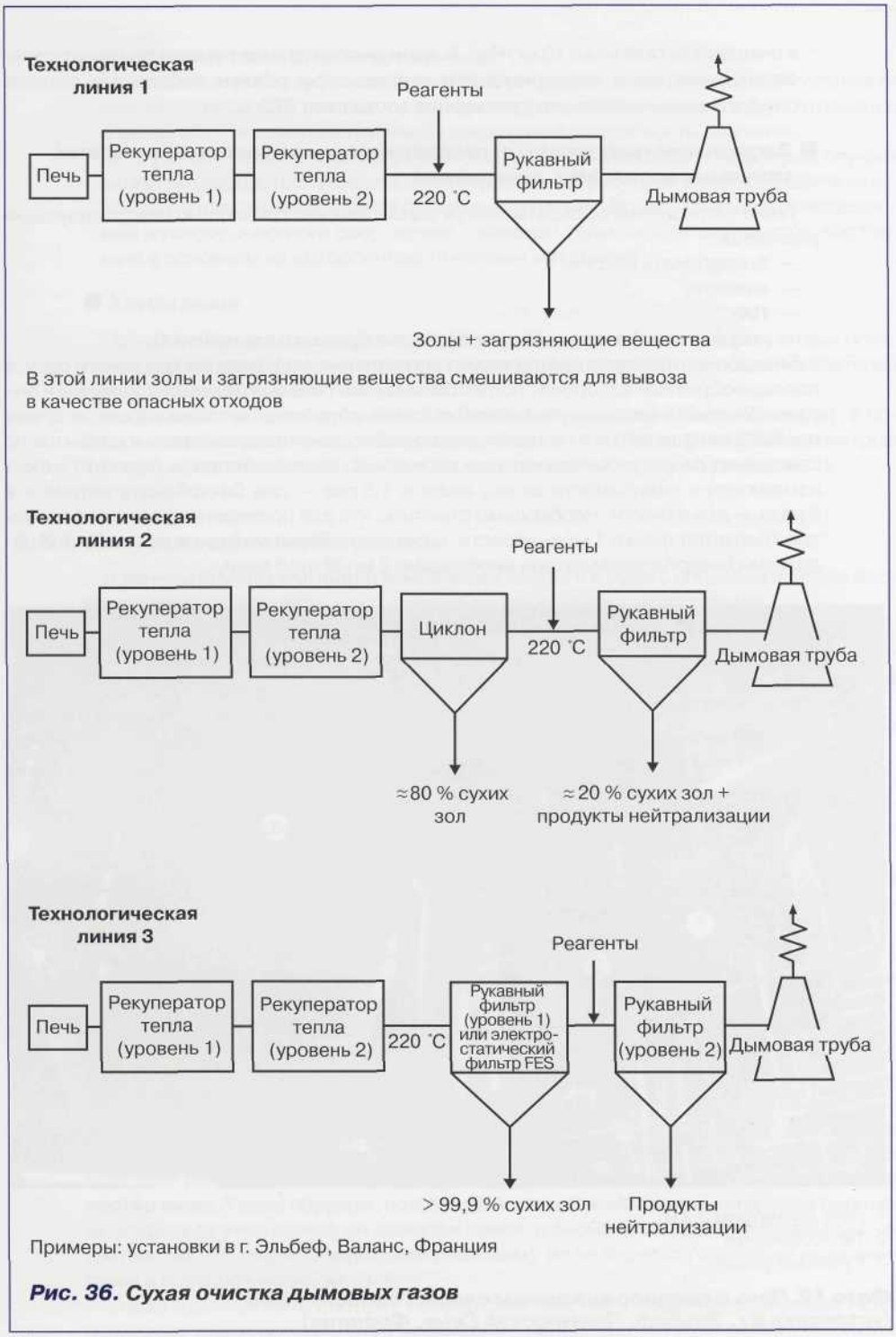


Рис. 36. Сухая очистка дымовых газов

в очищенном газе ниже 10 мг/Нм^3. В зависимости от типа рукавов температурные ограничения могут возрастать: при непрерывном режиме работы для рукавов с тефлоновым покрытием ограничение составляет 220 °С.

■ Загрязнения галогенами, серосодержащими веществами, летучими тяжелыми металлами, диоксинами

Такие загрязнения обрабатываются одновременно с помощью нейтрализующих реагентов:

— бикарбоната натрия;
— извести;
— ПАУ;
— «сорбалита» (смеси извести и порошкообразного адсорбента).

Бикарбонат и известь нейтрализуют загрязнения, содержащие галогены и серу, а порошкообразный адсорбент поглощает летучие тяжелые металлы, диоксины и фураны. Учитывая реакционный принцип сухой обработки, а также короткое время пребывания реагентов в газовой среде, необходимо предусмотреть их избыток по сравнению со стехиометрическими расчетами. Увеличение дозы реагента может изменяться в зависимости от его вида: в 1,5 раз — для бикарбоната натрия и в 3 раза — для извести. Необходимо отметить, что для проведения реакции с известью требуется только 1 моль извести, а для достижения такого же эффекта нейтрализации бикарбонатом натрия необходимо 2 моля этой соли.



1. Печь диаметром 2,3 м
2. Теплообменник
3. Рукавный фильтр

***Фото 12.** Печь с псевдоожиженным слоем Thermylis-HTFB (установка в г. Эльбеф, Приморская Сена, Франция)*

Необходимо также отметить, что:

— применение бикарбоната натрия требует размещения специальной установки для складирования сырьевого материала, его размельчения и приготовления в целях обеспечения достаточной реакционной способности реагента;

— с учетом стоимость захоронения окончательных отходов в некоторых случаях может потребоваться установка для обработки образующегося кека, задача которой заключается в извлечении бикарбоната натрия. Водная фракция, возвращаемая в голову очистного сооружения, содержит только конечный остаток, состоящий в основном из адсорбента с тяжелыми металлами.

■ **Клубы дыма**

Одно из преимуществ сухого способа обработки заключается в отсутствии появления клубов дыма (за исключением случая низких гидрометрических показателей и при температуре значительно ниже 0 °C).

На фото 12 показана установка в г. Эльбеф (Приморская Сена, Франция), в состав которой входит печь с псевдоожиженным слоем **Thermylis-HTFB** диаметром 2,3 м (1), теплообменники (2) и два последовательных рукавных фильтра (3).

5.2.3. Полумокрый способ очистки

В данном случае речь идет о комбинации мокрого и сухого способов очистки с сохранением преимуществ и ограничением недостатков каждого из них.

Мокрый способ очистки имеет два основных недостатка:

— производство зольных вод регулируется нормативными требованиями, которые особенно жестки при высоком содержании зольного порошка (имеющем место при применении псевдоожиженного слоя);

— необходимость обработки сливных жидкостей, образующихся на различных стадиях промывки газов.

Сухой способ очистки также имеет два основных недостатка:

— необходимость охлаждения дымовых газов перед их вводом в технологическую линию обработки; при работе с тканевыми фильтрами такое кондиционирование нужно проводить обязательно;

— избыточные (по сравнению со стехиометрическими расчетами) количества реагентов, которые нужно вводить в систему сухой очистки, приводят к дополнительным эксплуатационным расходам.

Чтобы компенсировать эти недостатки, применяют полумокрый способ (рис. 37), который фактически соответствует **мокрому способу, но без образования сливной жидкости**.

Полумокрый способ заключается в том, что перед мокрой обработкой (скруббера-ми) устанавливается реакционная башня, в которую впрыскивается суспензия, тут же подвергаемая испарению. Работа системы возможна только в том случае, если сухое тепло дымовых газов позволяет компенсировать энергию испарения и выпарить воду, содержащуюся в суспензии. Кристаллизирующиеся соли уходят вниз этой башни или проходят очистку в рукавных фильтрах. Такой принцип очистки подходит только к **дымовым газам, которые содержат незначительное количество пыли**. Таким образом, полумокрый способ может применяться при пиролизе осадков (в этом случае он является более экономичным как по капитальным затратам, так и по эксплуатационным расходам), но не подходит к технологии их сжигания в псевдоожиженном слое.

Чтобы адаптировать систему полумокрой очистки к обработке дымовых газов с высоким содержанием пыли, необходимо перед башней установить устройство

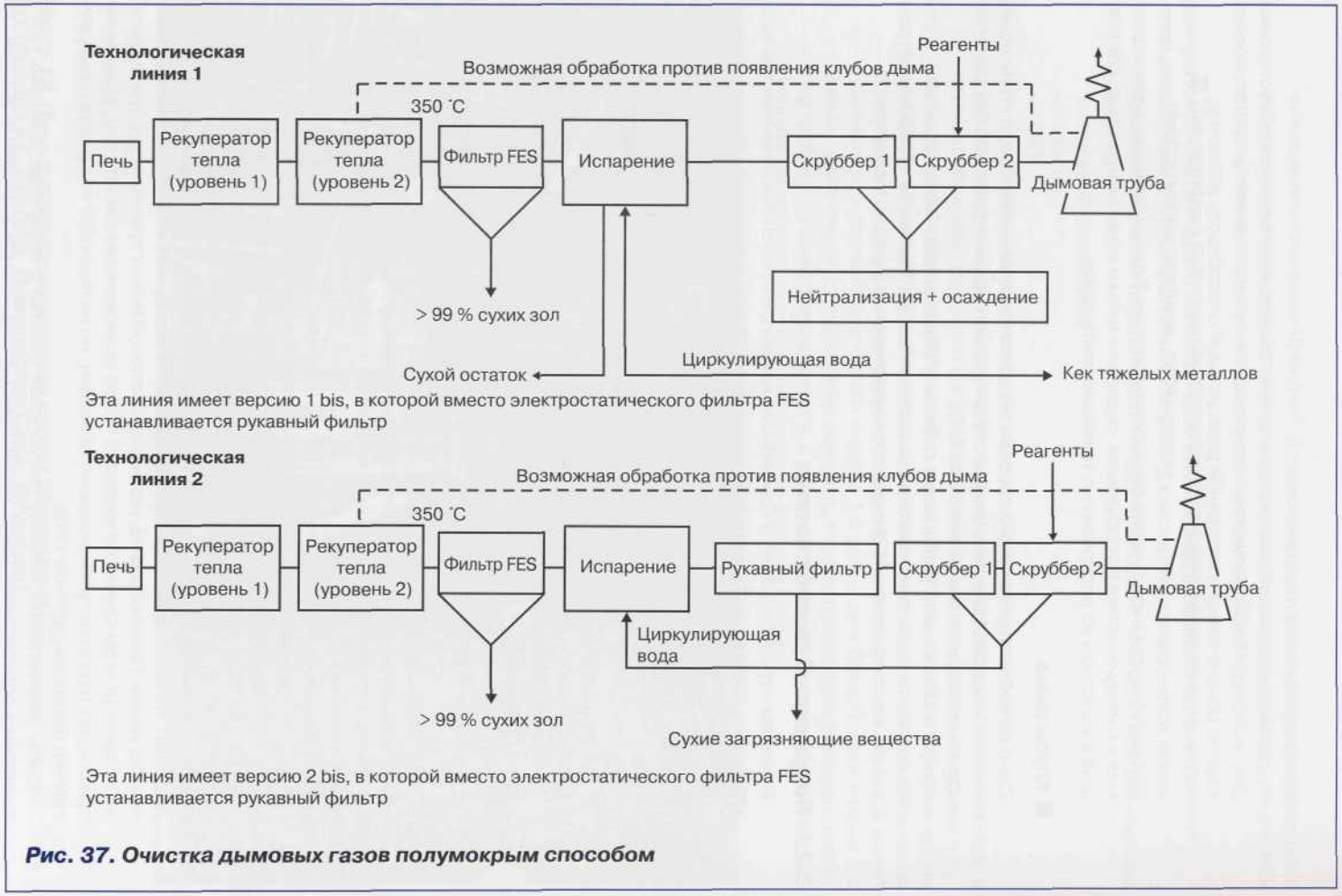


Рис. 37. Очистка дымовых газов полумокрым способом

очистки от пыли, например горячий электростатический фильтр (см. технологические линии 1 и 2 на рис. 37).

5.2.4. Обработка загрязнений, содержащих оксиды азота

Несмотря на все свои преимущества, описанные выше способы не обеспечивают удаления загрязнений, содержащих оксиды азота NO_x. Для этого любой способ следует дополнить технологическим решением, которое бы создавало условия для взаимодействия между аммиачным раствором и оксидом азота в соответствии со следующей общей реакцией:

$$NO_x + NH_4 \rightarrow N_2 + 2H_2O.$$

Катализ реакции можно вызвать двумя способами:

— при высоких температурах (около 900 °С) с помощью **гомогенного катализа**, называемого SNCR (см. п. 5.1);

— при низких температурах (200–300 °С) с помощью **гетерогенного катализа**, называемого SCR (см. п. 5.1); катализатор находится на неподвижном слое носителя, имеющем вид пчелиных сот, через который проходят дымовые газы.

Способ гомогенного катализа, если технология термической обработки осадков позволяет его использовать, очень прост в применении. Достаточно впрыскивать аммиачный раствор или соль мочевины в ту реакционную зону, где температура дымовых газов достигает 900 °С. При мокрой очистке весь возможный избыток NH_3 будет автоматически нейтрализован. При работе в сухой системе очистки возможна установка скруббера на выходе из рукавного фильтра, но, к сожалению, при этом теряются особые преимущества, свойственные сухому способу обработки газов (например, отсутствие клубов дыма и т. д.).

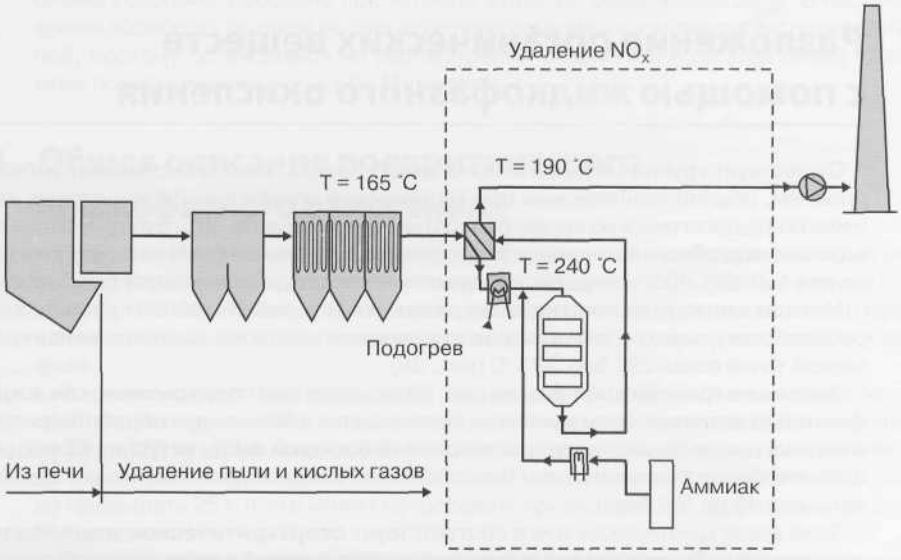


Рис. 38. Включение системы удаления оксидов азота NO_x (способ гетерогенного катализа) в общую технологическую линию очистки отходящих дымовых газов

При самостоятельном сжигании осадков в печи с псевдоожиженным слоем принято соблюдать уровень выбросов 200 мг/м^3, не проводя специальную очистку от оксидов азота. Если характеристики осадков и рабочие условия не позволяют обеспечить этот предельный уровень выбросов, то практический опыт показывает, что можно с полным основанием исходить из предположения, что снижение содержания NO_x будет составлять 50 %. Если 50%-го снижения концентрации оксидов азота оказывается недостаточно для того, чтобы обеспечить соблюдение действующих норм, то необходимо применить способ гетерогенного катализа.

Установить систему гетерогенного катализа намного сложнее. Она должна располагаться в конце технологической линии обработки дымовых газов, так как время действия катализатора значительно сокращается при контакте с загрязнениями (особенно с SO_3) неочищенных газов. При работе по мокрому или полумокрому способу обработки дымовых газов применение этой системы требует:

— монтажа группы масляных термических теплообменников, предназначенных для отбора энергии, содержащейся в поступающих дымовых газах, чтобы вернуть ее в конец линии для нагревания газов до температуры, требуемой для проведения процедуры гетерогенного катализа (для сухого способа обработки установки такой системы не требуется);

— установки второго отсасывающего вентилятора, что обусловлено большой потерей напора;

— установки вспомогательной горелки для точного управления температурой реакции;

— как и для способа гомогенного катализа, предусмотреть систему хранения аммиачного раствора или соли мочевины.

На рис. 38 показана работа системы гетерогенного катализа при сухом способе обработки дымовых газов.

6. Разложение органических веществ с помощью жидкофазного окисления

Существует группа методов окисления ОВ осадка, которая позволяет избежать проблем, обычно возникающих при термической обработке и усложняющих дальнейшую технологическую линию обработки дымовых газов. Эту группу методов объединяют под общим названием жидкофазного окисления (OVH — от фр. *oxydation en voie humide*), поскольку действительно жидкие осадки «сжигаются без пламени».

Методы жидкофазного окисления различаются в зависимости от расположения рабочей зоны, характеризуемой давлением и температурой, по отношению к критической точке воды: 221 бар, 373 °С (рис. 39).

Зоне ниже критической точки на рис. 39 соответствует **подкритическое жидкофазное окисление**. Эта технология была создана в 50-х гг. для обработки осадков и черных щелоков: кислород, растворенный в жидкой фазе, вступает в реакцию с органическими соединениями. При обработке осадков давление может варьироваться от 40 до 100 бар.

Зоне выше критической точки соответствует **сверхкритическое жидкофазное окисление**, при котором растворимостью органических компонентов, а также газов (кислорода) можно пренебречь. Предполагается, что процесс проходит в монофазном режиме, т. е. без стадии переноса кислорода. Таким образом удается добиться очень высокого уровня разложения ОВ (> 99 %) за очень короткий промежуток времени (около 1 мин). Однако применение этого метода имеет ряд трудностей,

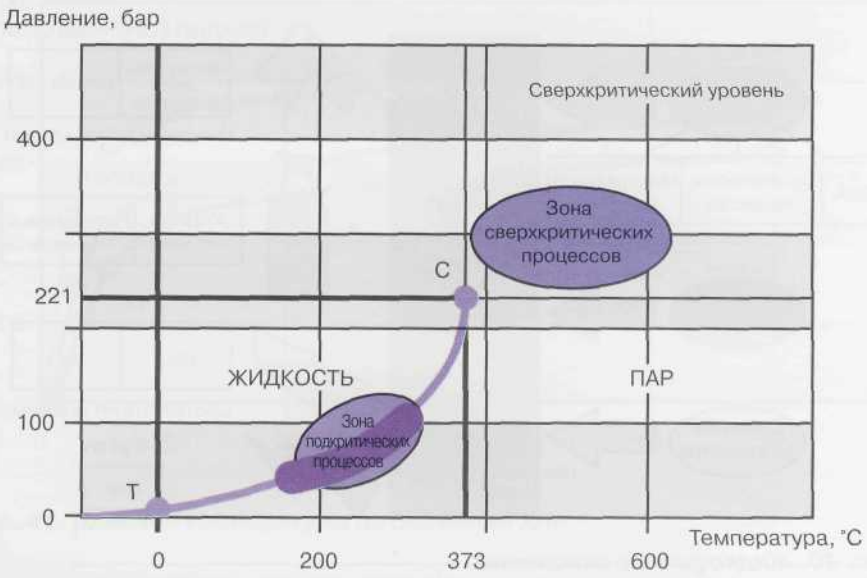


Рис. 39. Классификация методов жидкофазного окисления

связанных с ограничениями по давлению, а также с выделением в осадок минеральных и практически нерастворимых солей. Образование осадка также вызывает проблемы коррозии, особенно при наличии веществ, содержащих хлор. В настоящее время обработка осадков по сверхкритическому методу является экспериментальной, поэтому остановимся на рассмотрении разработанного компанией «Дегремон» подкритического способа **Minéralis**.

6.1. Общее описание подкритического жидкофазного окисления

Подкритическое жидкофазное окисление проводится в реакторах, которые могут работать при температурах, изменяющихся в интервале 220–320 °C, и при давлении от 40 до 110 бар. Рабочее давление поддерживается на уровне, несколько превышающем давление водяного пара, в этих условиях реакция происходит в жидкой фазе.

В зависимости от температурного режима для проведения окисления может потребоваться применение катализатора, при этом время реакции будет составлять от 30 до 120 мин. Для того чтобы обеспечить автотермичность реакции, количество загрязнений, поступающих в реактор и характеризующихся параметром ХПК, должно превышать 25 г/л, что может потребовать проведения предварительного сгущения осадков.

Поэтому жидкофазное окисление применяется при обработке концентрированных, но не обезвоженных осадков (рис. 40). Результаты окисления можно представить следующим образом:

— 80 % ОВ минерализуются в виде CO_2 и H_2O, оставшиеся 20 % растворяются в виде органических соединений, имеющих простую структуру и легко поддающих-



Рис. 40. Жидкофазное окисление

ся биологическому разложению (для которого рекомендуется использовать уксусную кислоту);

— сера, фосфор, хлор и азот, содержащиеся в ОВ осадков, превращаются соответственно в ионы SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl и NH_4^+.

Таким образом, в результате данного процесса окисления образуются:

— газ, состоящий в основном из CO_2 и водяного пара, а также из органического углерода и летучих органических компонентов. Такой газ свободен от пыли и содержит крайне незначительные количества SO_2, NO_x, диоксинов и фуранов. Газ обрабатывается каталитическим окислением в целях удаления перед выбросом в атмосферу органического углерода и летучих ОВ;

— жидкость, содержащая в основном ВВ, минеральные и органические растворимые вещества, а также гидроксид аммония, образовавшийся в результате окисления органического азота. Такая жидкость должна пройти осветление отстаиванием, которое помогает отделить осадок для последующего обезвоживания на фильтр-прессе без кондиционирования. Получаемый кек состоит в основном из минеральных веществ, включая **тяжелые металлы, находящиеся в стабилизированной и невымываемой форме и легко транспортируемые** на захоронение (конечный отход). Кроме того, осадок может содержать небольшое количество ОВ, которое уменьшается при увеличении температуры.

6.2. Способ Minéralis подкритического жидкофазного окисления

6.2.1. Выбор температуры и давления

Для определенного типа осадков температурные условия будут оказывать значительное влияние на эффективность снижения ХПК (рис. 41). На рис. 42 показано, что для большинства осадков при повышении температуры от 220 до 300 °С сниже-

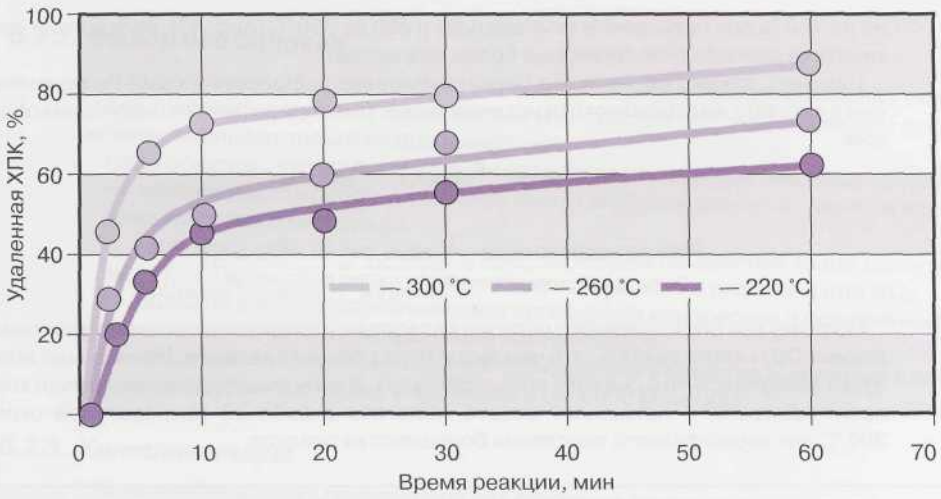


Рис. 41. Влияние температуры на снижение ХПК

ние величины ХПК составляет 20–40 % (при одинаковой продолжительности реакции), и в этом интервале температур разница в эффективности обработки различных видов осадков становится незначительной.

Как и в любой химической реакции, кинетика окисления возрастает с увеличением температуры. Кроме этого растет и растворимость кислорода — приблизитель-

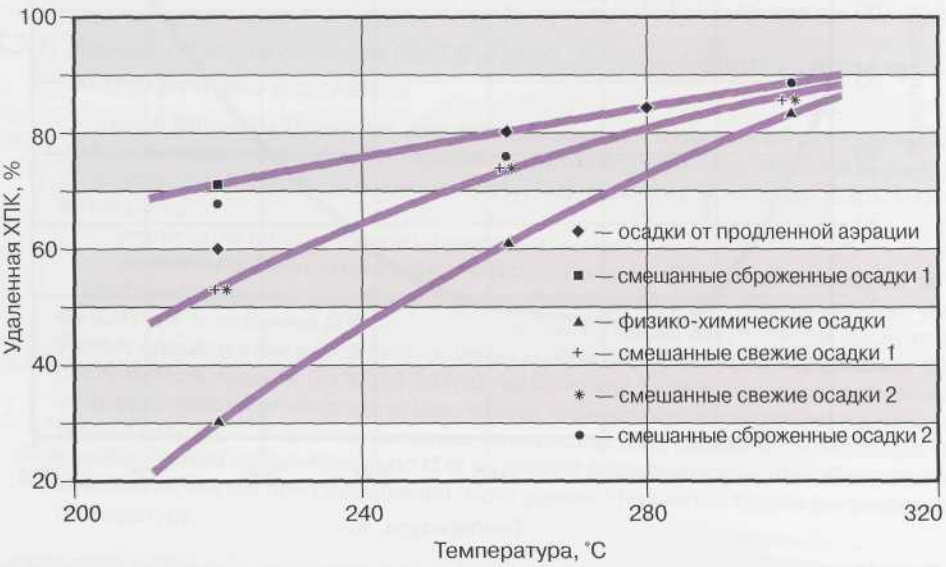


Рис. 42. Зависимость снижения ХПК от температуры для различных осадков

но на 150 % при повышении температуры с 250 до 350 °С (рис. 43), вследствие чего кинетика реакции окисления еще более возрастает.

Наконец, закон Гей-Люссака (закон теплового расширения газов) в применении к системе жидкофазного окисления может быть представлен следующим образом:

$$P_{\text{общее}} = P_{\text{паров}H_2O} + P_{\text{сухого газа}}$$

и

$$\frac{\text{Расход водного пара}}{\text{Расход кислорода}} = \frac{P_{\text{паров}H_2O}}{P_{\text{сухого газа}}} = \frac{P_{\text{паров}H_2O}}{P_{\text{общее}} - P_{\text{паров}H_2O}}.$$

Поэтому для определенного расхода кислорода (связанного с количеством окисленных ОВ) можно сказать, что чем выше будет общее давление, тем меньше воды будет испаряться (что снижает энергозатраты). В силу вышеуказанных причин компания «Дегремон» применяет способ **Minéralis** с рабочей температурой около 300 °С для жидкофазного окисления большинства осадков.

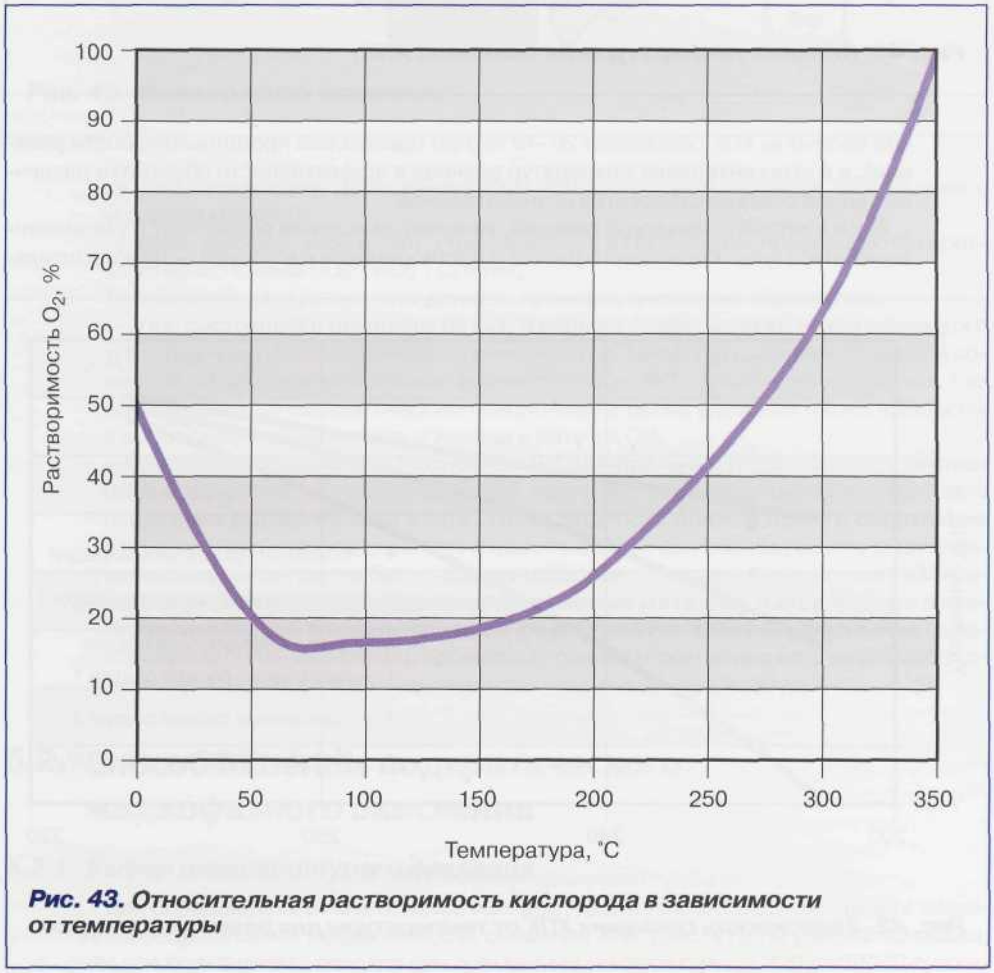


Рис. 43. Относительная растворимость кислорода в зависимости от температуры

6.2.2. Выбор окислителя

Для окисления ОВ осадка можно использовать различные типы сильных окислителей (перекись водорода, озон, чистый кислород), но по экономическим соображениям выбирают только воздух и кислород.

Надо отметить, что при применении воздуха возникают три основные проблемы:

— необходимость работы при более высоком общем давлении, чем при использовании чистого кислорода;

— генерирование более значительных количеств постоянных газов (носителей азота), что повышает риски термического образования оксидов азота NO_x;

— большее электропотребление для проведения компрессии и повышенные затраты на техническое обслуживание компрессоров.

Все это объясняет тот факт, что в последнее время в качестве окислителя в основном используется кислород, в частности в способе **Minéralis**.

6.2.3. Катализаторы

Катализаторы могут применяться для снижения температуры в реакторе жидкофазного окисления. Металлические катализаторы ($CuSO_4$) должны смешиваться с жидкостями, подлежащими обработке, еще до входа в реактор. Однако, по мнению компании «Дегремон», нецелесообразно использовать дорогостоящие катализаторы, а также катализаторы, вызывающие образование побочных минеральных продуктов, которые содержат высокие концентрации металлов, поскольку это затрудняет дальнейшую утилизацию отходов.

6.3. Специфика процесса по способу Minéralis

Схема процесса по способу **Minéralis** показана на рис. 44.

6.3.1. Концентрация осадков (по СВ и ХПК), поступающих в систему жидкофазного окисления

Способ **Minéralis** позволяет работать с осадками различной концентрации, что дает возможность обрабатывать разнообразные осадки и отвечать самым разным запросам. Тем не менее концентрация осадков по ВВ не должна превышать 100 г/л из-за риска:

— увеличения потери напора в теплообменниках;

— снижения обменной способности теплообменника для нагревания осадков.

Как было показано выше, поступающие осадки должны иметь минимальный уровень НТС, т. е. величина ХПК должна составлять не менее 25 г/л, так как выше этого уровня процесс становится автотермичным. При более высоком содержании ХПК поступающих осадков (от 50 до 80 г/л) термический баланс установки становится экзотермическим, и следовательно, можно планировать проведение утилизации тепла в виде пара. В противном случае тепло может быть рассеяно в атмосфере. Но в любом случае концентрация по ХПК не должна превышать максимального значения 120 г/л, так как при превышении этого уровня становится трудно регулировать температуру.

6.3.2. Реактор без разделения стадий процесса

Процесс окисления осадка проходит в реакторе колонного прямоточного типа, в котором создается восходящий поток пузырьков воздуха. В реакторе имеется толь-

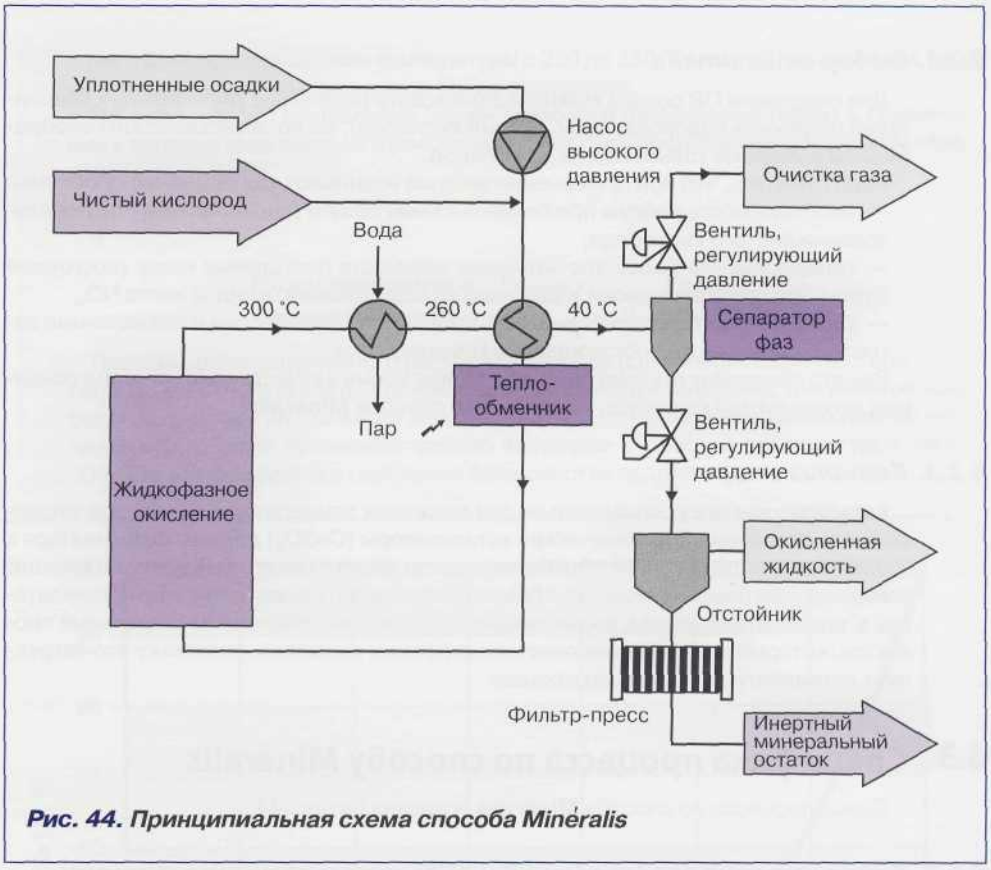


Рис. 44. Принципиальная схема способа Minéralis

ко один выход. Такая конструкция за счет своих гидродинамических параметров обеспечивает отличную однородность температур. Кроме того, она позволяет провести охлаждение всех отходящих продуктов до падения давления и разделения фаз.

Выбор технологического решения, которое позволяет разделять фазы при низких температурах, имеет большое значение для обеспечения безопасности процесса, так как в реакторе не образуется «газовых мешков» и, следовательно, нет рисков расширения газов. Кроме того, это позволяет избежать возгонки металлов и испарения воды, так как спад давления происходит при низкой температуре, а также предотвратить образование отложений коррозионных солей (сульфатов, хлоридов и т. д.) на стенках реактора в газовой зоне и, таким образом, не допустить коррозии стенок. Наконец, данная конструкция позволяет последовательно располагать несколько реакторов, что является особым преимуществом при работе с установками, предназначенными для обработки больших объемов осадков.

6.3.3. Разделение твердой и жидкой фаз

При падении давления твердый остаток отделяется от жидкости путем отстаивания, а затем проходит обезвоживание на фильтр-прессе без химического кондиционирования. Промывка минерального кека также может способствовать снижению содержания ОВ.

Последняя стадия процесса состоит в **доочистке жидкой фазы**: отделенная жидкость характеризуется высоким содержанием биоразлагаемой ХПК и аммиака. ХПК формируется в основном за счет уксусной кислоты (чем выше температура реакции, тем выше ее содержание), которую затем возвращают в головную часть очистного сооружения и вторично используют для денитрификации. Однако кроме ХПК необходимо учитывать и связанный с ней гидроксид аммония, который значительно затрудняет рециркуляцию, так как ХПК нужно будет использовать для денитрификации нитратов, образующихся из аммиачной группы. Таким образом, целесообразно удалять аммиак до возврата жидкости в голову очистного сооружения.

6.4. Отделение аммиака

Отделение аммиака является одним из важнейших процессов в технологии жидкофазного окисления. Проводить его можно либо внутри реактора, либо вне его.

6.4.1. Отделение внутри реактора

Для отделения аммиака внутри реактора требуется использовать специальный катализатор и/или проводить его отгонку.

Гетерогенный катализатор, который позволяет проводить окисление $NH_3 \rightarrow NO_3$, сильно подвержен влиянию температуры, а его эффективность может заметно снижаться при загрязнении некоторыми примесями исходных осадков. Кроме того, когда катализатор исчерпает свой ресурс, то для его замены придется останавливать реактор.

Проводить отгонку аммиака можно только в реакторе с разделением фаз, при этом давление должно быть ниже давления водяного пара при рабочей температуре, чтобы оптимизировать переход аммиака в газовую фазу. Такая отгонка требует повышенного значения pH и, следовательно, необходимости введения соды в систему. Таким образом, реакция отгонки не может проходить до конца, и эффективность отделения при данном способе значительно ниже по сравнению с результатами, получаемыми при проведении этого процесса вне реактора. Окисленная жидкость все еще содержит значительные количества ионов NH_4^+ — выше 500 мг/л, нередко это значение достигает 700–800 мг/л. Кроме того, аммиак переходит в газовую фазу, которая должна также подвергаться обработке в целях соблюдения норм по выбросам токсичных веществ в атмосферу.

В силу вышеизложенных причин **компания «Дегремон» остановила свой выбор на отделении аммиачного азота вне реактора**.

6.4.2. Отделение вне реактора

Можно предложить два достаточно проверенных технических решения — биологическую обработку и физико-химическую обработку.

■ Биологическая обработка

Окисленная жидкость после отделения минерального остатка и охлаждения проходит обработку в отдельной биологической установке, включающей нитрификацию и денитрификацию. При этом в состав установки жидкофазного сжигания необходимо включать дополнительные емкостные сооружения, что в большинстве случаев является нецелесообразным с экономической точки зрения.

■ Физико-химическая обработка

Физико-химическая обработка (рис. 45) проводится в две стадии:

— отгонка аммиака при щелочном значении pH (добавление соды) в колонне, в которую вводится пар или воздух (см. гл. 16, п. 1);

— каталитическое удаление аммиака и летучих ОВ, проводимое отгонкой в две стадии:

- превращение NH_3 в N_2 с помощью специального катализатора в первом контактном аппарате;
- разложение летучего органического углерода на CO_2 и H_2O с помощью второго специального катализатора, размещаемого во втором контактном аппарате.

Такое техническое решение было разработано для обработки газов с **высоким содержанием аммиака и успешно проверено на очистных сооружениях в г. Орб (Франция)**. Оно обеспечивает снижение концентрации аммиака до 150 мг/л и менее, что позволяет сохранить биоразлагаемую ХПК и способствует денитрификации или биологическому извлечению фосфора на основном очистном сооружении.

Разделение реакций окисления ХПК и аммиака имеет ряд серьезных преимуществ, среди которых можно упомянуть следующие:

— так как отгонка проводится при низкой температуре (< 80 °C), то металлы практически не возгоняются вместе с образующимся паром, что способствует продлению срока службы стационарных аппаратов с катализаторами (более 3 лет), которые используются для окисления аммиака;

— кислород, необходимый для превращения аммиака в газообразный азот, поставляется с воздухом, а не вводом чистого кислорода; последний вариант при-

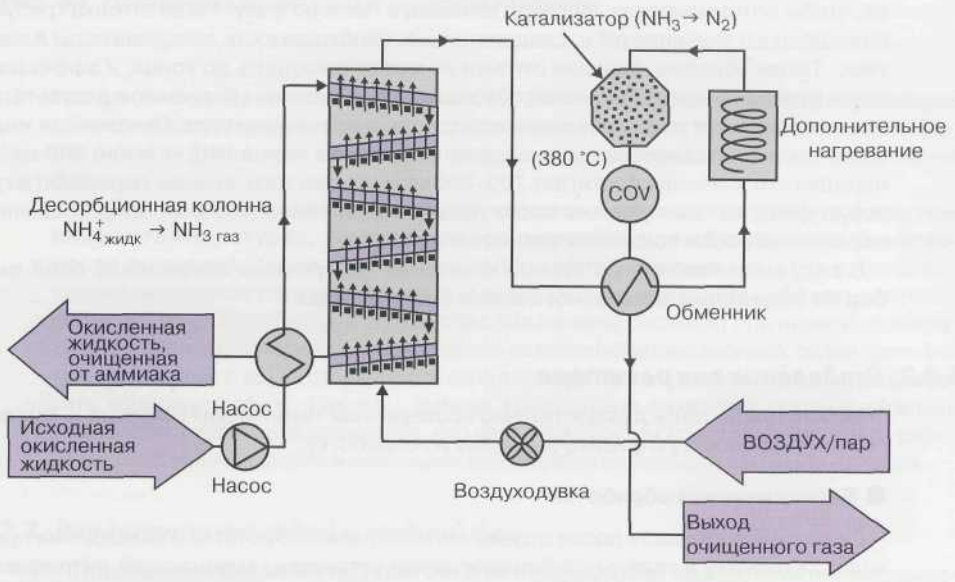


Рис. 45. Отгонка аммиака и каталитическое окисление NH_3 и летучих ОВ

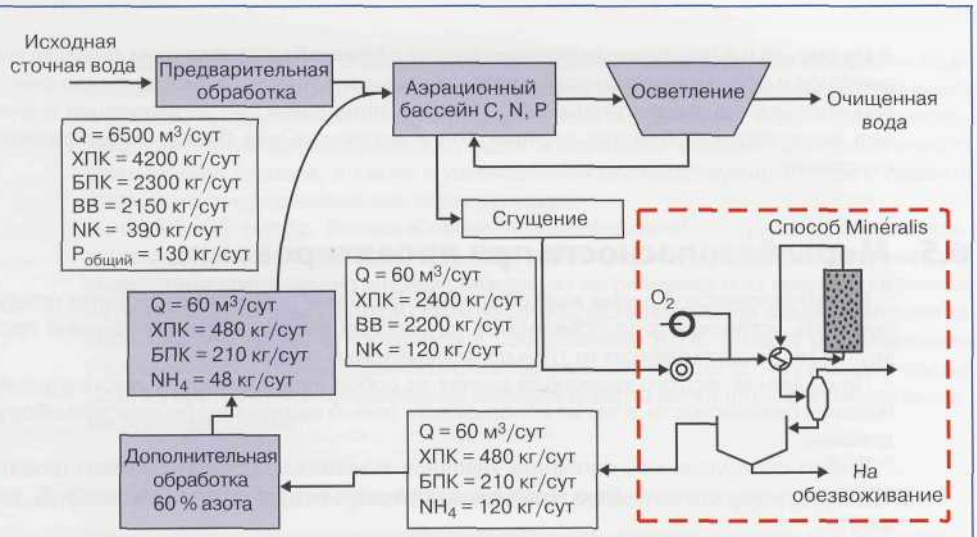


Рис. 46. Применение способа Minéralis на очистных сооружениях производительностью 40 000 ЭЖ

меняется при проведении комбинированной реакции, которая требует дополнительно более 20 % кислорода;
— температура и уровень pH позволяют регулировать эффективность отгонки и адаптировать установку к возможностям очистного сооружения.

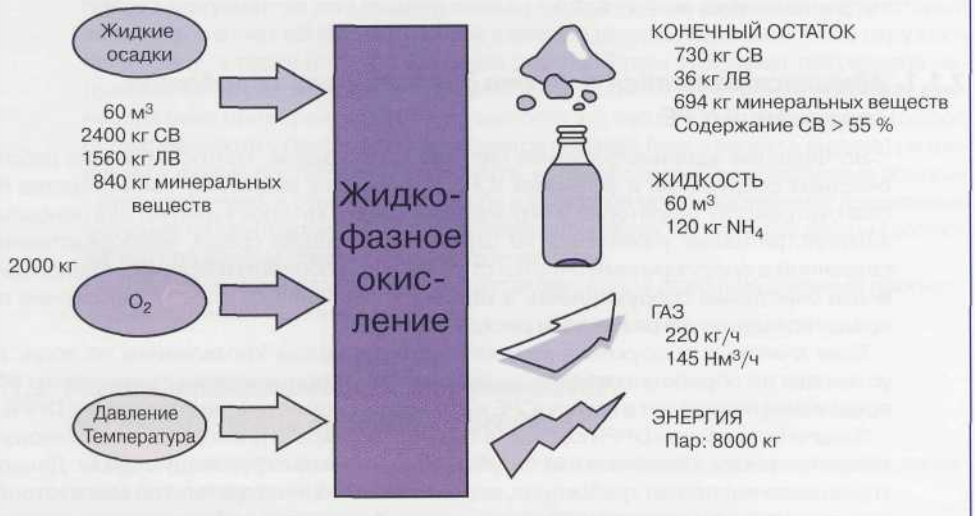


Рис. 47. Суточный материальный баланс жидкофазного окисления на очистных сооружениях производительностью 40 000 ЭЖ

На рис. 46 и 47 показано включение способа **Minéralis** с отделением аммиака вне реактора и с применением каталитических реакций в технологическую линию очистных сооружений, рассчитанных на 40 000 ЭЖ, приведены соответствующие значения параметров обработки сточных вод и материальный баланс жидкофазного окисления.

6.5. Меры безопасности при проектировании

В технологической линии жидкофазного окисления осадков необходимо предусмотреть установку теплообменников, способных выдерживать постоянные прочистки (их частота зависит от типа обрабатываемых осадков).

Применение чистого кислорода влечет за собой необходимость учесть строгие правила безопасности, а также использовать только надежное и безопасное оборудование.

Выбор оборудования, особенно клапанов и насосов, должен соответствовать ограничениям, связанным с высоким давлением в присутствии абразивных веществ.

7. Нормативные документы

7.1. Французское законодательство

Комплекс описанных выше технологий обработки обезвоженных осадков подпадает под действие нормативных документов, относящихся к сооружениям ICPE (от фр. *Installations Classées pour la Protection de l'Environnement* — сооружения и установки для охраны окружающей среды), которые определены законом от 19 июля 1976 г. (см. также гл. 2, п. 6.3.3.1).

7.1.1. Административная система для контроля за работой сооружений ICPE

Во Франции административная система организаций, контролирующих работу очистных сооружений и установок ICPE, относится к ведомству Министерства по благоустройству территорий и окружающей среды, которое курирует два основных административных управления по охране окружающей среды, непосредственно связанной с сооружениями очистки сточных вод и обработки осадков, производимыми очистными сооружениями, а именно Управление по воде и Управление по предотвращению загрязнений и рисков (DPPR).

Если очистные сооружения контролируются в целом Управлением по воде, то установки по обработке осадков в зависимости от применяемых технологий и оборудования подпадают в группу ICPE и относятся к компетенции Управления DPPR.

Задача Управления DPPR состоит в том, чтобы сократить выбросы загрязняющих веществ и риски, связанные с их пагубным влиянием на окружающую среду. Данное управление выполняет требования, определенные Министерством по благоустройству территорий и окружающей среды, которые относятся к оборудованию, классифицированному для защиты окружающей среды.

В структуре DPPR существуют две службы, которые непосредственно отвечают за весь комплекс процессов, связанных с термической обработкой осадков, а именно:

— подразделение SDPD (от фр. *Sous-direction des produits et des déchets* — подразделение продуктов и отходов), задача которого состоит в оценке загрязнений и рисков, генерируемых продуктами очистных сооружений, содействии снижению количества производимых отходов и созданию условий для экологичного уничтожения отходов, а также в установлении соответствующих норм и правил, относящихся к перемещению таких отходов;

— служба SEI (от фр. *Service d'environnement industriel — служба по защите среды вокруг промышленных объектов*). Основная задача этой службы заключается в содействии сокращению и предупреждению загрязнений и их вредного влияния на окружающую среду. В этой связи на службу SEI возлагается задача контроля за соблюдением норм, относящихся к сооружениям ICPE, выдача региональным управлениям по промышленности, исследованиям и защите окружающей среды (DRIRE) инструкций и предписаний, которые должны выполняться промышленными предприятиями.

7.1.2. Основные принципы регламентации работы сооружений ICPE

Французское законодательство устанавливает простую систему работы сооружений ICPE. Промышленные работы, подпадающие под действие этого законодательства, перечислены в специальной номенклатуре, которая предписывает получение разрешения или подачу декларации:

— **декларация** (которая, в сущности, является уведомлением) касается наименее загрязняющих и опасных видов промышленной деятельности. Цель подачи декларации заключается в том, чтобы довести до сведения префекта факт проведения определенных промышленных работ, а также подтвердить готовность соблюдать нормативные требования (префект в свою очередь выдает подтверждение получения декларации);

— **разрешение** выдается для самых загрязняющих и опасных видов промышленной деятельности. Процедура выдачи разрешения начинается с составления **пакета документов для подачи заявки на получение разрешения**, в который включается **отчет об исследовании влияния** данной деятельности на окружающую среду, а также отчет об изучении рисков. Затем этот пакет документов направляется на рассмотрение в префектурные службы. Документы проходят разнообразные проверки, а затем их выносят на публичное обсуждение (опрос общественности). Процедура завершается выдачей (или отказом в выдаче) разрешения в форме постановления префекта, которое содержит нормативные предписания (например, в отношении сбросов и выбросов могут указываться предельные значения концентраций и потоков загрязняющих веществ), которые должны соблюдаться при данном промышленном производстве.

Процедура выдачи разрешения представляет собой довольно сложный процесс, который занимает как минимум 9 мес.

7.1.3. Регламентация работы сооружений ICPE для термической обработки осадков

В целом вышеописанные промышленные технологии требуют как подачи декларации, так и получения разрешения.

■ Термическая сушка

Основные разделы специальной номенклатуры сооружений ICPE для проведения термической сушки:

— раздел 322A «Складирование и обработка бытовых отходов и других городских отходов». Этот раздел предписывает необходимость прохождения **процедуры получения разрешения** с санитарной зоной 1 км;
— раздел 167A; аналогичен разделу 322A, но применяется для случаев обработки промышленных осадков;
— раздел 2915-2 «Технологии нагрева, использующие теплоноситель»:
  • если теплоносителем является минеральное масло, используемое при температуре ниже температуры воспламенения, то достаточно подачи декларации;
  • если используется синтетическое масло, то необходимо проходить процедуру получения разрешения.

■ Сжигание в псевдоожиженном слое, пиролиз и жидкофазное окисление

Эти технологии относятся к разделам 322B и 167C в зависимости от происхождения осадков. Для работы с применением таких технологий необходимо получить разрешение с размещением в радиусе 2 км средств предупреждения о наличии данного производства.

Согласно разделу 220 «Складирование и использование кислорода (специально для технологии жидкофазного окисления)» в зависимости от количества складируемых осадков необходимо проходить процедуру подачи декларации или получения разрешения.

7.2. Европейские нормативные документы, касающиеся сжигания (выписки)

Европейское законодательство устанавливает специальные требования, которым должны соответствовать установки по обработке и сжиганию осадков или отходов. В табл. 14 перечислены технические нормативные ограничения, которые последовательно вводились в действие, при этом Постановление от 20 сентября 2002 г. вводит во французское право последние европейские директивы. Таким образом, как видно из таблицы, эти требования ужесточились.

Таблица 14
Сжигание осадков (сравнение текстов различных нормативных документов)

Требуемые измерения	*Постановление от 25 января 1991 г.*	*Европейская директива от 28 декабря 2000 г.*	*Постановление от 20 сентября 2002 г.*
Постоянные измерения	Только при производительности по отходам > 1 т/ч		
Печь	Температура	Температура	Температура
Дымовые газы	Общее содержание пыли CO O_2 HCl H_2O, кроме измерений на высушенных газах	Температура Давление Общее содержание пыли ООУ CO O_2 HCl HF, только если не проводится удаление HCl SO_2 NO_x, если есть установленные предельные значения H_2O, кроме измерений на высушенных газах	Общее содержание пыли ООУ CO O_2 HCl HF, только если не проводится удаление HCl SO_2 NO_x H_2O, кроме измерений на высушенных газах
Периодические измерения			
Период	1 раз в год	2 раза в год, а в первый год — каждые 3 мес	2 раза в год, а в первый год — каждые 3 мес
Организация	Независимые замеры		
Измерения	Общее содержание пыли HF (кроме расходов < 1 т/ч) HCl CO ООУ SO_2 (кроме расходов < 1 т/ч) Тяжелые металлы (кроме расходов < 1 т/ч)	HF, если такие измерения не производятся в постоянном режиме Тяжелые металлы Диоксины, фураны	Ряд параметров, которые измеряются постоянно HF, если такие измерения не производятся в постоянном режиме Cd Tl Hg Общее содержание других металлов (Sb + As + Pb + Co + Cu + Mn + Ni + V) Диоксины, фураны

Таблица 14 (окончание)

Предельное содержание в дымовых газах	Постановление от 25 января 1991 г.			Европейская директива от 28 декабря 2000 г.			Постановление от 20 сентября 2002 г.			
	Нормальные условия по температуре и давлению при содержании кислорода 11 % в сухом газе									
	Средняя величина за 7 дней, при ежесуточном расчете она должна быть увеличена на 30 %									
	< 1 т/ч	1–3 т/ч	> 3 т/ч	Среднее значение в сутки	Среднее значение/1/2 ч		Ежесуточное среднее значение	Среднее значение/1/2 ч		Разные предельные значения в зависимости от постановления префекта
					100 %	97 %		100 %	95 %	
Общее содержание пыли, мг/м³	200	100	30	10	30	10	10	30		20[1]
ООУ, мг/м³	20	20	20	10	20	10	10	20		
HCl, мг/м³	250	100	50	10	60	10	10	60		
HF, мг/м³		4	2	1	4	2	1	4		
SO_2, мг/м³		300	300	50	200	50	50	200		
NO и NO_2 — выражаются в NO_2, мг/м³				200	400	200				
Новые и существующие установки с производительностью > 6 т/ч							200	400		400[1]
Существующие установки с производительностью < 6 т/ч							400			500[1]
Диоксины и фураны, нг/м³				0,1			0,1			
Pb + Cr + Cu + Mn, мг/м³		5	5							
(Sb + As + Pb + Cr + Cu + Mn + Ni + V + Sn + Se + Te), мг/м³				0,5 (за 8 ч)						
(Sb + As + Pb + Cr + Cu + Mn + Ni + V), мг/м³					1					
(Sb + As + Pb + Cr + Cu + Mn + Ni + V + Sn + Se + Te) + Zn, мг/м³										
Ni + As, мг/м³		1	1							
Cd + Hg, мг/м³		0,2	0,2							
Cd + Tl, мг/м³										
Hg, мг/м³				0,05	1		0,05			
CO — Среднее значение 90 % измерений за 1 сут, мг/м³		150								
CO — Среднее значение 90 % измерений за 1 ч, мг/м³		100								
CO — Среднее значение 95 % измерений, мг/м³				50	100		50	100		100 мг/м³ при средней часовой нагрузке
CO — Среднее значение 95 % измерений за 10 мин, мг/м³				150		150			150	

[1] Действительно только до 1 января 2008 г. для существующих установок.



Глава 20

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ 1349
2. ДОЗИРОВАНИЕ ЖИДКИХ РЕАГЕНТОВ.... 1356
3. ХРАНЕНИЕ И ДОЗИРОВАНИЕ СЫПУЧИХ РЕАГЕНТОВ 1356
4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ И РАСТВОРОВ ИЗ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ 1360
5. ХРАНЕНИЕ, ДОЗИРОВАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ 1373
6. ОСОБЫЕ РЕАГЕНТЫ 1379

Глава 20

Хранение и подача реагентов

При обработке и очистке **воды** используются различные химические реагенты специального назначения:

— специфические:
  - коагулянты: соли алюминия, железа и др.;
  - окислители или дезинфектанты: хлор и др.;
  - флокулянты: полиэлектролиты, добавки и др.;
  - адсорбенты: активированный уголь и др.;

— общего назначения:
  - щелочи: каустическая сода, известь и др.;
  - кислоты: серная, соляная и др.

В гл. 8, п. 3, приведены основные характеристики большого числа реагентов.

1. Общие положения

1.1. Упаковка и подготовка реагентов

Упаковка и подготовка реагентов зависят, в частности:

— от их состояния (твердое, жидкое, газообразное);

— от их свойств (агрессивность, сохранность);

— от способа их транспортировки — в упаковке (невозвратная или возвратная тара) или без упаковки;

— от способа разгрузки и складирования (цистерны, бункеры и контейнеры для средних и значительных количеств, биг-баги для средних количеств, мешки, бочки и канистры на поддонах для небольших количеств).

Наиболее распространенные виды упаковки:

— жидкие реагенты:
  • полиэтиленовые бочки и канистры на 20 и 30 л;
  • прямоугольные пластмассовые контейнеры на 800 л, которые перемещают вилочными погрузчиками. Эти емкости могут опорожняться сверху с помощью сифонов, либо под действием силы тяжести (через отверстие, прокалываемое в нижней части, снабженной стандартным устройством быстрого подсоединения диаметром 50 мм — для гибких шлангов), либо, наконец, отбором под давлением сжатого воздуха (максимум 1 бар);
— твердые реагенты:
  • мешки по 25 или 50 кг на поддонах;
  • бочки металлические, пластмассовые или из картона (например, для безводного хлорного железа);
  • контейнеры большой емкости (биг-баги — см. фото 1 и 2);
— газообразные реагенты:
  • сжиженные газы (хлор, аммиак, углекислый газ) хранятся под давлением в металлических баллонах (вертикальных) или цистернах (горизонтальных) (рис. 1). Жидкость и газ находятся в равновесии под давлением насыщенного пара, соответствующем температуре реагента (6–9 бар при 20 °С для хлора и аммиака, 20 бар при 20 °С для углекислого газа);
  • из баллонов отбирают только газ. Их используют только в **вертикальном положении**. Из верхней части **горизонтальной цистерны** допускается либо отбор газа (используется только верхний кран из двух, расположенных на од-



Фото 1. Контейнер биг-баг. Размеры: примерно 1x1x1 м. Емкость: от 500 кг до 1 т. Прочная оболочка из плетеного полиэтилена. Опорожнение под действием силы тяжести через дно



***Фото 2.** Аспиратор для опорожнения биг-багов*

ной вертикали), либо жидкости из нижней части для направления значительного ее количества в испаритель.

1.2. Размещение

Общее расположение складов, приготовление, дозирование и подача реагентов осуществляются с учетом следующих рекомендаций.

1.2.1. Хранение реагентов

При хранении на складах должна обеспечиваться хорошая сохранность реагентов при морозе, жаре, на свету или при непогоде. Следует учитывать, что:

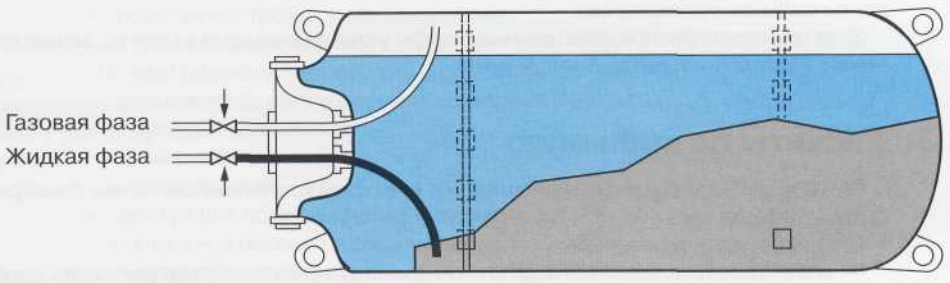


***Рис. 1.** Горизонтальный резервуар (цистерна)*

— жавелевая вода (раствор гипохлорита натрия) разрушается под действием солнечного света или тепла;

— концентрированные растворы каустической соды кристаллизуются при комнатной температуре. Соответствующие цистерны должны устанавливаться в отапливаемых помещениях или обогреваться (50%-й раствор каустической соды кристаллизуется при 10 °С — см. кривую кристаллизации на рис. 20 гл. 8, п. 3);

— при хранении и транспортировке кристаллического хлорного железа ($FeCl_3$, $6H_2O$) нужно избегать температур, превышающих 37 °С, при которых это вещество плавится, и охлаждать его перед взятием больших количеств;

— места хранения хлора должны быть защищены от света, особенно в теплых странах. В частности, при 70 °С в результате расширения жидкости уменьшается свободное пространство в верхней части резервуара, возникает риск разрыва последнего и затем испарения газообразного хлора (смертельно опасного).

Помещения должны быть отапливаемы зимой, так как поступление тепла извне необходимо:

— для поддержания равномерности подачи газа при его откачке;

— для того чтобы избежать образования в трубах жидкости, нарушающей работу хлораторов.

1.2.2. Удобство эксплуатации

Предпочтительна выгрузка реагентов под действием силы тяжести, особенно это касается сыпучих веществ.

Исключение: места хранения жидких опасных реагентов (кислоты и основания) не должны, кроме особых случаев, располагаться на высоте, и особенно над зоной нахождения персонала или занятой оборудованием.

Нежелательно также размещение трубопроводов с коррозионно-активными продуктами над электрооборудованием (двигателями и шкафами управления).

1.2.3. Меры предосторожности

Помещения для хранения хлора должны быть удалены и, как минимум, отделены от других частей сооружений.

Помещения для хранения извести и порошкового активированного угля (ПАУ) обязательно должны быть изолированы перегородками, двери и окна должны быть непроницаемыми, а помещения снабжены установками вытяжки и фильтрации загрязненного воздуха.

Любые процессы автоматического приготовления порошковых флокулянтов должны происходить в помещениях, защищенных от влаги, так как твердые флокулянты сильногигроскопичны.

Электрические распределительные шкафы устанавливаются в местах, защищенных от влаги и пыли сыпучих реагентов.

1.3. Расчеты по хранению

При определении размеров площадей и емкостей хранения (цистерны, бункеры) следует исходить из возможностей местного снабжения.

Следует всегда стремиться:

— избегать опустошения склада (автономность), при этом нужно учитывать сроки поставок некоторых реагентов в различных странах;

— минимизировать транспортные расходы; размеры складов должны быть кратны емкости грузовиков или вагонов.

Во Франции бóльшая часть обычных реагентов (известь, кислоты, раствор каустической соды, хлорное железо, сульфат алюминия и др.) может поставляться в грузовиках-цистернах емкостью порядка 24 т.

Жидкий хлор поставляется:

— в баллонах на 15, 30 и 50 кг;

— в цистернах на 500 (редко) и 1000 кг.

Во Франции эти емкости маркированы на давление 30 бар специализированной службой Министерства горнорудной промышленности.

1.4. Транспортировка и выгрузка

Выгрузка реагентов, упакованных на поддонах, не представляет собой особых трудностей при наличии вилочного погрузчика-подъемника и штабелеров.

Выгрузка реагентов, доставленных навалом, более проблематична, но экономически оправдана для больших объемов поставок:

— сыпучие продукты (известь, активированный уголь) выгружаются из грузовиков-цистерн пневматическим способом сверху в закрытые бункеры. Использованный воздух очищается перед выбросом в атмосферу. Этот способ выгрузки позволяет избежать вредных воздействий, вызванных пылью, которая образуется при механической транспортировке, применяемой для очень неоднородных сыпучих реагентов (например, известь плохого качества);

— жидкие реагенты выгружаются либо под действием силы тяжести, либо под давлением воздуха, либо откачиванием. Грузовики-цистерны обычно оборудованы своим собственным компрессором или насосом.

Из соображений безопасности выгрузку коррозионно-активных реагентов целесообразно осуществлять откачиванием насосом, а не пневматическим способом.

1.5. Доступность

Правильность и точность дозирования реагентов влияют на эффективность процесса обработки воды.

Здания, в которых расположены установки хранения, приготовления и подачи химических реагентов, должны быть легкодоступны для обслуживающего персонала. Должны обеспечиваться:

— визуальный контроль:
  - точек ввода реагентов;
  - надежной циркуляции наиболее важных реагентов;

— простая настройка и регулирование:
  - средств дозирования;
  - контрольно-измерительных приборов (pH-метров, расходомеров);

— возможность растворения порошковых реагентов:
  - сульфата алюминия;
  - гашеной извести;
  - флокулянтов;

— доступ для обслуживания и замены:
  - клапанов насосов дозирования;
  - диафрагм, счетчиков, вентилей на трубопроводах;
  - трубок ввода реагентов;

— доступ для уборки помещений и оборудования:
  - сбор моечных вод и протечек (необходим уклон пола и приямок для отбора);

• специальное покрытие против скольжения в зонах приготовления флокулянтов (вязкие растворы).

Доступность означает также соблюдение правил эргономики:

— удобный доступ для снятия показаний и управления аппаратурой «на уровне человеческого роста»;

— наличие грузоподъемных средств для перемещения бочек и мешков с реагентами.

1.6. Применяемые материалы

В табл. 1 приведен обзор распространенных материалов емкостей, используемых для хранения жидких реагентов. Можно особо отметить следующее:

— пластмассы (ПВХ и в особенности полиэтилен) обычно используются для хранения коррозионно-активных жидкостей;

— армированный полиэстер хорошо подходит для бункеров с известью и других сыпучих продуктов в силу высокой химической и механической прочности, а также слабой шероховатости этого материала;

— низкоуглеродистая сталь благодаря невысокой стоимости и механической прочности может использоваться для резервуаров хранения большой емкости:

• для раствора каустической соды концентрацией менее 47 % при температуре до 50 °С;

• для концентрированной серной кислоты (не менее 92 %) в отсутствии всяких следов влаги (вентиляционное отверстие, защищенное осушителем);

— сталь (даже нержавеющая) исключается для контактов со всеми обычными реагентами, содержащими хлор (хлорное железо, гипохлориты, соляная кислота и газообразный хлор в присутствии влаги).

1.7. Безопасность

Некоторые реагенты, используемые при обработке воды, являются опасными веществами (кислоты, щелочи, хлор, аммиак, озон и др.).

Хранение больших количеств кислот, щелочей или хлора подчиняется очень строгим правилам, которые действуют в каждой стране.

Согласно предписаниям на складе, где хранится хлор, необходим комплект оборудования для его нейтрализации в случае утечки. Воздух, содержащий хлор, подается с помощью вентиляторов в поглотительную башню, где через контактные кольца противотоком движется нейтрализующий раствор (раствор только едкого натра или в комбинации с гипосульфитом натрия).

Учитывая серьезную опасность, которую представляет утечка хлора, необходимо снабдить помещения хранения эффективными приборами обнаружения утечек.

Утечка газообразного хлора из емкости хранения может продолжаться, только если происходит внешний нагрев стенок резервуара до температуры испарения жидкого хлора. С другой стороны, выход газа под давлением из отверстия утечки сопровождается понижением температуры, ведущим к уменьшению количества вытекающего газа.

Следует избегать поливки водой или погружения резервуара с хлором в воду; исключение составляют небольшие баллоны с хлором, когда отсутствует оборудование нейтрализации утечки хлора и когда единственное решение, в случае блокирования крана баллона,— это погружение последнего в нейтрализующий раствор.

При работе с опасными веществами и при их хранении, независимо от существующих правил, необходимо соблюдать элементарные меры предосторожности

Таблица 1
Область применения различных материалов, используемых для хранения реагентов

Реактивы	Материалы и покрытия					
	Емкость бетонная без покрытия	Емкость стальная			Емкость пластмассовая	
		Без покрытия	С покрытием			
			Эпоксидная смола [1], гипалон, полиэтилен	Эбонит	ПВХ, укрепленный армированной стеклянной нитью [1], ПЭВП, полипропилен	Полиэстер, винилэстер
Серная кислота						
H_2SO_4 < 20 %			x	x	x	x
92 % < H_2SO_4 < 98 %		x				
Соляная кислота			x	x	x	
Каустическая сода NaOH от 47 до 50 %				x [2]		
Каустическая сода NaOH < 47 % [3]		x [2]			x [2]	
Силикат натрия	x	x			x	
Сульфат алюминия			x	x	x	x
Хлорное железо			x	x	x	x
Перманганат калия			x	x	x	x
Гипохлорит натрия			x	x	x	x
Бикарбонат натрия					x	x
Хлорит натрия					x	x
Полиэлектролиты	x				x	x

[1] Для ПВХ и эпоксидных смол температура ниже 30 °C.
[2] t < 50 °C.
[3] Товарная каустическая сода после разбавления.

(даже если их необходимость не оформлена законодательно). Можно привести следующие рекомендации:

— использование защитной одежды, очков, перчаток и фартуков во время работы с агрессивными веществами;

— установка душей и специальных устройств для промывки глаз вблизи мест хранения кислот и щелочей и мест их переливания;

— устройство раздельных изолированных приямков под цистернами с кислотой и щелочью;

— понятная и четкая маркировка трубопроводов разных реагентов для предотвращения опасного смешения при их доставке (например, кислота/гипохлорит);

— систематическое обслуживание трубопроводов и устройств мокрой очистки газа, устанавливаемых на горловине резервуара с соляной кислотой, так как ее пары действуют раздражающе на слизистую оболочку дыхательных путей и вызывают коррозию расположенного рядом оборудования;

— опорожнение в нижних точках системы циркуляции опасных реагентов — для обеспечения безопасности действий по обслуживанию;

— следует учитывать, что процесс растворения кристаллического или безводного хлорного железа, негашеной извести, серной кислоты и едкого натра сопровождается **интенсивным выделением тепла** (см. гл. 8, п. 3, рис. 19, 21, 26);

— ПАУ при определенной концентрации в виде пыли в воздухе может самопроизвольно возгораться. Работы с огнем запрещены в соответствующих помещениях, которые должны быть снабжены установками вентиляции и фильтрации воздуха.

2. Дозирование жидких реагентов

2.1. Насосы-дозаторы

Насосы-дозаторы, обычно применяемые при обработке воды, — это объемные насосы, расход которых регулируется изменением длины хода поршня или частоты ходов (рабочих циклов). Такое регулирование может быть ручным или автоматическим (серводвигатель или двигатель с переменной скоростью). В последнем случае ввод реагентов может определяться одним параметром, например расходом воды, или двумя параметрами: расходом воды и величиной pH. Выпускаются насосы, различающиеся по мощности (от нескольких $см^3$/ч до нескольких $м^3$/ч), точность работы которых может достигать $^1/_{1000}$ полной производительности.

Дозирующие насосы могут быть поршневыми, диафрагменными, с механическим или гидравлическим приводом. Они характеризуются расходом реагента, рабочим давлением, точностью дозирования; материал дозатора должен быть совместим с дозируемой жидкостью. Несколько этих насосов можно механически связать между собой в многоканальную установку, и тогда они обеспечивают пропорциональную подачу различных жидкостей.

3. Хранение и дозирование сыпучих реагентов

Основными сыпучими реагентами, используемыми при обработке воды, являются известь, сульфат алюминия и хлорное железо. Особые случаи полиэлектролитов и ПАУ рассматриваются в п. 6.

3.1. Хранение

Для малых сооружений речь может идти о площадках хранения реагентов (в мешках или контейнерах). На средних и больших сооружениях используются бункеры.

Вместимость бункера может быть различной (от 15 до 200 м^3, даже до 400 м^3) в зависимости от мощности сооружения и требуемой автономности. Реагенты доставляются навалом грузовиками или вагонами. Бункеры — металлические, из армированного стекловолокном полиэстера или бетонные. Они имеют цилиндроконическую форму.

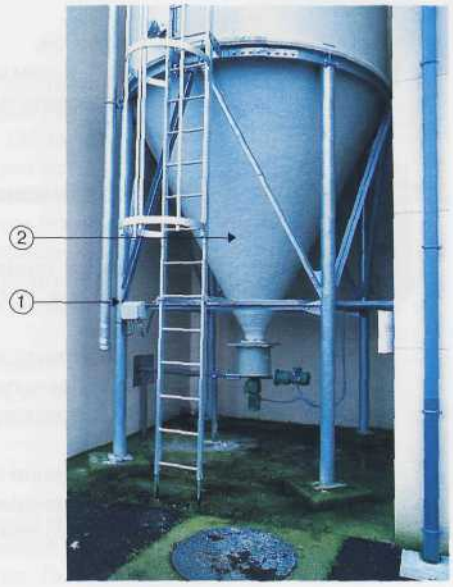


***Фото 3.** Бункер с известью*

3.1.1. Особенности бункера

Бункер для хранения реагентов (фото 3) должен быть оборудован вентиляционным люком с пылеуловителем и редукционным клапаном безопасности от повышенного давления. Трубопровод загрузки диаметром 80 или 100 мм (1) должен иметь изгибы с радиусом кривизны, достаточным для минимизации износа и потери напора. По возможности длину этой трубы также следует ограничить. Бункер следует заземлить для предотвращения накопления статического электричества. Вместимость склада реагентов должна значительно превышать (минимум на 50 %) объем поставки.

Чтобы облегчить выгрузку, дно бункера выполняется в виде конуса с углом по меньшей мере 60°.

3.1.2. Загрузка бункера

Подача реагента в бункер производится с помощью компрессора, установленного на грузовике или стационарном пункте, по гибкому шлангу, подсоединенному к восходящему трубопроводу бункера с помощью устройства с защелкой. Давление перекачивания не должно превышать 160 кПа.

Возможно несколько способов контроля уровня реагента в бункере:

— измерением объема (не рекомендуется для засоряющих продуктов);



***Фото 4.** Нижняя часть бункера с устройством подачи «Sodimat»*

— вибрирующей пластиной;
— возвратно-поступательным щупом с механическим приводом.

Примечание. Контролировать наполнение можно также путем взвешивания бункера.

3.1.3. Приспособления, предназначенные для облегчения выгрузки реагентов

Сыпучие продукты имеют тенденцию образовывать сводообразные или цилиндрические полости в бункере. Избежать этих явлений позволяют несколько решений:

— механическое устройство подачи с гибкими пластинами (см. фото 4): ее вращение обеспечивает высыпание продукта (рис. 3);
— вибраторы (применяются с осторожностью, поскольку могут привести к уплотнению продукта);
— псевдоожижение: введение воздуха низкого давления (от 20 до 60 кПа) через распределители, установленные в конической части бункера. Этот способ дает хорошие результаты только при использовании с перерывами и совершенно сухим воздухом.

3.2. Дозирование реагентов

3.2.1. Объемные дозаторы

3.2.1.1. Подающее устройство с вращающейся крыльчаткой

Этот тип дозирования (рис. 2) используется на сооружениях, где нет необходимости в большой точности. Подающее устройство может управляться с помощью реле времени или двигателем с изменяющейся скоростью. Дозируемая подача может изменяться в диапазоне 50–1000 л/ч.

Это устройство в силу своей герметичности может обеспечивать равномерное питание системы пневмотранспорта.

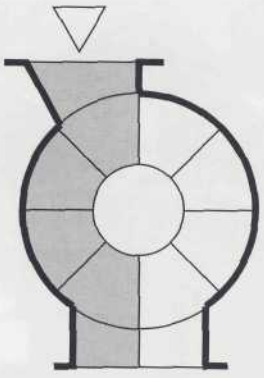


Рис. 2. Подающее устройство с вращающейся крыльчаткой

3.2.1.2. Дозатор с поворотным диском

В основании загрузочной воронки расположен диск (фото 5), поворачивающийся с постоянной скоростью. От нее нож, направление которого регулируется, отсекает больший или меньший слой реагента.

Дозатор с поворотным диском имеет бóльшую точность, чем дозатор с вращающейся крыльчаткой. Он подходит для подачи таких реагентов, как известь, карбонат кальция или натрия, в диапазоне расходов 10–1000 л/ч.

Изменение расхода реагента осуществляется изменением положения ножа, двигатель имеет постоянную скорость и функционирует непрерывно или периодически. Может также использоваться двигатель с изменяющейся скоростью.

3.2.1.3. Шнековый дозатор

Этот тип дозатора позволяет подавать с достаточной точностью бóльшую часть сыпучих реагентов, включая реагенты, склонные к текучести. Он загружается из бункера, оснащенного подающим устройством (рис. 3). Подающее устройство обеспечивает регулярное снабжение шнека продуктом постоянной плотности. Таким образом, наполненный шнек своим вращением увлекает требуемое количество продукта в до- зирующую трубу. Шнек и дозирующая труба — гибкие или жесткие.

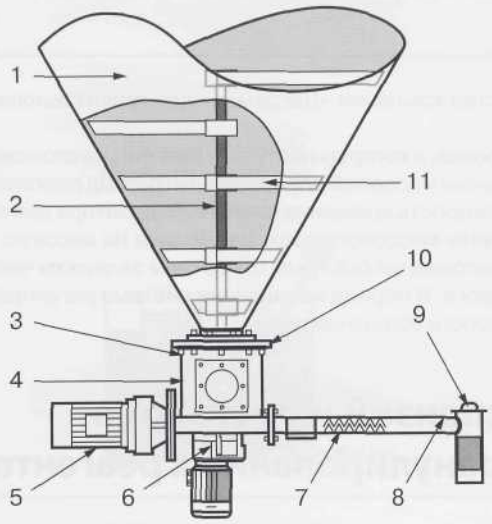
Хотя оптимальной является горизонтальная конфигурация, *дозатор со шнеком позволяет, если необходимо*, поднимать продукт на небольшую высоту.



***Фото 5.** Дозатор с поворотным диском, снабженный вихревой камерой. Вид с открытой крышкой*

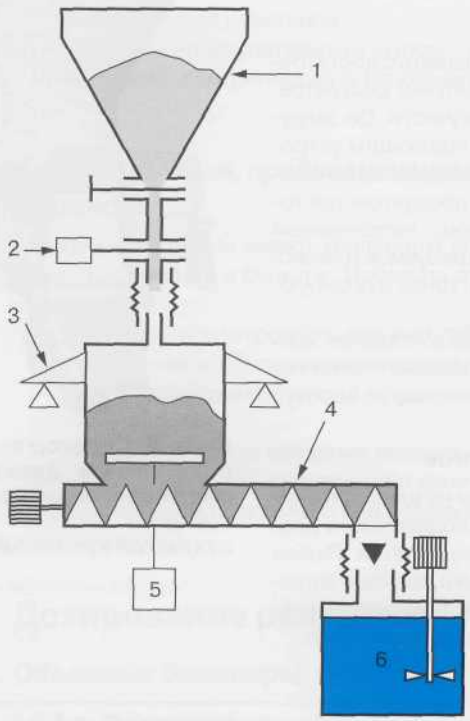
3.2.2. Гравитационное дозирование

На гравитационное дозирование не влияют явные изменения кажущейся плотности подаваемого реагента, так как он непрерывно взвешивается. Любое отклонение измеренного массового расхода от заданной величины приводит в действие устройство распределения, которое стремится погасить его.



1. Воронка бункера
2. Турбина подающего устройства
3. Свободный фланец
4. Корпус подающего устройства
5. Привод дозатора
6. Привод подающего устройства
7. Шнек
8. Труба дозатора
9. Гибкая лопатка
10. Задвижка
11. Разрыхляющее устройство

***Рис. 3.** Подающее устройство с пластинами и дозатор со шнеком «Sodimate»*



1. Воронка заполнения
2. Дисковый затвор
3. Подвешенная весовая воронка
4. Шнековый дозатор
5. Скребок
6. Бак-смеситель

Рис. 4. Схема гравитационного дозатора (по потере веса) компании «Дегремон»

На рис. 4 представлено устройство компании «Дегремон» для гравитационного дозирования (по потере веса).

Промежуточная дозирующая воронка, в которую поступает реагент, расположена на весах, измеряющих действительный массовый дозированный расход реагента, а система регулирования изменяет скорость вращения шнекового дозатора для снятия отклонения от заданной величины массового расхода. Подача на весовую воронку осуществляется с воронки наполнения быстрым открытием задвижки черпака большой подачи до верхнего порога. В период наполнения система регулирования блокируется на последней скорости вращения шнека.

4. Приготовление суспензий и растворов из порошковых и гранулированных реагентов

4.1. Общие принципы

Твердые реагенты, используемые при обработке воды, чаще всего переводятся в водный раствор или суспензию, что позволяет облегчить:

— транспортировку к месту использования;

— смешивание с подлежащей обработке жидкостью;
— регулярность и точность дозирования.

Приготовление растворов и суспензий обычных реагентов (хлорид натрия, сульфат алюминия, хлорное железо, гашеная известь) не представляет собой особых трудностей, когда эти реагенты имеют однородный гранулометрический состав и контролируемое содержание примесей. В противном случае принимаются специальные меры:

— для удаления примесей;
— для использования реагентов в кусковой форме или уплотненном состоянии.

Установки для растворения и перевода в суспензию должны быть адаптированы к реальному качеству имеющихся в распоряжении твердых реагентов (гранулометрия и примеси).

Поддержание во взвешенном состоянии реагентов, обладающих способностью формировать пробки или отложения на стенках, таких как известь или активированный уголь, предполагает соблюдение особых условий.

Для перевода в раствор или суспензию твердых реагентов чаще всего применяются:

— механическое перемешивание (рис. 5);
— принудительная рециркуляция растворяющей воды (рис. 6).

Перемешивание суспензий должно поддерживаться постоянно, для растворов оно обычно применяется только во время растворения.

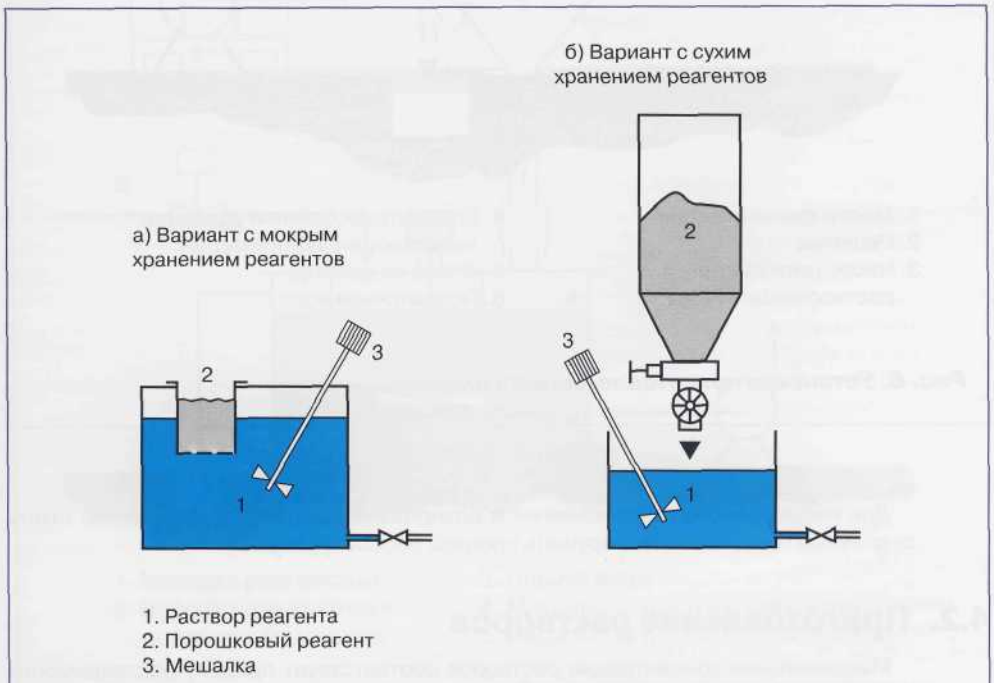
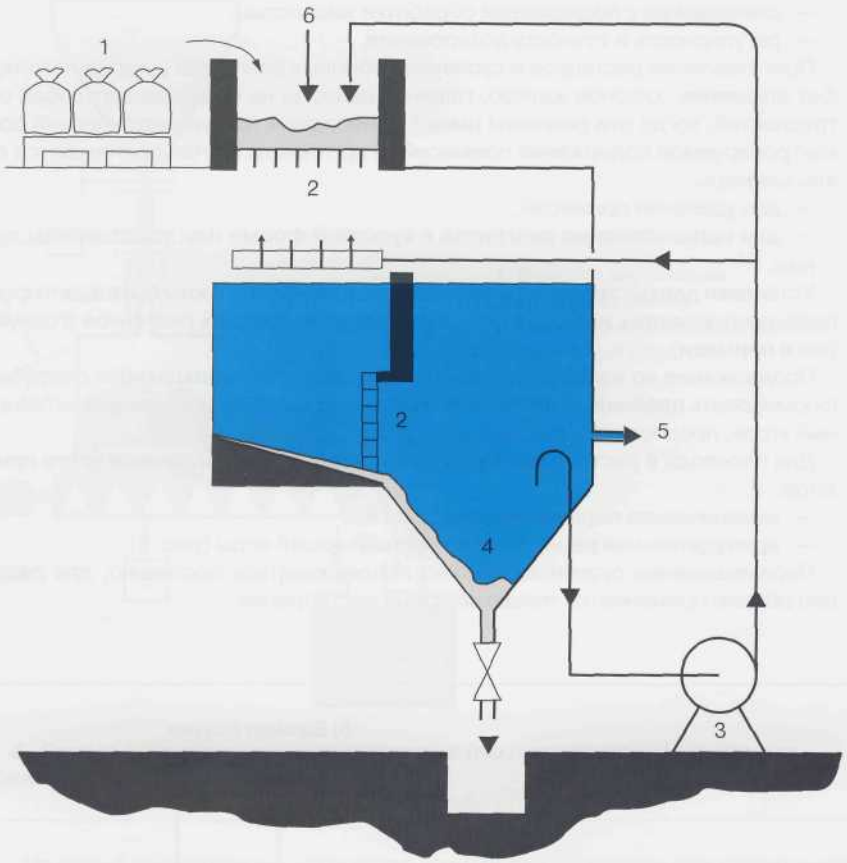


Рис. 5. Приготовление растворов или суспензий



1. Место хранения соли
2. Решетки
3. Насос циркуляции растворяющей воды
4. Концентрирование и удаление нерастворенных примесей
5. Отвод на дозатор
6. Подпиточная вода

Рис. 6. Установка приготовления рассола

Для непрерывного приготовления и дозирования реагентов необходимо иметь отдельные баки, чтобы не нарушать процесс обработки воды.

4.2. Приготовление растворов

Максимальная концентрация растворов соответствует пределу растворимости реагента (насыщению) при данной температуре (см. гл. 8, п. 3). Для большинства растворимых реагентов имеется прямая зависимость между концентрацией раствора и плотностью, что упрощает контроль.

4.2.1. Хлорид натрия

Он используется как реагент для регенерации ионообменных материалов (умягчение, денитратизация питьевой воды). На рис. 6 показан пример установки приготовления рассола для крупной станции.

Дозирование осуществляется из отдельного бака, содержащего рассол определенной концентрации, обычно близкой к насыщению. Контроль осуществляется с помощью измерителя плотности (см. гл. 8, п. 3.2.1).

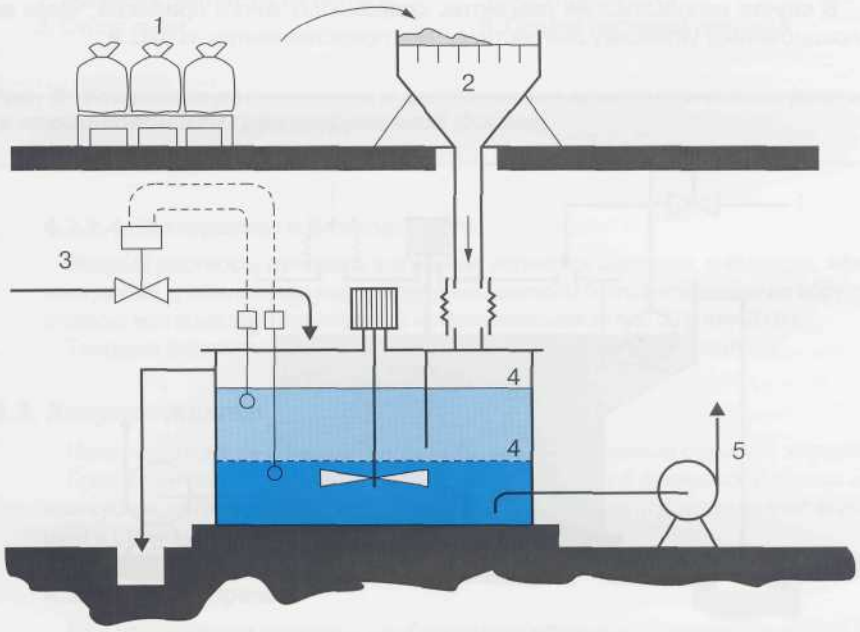
■ Материалы

Бетонные резервуары имеют защитное покрытие. Сталь (углеродистую или нержавеющую) нельзя использовать для всех частей, контактирующих с рассолом. Обычно применяются пластмассы и футерованная эбонитом сталь.

4.2.2. Сульфат алюминия

Он применяется в качестве коагулянта в твердой и чаще в жидкой форме. Кристаллический продукт $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$ может быть в виде:

— порошка с размером частиц 0,5 мм;



1. Мешки с реагентами
2. Воронка для выгрузки реагентов из мешков
3. Подача воды
4. Максимальный и минимальный уровни
5. Насос подачи раствора реагента

Рис. 7. Установка приготовления сульфата алюминия или известкового молока (периодического действия)

— гранул от 1 до 3 мм;
— гранул от 5 до 30 мм;
— кусков (иногда).

4.2.2.1. Растворение

Процесс растворения твердого реагента осуществляется обычно до концентраций от 100 до 200 г/л и контролируется по плотности раствора (см. гл. 8, п. 3.2.1).

4.2.2.2. Малые установки

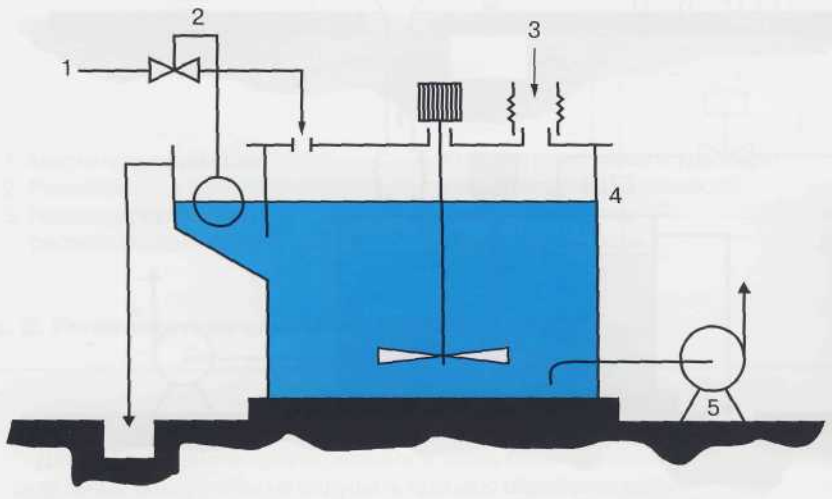
Растворение из мешков весом от 25 до 40 кг производится в баке-растворителе периодического действия с контролем уровней заполнения (см. рис. 7).

4.2.2.3. Крупные установки

Крупные установки обычно используются для растворения реагентов, поступающих из бункеров хранения в бак-растворитель непрерывного действия с постоянным уровнем заполнения (рис. 8).

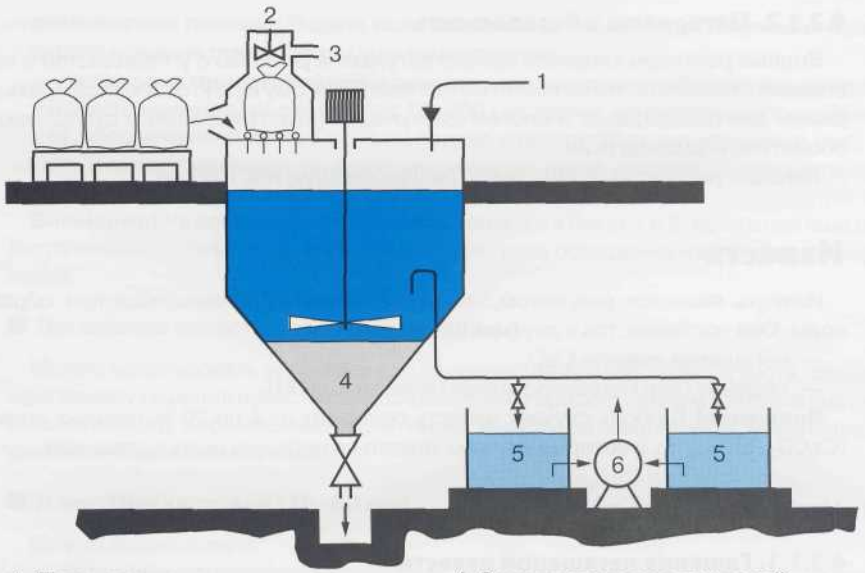
В этом случае сухое дозирование обеспечивается объемными дозаторами (поворотный диск, шнек или вращающаяся крыльчатка) или, если требуется большая точность, гравиметрическими дозаторами. Оборудование, изображенное на рис. 7 и 8, применяется также и для гашеной извести.

В случае использования реагентов, содержащих много примесей, чаще всего предпочитают установку для растворения, представленную на рис. 9.



1. Подача воды
2. Вентиль с поплавковым регулятором
3. Дозирование сухого реагента
4. Постоянный уровень воды
5. Насос подачи раствора реагента

Рис. 8. Установка приготовления раствора сульфата алюминия или известкового молока (непрерывного действия)



1. Подача воды
2. Выгрузка реагентов из мешков
3. Отсос пыли
4. Зона отстаивания примесей
5. Расходные баки
6. Подача раствора реагента

Рис. 9. Установка растворения и дозирования кристаллических реагентов (в порошковой или гранулированной форме)

4.2.2.4. Материалы и безопасность

Водные растворы сульфата алюминия являются кислыми, и емкости, используемые для их хранения или распределения, должны быть выполнены из коррозионностойких материалов (пластмассы и нержавеющая сталь 316 или 316 L).

Твердые реагенты выделяют пыль, раздражающую нос и горло.

4.2.3. Хлорное железо

Используется в качестве коагулянта в твердой и главным образом жидкой форме.

Кристаллический реагент ($FeCl_3$, $6H_2O$) существует в форме коричневых или красных кусков, которые имеют тенденцию сплавляться друг с другом за счет воды, входящей в структуру кристаллов.

4.2.3.1. Растворение

При растворении реагента необходимо обеспечить возможность слива остатков из бака для удаления нерастворимых примесей, которые часто присутствуют в товарном продукте (см. рис. 9).

Дозирование осуществляется из расходного бака с раствором постоянной концентрации (например, 100–200 г/л по $FeCl_3$), которая контролируется по плотности (см. гл. 8, п. 3.2.1).

Хлорное железо в конгломератах может быть растворено с помощью той же установки приготовления рассола, что представлена на рис. 6.

4.2.3.2. Материалы и безопасность

Водные растворы хлорного железа вступают в реакцию с углеродистой и нержавеющей сталью и почти со всеми металлами. Поэтому нужно особо подбирать материалы для резервуаров и систем циркуляции (пластмассовые и сталь, покрытая эбонитом) и защищать их.

Твердый реагент выделяет пыль, раздражающую нос и горло.

4.3. Известь

Известь является реагентом, наиболее часто встречающимся при обработке воды. Она поставляется в двух формах:

— негашеная известь CaO;

— гашеная (или гидратированная) известь $Ca(OH)_2$.

Внимание! В обоих случаях известь содержит от 4 до 20 % твердых примесей ($CaCO_3$, SiO_2 и др.), которые должны удаляться перед ее использованием.

4.3.1. Негашеная известь

4.3.1.1. Гашение негашеной извести

Негашеная известь используется при обработке воды прежде всего в форме порошка. Ее преимущества перед гашеной известью:

— меньшая стоимость;

— большее содержание CaO, чем в гашеной извести, более высокая объемная плотность, что предполагает меньшие расходы по транспортировке и хранению (кажущаяся плотность негашеной извести — 0,7–1,2 кг/дм^3; гашеной извести — 0,3–0,6 кг/дм^3).

Однако у негашеной извести есть два недостатка:

— обеспечение хорошего гашения требует дополнительных вложений;

— качество негашеной извести зачастую более непостоянно, чем гашеной.

Гашение извести происходит по реакции

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Эта реакция экзотермическая, и выделяющаяся при 25 °C теплота составляет 275 ккал на 1 кг CaO (см. гл. 8, п. 3.2.4.7).

Химическая активность известкового молока, связанная с высокой дисперсностью суспензии, является функцией температуры гашения. Последняя должна быть как можно более высокой, т. е. с минимальным поступлением воды при гашении извести.

■ Порошковая негашеная известь

Негашеная известь, используемая при обработке воды и осадков, должна отвечать следующим требованиям:

— содержание CaO > 90 %, MgO < 1,5 %, SiO_2 < 1,5 %;

— способность к реакции с водой — не более 25 мин для достижения 60 °C для смеси 150 г извести на 600 г воды при начальной температуре 20 °C;

— известь тонкого помола или просеянная (гранулометрия 0–90 мкм).

На практике используются два способа приготовления:

— **установка приготовления известкового теста** — смешивают три или четыре части воды и одну часть извести, достигается максимальная температура и ко-

роткое время реакции. Подача воды является функцией вязкости массы (вращающего момента смесителя) и/или температуры;

— **установка приготовления известкового молока**: требуемая концентрация в известковом молоке составляет 50–200 г/л; датчик температуры предназначен для обеспечения безопасности на подаче извести. Этот тип установки (рис. 10), хотя и имеет меньшую производительность, легче поддается автоматизации, проще и надежнее в эксплуатации.

Внимание! Не следует останавливать мешалки в баках 1 и 2, если в них еще находится известковое молоко, иначе существует риск осаждения извести и ее отвердевания.

■ Негашеная известь в гранулах (0–20 мм)

Можно использовать установку для приготовления известкового теста, содержащую камеру гашения извести с фиксированным горизонтальным лотком и системой механического перемешивания, а также камеру разбавления и механического удаления недожженной извести.

■ Известняк кусковой (10–60 мм)

Можно использовать:

— установку непрерывного действия большой мощности (1–10 т/ч), включающую:

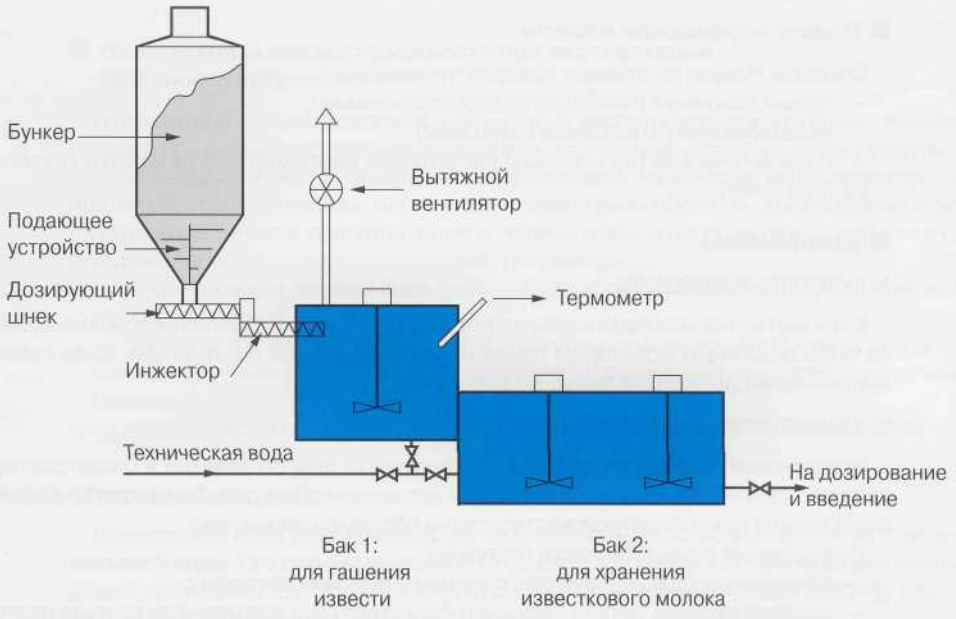


Рис. 10. Схема установки приготовления известкового молока из негашеной извести

- горизонтальный цилиндрический барабан с медленным вращением, снабженный лопастной мешалкой и черпаками подъема извести для первичного разделения;
- фильтр для механического удаления недожженной извести;

— установку порционного приготовления малой производительности (1–2 т/сут), простой аппарат для дробления кусков грузом или подвешенными скребущими лопастями.

4.3.1.2. Приготовление известкового молока из негашеной извести

Гашеная известь применяется главным образом в виде известкового молока, которое представляет собой суспензию частиц гидроксида кальция в воде. Его концентрация обычно находится в пределах 50–100 г/л для удобства использования, поскольку:

— при концентрациях 100 г/л существует риск выпадения осадка и закупоривания;

— при концентрациях 50 г/л существует риск карбонизации.

■ Хранение порошковой извести

Порошковая известь хранится в мешках на 25 кг или в бункерах согласно размерам сооружения. Во Франции обычно используют бункеры минимальной емкости 50 $м^3$, соответствующей максимальной полезной емкости грузовика 25 т.

В нижней части бункера имеется установка подачи. Механические устройства подачи предпочтительнее пневматических.

■ Подача порошковой извести

Способы подачи по степени предпочтительности:

— гравитационный (наиболее распространенный);

— механический (в основном шнековый);

— пневматический (на короткие расстояния, например для разгрузки грузовика-цистерны).

■ Дозирование

▶ ИЗВЕСТЬ В ПОРОШКЕ

Количество порошковой извести, поступающей в баки-растворители, измеряется либо объемным дозатором (шнек или вращающиеся крыльчатки), либо гравиметрическим дозатором (весовые воронки).

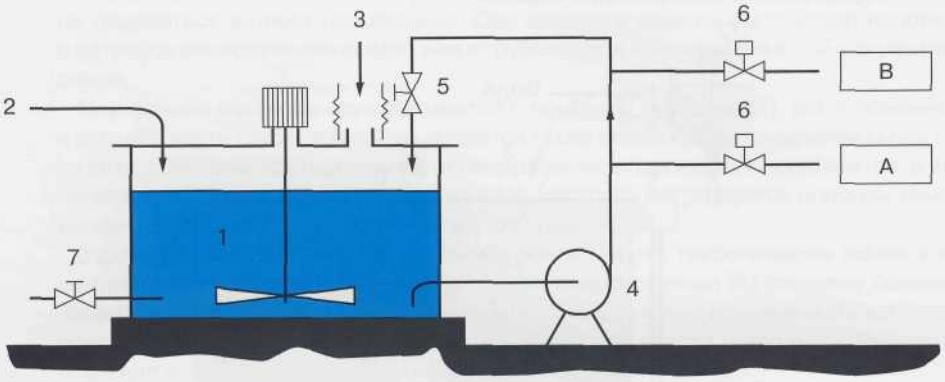
▶ ИЗВЕСТКОВОЕ МОЛОКО

Известковое молоко постоянной концентрации приготовляется в баках-растворителях, оборудованных механическими мешалками (см. рис. 7 и 8) с добавлением воды низкой бикарбонатной жесткости (не образующей накипь).

Дозирование осуществляется насосами:

— объемными (дозаторами или с эксцентрическим ротором);

— центробежными, используемыми обычно для циркуляционного контура приготовления раствора известкового молока с автоматическими вентилями дозирования, которые работают по принципу «все или ничего» (рис. 11). В этом случае дозирование часто обеспечивается открытием этих задвижек, например, по показаниям pH-метра.



1. Бак-смеситель
2. Подача воды
3. Подача извести
4. Центробежный насос
5. Вентиль ручного регулирования
6. Автоматический вентиль к потребителям A и B
7. Сливной вентиль

Рис. 11. Схема установки с циркуляционным контуром приготовления и дозирования известкового молока

■ Особые меры предосторожности при эксплуатации (опасность забивания)

Известковое молоко содержит взвешенные частицы извести, которые способны оседать при остановке перемешивания или циркуляции: образующийся в результате этого осадок может забивать части механизмов, на которых он осаждается, например вентили, задвижки, насосы-дозаторы. Таким образом, для создания и эксплуатации установок приготовления и подачи известкового молока требуется соблюдение особых предосторожностей. Например:

— трубопроводы должны быть сделаны из гибких материалов (каучук) или легко демонтироваться;

— диаметр труб должен обеспечивать наилучшее соотношение между достаточным поперечным сечением (закупоривание) и правильной скоростью циркуляции (отложения);

— после каждой остановки следует выполнять промывку труб чистой водой.

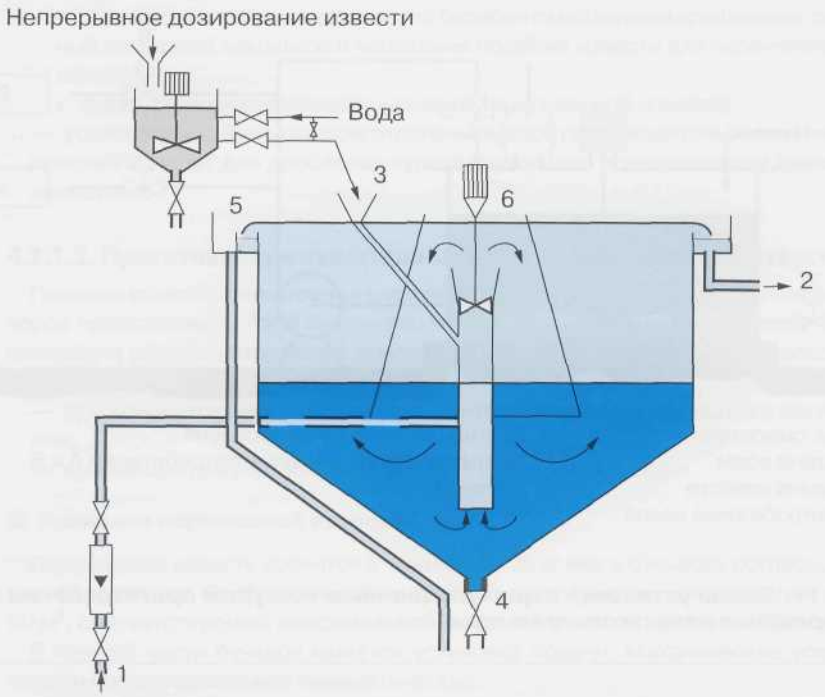
4.3.2. Известковая вода

Известковая вода (насыщенный раствор извести) часто используется на станциях питьевой воды. Его полный щелочной титр, который зависит от температуры растворения, составляет 220 °F при 20 °C. Это соответствует концентрации $Ca(OH)_2$ 1,65 г/л (см. гл. 8, п. 3.2.4.1, табл. 28).

Известковая вода приготовляется из известкового молока в аппарате, называемом сатуратором, который обеспечивает:

— перевод извести в раствор;

— удаление примесей и осадка карбонатов.



1. Подача воды под давлением
2. Отвод насыщенного раствора
3. Ввод известкового молока
4. Удаление осадка. Опорожнение
5. Перелив
6. Турбинка

Рис. 12. Принципиальная схема сатуратора извести с турбинкой

4.3.2.1. Статический сатуратор

Данный аппарат позволяет получить насыщенный известью раствор путем пропускания воды через слой извести в течение времени контакта, достаточного для насыщения этой воды.

Известковое молоко приготавливается в периодическом режиме. Известь вводится под действием силы тяжести или под напором во внутреннюю часть сатуратора, после того как предварительно в нем был понижен уровень жидкости и удален осадок. Этот цикл осуществляется обычно каждые 24 ч.

После времени отстаивания подлежащая насыщению вода медленно поступает в нижнюю часть аппарата, а насыщенная известковая вода забирается с поверхности.

Сатуратор может давать в виде насыщенной известковой воды от 1,3 до 1,6 кг $Ca(OH)_2$ в час на квадратный метр его поверхности.

4.3.2.2. Сатуратор с турбинкой

Этот аппарат (рис. 12) позволяет получать с той же площади большее количество известковой воды, чем статический сатуратор, а именно от 3,2 до 4 кг $Ca(OH)_2$ в час на квадратный метр его поверхности.

Известковое молоко может приготавливаться непрерывно или периодически, но подаваться должно непрерывно. Оно вводится самотеком или под напором в патрубок рециркуляции осадка или в трубопровод поступления воды для растворения.

Циркуляция раствора осуществляется с помощью турбинки (6), расположенной в верхней части трубы, в которую подается также подлежащая насыщению вода (1) и где осуществляется тщательное перемешивание воды и осадка карбонатов. В аппарате формируется слой осадка, уровень которого регулируется порогом камер концентрирования, куда переливается этот осадок.

Удаление последнего осуществляется обычно через трубопроводы камер концентрирования (5) и, в порядке исключения, опорожнением (4) (тяжелые осадки). Заметим, что для приготовления известковой воды можно использовать все установки компании «Дегремон» со взвешенным слоем осадка (например, **Pulsator**), и прежде всего отстойники с рециркуляцией осадков:

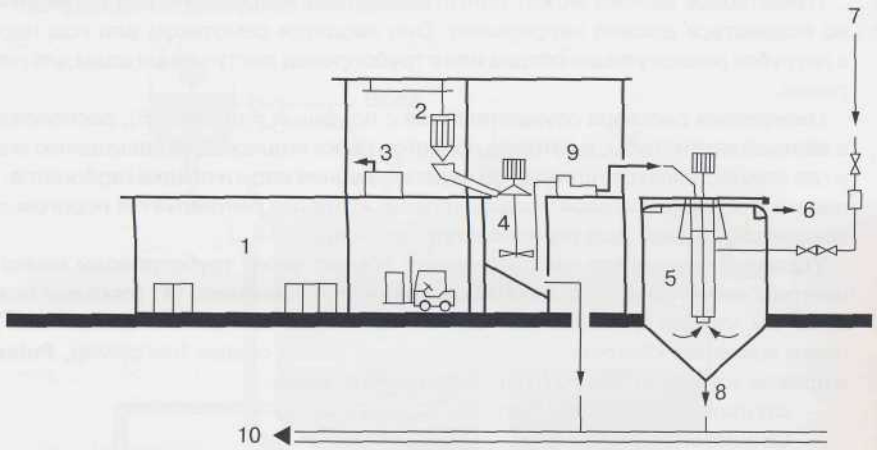
— сатуратор с турбиной (фото 6);
— **Circulator**;
— **Turbocirculator**;
— **Densadeg**, который представляет интерес при больших количествах известковой воды.

Можно заметить, что добавление хлорного железа в очень малых дозах еще больше увеличивает содержание CaO в известковой воде.

Сатураторы извести могут также применяться для предварительного растворения извести до стадии насыщения.



***Фото 6.** Станция «Asseiceira» в Лиссабоне (Португалия). Четыре сатуратора извести. Производительность 1200 кг извести в час*



1. Помещение хранения извести
2. Биг-баг
3. Пылеочиститель
4. Мешалка
5. Сатуратор
6. Отвод насыщенной воды
7. Подача воды
8. Удаление осадка
9. Насос для известкового молока
10. Канализационная труба

Рис. 13. Схема цеха приготовления известкового молока (в производстве питьевой воды)

На рис. 13 приведена общая схема цеха приготовления известкового молока и известковой воды, которая часто встречается на водопроводных станциях малых и средних размеров (известь в мешках с устройством выгрузки или в биг-багах).

4.4. Разные реагенты

4.4.1. Перманганат калия

Перманганат калия используется главным образом для окисления и удаления марганца.

Реагент — фиолетовые чешуйки — растворяется в баке с перемешиванием. Он плохо растворим (5–30 г/л при 20 °С и времени контакта 15–60 мин). При концентрации, превышающей 15 г/л, существует риск выпадения осадка. Длительность хранения раствора ограничена. Дозирование осуществляется насосом.

Этот реагент разрушает металлы, содержащие двухвалентное железо. Используются защищенная сталь или пластмассы. С ним надо обращаться с предосторожностями (перчатки, очки).

4.4.2. Карбонат кальция

Порошок карбоната кальция используется при минерализации воды.

Он практически нерастворим (15 мг/л при 20 °С). Он переводится в суспензию и дозируется при концентрациях около 50 г/л с помощью тех же устройств, которые применяются для известкового молока.

4.4.3. Бентонит (глина)

Бентонит используется для утяжеления флокул, формирующихся при обработке исходной воды с небольшим содержанием ВВ или хлопьев активного ила.

Перевод в суспензию и подача такие же, как и для карбоната кальция.

4.4.4. Сульфат двухвалентного железа

Сульфат двухвалентного железа применяется для осаждения некоторых солей (CN^-, S^{2-}) и реже — для коагуляции. Кристаллический продукт ($FeSO_4$, $7H_2O$) существует в виде зеленого порошка. Он растворим в воде (391 г/л при 20 °С — см. гл. 8, п. 3). Его концентрация контролируется измерением плотности.

Перевод в раствор осуществляется в бетонных резервуарах, в которые непосредственно загружается кусковой продукт и подается вода. Отбор водного раствора осуществляется через сеть перфорированных трубопроводов, обычно расположенных в нижней части резервуара в слое фильтрующего песка. Приготовление ненасыщенного раствора затруднительно, поэтому готовят насыщенный раствор, который легко рекристаллизуется при понижении температуры. Избежать соответствующих неудобств (осаждение и затвердевание в резервуаре, закупоривание трубопроводов) позволяют различные решения, в том числе поддержание постоянной температуры.

Водные растворы сульфата двухвалентного железа имеют кислую реакцию, поэтому необходимо защищать материалы, находящиеся в контакте с раствором, или применять пластмассы.

5. Хранение, дозирование и растворение газообразных реагентов

5.1. Хлор

Хлор является наиболее универсальным окислителем и бактерицидным реагентом, но по соображениям безопасности необходимо строгое соблюдение особых условий его использования. Кроме использования в предварительной обработке воды он также применяется и на стадии конечного обеззараживания в следующих дозах:

— питьевая вода — порядка 1 мг/л;

— вода плавательных бассейнов — порядка 1–5 мг/л;

— сточные воды (при необходимости) после биологической очистки — порядка десятков мг/л;

— при периодической дезинфекции резервуаров и сетей распределения питьевой воды — в дозах порядка 10 мг/л при времени контакта 24 ч или 30 мг/л с промывкой струей стенок сооружений перед их заполнением. В последнем случае лучше использовать жавелевую воду.

■ Материалы

Сухой охлажденный хлор не действует на обычные металлы, но его агрессивность повышается с увеличением влажности и температуры. Поэтому трубопроводы и резервуары должны поддерживаться совершенно сухими и быть защищены от всякого нагревания.

5.1.1. Принципы подачи и дозирования

При хранении хлора необходимо руководствоваться действующим законодательством и общими указаниями п. 1 (общие положения).

От емкостей хранения подача хлора к устройствам дозирования (хлораторам) может осуществляться:

— в газообразной форме — для небольших расходов;

— в форме жидкости — для более значительных расходов.

Из хлоратора хлор в газообразном состоянии под разрежением поступает в гидроэжектор, где он растворяется в рабочей воде.

Хлорная вода вводится в точке применения.

5.1.1.1. Подача

Чтобы поддержать поток газообразного хлора от емкости жидкого хлора, нужно обеспечивать подачу тепла (теплота испарения 56 ккал/кг при 20 °С). На практике цистерна с 1 т хлора может дать (без внешней подачи тепла) около 10 кг хлора в час при температуре 20 °С в помещении. Для бóльших расходов необходимо производить подогрев цистерн (термостатированная баня с температурой примерно 80 °С), при этом отбор хлора может осуществляться уже не в газообразной форме, а в жидкой.

5.1.1.2. Дозирование

Газообразный хлор, вышедший из баллона, цистерны или испарителя, дозируется и приводится к рабочему давлению в аппарате, называемом хлоратором.

Принцип работы вакуумных хлораторов основан на изменении расхода хлора пропорционально расходу рабочей воды, подаваемой в гидроэлеватор, с помощью которого осуществляется растворение газообразного хлора в рабочей воде.

5.1.2. Вакуумный хлоратор

Вакуумные хлораторы были разработаны для достижения двойной цели: автоматическое прекращение подачи хлора, если нет воды для его растворения, и предотвращение выброса хлора в атмосферу, если произошла его утечка.

Гидроэжектор, создающий вакуум, обеспечивает также и растворение хлора в воде.

5.1.2.1. Компактный хлоратор

Компактный хлоратор, наиболее приспособленный к малым расходам хлора, может монтироваться прямо на головке баллона с хлором; иногда он связан с ним коротким трубопроводом.

Трубопроводы должны быть как можно короче, что уменьшает риск утечки; но если хлоратор смонтирован прямо на баллоне, необходимо принимать меры предосторожности во время обслуживания, поскольку его следует снимать при каждой смене баллона.

Принцип действия этого аппарата иллюстрируется на рис. 14. Рабочая вода под давлением, проходя гидроэжектор, вызывает разрежение в трубопроводе между расходомером и гидроэжектором. При разрежении открывается клапан безопасности хлоратора. Хлор проходит через хлоратор, градуированную трубку расходомера и потом через игольчатый регулятор расхода. В гидроэжекторе он мгновенно растворяется в воде, образуя хлорный раствор. При случайном разрыве или утечке

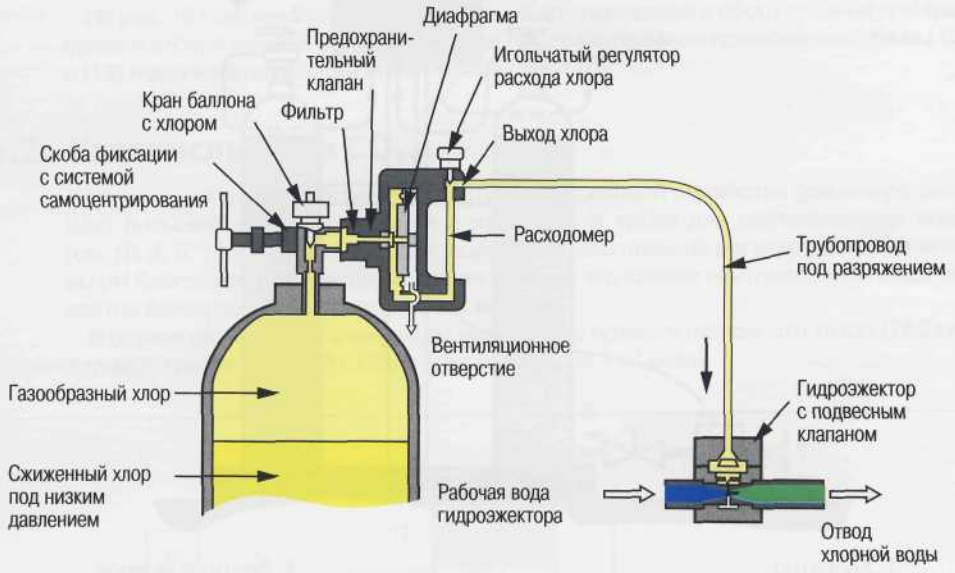


Рис. 14. Компактный хлоратор «CIFEC», установленный на баллоне

в трубопроводе, который связывает гидроэжектор с дозатором, разрежение исчезает на диафрагме и закрывается задвижка клапана безопасности на подаче хлора. Этот тип «компактного» хлоратора устанавливается прямо на баллон или цистерну с хлором и приспособлен для подачи от 5 до 4000 г/ч Cl_2.

Наиболее распространенные модели хлораторов обладают следующими возможностями:

— автоматическое переключение с одного баллона хлора на другой, когда первый баллон опорожняется;

— подача сигнала «баллон пуст» или «отсутствие хлора».

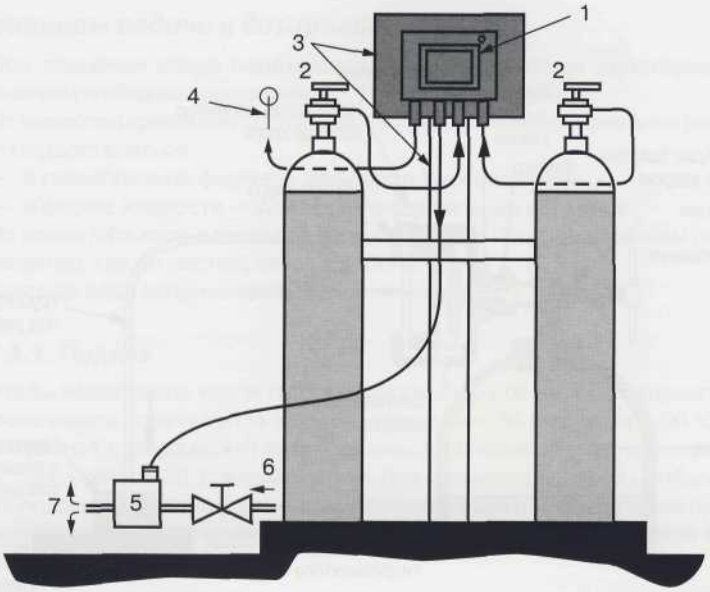
На рис. 15 дан пример компактного хлоратора, который устанавливается отдельно от баллонов с хлором.

5.1.2.2. Хлораторы с большим расходом

Хлораторы с большим расходом функционируют так же, как описанные выше: с изменяющимся разрежением и питанием от цистерн с хлором. Их производительность может достигать 200 кг/ч (соответствует максимальной производительности испарителя). На рис. 16 показан цех хранения и дозирования хлора с применением таких хлораторов.

5.1.3. Определение и нейтрализация утечек хлора

Хлор — желто-зеленоватый газ с раздражающим запахом. Будучи в два с половиной раза тяжелее воздуха, он, в случае утечки, застаивается на уровне земли.



1. Хлоратор
2. Установка автоматического переключения баллонов: два специальных редукционных вентиля
3. Весы для двух баллонов с раздельными показаниями
4. Вентиляционное отверстие
5. Гидроэжектор
6. Вода под давлением
7. Трубопровод подачи хлорной воды

Рис. 15. Схема компактного хлоратора с устройством ввода хлорной воды

Для складов определенного размера французское законодательство предписывает установку в отдельном помещении (см. верхнюю часть рис. 16) детектора утечки хлора и устройства нейтрализации этой утечки.

Помещение узла нейтрализации включает:

— вентилятор (18) для забора содержащего хлор воздуха для нейтрализации;

— колонну нейтрализации с загрузкой контактными кольцами (17);

— емкость хранения (14) нейтрализующего раствора и насос (15), обеспечивающий опрыскивание им загрузки колонны нейтрализации, как только обнаруживается утечка;

— детектор утечки (19).

Детекторы утечки хлора и всасывающее устройство вентилятора (18) размещаются в нижней части помещения склада.

Обычно нейтрализующий раствор представляет собой смесь соды и гипосульфита натрия. Сода позволяет абсорбировать хлор и превращать его в гипохлорит, восстанавливаемый затем до Cl^- (анион хлора) гипосульфитом.

Сода обеспечивает также нейтрализацию кислотности, появляющейся при действии хлора на гипосульфит.

Чтобы нейтрализовать 1 кг хлора, нужно примерно 1,1 кг гипосульфита и 1,7 кг соды.

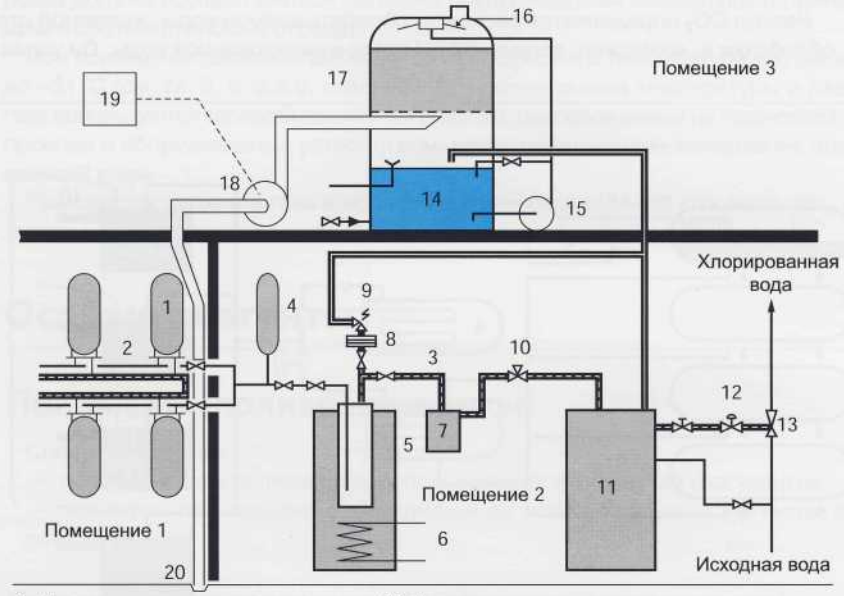
5.1.4. Схема комплектной установки

На рис. 16 показана установка, включающая помещения и оборудование для хранения и отбора жидкой фазы, испарения (5), дозирования в газообразной фазе (11) и (13) и для нейтрализации утечки хлора (14)–(19).

5.2. Углекислый газ CO_2

Углекислый газ используется для стабилизационной обработки (реминерализации) питьевой воды в сочетании с известью, а также для нейтрализации воды (см. гл. 3, п. 13.4.1). При нейтрализации возможно плавное регулирование величины pH благодаря точному дозированию и тому, что кривая нейтрализации воды является более пологой, чем у сильных кислот.

В случае реминерализации воды увеличение полного щелочного титра (ТАС) на 1 градус требует около 9 г CO_2 и 7,5 г $Ca(OH)_2$ на 1 $м^3$ воды.



1. Цистерна с хлором
2. Трубопровод жидкого хлора
3. Трубопровод газообразного хлора
4. Расширительный бак
5. Испаритель
6. Индукционный нагреватель
7. Фильтр
8. Предохранительная диафрагма
9. Предохранительный клапан
10. Редукционный клапан
11. Хлоратор
12. Автоматический запорный клапан
13. Гидроэжектор
14. Емкость с нейтрализующим раствором
15. Насос нейтрализующего раствора
16. Пульверизатор
17. Контактные кольца
18. Вентилятор для отбора воздуха с хлором
19. Детектор утечки хлора
20. Вытяжная труба из нижней точки помещения

Рис. 16. Схема комплектной установки хранения и подачи хлора

5.2.1. Принцип действия установки введения CO_2

Хотя углекислый газ может производиться с использованием горелок, погруженных или нет в воду, обычно используется CO_2, который хранится в жидком состоянии в резервуарах под давлением с теплоизоляционным покрытием и охлаждением (давление 20 бар, температура 20 °С). Жидкий CO_2 отбирается и испаряется в испарителях с подогревом, затем давление снижается до требуемого уровня (3 бара при 12 °С). Затем CO_2 вводится в обрабатываемую воду в газообразном состоянии с помощью пористого дискового диффузора, погруженного на несколько метров в воду в контактной колонне, или с помощью гидроэжектора (см. принцип функционирования устройства для введения хлора).

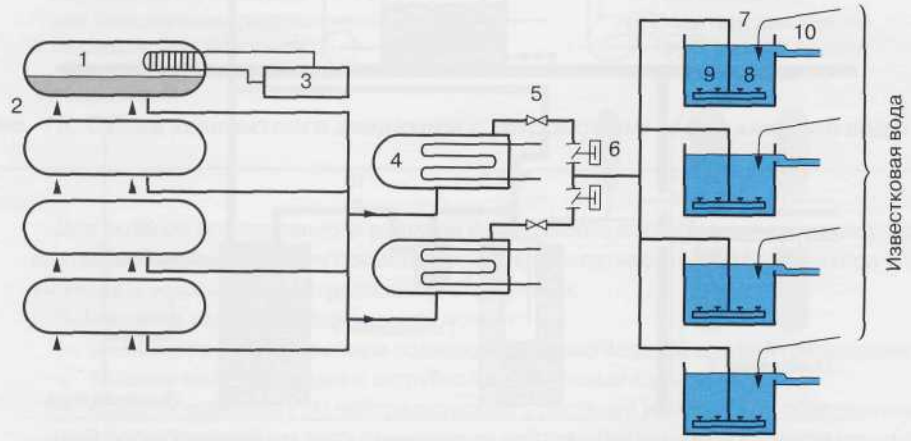
При небольших расходах можно использовать CO_2, хранящийся в баллонах.

5.2.2. Примеры реализации

На рис. 17 изображена схема станции «Asseiceira» реминерализации питьевой воды в Лиссабоне (Португалия).

Общая производительность установки регулируется в пределах 200–850 кг/ч CO_2.

Расход CO_2 определяется расходом обрабатываемой воды, желаемой степенью обработки и, возможно, величиной pH реминерализованной воды. Он управляется



1. Цистерны для хранения CO_2 (единичная емкость 50 т)
2. Электронные весы
3. Холодильник
4. Испаритель
5. Редукционные клапаны
6. Вентили регулирования расхода
7. Контактные резервуары растворения
8. Пористые дисковые диффузоры
9. Щелочная вода
10. Реминерализованная вода

Рис. 17. Станция «Asseiceira» в Лиссабоне (Португалия). Цех хранения и подачи CO_2

с помощью расположенных на газовом контуре регулирующих заслонок. Заслонки управляются регуляторами, которые в свою очередь получают сигналы от контролирующего процесс программируемого аппарата.

5.3. Аммиак NH_3

Аммиак все более часто применяют для обеззараживания питьевой воды хлором. Добавление аммиака превращает свободный хлор в хлорамин, что позволяет увеличить продолжительность бактерицидного действия реагента без образования тригалогенметанов:

$$Cl_2 + NH_3 \rightarrow ClNH_2.$$

Рекомендуемая доза — 5 г NH_3 на 1 г свободного Cl_2 (см. гл. 17).

Транспортировка и хранение концентрированных растворов (64 % NH_4OH) в теплое время года не предусмотрены из-за риска нагрева и, следовательно, появления избыточного давления. Нормальные условия хранения — в жидкой форме, в маркированных сосудах под давлением 6 бар (при 10 °С) и 12 бар (при 30 °С). Транспортировка должна осуществляться согласно рекомендациям безопасности, действующим в соответствующих странах.

При понижении давления аммиака до атмосферного температура его снижается до –31 °С (см. гл. 8, п. 3.3.6, табл. 40). Для поддержания температуры и давления газа используются теплообменники нагревания, расположенные на подающем трубопроводе и оборудованные устройством, предотвращающим замерзание подогревающей воды.

Реакция растворения газа в воде экзотермическая (34–40 кДж/моль NH_3 в растворах с концентрацией менее 10 %).

6. Особые реагенты

6.1. Полимеры (полиэлектролиты)

Следует различать:

— полимеры типа полиаминов, использующиеся в качестве коагулянтов;

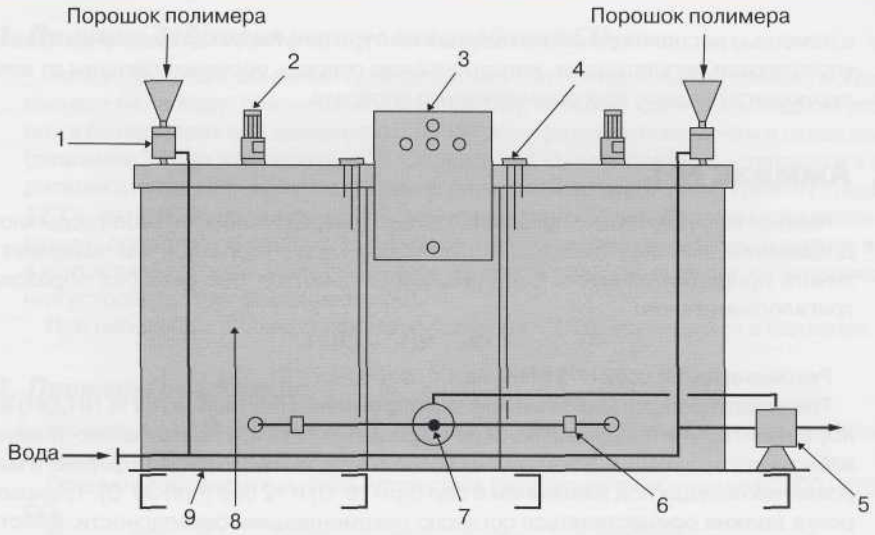
— полимеры типа сополимеров акриламида, использующиеся в качестве флокулянтов.

6.1.1. Приготовление полиаминов (органических коагулянтов)

Речь идет о катионных полимерах с малой молекулярной массой. Они производятся в форме растворов вязкости 50–10 000 сантипуаз. Данные реагенты могут быть поданы прямо из бочки или контейнера без предварительной подготовки. Это существенное преимущество, тем более что данные вещества очень стабильны.

Однако использование этих реагентов требует обязательного вторичного разбавления (в 100–200 раз) чистой водой с низким солесодержанием (если возможно, менее 200 мг/л), подаваемой в поток на выходе из насоса дозатора.

Всегда возможно и предварительное приготовление этих реагентов из маточного раствора, но при этом следует иметь в виду, что их стабильность в разбавленных растворах часто снижается и зависит от качества используемой воды (соленость менее 200 мг/л, и мутность менее 1 NTU). Рекомендуется использовать максималь-



1. Диспергатор порошка
2. Низкооборотная электромешалка
3. Шкаф управления
4. Регулятор уровня
5. Система разбавления
6. Электрозадвижка
7. Насос-дозатор
8. Емкость из ПЭВП
9. Несущая рама

Рис. 18. Установка ручного приготовления раствора порошкового полимера

но концентрированный маточный раствор (не менее 10 %), поскольку тогда можно ожидать стабильности раствора в течение около 48 ч.

6.1.2. Приготовление сополимеров акриламида (органические флокулянты)

Полиакриламиды — полимеры очень высокой молекулярной массы, используемые в качестве флокулянтов. Обычно они находятся в виде порошка или эмульсии. Они могут быть анионными или катионными.

Некоторые из этих флокулянтов существуют в виде очень вязких растворов (5000–10 000 сантипуаз), которые могут подаваться насосами для последующего разбавления (в потоке на выходе из насоса дозатора).

6.1.2.1. Порошковые полиакриламиды

Растворение порошкообразного флокулянта имеет ряд особенностей:

— растворы, даже разведенные, могут быть очень вязкими;

— флокулянты подвергаются механическому разрушению в случае слишком быстрого перемешивания;

— флокулянты имеют тенденцию образовывать сгустки, если их не перемешать тщательным образом.

Концентрация приготовления: 2–5 г/л (соответственно вязкости исходного продукта и возможностям насоса).

■ Ручное приготовление

Установка на площадке (рис. 18) включает:

— два бака ручного приготовления: полимер разводится в воде в первом баке, затем следует фаза созревания во втором баке для завершения растворения продукта;

— шкаф управления;

— систему разведения;

— один или два насоса дозатора;

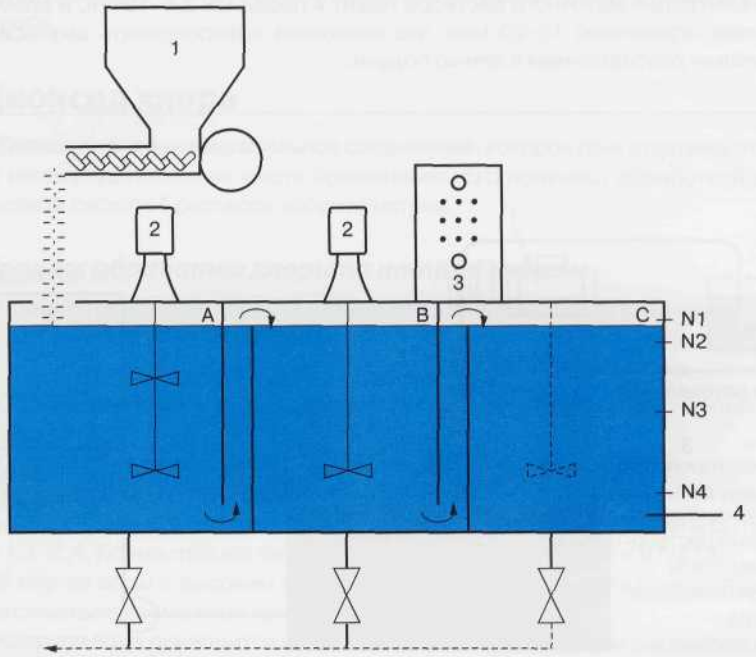
— датчики контроля уровня.

Время приготовления: от 30 до 60 мин в зависимости от времени, необходимого для созревания полимера.

■ Автоматическое приготовление

Установка (рис. 19) состоит из основной емкости, разделенной перегородками на три последовательных бака, сообщающихся через переливы:

— в первый бак А (бак приготовления) подается вода, давление и расход которой регулируется, а также порошок, подготовленный с помощью шнекового дозато-



1. Дозатор порошка с воронкой
2. Низкооборотная мешалка
3. Шкаф управления
4. К дозирующему насосу для разбавления в потоке

N1. Аварийно-высокий уровень
N2. Верхний уровень
N3. Нижний уровень
N4. Аварийно-низкий уровень

Рис. 19. Установка автоматического приготовления раствора порошкового полимера

ра, которым обеспечивается регулярное засыпание продукта в диспергирующее устройство; в баке полимер начинает набухать и растворяться, а затем перетекает в следующий бак;

— во втором баке В (бак созревания), иногда с устройством перемешивания, продукт находится в течение времени, необходимого для набухания молекулярных цепочек флокулянта и растворения продукта;

— третий бак С (бак подачи или хранения), снабженный системой регулирования для автоматизации процесса дозирования:

- аварийно-высокий уровень: подача сигнала тревоги (вопрос безопасности);
- высокий уровень: временная остановка подачи воды и порошка;
- низкий уровень: медленная подача воды и порошка;
- аварийно-низкий уровень: остановка насоса дозатора (вопрос безопасности).

6.1.2.2. Сополимер акриламида в эмульсии

■ Ручное приготовление

Приготовление эмульсий вручную осуществляется таким же образом, как и порошков, но при этом не нужен диспергатор.

Концентрация маточного раствора лежит в пределах 2,5–10 г/л, и время приготовления ограничено 15–20 мин, что позволяет инверсировать эмульсию перед вторичным разбавлением в линию подачи.

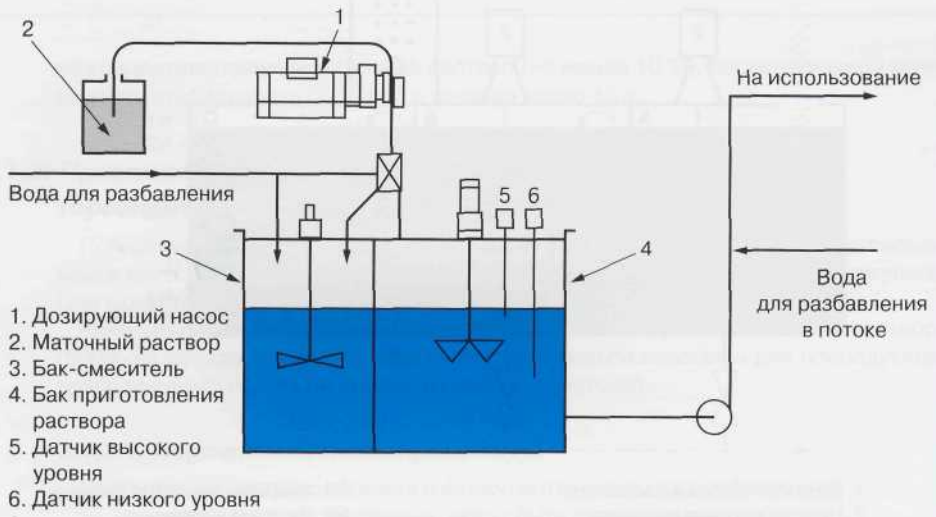


Рис. 20. Установка автоматического приготовления эмульсии полимера (с разбавлением в потоке)

■ **Автоматическое приготовление**

Установка приготовления (рис. 20) включает:

— дозирующий насос (1), который позволяет закачивать эмульсию из бочки или контейнера (2);

— узел смешивания эмульсии с подаваемой водой;

— датчик уровня (5–6) в баке приготовления (4) (нижний уровень, верхний уровень);

— шкаф управления для автоматизации работы установки.

6.1.3. Разбавление в потоке

Для эффективного применения полимеров прежде всего необходимо обеспечить существенное разведение приготовленного раствора, чтобы получить равномерное распределение полимера в воде или в предварительно скоагулированных осадках. Степень разведения зависит от вязкости полимера и осадков, а также от энергии смешивания в системе. Обычно раствор разбавляют:

— до 0,5–1,0 г/л при обработке осадка;

— до 0,02–0,10 г/л при осветлении воды.

Это разведение в потоке реализуется в напорном трубопроводе дозирующего насоса.

6.2. Диоксид хлора

Диоксид хлора — нестабильное соединение, которое приготавливается в растворе непосредственно на месте применения. Его получают обработкой хлором или соляной кислотой раствора хлорита натрия.

6.2.1. Процесс обработки хлорита натрия хлором

Процесс окисления хлорита натрия хлором протекает по следующей реакции:

$$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl.$$

Стехиометрически, чтобы получить 1 г ClO_2, требуется 1,34 г хлорита натрия и 0,526 г хлора.

Способ обработки хлорита натрия хлором применим на сооружениях, имеющих газообразный хлор для предварительного окисления и в конкретной точке технологической линии обработки воды. Величина pH хлорной воды должна быть в интервале 1,7–2,4. Концентрация хлора может меняться между 2,5 и 6 г/л Cl_2.

В случае воды с высоким титром ТАС необходимо использовать хлорную воду с максимально возможной концентрацией хлора.

Хлорная вода приводится в контакт с концентрированным раствором $NaClO_2$ (товарный раствор 30 г/л) в контактной колонне с кольцами Рашига в качестве загрузки. Время контакта в этой колонне не должно превышать 10 мин (оптимально 6 мин). Раствор диоксида хлора передается потоком рабочей воды с помощью гидроэжектора в бак хранения перед подачей его в сеть. В этом баке раствор ClO_2 разбавляется в концентрации 0,5–1 г/л и остается стабильным длительное время (24 ч). На практике, принимая в расчет избыток хлора в 10 % по отношению к стехиометрии и выход 95 %, для получения 1 г ClO_2 требуются 1,41 г чистого хлорита натрия и 0,61 г хлора.

6.2.2. Процесс обработки хлорита натрия соляной кислотой

Процесс протекает по следующей реакции:

$$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O.$$

Стехиометрически для получения 1 г ClO_2 необходимо 1,67 г $NaClO_2$.

Этот способ получения ClO_2 используется на станциях, **которые не имеют газообразного хлора или не имеют возможности его хранения**.

На рис. 21 представлена установка получения двуокиси хлора, в которой применяются следующие концентрированные реагенты, разбавляемые на входе в реактор:

— хлорит натрия в растворе 25 % (310 г/л);

— соляная кислота в растворе 32 % (370 г/л).

Для получения раствора диоксида хлора с концентрацией 17 г/л 1 объем 25%-го хлорита натрия смешивается примерно с 0,65 объема концентрированной соляной кислоты (32 %) и 6 объемами воды первичного разбавления. Из 1 л 25%-го раствора $NaClO_2$ получают 125 г ClO_2. Оптимальное время реакции 6 мин.

Раствор ClO_2 откачивается с помощью гидроэжектора и таким образом разводится перед подачей в бак хранения.

6.2.3. Подача растворов диоксида хлора

В том случае, если концентрированный раствор ClO_2 используется без разбавления, он должен употребляться немедленно, так как этот раствор нестабилен и разлагается на ClO_3^- и ClO_2^-. Разбавленные растворы ClO_2 (концентрация ClO_2 между 0,5 и 1 г/л) могут использоваться в течение максимум 24 ч.

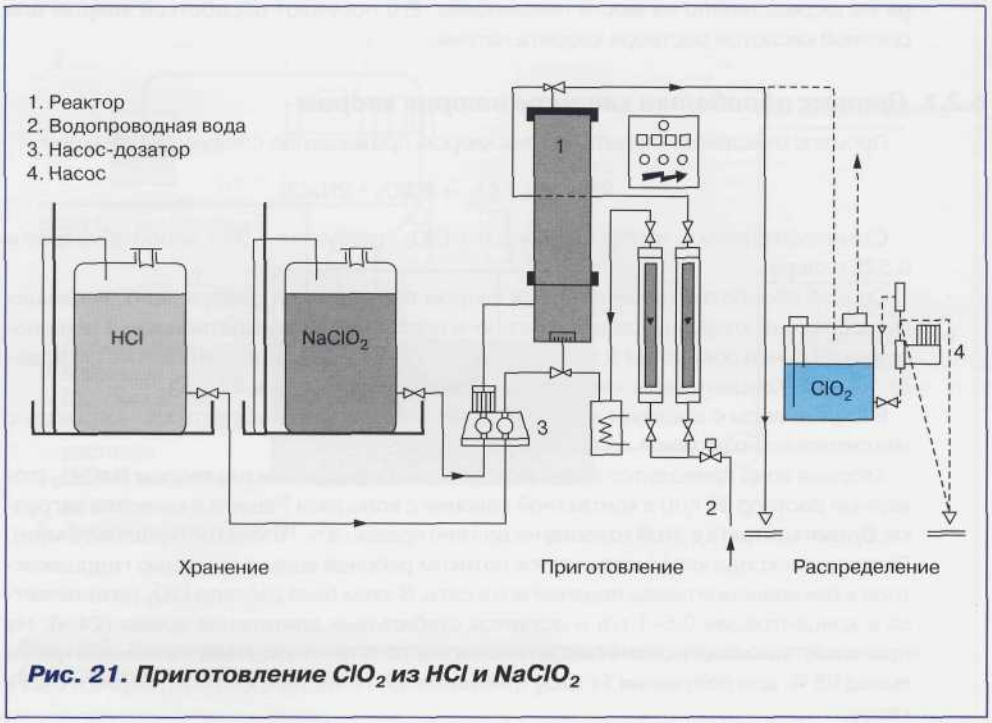


Рис. 21. Приготовление ClO_2 из HCl и $NaClO_2$

6.2.4. Предосторожности при использовании реагентов

■ Приготовление раствора хлорита натрия

Растворы хлорита натрия можно приготовить из хлорита натрия в порошке. Чтобы избежать выпадения карбоната кальция, необходимо использовать предварительно умягченную воду.

■ Хранение растворов

Концентрированные растворы $NaClO_2$ чувствительны к холоду. Для 25%-х растворов $NaClO_2$ кристаллизация начинается примерно с 10 °С.

Растворы хлорита натрия и соляной кислоты должны храниться в отапливаемых помещениях при 15 °С.

■ Особенности работы

Ввиду своих окислительных свойств хлорит не должен контактировать с веществами-восстановителями:

— серой и ее производными или веществами, их содержащими;
— органическими материалами;
— металлами в порошке и др.

6.3. Порошковый активированный уголь

В зависимости от мощности сооружения ПАУ может храниться в мешках, в бункерах или в биг-багах, и в табл. 2 и на рис. 22–24 показаны различные возможные варианты получения суспензии, часто называемой «шликер», содержащей 30–50 г/л ПАУ.

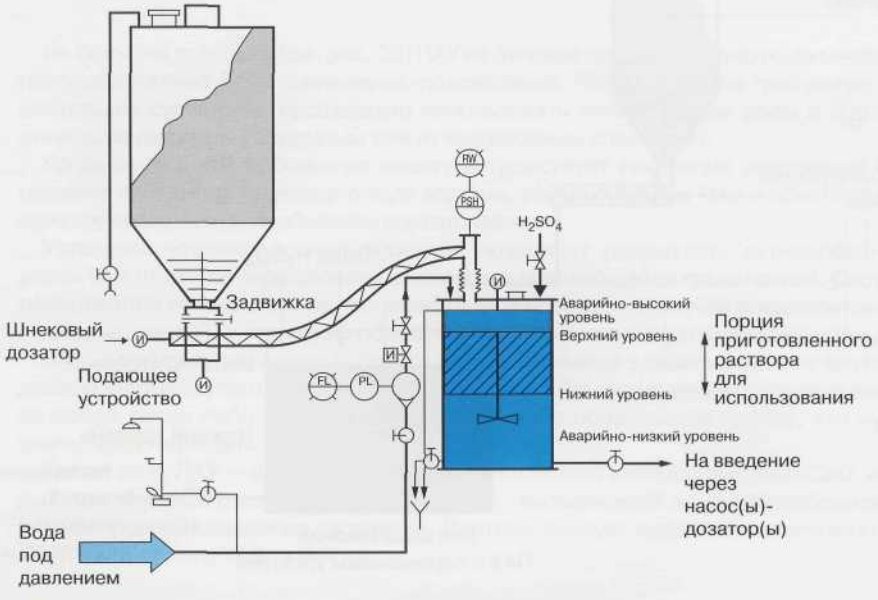


Рис. 22. Схема приготовления суспензии ПАУ в воде

Таблица 2
Различные типы установок

Складирование	Дозирование	Получение суспензии	Транспортировка ввод
Бункер	От бункера [1]	Бак постоянного уровня	Насосы передачи
Бункер [3]	Воронка промежуточная [1]	Бак переменного уровня	Насосы-дозаторы
Биг-баги	От стенда разгрузки [2]	Гидроциклоны	Гидроэжектор
Мешки	Воронка Опорожнение мешков	Бетонный бак (переменного уровня)	Насосы-дозаторы

[1] *Возможные типы дозаторов:*
– весовое дозирование;
– объемное дозирование со шнеком;
– объемное конвейерное дозирование.

[2] *Возможные типы дозаторов:*
– весовое дозирование;
– объемное дозирование со шнеком

[3] *Дозаторы с передающим шнеком*

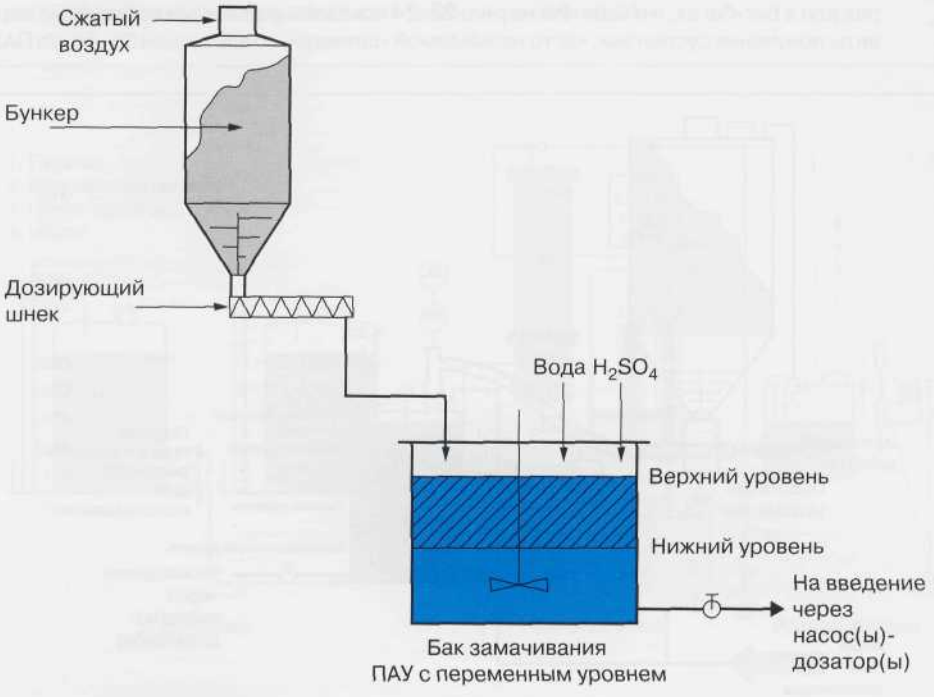


Рис. 23. Схема приготовления суспензии ПАУ из бункера хранения

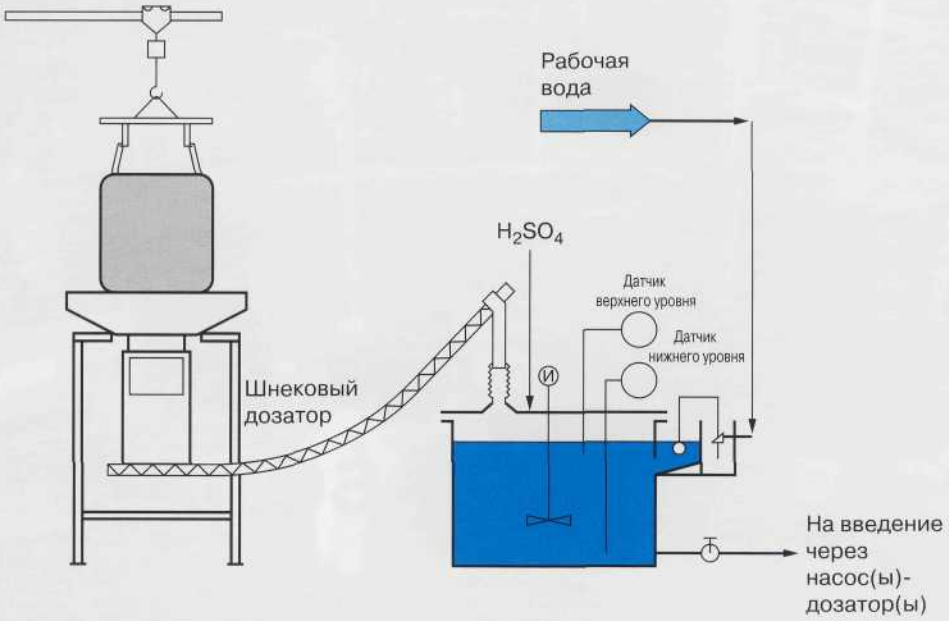


Рис. 24. Схема приготовления суспензии ПАУ из биг-бага

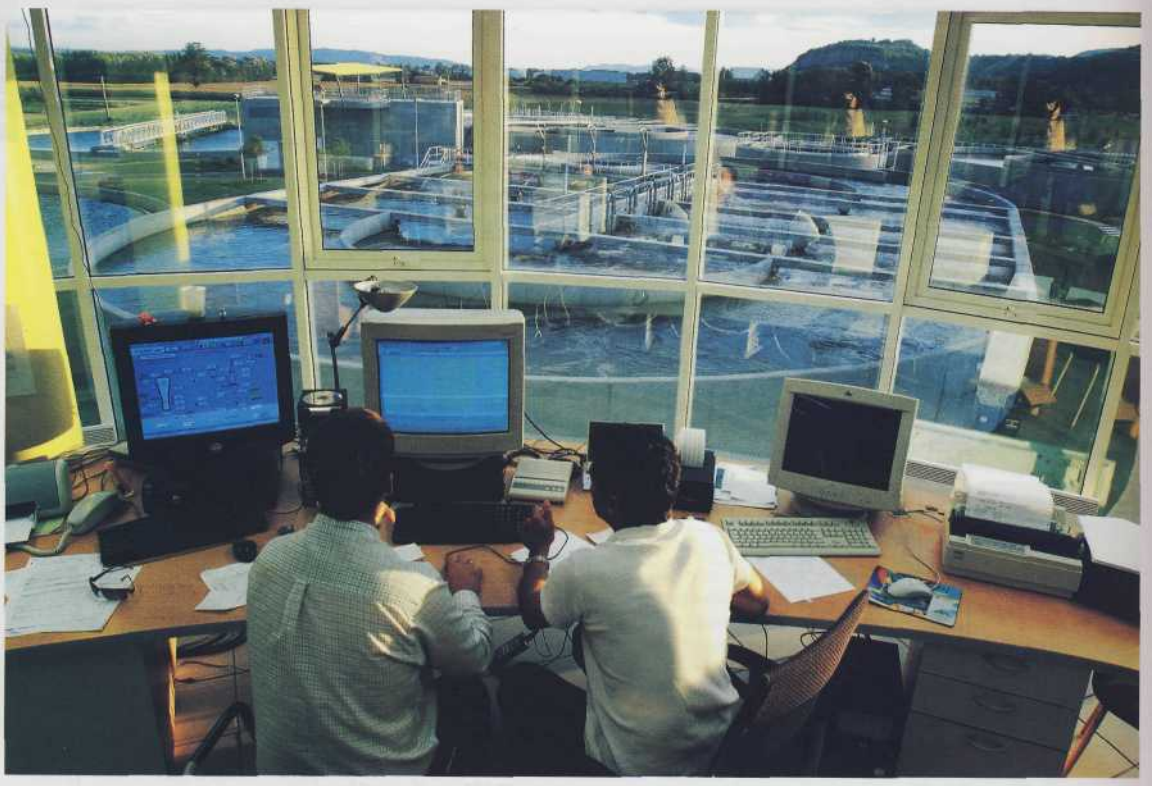
На больших станциях (см. рис. 23) ПАУ из бункера подается дозирующим шнеком непосредственно в бак смачивания-подкисления. Чтобы получить требуемую концентрацию суспензии, необходимо использовать точный объем воды и соответствующую дозу угля (объемным или лучше весовым способом).

Когда бункер имеет большую высоту и существует тенденция уплотнения ПАУ, разумно применять промежуточную воронку, разрыхляющую ПАУ и обеспечивающую хорошую точность объемного дозирования.

Установка «промежуточной воронки» позволяет разрыхлять активированный уголь. Она питается передающим шнеком или вращающейся крыльчаткой. Система дозирования установлена на «промежуточной воронке». В случае предварительного разрыхления ПАУ возможно объемное его дозирование (дозирующий шнек).

ПАУ — продукт, плотность которого сильно меняется в зависимости от его псевдоожижения или уплотнения (от 200 до 600 кг/м^3). Это изменение плотности влечет за собой риски либо появления текучести, либо образования пустот, что нужно уметь предотвращать.

Кроме того, ПАУ — щелочной продукт. Он содержит оксиды, такие как CaO, который при контакте с водой образует $Ca(OH)_2$, вызывающий явление карбонизации в трубопроводах введения суспензии. Поэтому следует подкислять смачивающую воду, если ее титр TAC > 5 °F.



Глава 21

1. ПРИБОРЫ И ИЗМЕРЕНИЯ 1389
2. ОПЕРАТИВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ 1396
3. УПРАВЛЕНИЕ СООРУЖЕНИЕМ В ОТЛОЖЕННОМ ВРЕМЕНИ 1412

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 1416

Глава 21

Приборы, контроль и управление

1. Приборы и измерения

1.1. Общие положения

Для постоянного автоматического наблюдения за процессом обработки воды требуются аналоговые измерения и определение параметров, представляющее собой информацию типа «все или ничего». Важно четко различать эти два вида информации:

— аналоговое измерение выдает сигнал, пропорциональный переменной величине;

— определение параметров выдает двоичные сигналы 0/1, т. е. указывает, достигла или не достигла переменная величина заданного значения.

Наиболее часто применяемые аналоговые измерения и определение параметров выполняются в жидких средах с любой степенью загрязнения (включая жидкие осадки), в жидких реагентах, в пастообразных и сухих продуктах (обезвоженных и сухих осадках, порошках, золе и т. п.), в газах (технологический воздух, загрязненный воздух, биогаз, конденсат и т. п.) в рамках управления сооружениями и обеспечения их безопасности, а также обеспечения качества произведенной ими воды.

В первой части главы изложены основные принципы измерений, используемых в области обработки воды, а далее приведены примеры выполнения измерений в различных областях обработки вод (см. пп. 1.5.1–1.5.3).

1.2. Принципы измерения обычных параметров

1.2.1. Измерение расхода

Из основных параметров наибольшее внимание следует уделять измерению расхода, поскольку на этом основано любое автоматическое регулирование и контроль.

Существующие приборы для измерения расхода основаны на разных принципах, в зависимости от назначения (для чистой воды или сточных вод) и от условий протекания воды (в открытом канале или в трубопроводе).

При измерении расхода обязательно должны соблюдаться несколько правил:

— каков бы ни был используемый принцип измерения, следует точно соблюдать условия размещения приборов, соответствующие данной технологии;

— если требуется измерение расхода на входе и на выходе станции, в каждой точке следует использовать один и тот же принцип измерения во избежание добавления ошибки измерений при сравнении результатов.

Различают несколько способов измерения расхода: в открытом канале, в трубопроводе, а также особые способы измерения для газов.

■ Измерение расхода в открытом канале

Как правило, поток воды пропускают через препятствие, создающее перепад уровней (расходомер Вентури, сливной желоб, измерительный порог, лоток Паршалла), и измеряют разницу между уровнями выше и ниже препятствия (ультразвуком, пьезометрическим датчиком или системой с пузырьком уровня).

Расходомер Вентури чаще всего используется при значительных объемах потока, а лоток Паршалла (рис. 1) — при расходах свыше 5000 $м^3$/ч, чтобы минимизировать потерю давления в пьезометрической линии.

Измерение расхода (нестандартизированное) в открытом канале без ограничений можно проводить на основе данных о средней скорости течения (измеренной радаром или ультразвуком) и высоте уровня воды в канале (измеренной ультразвуком), но в этом случае получается менее точный результат.

■ Измерение расхода в трубопроводе

В зависимости от качества и состояния жидкости, а также от диапазона измерений используют:

— электромагнитные расходомеры с манжетой или, иногда, с встроенным датчиком; они применяются все шире, в том числе и для жидких и густых осадков;

— ультразвуковые расходомеры, измеряющие скорость прохождения;

— расходомеры с вакуумным устройством (пластина с отверстием, трубка Пито, расходомер Вентури, V-образный конус); применяются только для жидкостей без механических примесей;

— роторный расходомер с вращающимися лопастями;

— расходомер с использованием эффекта Допплера;

— расходомер с мишенью;

— расходомер с поплавком, так называемый чисто металлический (например, для горячих масел).

■ Измерение расхода газов

Все шире используются термический метод измерения массового термического расхода (воздух, биогаз) и метод с применением расходомеров с вихревым эффектом (пар).

1.2.2. Измерение уровня

Для выполнения измерений уровня жидкостей, твердых или пылевидных материалов используются ультразвук, радар, дистанционный радар (хранение золы или активированного угля в бункере), емкостный зонд, датчик давления (гидростатический уровень), а также взвешивание.

При засорении процеживающих решеток обычно определяют разницы уровней с помощью ультразвука или пьезометрически.

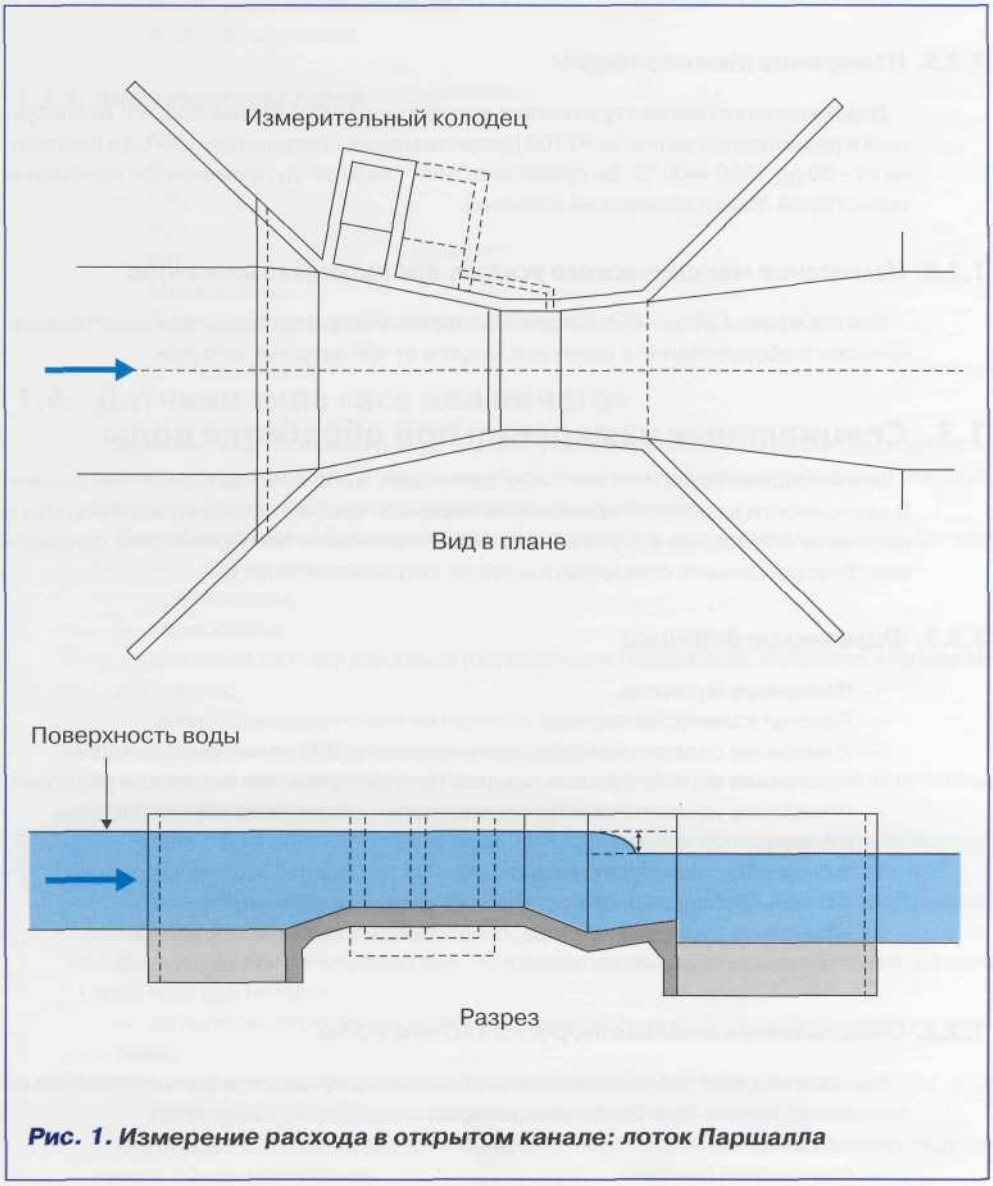


Рис. 1. Измерение расхода в открытом канале: лоток Паршалла

1.2.3. Измерение давления

Для измерения давления в жидкостях с механическими примесями пригоден метод с использованием поверхностной мембраны, не требующий сепарации.

1.2.4. Измерение дифференциального давления

Проведение измерений дифференциального давления требует точного определения условий размещения и эксплуатации приборов.

1.2.5. Измерение температуры

Для измерения температуры используют термоэлектрический эффект, реализуемый в резисторных датчиках PT100 (сопротивление платины при 100 °C) в диапазоне от –50 до +300–400 °C. За пределами этих температур применяется измерение термопарой (биметаллический элемент).

1.2.6. Измерение механического усилия, вращающего момента

Эти измерения используются для некоторых видов вращающегося электромеханического оборудования в целях его защиты от чрезмерных нагрузок.

1.3. Специальные измерения при обработке воды

Эти измерения выполняются либо датчиками, либо анализаторами «на линии». В зависимости от области применения (включая газы) и от концентраций методы и принципы измерений могут быть самыми различными (амперометрия, фотометрия, флуоресценция, спектрофотометрия, титриметрия и др.).

1.3.1. Физические датчики

- Измерение мутности.
- Подсчет количества частиц.
- Измерение содержания взвешенных веществ (ВВ) оптическим методом.
- Измерение верхнего уровня осадков (ультразвуком, оптически или радаром).
- Измерение удельной электропроводности – сопротивления.
- pH-метр.
- Измерение редокс-потенциала.
- Измерение содержания растворенного кислорода.
- Измерение содержания хлора, свободного и в высоких концентрациях.
- Измерение содержания озона.

1.3.2. Специальные анализаторы качества воды

Как правило, для таких измерений отобранная проба должна быть доставлена на анализатор (см. гл. 5, п. 2) для измерения:

- содержания нитратов;
- содержания аммиака;

— содержания органических веществ (ультрафиолетовое поглощение);
— прозрачности;
— содержания ортофосфатов;
— ХПК;
— содержания следов углеводородов;
— содержания растворенных железа и марганца;
— содержания сульфидов;
— жесткости;
— биологической токсичности;
— индекса забивания.

1.3.3. Анализаторы газов

— CO.
— O_2.
— CH_4.
— H_2S.
— NH_3.
— Меркаптаны.
— Качественные параметры дыма (SO_2, HCl, CO, O_2, NO_x, пыль и т. д.).

1.4. Датчики типа «все или ничего»

Датчики типа «все или ничего» используются в целях обеспечения безопасности, для непосредственного управления оборудованием или предупреждения оператора. Они также применяются для управления обработкой.

Для обеспечения безопасности используются в основном следующие датчики типа «все или ничего»:

— прессостаты;
— термостаты;
— концевые датчики движения (определение положения), механические или индуктивные;
— детекторы присутствия материала, оптические;
— датчики скорости вращения, индуктивные;
— датчики механического усилия или электрического напряжения (пороговые детекторы величины);
— детекторы уровня: с поплавком, вращающимися лопастями, вибрационные, ультразвуковые, радиочастотные, оптические или по электропроводности;
— детекторы концентрации газов с электрохимической или каталитической ячейкой, полупроводниковые.

Для управления обработкой используются в основном следующие датчики типа «все или ничего»:

— детекторы циркуляции жидкости, термические или с колеблющимися лопастями;
— детекторы присутствия пены, термические или по электропроводности;
— детекторы концентрации осадков, оптические или ультразвуковые.

Некоторые расходомеры, являющиеся генераторами импульсов, могут подсчитывать объем протекания.

1.5. Примеры использования приборов и измерений в процессах

1.5.1. Примеры использования приборов и измерений на сооружениях обработки сточных вод

Таблица 1

Приборы и измерения	*Область применения*	*Цель измерения*
Автоматический пробоотборник	Исходная и очищенная вода (см. гл. 5, п. 2.1)	Контроль качества на входе и выходе сооружения
Электромагнитный расходомер	Вода с примесями, очищенная вода, осадки	Учет, регулирование и автоматическое управление по расходу
Растворенный кислород, редокс-потенциал	В бассейнах с активным илом Окислительно-восстановительные реакции Исходная вода	Контроль и/или управление Контроль качества на входе
Электропроводность	Исходная вода	Контроль качества на входе
Гидростатический уровень	Жидкость с волокнами или другими примесями	Контроль уровня
Термический измеритель массового потока	Технологический и загрязненный воздух Биогаз	Контроль и/или управление Учет переработанных объемов
Верхний уровень осадка	В отстойнике **Densadeg**, во вторичных осветлителях, в сгустителях	Управление процессом удаления осадков
Содержание ВВ	В бассейнах с активным илом При рециркуляции ила	Контроль и/или управление
Мутность	На всех этапах обработки	Контроль качества
Расход потока в открытом канале	В выходном канале	Контроль обработанного потока
pH	На всех этапах обработки	Для регулировки
Содержание хлора в высоких концентрациях	Дезодорация [башня Жавеля (Javel)]	Контроль хлорированного раствора
Содержание органических веществ (ультрафиолетовое поглощение)	На входе на станцию после процеживания	Контроль содержания загрязнений на входе
Содержание NH_4^+ Содержание NH_3	При биологической обработке Газы в процессе дезодорации	Контроль и/или управление процессом
Содержание ортофосфатов	После дефосфатации	Контроль качества дефосфатации
Определение биологической токсичности	На входе на сооружения после процеживания	Контроль качества на случай аварийного загрязнения
Содержание H_2S	На входе на сооружения	Контроль качества на входе

1.5.2. Примеры использования измерений на станции очистки питьевой воды

Таблица 2

Приборы и измерения	*Область применения*	*Цель измерения*
Автоматический пробоотборник	Исходная и очищенная вода (см. гл. 5, п. 2.1)	Контроль качества на входе и выходе станции
Уровень, измеряемый дистанционно управляемым радаром	Хранение активированного угля, негашеной извести	Контроль уровня в бункере
pH	На всех этапах обработки	Регулирование pH
Содержание озона	Обеззараживание озоном	Регулирование введения озона
Содержание хлора	Обеззараживание хлором	Регулирование введения хлора
Мутность	На всех этапах обработки	Контроль качества на входе и на выходе станции в целях регулирования
Содержание частиц	После фильтрации или ультрафильтрации	Контроль качества на выходе со станции Контроль полноты обработки
Содержание органических веществ (УФ-поглощение)	Обработка ультрафильтрацией на входе/выходе	Контроль качества на входе и на выходе со станции
Содержание нитратов	Денитрификация	Контроль процесса
Содержание следов углеводородов	Перед обработкой на мембранах	Контроль наличия углеводородов Сохранность мембран
Индекс забивания (см. гл. 5, п. 4.2)	Перед проведением фильтрации через мембраны	Оценка засоряющей способности воды
Измерение жесткости	При декарбонатации	Контроль качества воды

1.5.3. Примеры использования приборов и измерений при обработке осадков

Таблица 3

Приборы и измерения	*Область применения*	*Цель измерения*
Измерение взвешиванием	Бункер обезвоженных осадков Резервная емкость с водой	Надежное измерение уровня
Электромагнитный расходомер (специальный)	Обезвоженные осадки	Учет и регулирование по расходу
Содержание ВВ	Жидкие и сгущенные осадки, концентраты	Контроль и управление
Содержание кислорода в газах	При сжигании, в дымах при термической сушке	Контроль сгорания и степени инертности продуктов в целях регулирования
Содержание CO	При получении сухих продуктов (способ **Centridry**, сушка) Хранение готовых продуктов	Обеспечение безопасности
Содержание H_2S	Внутри помещений	Обеспечение безопасности персонала
Содержание CH_4	Внутри хранилищ и бункеров	Обеспечение безопасности
Температура	Любая термическая обработка Сбраживание	Контроль и управление

2. Оперативное управление в реальном времени

2.1. Развитие требований к системам контроля и управления

Индустрия обработки воды подвержена влиянию двух мощных факторов:
— все большее ужесточение норм, влекущее за собой усложнение процессов обработки;

— необходимость управления стоимостью воды (инвестиционные затраты и эксплуатационные расходы) со стороны клиентов: местных властей, предприятий, частных лиц и т. д.

Для хорошего понимания изложенного далее необходимо обратить внимание на представленый ниже краткий словарь.

Резервный автомат. Используются два типа резервных автоматов; в том и другом имеются два процессора и дублирующее программное обеспечение. Резервирование бывает так называмым теплым (*Warm stand-by*) или горячим (*Hot stand-by*). Так, система с горячим резервом основана на принципе «главный–подчиненный» с немедленным замещением. Одна и та же программа загружается на два процессора и работает, получая информацию от общего входа, причем процессоры полностью синхронизируются. Все блоки данных направляются на оба процессора, но лишь одна из двух систем управляет процессом и дает выходные команды. *При возникновении неисправности резервное устройство, имея всю* оперативную информацию, сразу берет управление на себя. Благодаря этому срок безотказной работы при совместном применении вычислительного устройства, блока питания и сетевой карты составляет свыше 10 лет.

Система контроля и управления, фр. SCC — systéme de contrôle-commande.

Управляющий интерфейс «человек-машина», фр. IHM — *interface homme-machine*, англ. HMI — *human-machine interface*.

Значки, используемые далее в структурных схемах контрольно-управляющих систем, показаны на рис. 2.

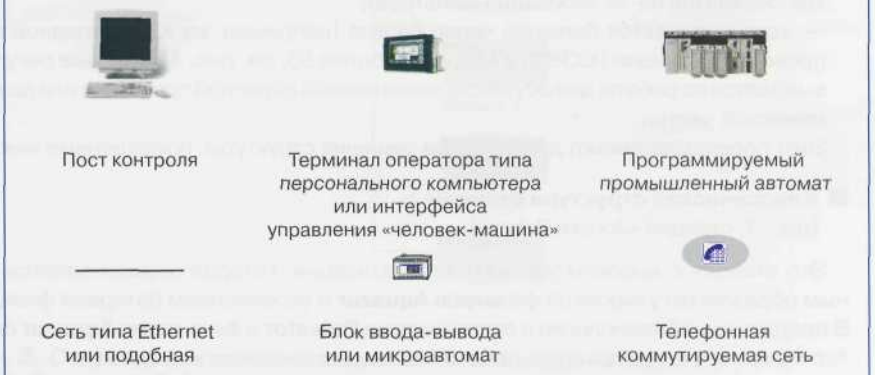


Рис. 2. Условные обозначения на структурных схемах контрольно-управляющих систем

Далее приведены восемь примеров структур станций, рекомендованные компанией «Дегремон» для обработки питьевой воды, очистки сточных вод и для обработки осадков.

Из этого следует, что для сооружений, уже работающих на пределе своих возможностей, остается лишь небольшой запас надежности — разница между подлежащей исполнению нормой и способностью заложенной технологии ее обеспечить. Таким образом, эксплуатация должна осуществляться на высоком уровне. Для этого требуется **быстрое обнаружение** любых отклонений и сбоев, чтобы **вовремя исправить или изменить** либо заданные параметры, либо режим работы оборудования и т. д.

Более того, эксплуатирующая компания должна оптимально использовать свои ресурсы, а персонал должен быть многофункциональным: уметь управлять своим участком, выполнять простые работы по техническому обслуживанию и при этом необязательно находиться в помещении управления. В любое время работы персонал должен иметь доступ к сообщениям, сигналам тревоги и информации, отображающей состояние станции или участка.

2.1.1. Станция питьевой воды

До недавнего времени работа большинства станций была основана:

— на использовании систем отстаивания–фильтрации (через песок или активированный уголь), которые требовали лишь редкого (примерно раз в неделю) изменения параметров процесса, по крайней мере в зонах со стабильными условиями;

— на поочередном переключении фильтров, особенно в циклах по 24 ч и более (время промывки около 30 мин).

Сегодня станции перешли на применение систем, использующих осветление на мембранах, с периодичностью обратных промывок от 20 до 60 мин (время промывки около 1 мин), при этом:

— несколько раз за цикл требуется устанавливать давление и расход (иначе поток снижается из-за забивания фильтров);

— устанавливается большое число блоков [например, на Юго-Западной водопроводной станции (ЮЗВС) в Москве — более 50, см. рис. 4], которые регулярно выводятся из работы для осуществления полной обратной промывки или даже химической чистки.

Этот переход отражают два примера решения структуры, приведенные ниже.

■ **Классическая структура станции**
(рис. 3, станция «Johore Bahru»)

Это станция с высоким уровнем автоматизации, которая осуществляется главным образом регулировкой фильтров **Aquazur** и управлением батареей фильтров. В предложенной технологии с отстойниками **Pulsator** и фильтрами **Aquazur** оператор может вручную управлять работой станции в смягченном режиме.

Для некоторых функций предусмотрена простая автоматизация в целях облегчения решения оператором таких задач, как регулировка pH или введение реагентов коагуляции-флокуляции пропорционально расходу исходной воды.

Управление промывкой фильтров полностью автоматизировано, и запуск режима промывки производится в зависимости от выбранных приоритетов: максимальное загрязнение фильтра, длительность цикла или по команде оператора.

Станция питьевой воды часто является также местом, с которого эксплуатирующая компания контролирует водопроводные сети, в том числе насосные станции. Для этого станция соединена с системами дистанционного контроля через коммутируемый телефонный канал.

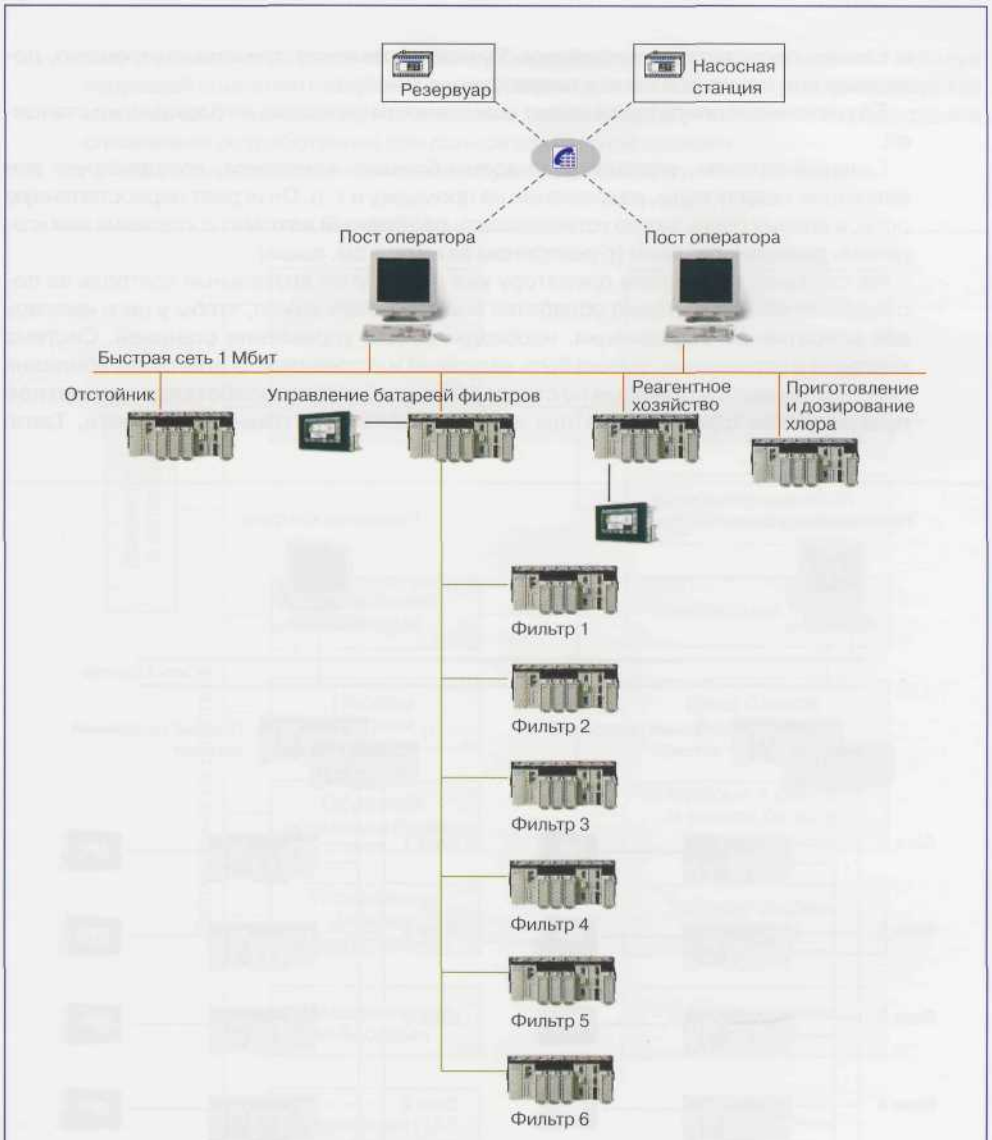


***Рис. 3.** Структурная схема станции питьевой воды «Johore Bahru» с отстойниками «Pulsator» и фильтрами*

■ **Структура станции с применением мембранной ультрафильтрации** (рис. 4, станция ЮЗВС в Москве)

Структура станций с мембранной ультрафильтрацией, использующих модули **Aquasource** в блоках **Ultrazur**, строится согласно функциональной сегментации станции. На каждый блок ультрафильтрации (всего 56 блоков) компанией «Дегремон» установлен автомат с управляющим интерфейсом оператора. Такое решение позволяет управлять операциями по обслуживанию оборудования, установленного

в блоках, посредством автоматики. Ручное управление при этом запрещено, поскольку оно может привести к повреждению мембран.

Без автоматов оператор не имеет возможности управлять ни блоками, ни станцией.

Главный автомат, управляющий всеми блоками комплекса, координирует все операции: подачу воды, разрешение на промывку и т. д. Он играет первостепенную роль, и потому очень важно устанавливать **резервный автомат** с «теплым» или «горячим» резервированием (о резервном автомате см. выше).

На станциях такого типа оператору уже недоступен визуальный контроль за последовательностью стадий обработки воды, поэтому важно, чтобы у него имелась вся оперативная информация, необходимая для управления станцией. Система контроля и управления должна быть надежной и устойчивой. В этих целях компания «Дегремон» наряду с мерами по стандартизации блоков разработала **стандартное программное обеспечение** для автоматов блоков и главного автомата. Такой

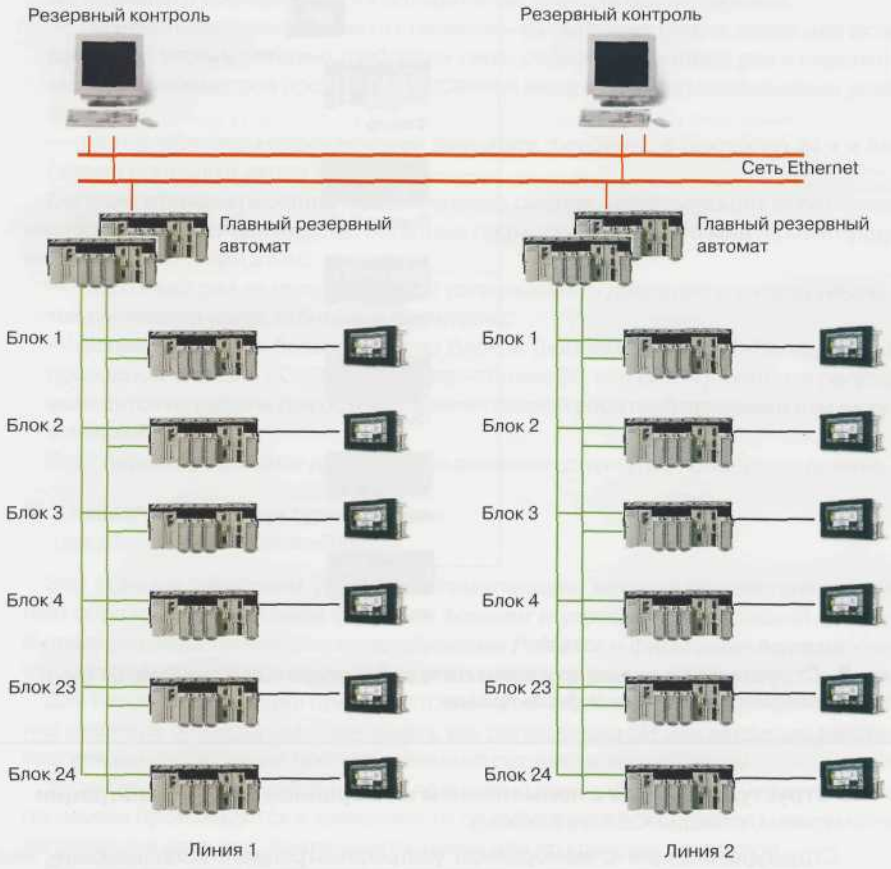


Рис. 4. Структура установки мембранной ультрафильтрации ЮЗВС в Москве

подход позволил снизить стоимость оборудования, а также предоставил эксплуатирующей компании надежные и проверенные в промышленных условиях средства, которые дают больше функциональных возможностей, чем имела бы программа, специально разработанная для данной конкретной станции.

Такая стандартизация основана на разграничении функций (рис. 5).

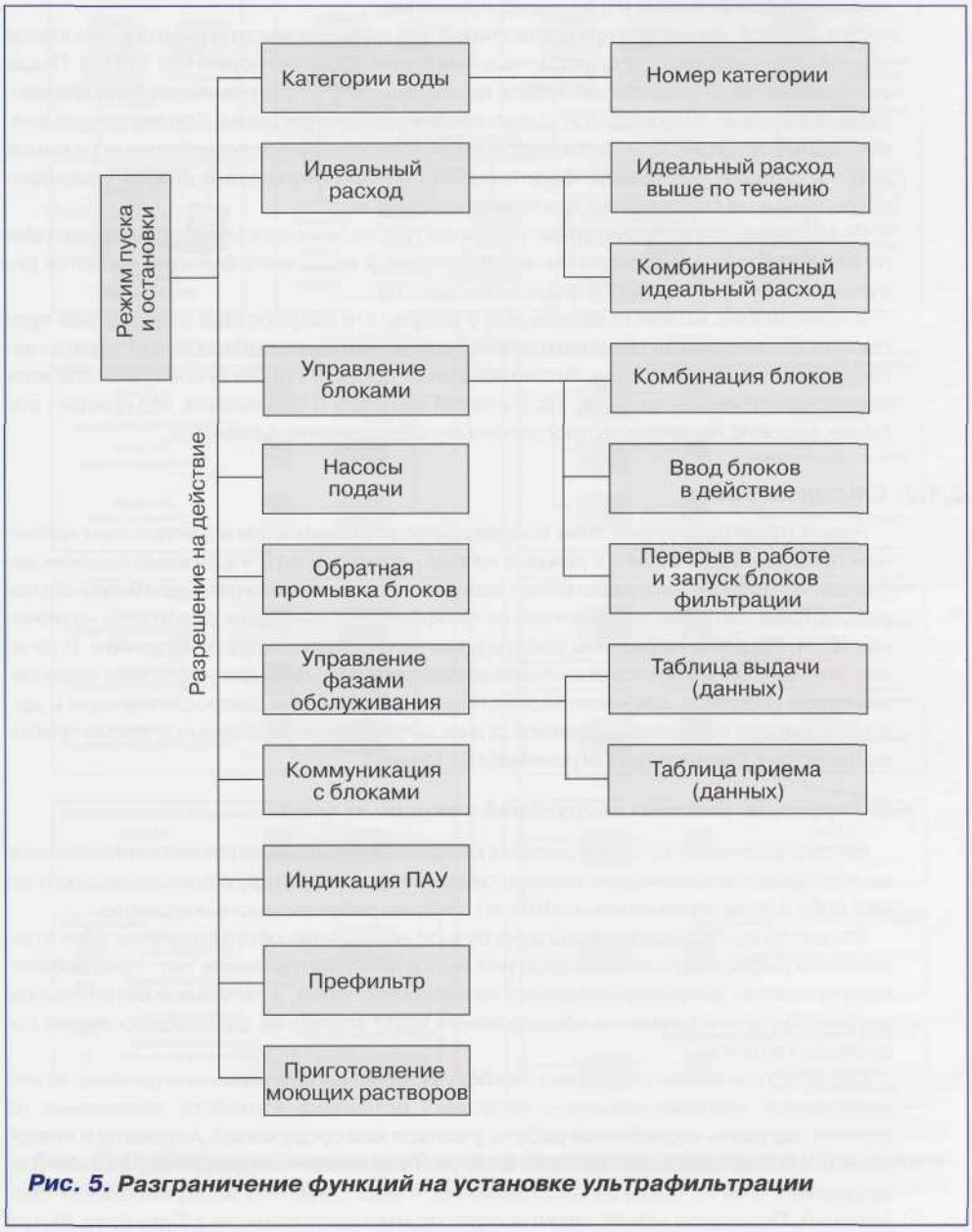


Рис. 5. Разграничение функций на установке ультрафильтрации

Программа разбита на элементарные технологические подфункции. Это позволяет выполнить на информационном уровне элементарные, более простые и точно определенные действия. Для каждой функции разрабатываются инструкция и анализ результатов ее реализации. Каждую функцию тестируют по отдельности, а затем проверяют ее взаимодействие со всеми другими функциями. Благодаря такому подходу разрабатываются программы для автоматов и для общего управления без лишних затрат времени и с большей точностью.

Для каждой функции, представленной на схеме прямоугольником, компания «Дегремон» разработала функциональные блоки согласно норме IEC 1131-3. После завершения этой разработки отпала необходимость в программировании элементарных функций, а проводится только конфигурация программ. Конфигурация элементарных функций осуществляется на основе критериев технологии и режимов работы станции (например, фронтальный или тангенциальный режим ультрафильтрации), а не собственных критериев автоматов.

Реализация такого структурного подхода требует диалога между специалистами по автоматизации и экспертами по технологии, а выделение функций является результатом функционального анализа процессов.

В завершение можно отметить, что в результате разработана стандартная программа для автоматов технологических блоков, которые сообщаются с главным автоматом центра управления. Это позволяет от проекта к проекту совершенствовать как технологический процесс, так и способ контроля и управления, что придает все более высокую надежность программному обеспечению автоматов.

2.1.2. Сточные воды

Рассмотрим работу очистных сооружений с активным илом и длительным временем пребывания — от 24 ч в режиме низких нагрузок и до 6 ч в режиме высоких нагрузок, когда реакции существенно зависят от возраста ила (от 1 до 10 сут). Затем рассмотрим системы, основанные на биофильтрах, имеющих различное назначение (C, N, DN и т. д.) и режимы работы с длительностью циклов от 10 до 48 ч. В течение этих циклов требуется выполнить множество операций для настройки таких параметров процесса, как число задействованных фильтров, скорость аэрации и др., в зависимости от объема сточных вод и их загрязненности (реальное время пребывания воды в биофильтрах ограничено 5–15 мин).

■ Структура очистных сооружений с активным илом

На сооружениях этого типа система контроля и управления руководит несколькими последовательными действиями, сигнализируя оператору о появлении отклонений либо в зале управления (контроля), либо на рабочем месте оператора.

Оператор всегда может перейти на ручное управление оборудованием. При этом никакого риска нарушить процесс или испортить оборудование нет: технологические процессы допускают остановку на несколько часов, а запуск или остановка какого-либо одного элемента оборудования мало влияют на функционирование сооружения в целом.

Сложности вызывает техническое обслуживание щита управления (автомата) или интерфейса «человек-машина», поскольку остановка устройств управления не должна нарушать нормальной работы участков или сооружений. Автоматы и интерфейсы «человек-машина» должны быть распределены по функциям участков (сооружений), а не по месту их расположения, чтобы сократить длину кабельных соединений. Примером может служить структурная схема станции в Туре (рис. 6), где

наиболее проработанные функции связаны с обменом информацией в рамках системы контроля и управления — между системами наблюдения, компьютерного технического обслуживания и лабораториями и т. д.

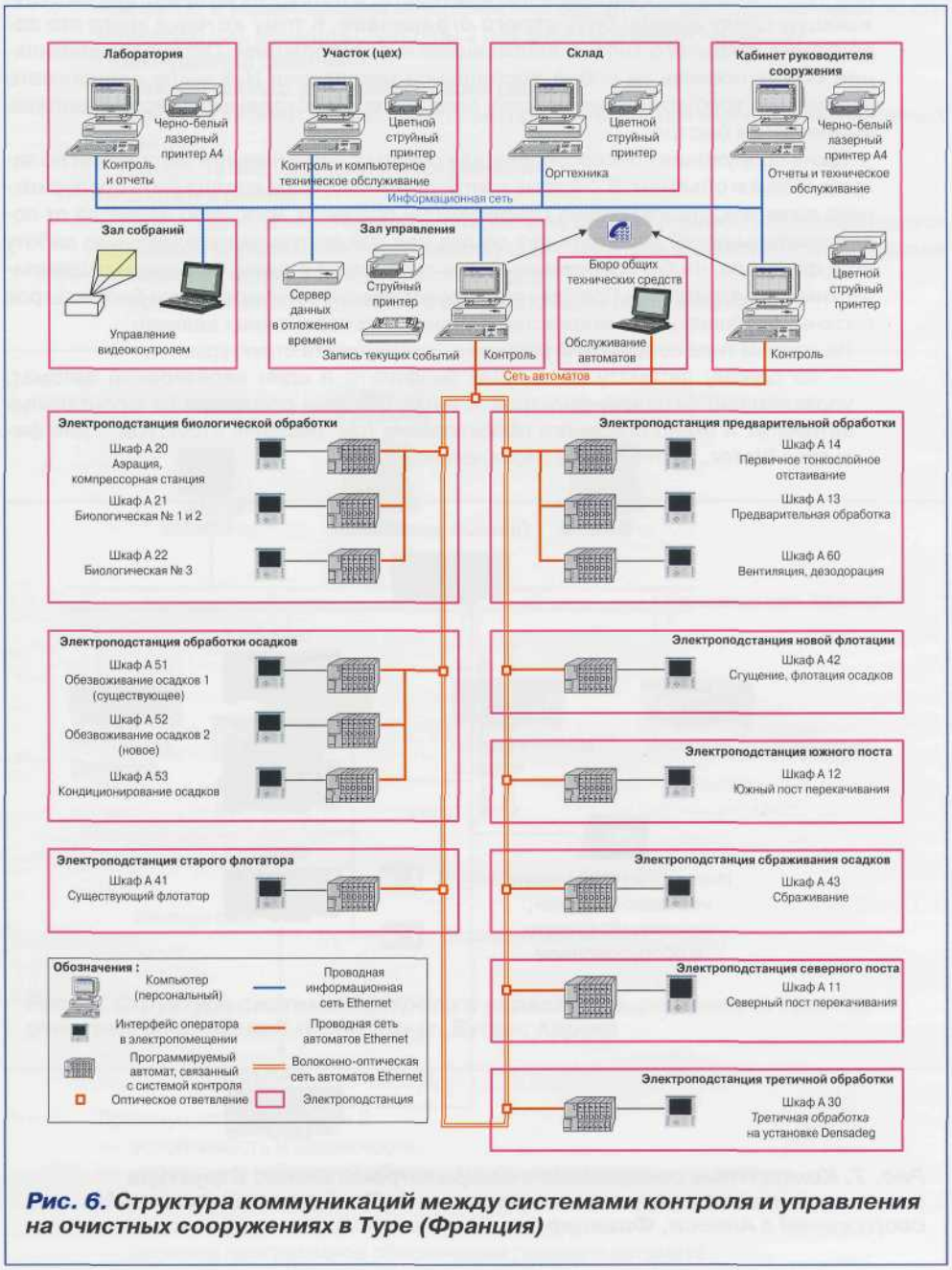


Рис. 6. Структура коммуникаций между системами контроля и управления на очистных сооружениях в Туре (Франция)

■ Компактные сооружения с биофильтрами

Сооружения с биофильтрами и зачастую сооружения с передовыми технологиями обработки осадков (сушка, сжигание и т. д.) обычно размещают в городской или чувствительной к загрязнению местности, и потому их воздействие на окружающую среду должно быть **строго ограничено**. К тому же чаще всего это сооружения закрытого типа, с вентиляцией и дезодорацией. Остановка вентиляции может повлечь за собой постепенное накопление H_2S выше допустимого уровня, что требует вмешательства оператора. Необходимые действия должны выполняться быстро.

Такие сооружения приспособлены для работы с переменными нагрузками по загрязнениям и объемам. В системе контроля и управления должна быть предусмотрена возможность изменения конфигурации процесса, например перехода от последовательностей фильтров два по два или три по три на параллельную работу всех фильтров, чтобы сооружение могло справиться с очень большими гидравлическими перегрузками. Поэтому последовательности переключения биофильтров сложны, особенно из-за множества учитываемых переменных величин.

На данном типе сооружений возможны три варианта структуры:

— по одному автомату на каждый биофильтр и один нерезервный автомат, управляющий батареей фильтров, с интерфейсами оператора на фронтальных автоматах и около основного оборудования (см. решение структуры 1 для фильтров **Biofor**, на рис. 7 «все параллельно»);

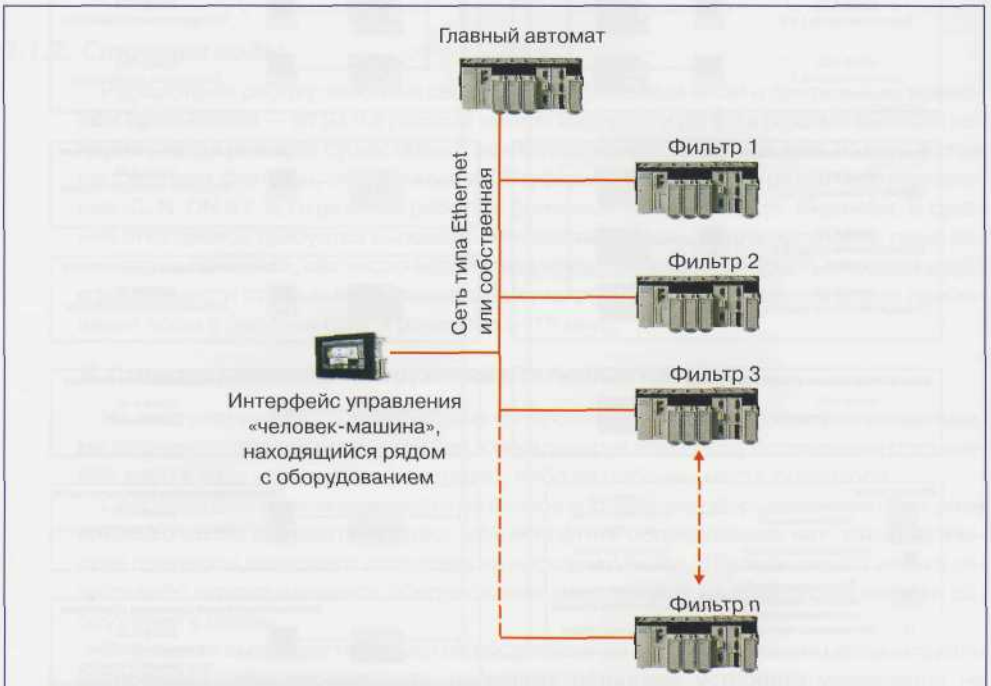


Рис. 7. Компактные сооружения с биофильтрами Biofor. Структура системы контроля и управления, решение 1. Пример очистных сооружений в Аннеси, Франция

— один резервный автомат с вынесенными входами-выходами и управляющими интерфейсами оператора, распределенными по сооружению (см. решение структуры 2 для фильтров **Biofor** на рис. 8);
— один резервный автомат с задвижками, непосредственно связанными с местной сетью и управляющими интерфейсами оператора, распределенными по сооружению (см. решение структуры 3 для фильтров **Biofor** на рис. 9).

Преимущества решения 1:
— каждый фильтр автономен в своей работе;
— главный автомат определяет только приоритетность и число задействованных фильтров;
— простота эксплуатации и обслуживания.

Недостатки решения 1:
— при отказе главного автомата оператор не сможет управлять батареей (запуск промывки, определение числа действующих фильтров в зависимости от расхода сточных вод или их загрязненности и т. д.);
— требуется много автоматов с дорогостоящим обслуживанием.

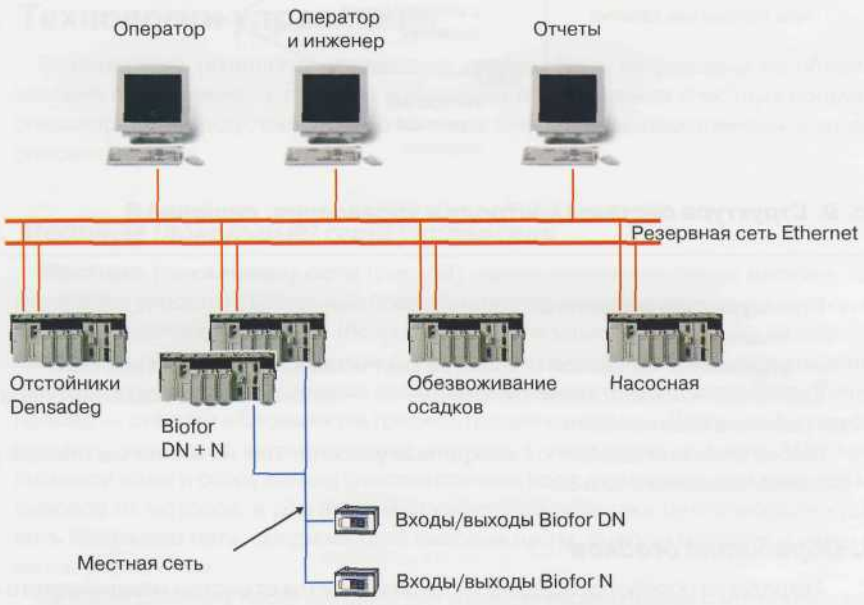


Рис. 8. Структура системы контроля и управления, решение 2. Пример очистных сооружений «Dong Bu» (г. Бусан, Корея)

Преимущества решения 2:
— устойчивость и надежность;
— упрощение кабельной обвязки между задвижками и автоматом.

Недостатки решения 2:
— высокая стоимость реализации;
— сложное программное обеспечение главного автомата.

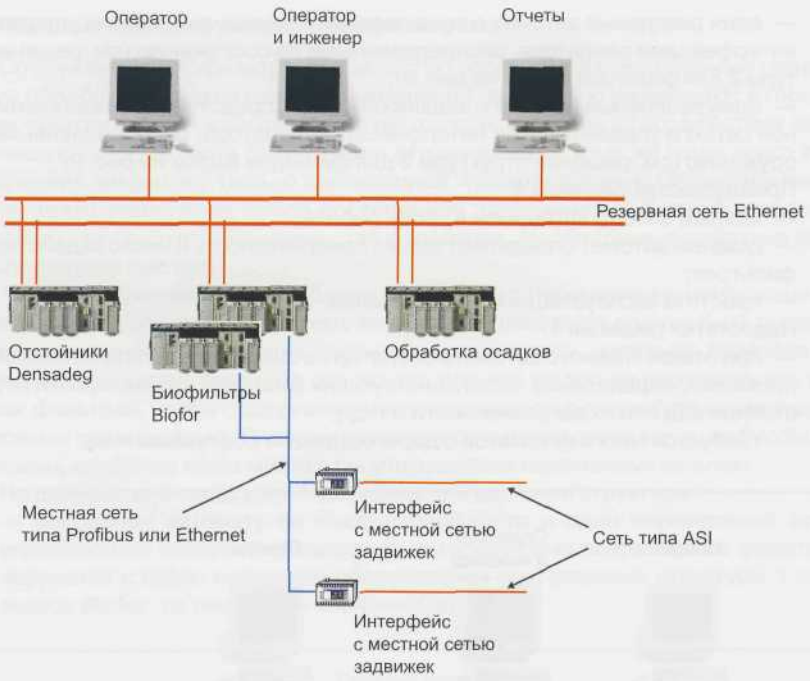


Рис. 9. Структура системы контроля и управления, решение 3

Преимущества решения 3:

— надежность;

— упрощение кабельной обвязки за счет использования местной сети.

Единственный недостаток этого решения — необходимость освоения операторами работы в местной сети.

Выбор решения зависит от конкретных условий. Тем не менее мы больше рекомендуем решение 2 или 3.

2.1.3. Обработка осадков

Технология обработки осадков также развивается от систем механического обезвоживания с малым числом управляемых параметров до использования термических процессов, в которых либо сам технологический процесс, либо система обеспечения безопасности людей и защиты оборудования требуют скорости реагирования менее миллисекунды. Жесткие нормы выброса дымов, например, обусловливают функционирование систем на пределе их расчетных возможностей и необходимость применения систем контроля и управления, быстро выявляющих любые отклонения.

■ Структура «классического» решения (цех центрифугирования)

Использование современных центрифуг требует наличия управляющего интерфейса для проверки и регулировки. Но управление ограничивается последователь-

ными запусками-остановками и промывкой. Центрифуга сама, при помощи специального регулятора и без участия автомата, выполняет функцию обезвоживания осадков (о регулировке дифференциальной скорости см. гл. 18, п. 6.4).

■ Структура термической обработки

Процессы термической обработки в печах и сушилках осуществляются с использованием множества приборов. Для некоторых сушилок требуются автоматические программы с возможностью быстрой остановки в целях предотвращения случаев внезапного возгорания. Это трудные в эксплуатации, сложные автоматические программы. Для повышения надежности программ компания «Дегремон» разработала, по образцу, примененному ранее в ультрафильтрации, отдельные специальные модули. Но процессы термической обработки слишком разнообразны и потому не поддаются полной стандартизации. В результате ограничиваются включением в программу нескольких функциональных блоков, а остальную часть программы разрабатывают для каждого конкретного проекта.

2.2. Технологии управления

Реализуемые технологии управления должны быть направлены на облегчение условий применения, а также на упрощение обслуживания очистных сооружений операторами. В индустрии обработки воды наиболее распространены технологии, описанные ниже.

2.2.1. Местные (локальные) сети управления

Местные (локальные) сети (рис. 10) используются все более широко, так как позволяют упростить кабельные соединения и снизить расходы на установку, а также облегчают обслуживание (бóльшая централизация управления). Особенно это выгодно в условиях ограниченной территории (менее 50 м) при использовании технологий, требующих множества датчиков и исполнительных устройств. Типичный пример — станции с блоками ультрафильтрации компании «Дегремон», где локальная сеть связывает автоматические вентили с автоматом на блоке. На станциях питьевой воды и сооружениях очистки сточных вод с активным илом имеется много выводов от моторов, и для экономии кабельной разводки целесообразно установить локальную сеть, соединяющую силовые щиты, выводы моторов и щиты автоматов управления.

Сетевые решения также выгодны для управления вентилями с моторизованными приводами, так как позволяют значительно сократить кабельную разводку между силовыми щитами и оборудованием с полным сохранением функциональности (пуск-остановка в обход автомата, местное и дистанционное управление и др.).

В технологиях с биофильтрами лучше использовать разнесенные вход-выход. Небольшое число параметров и сильная разбросанность очистных сооружений с активным илом не способствуют использованию локальных сетей в отношении датчиков расхода, давления, уровня и др.

Конструкции автоматов и электромеханического оборудования постоянно совершенствуются в целях подготовки надежных решений промышленного характера с меньшей стоимостью и более высокой функциональностью (измерение тока, косинуса φ и т. д.).

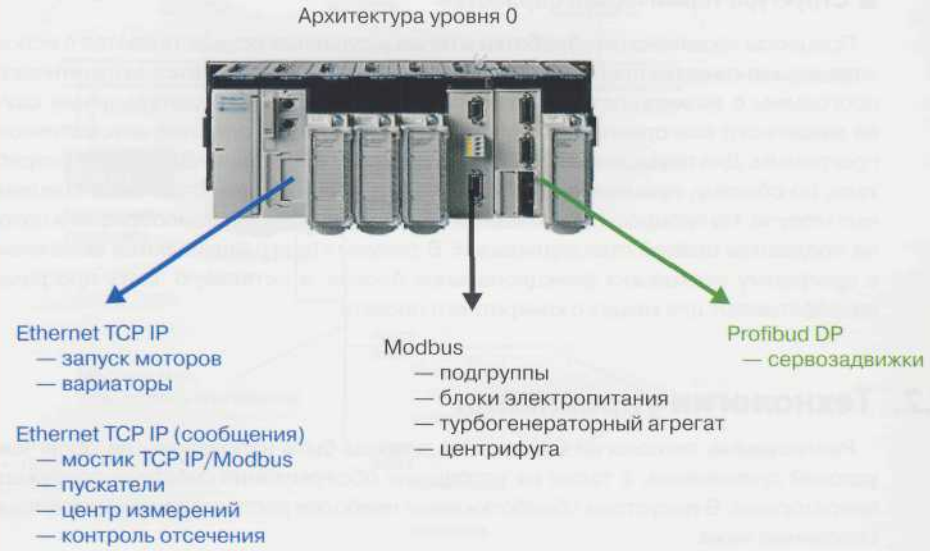


***Рис. 10.** Местная сеть Ethernet*

2.2.2. «Простые клиенты»

Структура системы контроля и управления должна изменяться в соответствии с изменениями организационной структуры эксплуатирующей компании, направленными на оптимизацию использования ее ресурсов.

Насколько дорогостоящей и подчас неосуществимой была модификация системы контроля и управления еще несколько лет назад, настолько сейчас, с внедрением принципа **простых клиентов**, эксплуатирующие компании получили возможность совершенствовать организацию и рабочие места по своему усмотрению. Система контроля и управления больше не привязывает оператора к определенному месту (в центре контроля–управления, на сооружении или на удалении и т. д.), поскольку возможны любые варианты. Например, можно легко добавить еще один дополнительный управляющий интерфейс без модификации остальной системы.

Более того, данное решение позволяет снизить стоимость лицензирования в зависимости от числа интерфейсов. Например, на площадке очистных сооружений «Valenton» в регионе Парижа (рис. 11 и 12) на 60 интерфейсов управления приходится 20 лицензий.

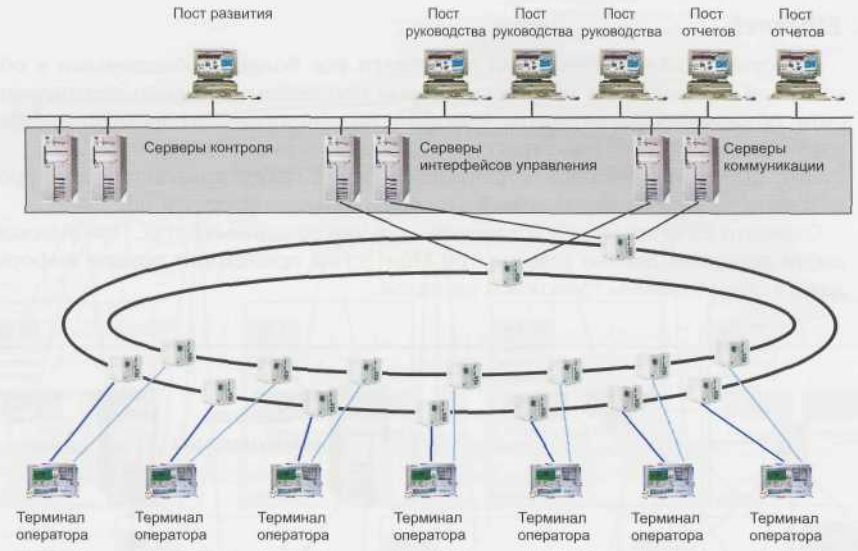


***Рис. 11.** Общая архитектура сети. Очистные сооружения «Valenton» (Франция)*

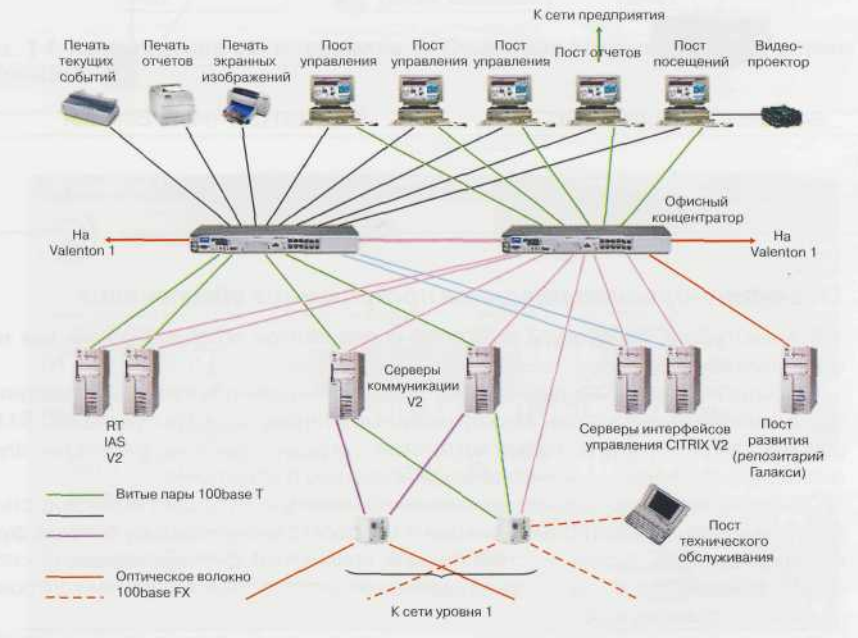


***Рис. 12.** Архитектура сети, уровень 2. Очистные сооружения «Valenton» (Франция)*

2.2.3. Ethernet

Информационные технологии становятся все более необходимыми в области контроля и управления технологическими процессами. Именно поэтому сегодня сети, объединяющие автоматы, основаны на общепринятом промышленном стандарте Ethernet TCP/IP (см. структуру «Valenton» на рис. 13 и 14).

Этот стандарт позволяет поддерживать сети с любой архитектурой, от простейших до всеобъемлющих, каковы бы ни были размеры сооружений.

Стандарт Ethernet можно установить и на уже созданных сетях. При высокой скорости передачи данных (свыше 100 Мбит/с) не происходит потери информации даже в случае лавины тревожных сигналов.

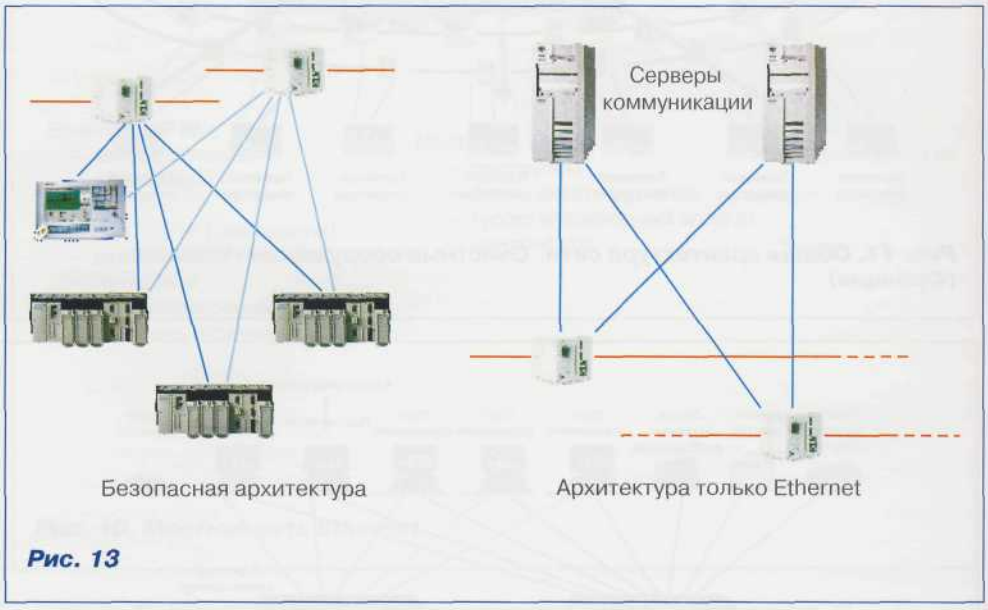


Рис. 13

2.2.4. Объектно-ориентированное программное обеспечение

Компьютерная аппаратура постепенно становится общедоступной, как и программное обеспечение.

Недавно появились на рынке и стали доступны для пользователей консоли программирования автоматов. Международные стандарты, в том числе IEC 61131-3, разработанные конструкторами автоматов, сегодня позволяют работать с функциональными блоками, облегчающими реализацию и испытания.

Объектно-ориентированное программирование (рис. 15) дает возможность стандартизировать элементарные функции и предоставлять оператору больше функций и, следовательно, возможностей. Каждой конкретной функции автомата соответствует функция контроля, а адреса автоматов соответствуют адресам контроля, что облегчает проверку и обслуживание.

Поскольку для функций управления моторами можно обеспечить все виды расчетов, они одновременно выполняются для всех моторов. В ходе эксплуатации сооружения эти функции могут быть легко обновлены для добавления или модификации технологических процессов.

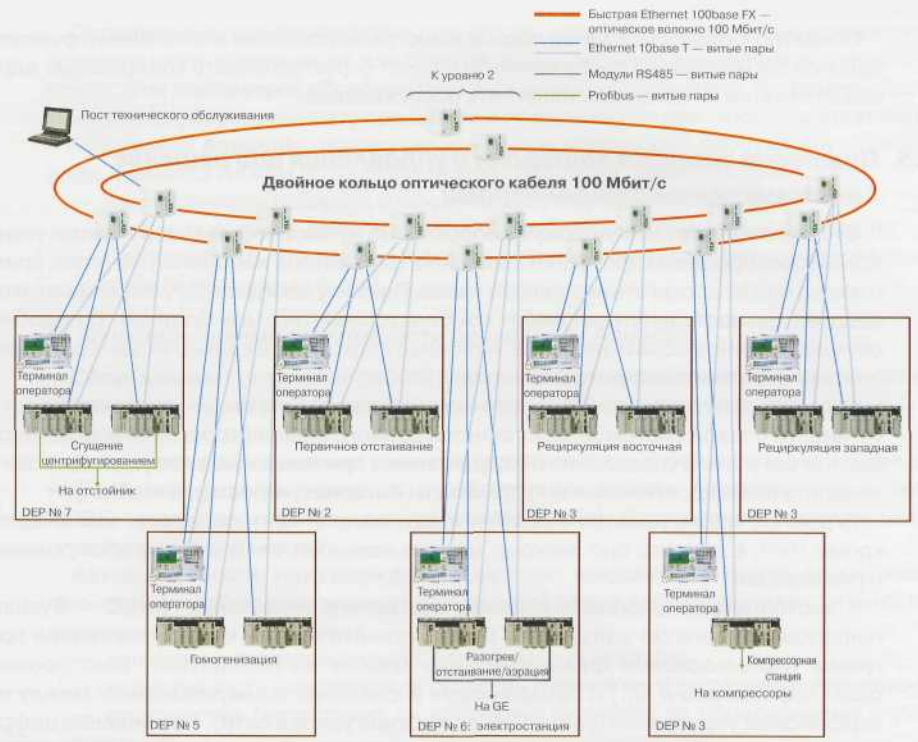


***Рис. 14.** Архитектура сети, уровень 1. Очистные сооружения «Valenton» (Франция)*

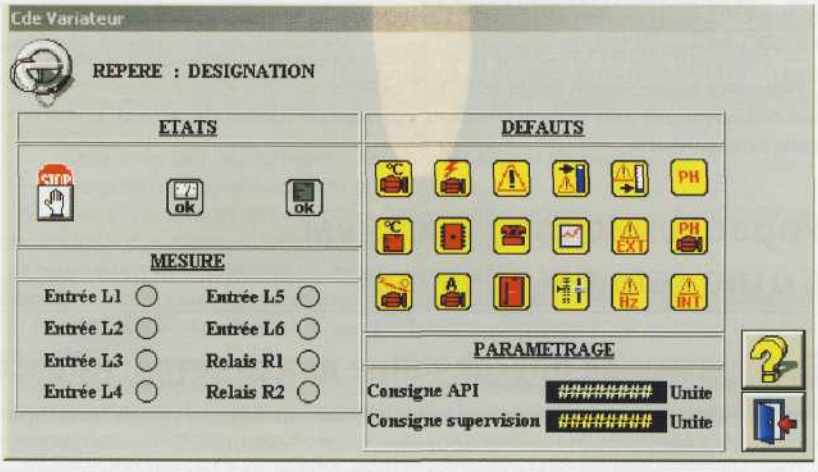


***Рис. 15.** Пример окна программы управления объектом*

Объектно-ориентированный подход в программировании в сочетании с функциональной сегментацией сооружения позволяет структурировать кодирование адресов автоматов и тем самым облегчить обслуживание.

2.2.5. Цифровая система контроля и управления или решение с автоматами-контроллерами

Это один из часто возникающих вопросов. На «классических» сооружениях технологические процессы протекают медленно, параметров измерения немного, время отклика может достигать нескольких часов. Поэтому контуров регуляции мало, и последовательность действий имеет комбинаторный тип, или Graphset. В подобных случаях логично выбрать решение, наиболее подходящее к таким характеристикам: придание автоматам функции контроля.

Удовлетворяя потребности заказчиков, компания «Дегремон» реализовала сотни установок с такой системой. Достоинства данного решения состоят в возможности быстро вступать в управление оборудованием при каких-либо нарушениях и легко внедрять новые достижения информатики (Интернет, «простые клиенты»).

Огромное преимущество решения с автоматами-контроллерами заключается, кроме того, в том, что оно знакомо многим пользователям в плане обслуживания и реализации.

К достоинствам цифровой системы контроля и управления (SNCC — Systéme numérique de contrôle-commande) можно отнести лучшее структурирование программ (использование функциональных блоков из библиотеки, всесторонний охват параметров и др.) и прозрачность управления коммуникациями между интерфейсами управления (уникальные описания узлов в сети). Но введение цифровой системы контроля и управления оправдывает себя только на крупных сооружениях (контроль более 10 тыс. переменных величин).

Фактически технологические различия между цифровой системой управления и решением с автоматами-контроллерами стираются, оба решения в настоящее время основаны на одних и тех же стандартах:

— операционная система Windows;
— сеть Ethernet;
— стандарт IEC 61131-3 для программирования в реальном времени.

Решение выбирается чаще всего на основе человеческого фактора (квалификация операторов) или экономических критериев (цена, расходы), а не по техническим показателям.

3. Управление сооружением в отложенном времени

3.1. Программное обеспечение для отчетов: Aquacalc

Качество воды характеризуется множеством параметров. Лишь некоторые из них можно определять на линии обработки.

Для определения качества исходной и обработанной воды необходимо проведение лабораторных анализов. Однако оператор не имеет этой информации в реальном времени, поэтому он не может контролировать качественные параметры функционирования сооружения.

Оптимизация технологических процессов сооружения все больше зависит от программного обеспечения для отчетов, позволяющего ежедневно проверять соответствие параметров обработки и экономические показатели. Компания «Дегремон» стандартизировала эту процедуру и предлагает ее для любых сооружений.

Программа **Aquacalc**, предназначенная для операторов сооружений обработки воды, является гибким параметрическим средством, позволяющим:

— автоматически собирать и сохранять все технические данные;
— подтверждать эти данные в плане обеспечения гарантии их надежности;
— распечатывать эти данные в форме отчетов и балансов, периодически или по запросу (в программе Excel).

Функциональные возможности программы Aquacalc

Сбор данных: позволяет работать со множеством источников внешних данных (Supervision, Excel, текстовые файлы и все ODBC-совместимые базы данных: Access, Oracle и т. д.).

Долгосрочное хранение: позволяет архивировать собранные и расчетные данные. Информация сохраняется в собственных файлах **Aquacalc** или в любых ODBC-совместимых базах данных (Access, Oracle). Долговечность архивирования составляет несколько лет.

Автоматическое подтверждение данных: каждому параметру можно назначить свой способ подтверждения. Так, каждый результат измерения от датчика проверяется по трем критериям:

— величина (находится ли она в допустимых пределах);
— вариативность (находится ли скорость изменения в допустимых пределах);
— постоянство (достаточно ли постоянна величина за определенный отрезок времени).

Общий индекс достоверности, сочетающий три указанных критерия, присоединяется к каждой величине. Затем она автоматически подтверждается как достоверная или недостоверная в зависимости от своего индекса достоверности, для которого по каждому из параметров оператором установлены верхнее и нижнее пороговые значения.

При расчете общего индекса достоверности могут учитываться также условия измерения, которые определяются одним, двумя или тремя датчиками типа «все или ничего». Каждый из датчиков устанавливает достоверность результата по критерию:

— готовность (проводится ли в данный момент операция проверки или обслуживания);
— коммуникация (действует ли канал передачи данных);
— процесс (исправен ли датчик).

Если на конкретную дату хотя бы один из этих критериев не выполняется, индекс достоверности данных датчика приравнивается к нулю.

Коррекция данных: после завершения этапа автоматического подтверждения данных оператор имеет возможность откорректировать те из них, которые признаны недостоверными, с помощью графического редактора кривых или табличного редактора.

Формирование отчетов: программа **Aquacalc** позволяет легко создавать и распечатывать отчеты в форме листов Excel. Издание отчета также можно планировать и выполнять в автоматическом режиме к определенной дате.

Доступ к данным и отчетам: представление данных выполняется в виде графиков или таблиц. Модуль удаленного доступа позволяет любому пользователю в сети предприятия просматривать данные и отчеты с помощью программы-проводника (Internet Explorer или Netscape Navigator).

Кроме своих широких функциональных возможностей это программное обеспечение для отчетов обладает простой эргономикой, не требующей глубоких познаний в информатике.

3.2. Техническое обслуживание

Долгое время к сооружениям по обработке воды не относились как к полноценным промышленным площадкам, и их техническое обслуживание считалось второстепенной операцией, а иногда и вовсе ненужной.

Потребность в полноценном управлении этими объектами с растущей технической сложностью, а также стремление ко все большей надежности их работы способствовали тому, что техническое обслуживание стало стратегической задачей, выполнение которой обеспечивает:

— непрерывность предоставления услуг, а значит, и постоянное качество обработки;

— рентабельность инвестиций за счет продления срока службы оборудования.

Цель ясна: оптимизировать функциональную готовность при минимальной общей стоимости эксплуатации (рис. 16).



Рис. 16. Оптимизация функциональной готовности при минимальной стоимости эксплуатации

Для достижения наибольшей эффективности обслуживания требуется:

— собрать технические характеристики всего оборудования;

— определить необходимые операции по обслуживанию, их особенности, частоту и длительность выполнения;

— обеспечить наличие средств планирования и контроля;

— создать и поддерживать склад запасных частей;

— оценить статистически надежность и стоимость обслуживания каждой единицы оборудования;

— распечатывать показатели эффективности для ее оценки.

В настоящее время для этого все чаще применяют программное обеспечение для управления компьютерным техническим обслуживанием [т. е. техническим обслу-



Рис. 17. Управление компьютерным техническим обслуживанием

живанием, выполняющимся с помощью компьютеров (фр. GMAO — *gestion de maintenance assistée par ordinateur*) (рис. 17)].

3.2.1. Управление компьютерным техническим обслуживанием

Рынок программного обеспечения в этой области может показаться переполненным, однако предлагаются главным образом прикладные программы, имеющие довольно широкий спектр возможностей, для применения в крупной промышленности (автомобильной, нефтяной и др.). Они обладают мощными, зачастую чрезвычайно обширными функциями. Структура этих программ слишком сложна для целей обработки воды, а экран управления перегружен и трудновоспринимаем.

В такой ситуации кажется заманчивым попытаться использовать программы контроля для запуска операций обслуживания. Однако этот подход ограничен и не является верным управленческим решением, поскольку все аспекты наблюдения за состоянием оборудования и статистики почти систематически остаются в стороне.

Таким образом, программное обеспечение для управления компьютерным техническим обслуживанием обеспечивает тщательность контроля за оборудованием и позволяет выявлять слабые звенья сооружения. Оно может даже поставить под вопрос, иногда спасительный, имеющуюся практику обслуживания. В частности, оно требует обновления номенклатуры оборудования с предоставлением подробных сведений о необходимом техническом обслуживании.

Поэтому управление компьютерным техническим обслуживанием прекрасно вписывается в систему управления качеством.

Не стоит также забывать о **человеческом факторе**, поскольку функционирование программ обеспечения для управления компьютерным техническим обслуживанием предполагает **строгую обратную информационную связь**. Поэтому внедрение программы требует, чтобы операторы были также задействованы в процессе управления и понимали важность этого инструмента.

В первую очередь программа должна быть простой и интуитивно понятной, а также не должна включать слишком детальный перечень обслуживаемого оборудования и операций обслуживания, поскольку при этом значительно возрастает объем вводимых данных, необходимое для этого время и т. д.



3.2.2. Программа Aquamaint

Программа **Aquamaint** была разработана компанией «Дегремон» для удовлетворения перечисленных выше потребностей (см. п. 3.2). Кроме того:

— ее эргономика соответствует признанным стандартам в области информатики и при этом имеет структуру, упрощающую использование и настройки;

— гибкость функций программы позволяет приспособить ее к потребностям крупных объектов с различной структурной организацией;

— программа **Aquamaint** хорошо взаимодействует с другим программным обеспечением (например, контрольным и др.);

— открытость этой программы позволяет вводить стороннюю информацию (например, цифровые документы, чертежи, фотографии и др.).

Программа **Aquamaint** предлагает все необходимые и достаточные функции для полного управления техническим обслуживанием (см. рис. 17). На сегодняшний день ее используют на сотнях сооружений мощностью от 10 000 до 2 000 000 ЭЖ.

Заключение

Различные решения, разработанные компанией «Дегремон» в области промышленной информатики и структур автоматизации, объединены в одной схеме на рис. 18, включающей:

— классический интерфейс управления **Superveil** с сенсорным экраном **Tactiveil**, стационарным или мобильным. Разнообразные интерфейсы разработаны и устанавливаются с наилучшим соответствием к потребностям сооружений обработки воды;

— управление на местах, сочетающее классические решения (**Aquaveil**) с решениями типа «простые клиенты», позволяющее дистанционно «увидеть» сооружение в целом и, следовательно, точнее проанализировать неисправности;

— предоставление заказчикам возможности широкого публичного распространения информации о деятельности сооружений обработки воды;

— обмен информацией, а также совместное применение программного обеспечения с полезной возможностью централизации информации.

Компания «Дегремон» имеет и опыт, и технические решения, отвечающие разнообразным потребностям заказчиков.

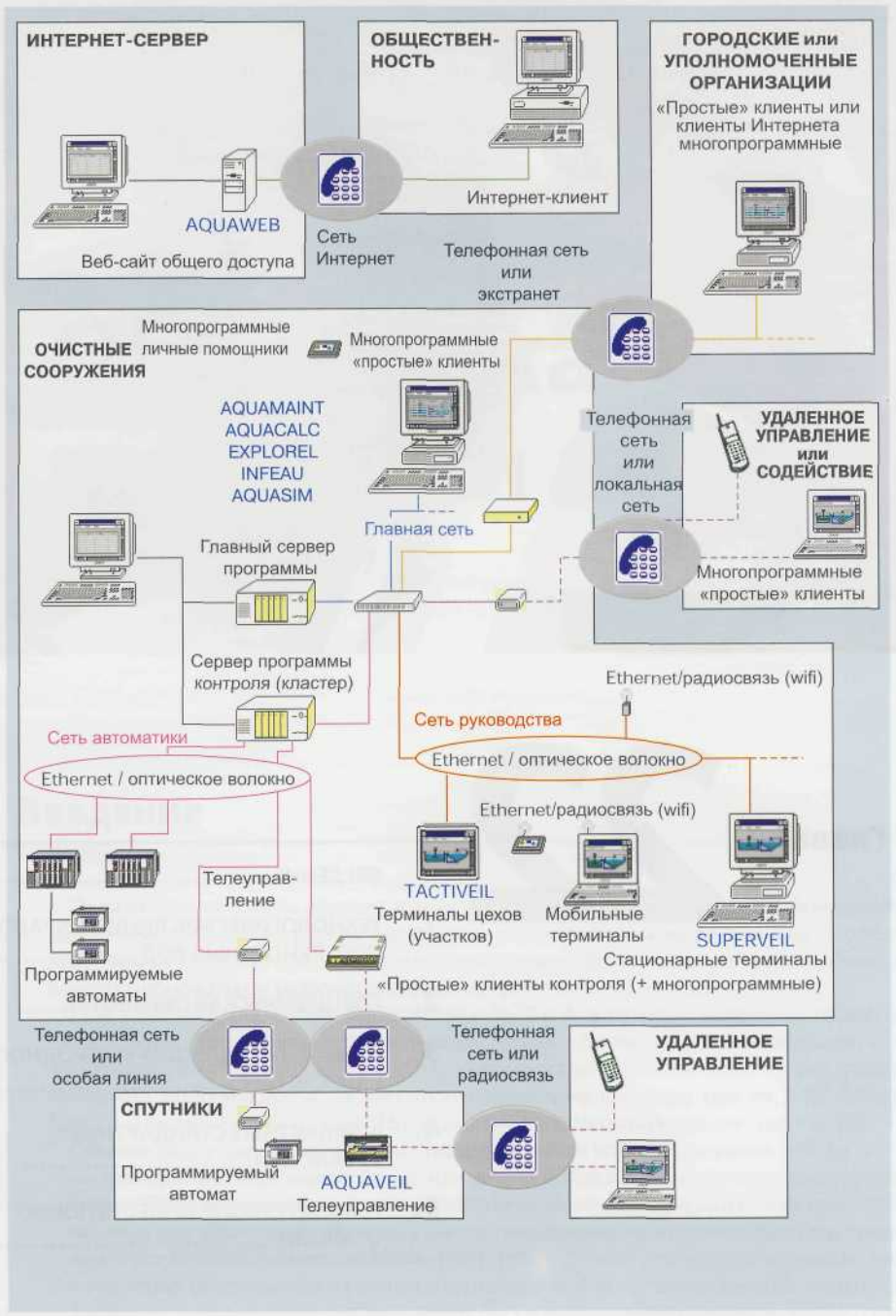


Рис. 18. Структура автоматизации компании «Дегремон»



Глава 22

ВВЕДЕНИЕ 1419

1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД 1420
2. СПЕЦИФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА 1466
3. ИЗМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-УГЛЕРОДНОГО РАВНОВЕСИЯ 1507
4. КОМПАКТНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ УСТАНОВКИ 1519
5. РЕКОНСТРУКЦИЯ СУЩЕСТВУЮЩИХ СТАНЦИЙ 1523

Глава 22

Обработка питьевой воды

Введение

Задача данной главы состоит в том, чтобы показать, как путем комбинирования различных технологий можно составлять «технологические линии» для обработки даже самых сложных пресных вод в целях производства питьевой воды (обессоливание солоноватых и морских вод рассмотрено в гл. 15, п. 4.2).

При этом читатель может обратиться к гл. 3 и 4, в которых изложены теоретические основы используемых физико-химических и биологических процессов, а также к главам, в которых описываются конкретные технологии и технические средства компании «Дегремон», в частности отстойники-флотаторы (см. гл. 10), фильтры (см. гл. 13), мембраны (см. гл. 15), окисление и обеззараживание (см. гл. 17).

Обычно различают три основных типа доступных водных ресурсов (см. гл. 2):

— **поверхностные воды**, более или менее загрязненные взвешенными веществами (ВВ), органическими или неорганическими, коллоидными или неколлоидными, в том числе водорослями в быстро изменяющихся количествах; растворенными органическими веществами (ОВ), природными или искусственными, часть из которых обусловливают цветность; патогенными организмами (вирусами, бактериями, простейшими паразитами и др.) и иногда минеральными веществами, такими как тяжелые металлы и др.;

— **глубоко лежащие подземные воды**, обычно свободные от суспензий, патогенных организмов и ОВ (кроме природных), но очень часто содержащие восста-

новленные соединения, такие как соли Fe(II), Mn(II), NH_4 и др., даже токсичные минеральные вещества, такие как As, Se, F и др., радиоактивные элементы или элементы, просто имеющие избыточную или недостаточную жесткость, избыточное солесодержание (Cl^-, SO_4^{2-}), а также нитраты и др. Надо заметить, что эти загрязнения требуют особой обработки, в отличие от поверхностных вод, к которым применяется более общая обработка (осветление, глубокая доочистка, обеззараживание);

— промежуточные между этими двумя типами — **воды инфильтрационных водоносных горизонтов, находящихся «под влиянием» поверхностных вод**, воды неглубоких водоносных горизонтов, карстовые воды и др., которые часто прозрачны, но могут быстро мутнеть и содержать все прочие загрязнения, характерные для поверхностных и подземных вод.

Примечание. Можно также выделить четвертый тип: **сточные воды, повторно используемые для нужд человека**, главным образом косвенным путем (закачивание в водоносные горизонты, подача в резервуары для производства питьевой воды и др.). Следует иметь в виду, что в них сочетаются некоторые загрязнения первых двух типов вод с очень значительной ролью ОВ искусственного происхождения. Для обработки этих вод в основном применяются технологии, описанные в гл. 11 и 24 (биологическая обработка) и 15 (мембранные технологии).

Чтобы сделать воду питьевой, существует целый набор технологий, из которых практически ни одна не направлена на удаление только какого-либо одного класса перечисленных выше загрязнений. Это подтверждает табл. 1, где значком **X** помечены процессы, которые играют **главную роль** в удалении того или иного типа загрязнений, а значком **x** — дополнительные процессы, которые также могут этому способствовать.

Как подчеркивалось ранее, эти процессы и технологии имеют различную стоимость (инвестиции и эксплуатационные затраты), различные пределы применения, разную эффективность. Таким образом, выбор оптимальной технологической линии обработки зависит только от искусства инженера-разработчика, для которого в настоящей главе приводятся многочисленные примеры составления технологических линий в той или иной ситуации.

Примечание. **Удаление отходов** (осадков, насыщенных адсорбентов, продуктов промывки мембран и др.), с предварительной обработкой или без нее, является неотъемлемой частью технологической линии обработки воды и **должно** потому учитываться при выборе наилучшего экономически обоснованного варианта.

Из табл. 1 следует, что **мембраны** осветления и/или обессоливания имеют очень широкий диапазон применения, чем и объясняется все более частое их использование либо для замены обычных технологий обработки (фильтрации карстовых вод, обеззараживания), либо в качестве дополнения к ним в сложных линиях обработки вод с достаточно высокой степенью загрязнения.

В зависимости от характеристик обрабатываемой воды и эффективности того или иного процесса специалист по обработке воды может из «элементарных» стадий формировать так называемую технологическую линию.

1. Технологические линии обработки поверхностных вод

Как уже упоминалось, некоторые подземные воды, находящиеся «под влиянием поверхностных вод», должны быть также отнесены к категории поверхностных вод.

Таблица 1

Загрязнения / Процесс, технология	Взвешенные вещества	Коллоиды	Органические растворенные вещества		Патогенные организмы	Специфические параметры, эффективность
			Природные ОВ, гуминовые кислоты	Искуственные ОВ (микрозагрязнения: пестициды и др.)		
Грязеотделение/ пескоулавливание	X					
Процеживание	X					
Коагуляция, Флокуляция < Отстаивание, Флотация	X	X	X	x	x	(Металлы) X (Водоросли) X
Фильтрация	X	x			x	(Водоросли) X
Биологическая обработка на фильтрах	x	x	x	x	x	(NH_4, NO_3, Fe, Mn, H_2S и т. д.) X
Адсорбция (ПАУ, ГАУ[1])	x		x	X	x	(Тяжелые металлы) X
Окисление–обеззараживание (Cl_2, O_3)			x	От x до X	От x до X	(Fe, Mn, As) X с последующим отделением
Окисление–обеззараживание (ультрафиолетовое облучение)				x	X	
Мембраны осветления (УФ[2])	X	X	x		X	
Мембраны УФ + адсорбент (способ Cristal)	x	x	X	X	X	
Мембраны обессоливания (нанофильтрация, обратный осмос)			X	X	X	Все ионы X
Ионный обмен			X	От x до X		(NO_3, жесткость) X
Аэрация				От x до X		(H_2S) X

[1] ПАУ — порошковый активированный уголь, ГАУ — гранулированный активированный уголь.
[2] УФ — ультрафильтрация.

На рис. 1 и 2 приведены стадии обработки, применяемые прежде всего в **предварительной обработке** воды, затем в **полной обработке** и наконец в **доочистке**.

Легко заметить, что существует очень много возможных решений, реализация которых должна следовать простым правилам, состоящим в том, чтобы учитывать **в каждом отдельном случае** эффективность удаления различных загрязнений на каждой стадии в зависимости:

— от состояния, в котором они присутствуют в воде:
- всплывающие;
- взвешенные (отстаиваемые естественным путем);
- коллоидные (отстаиваемые после коагуляции);
- растворенные;
- ионы;

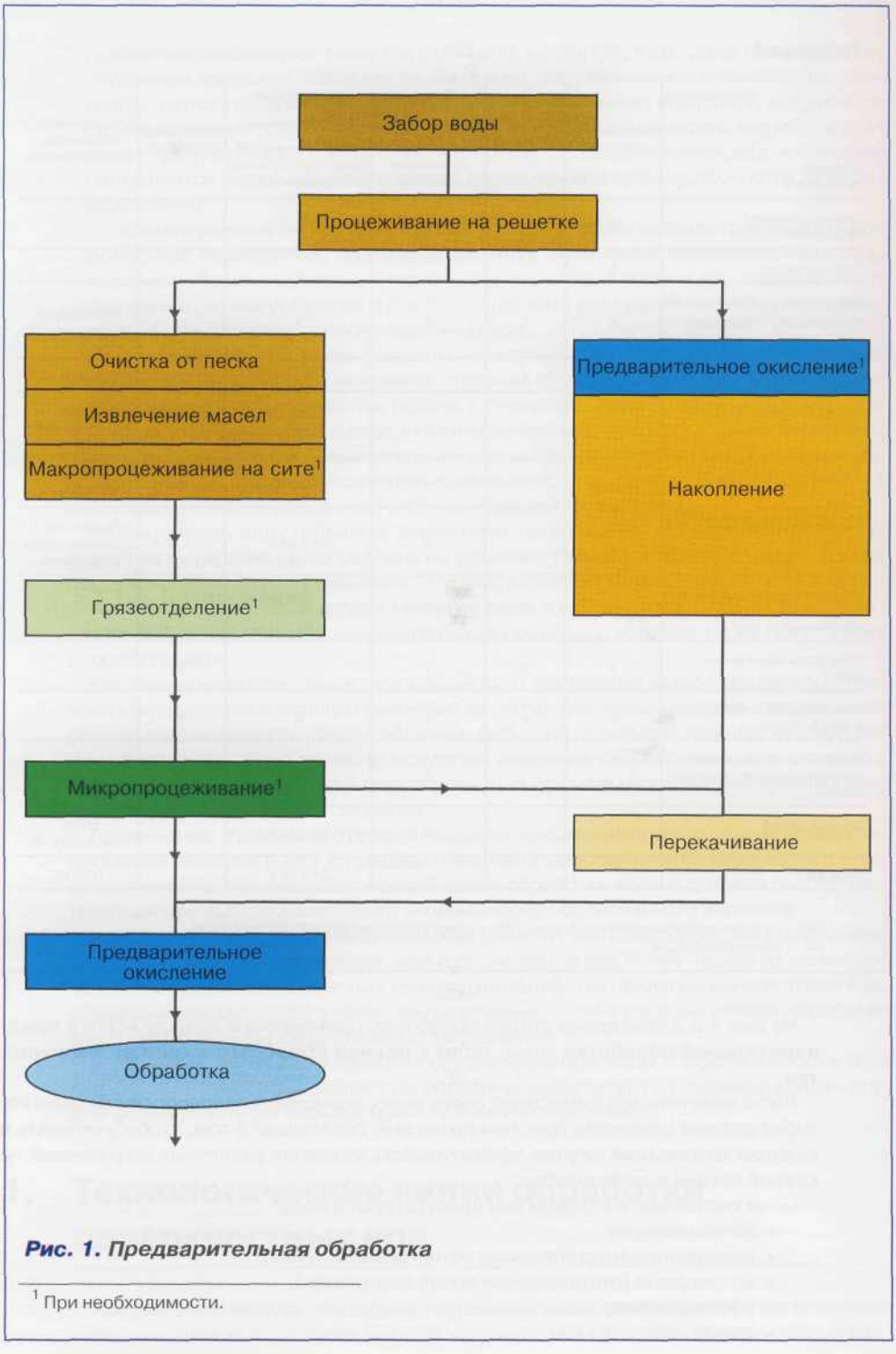
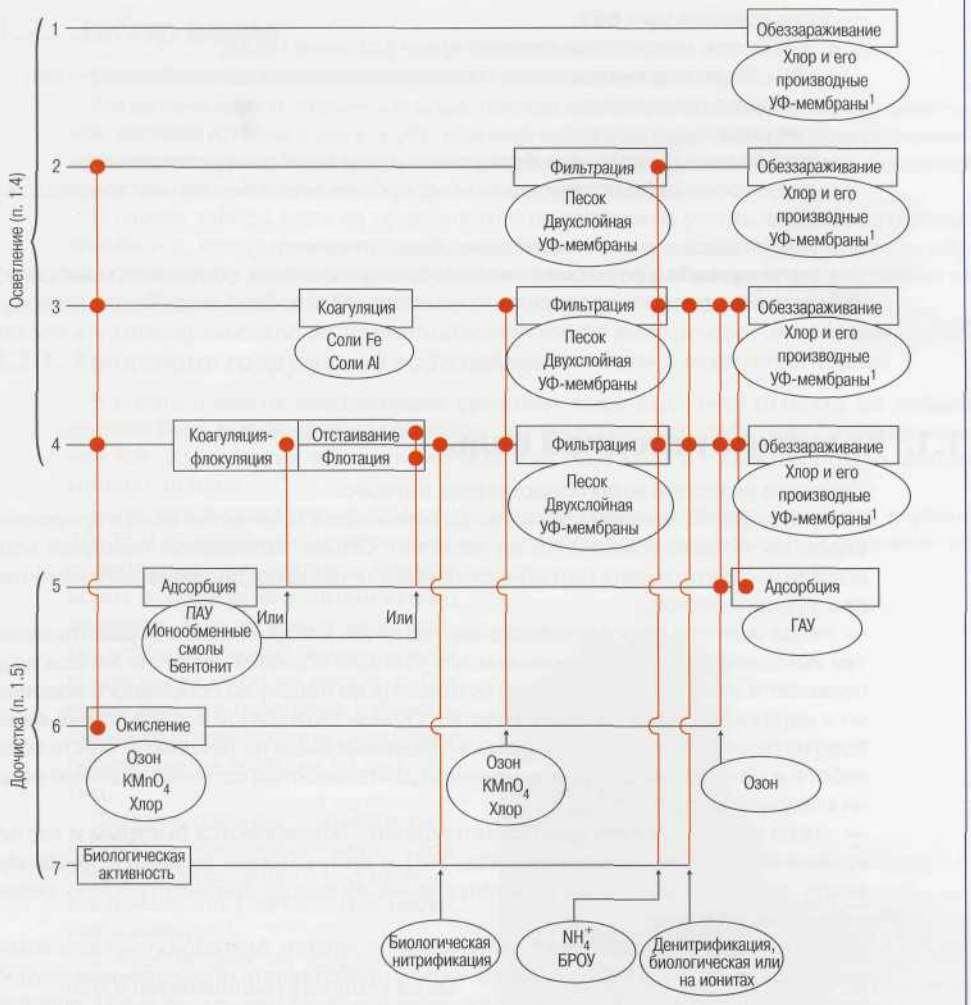


Рис. 1. Предварительная обработка

[1] При необходимости.



Линия 1 (см. п. 1.6)
Линия 2 (см. п. 1.4.1)
Линия 3 (см. п. 1.4.2)
Линия 4 (см. п. 1.4.3)
Линия 5 (см. п. 1.5.2.2)
Линия 6 (см. п. 1.5.2.1)
Линия 7 (см. п. 1.5.2.3)

Примечание. Линии 5, 6 и 7 предназначены для дополнения классических технологических линий обработки, в местах, помеченных красными точками.

Рис. 2. Базовые стадии технологических линий обработки поверхностных вод

[1] Технологическая линия с двумя последовательными мембранами осветления не является ни полезной, ни экономичной. Напротив,добавление порошкообразного адсорбента, как в способе Cristal, часто более предпочтительно (см. пп. 1.7.2 и 1.7.3).

— от их размера (для ВВ):
  • > 150 мкм: макропроцеживание и/или удаление песка;
  • 150–10 мкм: грязеотделение (микропроцеживание для особых случаев);
  • < 10 мкм: осветление;
— от их вида:
  • коллоидные (коагуляция-флокуляция и/или мембрана осветления);
  • растворенные (окисление, и/или адсорбция, и/или биологическое разложение);
  • ион (осаждение и/или мембрана обессоливания);
  • патогенные микробы (химическое обеззараживание, облучение, мембрана).

Кроме этого, следует проверить, что включение n стадий обработки, имеющих наилучшее соотношение эффективность/стоимость, позволит достигнуть поставленной цели (нормы, надежность и др.).

1.1. Хранение исходной воды

Хранение исходной воды представляет интерес:
— при продолжительной засухе, когда понижается количество воды в природных водоемах и часто изменяется ее качество. Объем запасаемой исходной воды должен соответствовать потребности в ней в течение предполагаемого наиболее длительного периода;
— когда имеется риск случайного загрязнения, который может ухудшить качество исходной воды неприемлемым для станции образом. Наличие запаса воды позволит в этом случае не только остановить ее подачу из природного водоема, но и избежать остановки производства. Объем запасаемой воды в случае ее забора из реки определяется рисками загрязнения выше по течению от места водозабора и максимальной предполагаемой длительностью остановки прямой подачи исходной воды;
— когда характеристики природного водоема подвергаются быстрым и частым изменениям (взвешенные вещества, NH_4^+ и др.), которые вызывают необходимость корректировки условий эксплуатации, не всегда соответствующих реальным возможностям.

Однако в географических и климатических условиях, благоприятных для жизни планктона, накопление исходной воды может представлять определенные неудобства. Установлено, что, если время хранения невелико (несколько дней), происходит развитие водорослей и акциномицетов, продукты жизнедеятельности которых могут придавать воде неприятный привкус и/или запах, и их устранение может стоить очень дорого. При более длительном пребывании воды в накопителе (месяц) развивается зоопланктон, способный уменьшить некоторые из этих проблем. При этом некоторые характеристики воды могут улучшиться: уменьшается содержание ВВ, аммония и бактериальной флоры.

Для хранения исходной воды необходимо отводить большие территории, что сопряжено со значительными издержками и в городской среде нереально, кроме того, может потребоваться периодическая чистка накопителя.

Наконец, создание запасов воды в больших количествах (водохранилища плотин и др.) требует особой предосторожности при заполнении водохранилищ во избежание явлений бурной эвтрофикации: необходимо удалить и сжечь всякую растительность вне периметра заполнения, освободить площадь хранения воды от почвы и всех возможно ранее существовавших отложений загрязнений (оставшихся после свалок, складов химических продуктов и др.).

1.2. Забор воды

Правильная концепция водозабора — отправная точка обработки воды.

Когда речь идет о подземной воде, прежде всего нужно позаботиться о правильном каптаже (отводе воды в трубу) или закачке, при которых с водой попадает минимум земли и песка. Необходимо также определить достаточный **размер охранной зоны** (см. соответствующее местное законодательство).

В случае забора воды из природного водоема нужно учесть влияние различных элементов, которые может содержать исходная вода, и в каждом конкретном случае определить необходимую **предварительную обработку** непосредственно на водозаборе, в особенности когда он отдален от водопроводной станции.

1.2.1. Концепция сооружений водозабора

В озере с **почти постоянным уровнем** воды высотная отметка ее забора должна быть выбрана таким образом, чтобы в течение всего года содержание в ней ВВ, коллоидных веществ, железа или марганца и планктона было максимально низким.

Если озеро достаточно глубокое, целесообразно отбирать воду на глубине 30–35 м от поверхности, поскольку из-за слабой освещенности в ней ограниче- но содержание планктона, прежде всего в период его интенсивного развития. В то же время необходимо, чтобы водозабор осуществлялся по меньшей мере на уровне 6–8 м выше дна, что позволяет избежать сильного влияния донных течений и перемещений осевших на дно частиц.

Следует, наконец, учитывать возможность «перемешивания» вод озера, происходящего под влиянием изменений температуры (явление конвекции).

В водозаборах на водохранилищах **с переменным уровнем воды** необходимо устанавливать вертикальные водоприемники, допускающие отбор воды с разной высоты в зависимости от времени года; впрочем, эта мера часто желательна и при постоянном уровне воды — в случае сезонных изменений физико-химического и биологического состава воды (фото 1).

В водозаборе, построенном **на реке**, должна быть предусмотрена защита от несомых течением частиц земли, песка, листьев, камышей, травы, обломков упаковок, плавающих предметов, пленки пены или углеводородов и т. д. Не



***Фото 1.** Установка забора воды во время опорожнения водохранилища в Себрон-Пуи Террие (Де-Севр, Франция). Производительность 36 000 м^3/сут*

существует идеальной модели водозабора, но есть типы водозаборов, приспособленные не только к поверхностной загрязненности реки, но и к ее характеру, природе и особенностям берегов, а также к возможностям навигации и с обеспечением удобного доступа на сооружение. Характер реки может привести к необходимости водозабора с глубины, бокового водозабора, забора воды сифоном и даже из колодца на берегу и т. д. Таким образом, каждый случай требует особого рассмотрения.

1.2.2. Предварительная обработка на водозаборе

Первая возможная обработка — грубая очистка в целях отделения загрязнений крупных размеров, способных помешать процессам последующей обработки. Она может включать (см. гл. 9):

— **процеживание на решетке**;

— **макропроцеживание** (обязательно, если в воде находятся трава, листья, пластмассовая упаковка и др.). Удаление задержанных загрязнений должно быть автоматическим. Отсутствие соответствующего оборудования из экономических соображений является причиной неприятностей на многих заводах питьевой воды (водопроводных станциях), особенно в случаях напорной подачи исходной воды;

— **очистку от песка**, которая в зависимости от условий водозабора может предусматриваться до или после возможного процеживания. Подобная очистка необходима, когда оборудование, используемое для последующей обработки, очень чувствительно к наличию в воде значительного количества песка;

— **удаление масел** с поверхности воды;

— **грязеотделение**, которое требуется в тех случаях, когда количество ВВ в исходной воде (грязь, глина и др.) превосходит допустимые значения и исключается возможность их извлечения отстойниками, расположенными далее в технологической линии обработки (больше нескольких граммов ВВ на литр); этот аспект двухступенчатого отстаивания изложен в п. 1.4.3.1.

Если водозабор находится на значительном расстоянии от станции обработки, должна быть обязательно проработана защита подающего трубопровода:

— от гидравлического удара;

— от заиливания (песком, глиной и др.);

— от закупорки (ракушками, ферробактериями и др.);

— от появления в воде неприятного привкуса (из-за водорослей, ОВ, органических остатков).

Часто рекомендуется предварительное хлорирование, которое следует применять с большой осторожностью, поскольку, несмотря на большую его эффективность, оно часто приводит к возникновению неприятного привкуса (например, из-за хлорфенола и некоторых водорослей) и, прежде всего, к образованию нежелательных соединений, таких как тригалогенметаны, которые очень трудно удаляются при последующей обработке.

«Шоковое» хлорирование повышенными дозами, но с перерывами может применяться, так же как и непрерывное хлорирование, ниже точки излома (см. гл. 3, п. 12), когда исходная вода содержит ионы аммония.

1.3. Предварительное окисление

В зависимости от температуры и расстояния предварительное окисление осуществляется либо на водозаборе, либо на станции обработки воды.

1.3.1. Аэрация

Аэрацией называется операция, цель которой — компенсировать дефицит кислорода в исходной воде или освободить воду от нежелательных или избыточных газов (H_2S, CO_2).

Если эта операция осуществляется на открытом воздухе, содержание кислорода в воде увеличивается по мере удаления углекислого газа. Это надо учитывать при работе со средне- и сильноминерализованными водами, поскольку удаление равновесного CO_2 может сделать воду способной к образованию накипи. В таком случае лучше выбрать напорную аэрацию, во время которой концентрация CO_2 не меняется, в то время как концентрация O_2 увеличивается.

1.3.2. Химическое окисление

Химические реагенты, применяемые для окисления, описываются в гл. 3, п. 12, а протекающие при этом процессы — в гл. 17.

1.3.2.1. Предварительное окисление хлором

Как известно, в присутствии ОВ предварительное хлорирование сопровождается образованием нежелательных соединений, поэтому предпочтительно относить точку хлорирования как можно дальше в технологической линии обработки после максимально возможного удаления ОВ, присутствующих в воде.

Предварительное хлорирование может, следовательно, проводиться только в том случае, если вода не содержит в значительных концентрациях исходные вещества для образования нежелательных соединений; его применяют, если есть опасение развития водорослей в сооружениях осветления, если требуется удалить ионы NH_4^+ или перевести двухвалентное железо в трехвалентное (закисное в окисное). Его можно также использовать на промежуточной стадии, например для воды после отстаивания, чтобы предотвратить развитие организмов (бактерий, водорослей, зоопланктона и др.) на фильтрах.

1.3.2.2. Предварительное окисление хлораминами

Если исходная вода не содержит аммония, можно планировать введение в воду хлораминов, предварительно получаемых действием хлора на аммиак или сульфат аммония.

1.3.2.3. Предварительное окисление диоксидом хлора

Этот метод был разработан в целях замены хлора на стадии предварительного окисления. В самом деле, если диоксид хлора не окисляет аммоний, то не образуются тригалогенметаны. Но, с другой стороны, реагируя с природными органическими соединениями, он выделяет хлорит-ионы ClO_2^-, которые необходимо впоследствии удалить. В соответствии с новыми нормами Франции (Декрет 2003-461) использование диоксида хлора в предварительном окислении постепенно прекращается.

1.3.2.4. Предварительное окисление перманганатом калия

Этот окислитель используют только в особых случаях, когда исходная вода содержит марганец, который он осаждает:

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow \underset{\downarrow}{5MnO_2} + 4H^+.$$

Повышенный уровень pH увеличивает скорость реакции, отсюда следует необходимость регулировать величину pH (>7,0) и обеспечивать достаточное время контакта (5–10 мин).

В случае слабоминерализованной воды, содержащей большое количество растворенных ОВ, для которой требуется очень низкое значение pH коагуляции (5,5–6), предпочтительнее вводить $KMnO_4$ между отстойником и фильтром после повышения уровня pH до благоприятной величины (7,0–7,5).

Перманганат калия иногда используется также и для частичного окисления некоторых ОВ, для удаления неприятного привкуса или для борьбы с развитием водорослей в сооружениях осветления.

Использование $KMnO_4$ на стадии предварительного окисления требует точного регулирования вводимой дозы, ибо ее избыток может вызвать окраску обработанной воды в розовый цвет из-за присутствия растворимого Mn(VII).

1.3.2.5. Предварительное окисление озоном (предозонирование)

При использовании в предварительной обработке исходной поверхностной воды озон, как и ClO_2, позволяет избежать образования тригалогенметанов и других производных хлора; он не окисляет аммония, но создает благоприятные условия для последующей нитрификации. И хотя в этом плане озон менее эффективен, чем хлор, в настоящее время он наиболее часто применяется в качестве предокислителя в технологических линиях осветления, поскольку дает еще множество положительных эффектов:

— повышает эффективность осветления (снижает мутность, цветность, содержание остаточных микроводорослей, ОВ, предшественников тригалогенметанов и др.);

— уменьшает потребность в коагулянтах (в некоторых случаях);

— подготавливает воду для протекания в ней биологических явлений на следующих стадиях обработки.

Тем не менее существует **достаточно строгая оптимальная доза обработки** (около 1 мг/л) и **оптимальное время контакта** (около 1 мин), при превышении которого хлопья взвеси, напротив, становятся рыхлыми и «снова диспергируются».

При применении предозонирования в таких условиях требуется учитывать, что:

— оно не гарантирует чистоты сооружений из-за отсутствия остаточной концентрации окислителя, что приводит к необходимости укрывать отстойники и фильтры для защиты от солнечного облучения, способствующего биологической активности;

— технологическая линия обработки сильно загрязненной воды должна включать стадию основного озонирования (с получением остаточного O_3) для того, чтобы обеспечить полное окисление соединений, возможно образовавшихся во время предозонирования.

В целом целесообразность предозонирования подтверждают примеры обработки коагуляцией на фильтре (см. п. 1.4.2.1) и полной технологической линии осветления с доочисткой (см. п. 1.5.3).

1.4. Осветление

Осветление представляет собой совокупность технологических операций, позволяющих удалить **минеральные и органические** ВВ из исходной воды, а также часть **растворенных ОВ** (**«флокулируемая» фракция**).

От **концентрации** тех или иных загрязнений зависит и сложность осуществляемых операций: от простой фильтрации с применением реагентов (или без них) до коагуляции + флокуляции + отстаивания или флотации + фильтрации.

Отталкиваясь от классификации, данной на рис. 2, приведем несколько примеров наиболее показательных решений, имея в виду, что описанные технологические линии могут быть дополнены возможной доочисткой (см. п. 1.5), которая обязательно должна включать обеззараживание (см. п. 1.6).

1.4.1. Фильтрация без реагентов

Для воды, которая содержит небольшое количество ВВ неколлоидного характера (случай очень редкий для поверхностных вод), применяется обработка **прямой фильтрацией** без реагентов (см. рис. 2, линия *2*), возможно, с предварительным окисле- нием (хлором, озоном). Предварительное хлорирование, как мы убедились, все чаще заменяется предозонированием, и стадия предварительного окисления озоном обычно сочетается с коагуляцией (см. п. 1.4.2). Фильтрация без реагентов, впрочем, больше не применяется в странах, где действуют нормы ЕС или Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), кроме особых случаев медленного фильтрования (см. гл. 4, п. 6.1).

В настоящее время эффективность мембран приводит к тому, что в обработке воды все чаще применяют **мембраны ультрафильтрации** вместо фильтрации на песке или двухслойной загрузке. Станция питьевой воды в Руане (Франция) производительностью 1000 м^3/ч дает этому превосходный пример: на карстовых водах, несмотря на значительные изменения качества [от 1 до 150 NTU (нефелометриче-

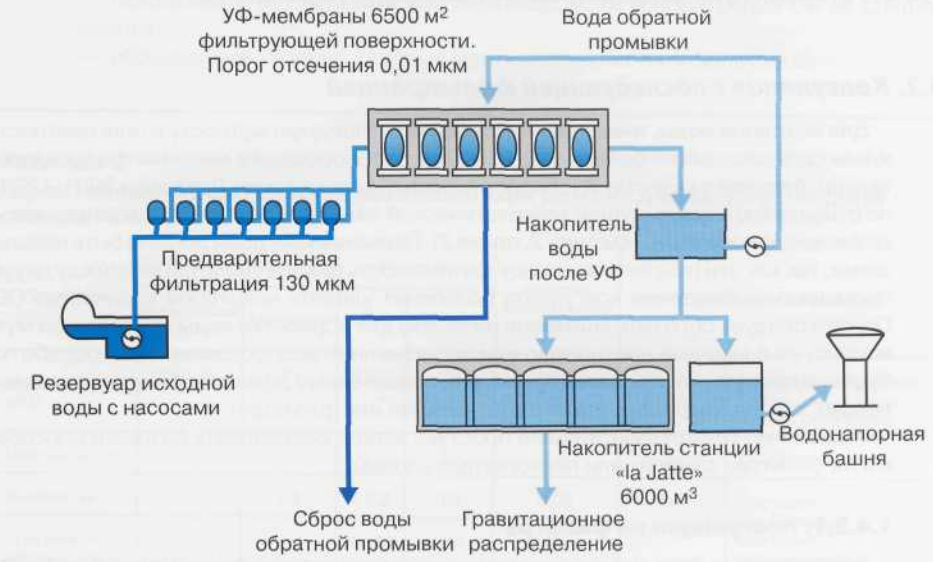


Рис. 3. Завод питьевой воды «la Jatte» в Руане (Франция). Ультрафильтрация. Производительность 24 000 м³/сут

ских единиц мутности)], мутность обработанной воды остается постоянно ниже 0,1 NTU, и это без регулировки дозы коагулянта, поскольку нет необходимости в каком бы то ни было реагенте (рис. 3).

Тип установки (фото 2) идеально подходит к карстовым источникам, водам озер и станциям небольшой мощности, так как он позволяет производить воду, постоянно соответствующую самым строгим нормам по мутности и микробиологии, и не требует присутствия высококвалифицированного персонала. Мембранные системы (см. гл. 3, п. 9, и гл. 15, пп. 3.2 и 4.1.1) легко автоматизируются, управляются по показаниям мутномеров и могут автоматически переходить от режима фронтальной фильтрации (мутность нормальная слабая) к режиму касательной фильтрации (пиковое значение мутности).



***Фото 2.** Установка ультрафильтрации в Амонкуре (Франция)*

1.4.2. Коагуляция с последующей фильтрацией

Для исходной воды, имеющей небольшую коллоидную мутность и/или цветность и/или содержащей не более 1000–2500 микроводорослей в миллилитре (следовательно, близкой к качеству А1, определяемому французским Декретом 2001-1220), по отношению к предыдущей технологической линии добавляют еще коагуляцию и, возможно, флокуляцию (см. рис. 2, линия *3*). Применяемые дозы должны быть небольшими, так как эти реагенты снижают длительность циклов фильтрации между двумя промывками. Введение коагулянта позволяет удалить некоторое количество ОВ. Однако следует обратить внимание на то, что для обработки воды с невысокой мутностью, но с высокой цветностью или загрязненной водорослями такой обработки будет недостаточно: придется применять повышенные дозы коагулянта и, следовательно, предусматривать стадию отстаивания или флотации.

Описанную технологию, внешне простую, можно реализовать разными способами на фильтрах с одним или несколькими слоями.

1.4.2.1. Коагуляция на фильтре

Коагуляция на фильтре, называемая также **контактной фильтрацией**, осуществляется достаточно просто: коагулянт вводится в трубопровод (статическое смешивание) без камер коагуляции и флокуляции. В некоторых случаях, особенно если вода холодная, можно добавить быстрый смеситель между введением реагентов и фильтрацией; таким образом, на фильтры поступает скоагулированная вода, но флокуляция заканчивается только в верхнем слое песка.

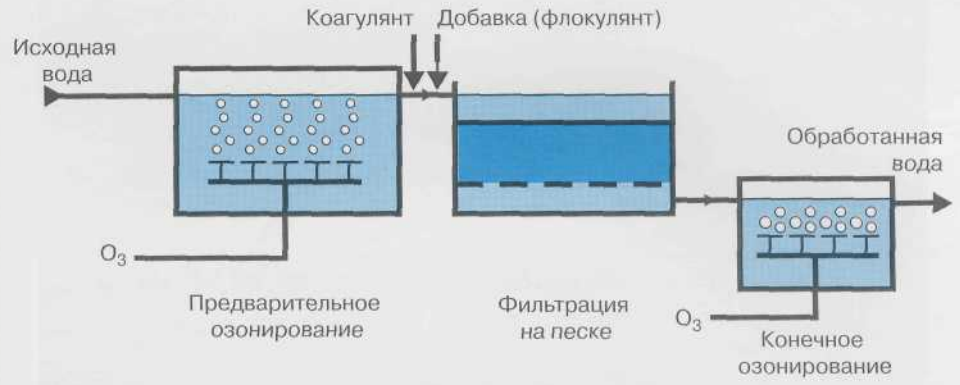


Рис. 4. Общая схема станции на озере Сен-Жан в Робервале (Канада). Производительность 9600 м³/сут

В качестве примеров можно упомянуть станию «Asseiceira» (Лиссабон), 500 000 м³/сут (см. также п. 3.1.2.1, рис. 44), и станцию в Робервале (Канада), 9600 м³/сут, на которой преобладающую роль играет предварительное окисление озоном (рис. 4). В последнем случае предозонирование обеспечивает:

— разрушение металлоорганических комплексов, связывающих железо и/или марганец с ОВ;

— окисление этого железа и/или марганца, если концентрация ОВ не слишком высока;

— образование хлопьев, которые могут задерживаться фильтрами.

Таблица 2

Гарантийные обязательства компании «Дегремон» для водопроводной станции в Сиднее

Параметры	*Качество исходной воды*		*Гарантии*		*Среднее качество обработанной воды*	*Характеристики станции*	
	Нормальные условия	*Максимум*	*Цель*	*Максимум*			
Мутность, NTU	0,5–5	25	< 0,3	0,5	0,06	Песок	Эффективный размер 1,8 мм Высота слоя 2,1 м
Цветность, °H	5–20	50	< 5	10	3,4	Скорость	23–24 м/ч
Железо, мг/л	–	3,5	< 0,2	0,3	0,02	Реагенты	Коагулянт минеральный Коагулянт органический Добавка для фильтрации Кислота или известь: pH $KMnO_4$: окисление Fe/Mn
Тригалоген-метаны, мкг/л	–	–	< 100	200	20		



***Фото 3.** Завод питьевой воды в Сиднее (Австралия). Производительность 3 000 000 м^3/сут*

1.4.2.2. Флокуляция с последующей фильтрацией

В случае флокуляции с прямой фильтрацией последней предшествуют один или несколько быстрых смесителей (время контакта около минуты) и одно или несколько контактных сооружений, исполняющих функцию либо флокулятора, либо промежуточного реактора, обеспечивающего достаточный интервал времени между введениями реагентов [например, станция в Сиднее, изображенная на фото 3 (см. также гл. 3, п. 5.4.5.1, и гл. 13, п. 3.1)].

Сооружения прямой фильтрации с предварительной флокуляцией особенно рекомендуются для обработки любых вод, температура которых способна **опускаться ниже 10 °С**, и/или в случаях, когда необходимо вводить **многочисленные реагенты**.

При всем этом оптимизация набора параметров может потребовать длительных испытаний, только после проведения которых можно будет выбрать:

— минеральный и/или органический коагулянт (согласно местному законодательству);

— оптимальное значение pH;

— если требуется, органическую добавку для оптимизации фильтруемости хлопьев;

— эффективный размер фильтрующего материала или набора таких материалов;

— высоту фильтрующего материала или материалов;

— максимальную скорость.

Но даже в этом случае обеспечение гарантий по качеству получаемой воды имеет определенную сложность (табл. 2).



Фото 4. Станция «Alègria» (Азорские острова, Португалия). Производительность 86 000 м^3/сут

1.4.2.3. Двойная фильтрация

В технологической линии двойной фильтрации, как следует из названия, применяются две последовательные стадии фильтрации; в первом фильтре используется материал (песок или **Biolite**) с повышенным эффективным размером частиц, и в нем происходит грубая фильтрация перед вторым фильтром с однослойной тонкой (песок) или с двухслойной загрузкой. Эта технология позволяет обрабатывать без отстаивания (с использованием минимума реагентов) воды, более загрязненные, чем это допустимо для прямой фильтрации в одну стадию. Она применяется на станции «Alégria» (фото 4), однако ОВ удаляются хуже, чем в случае полной обработки отстаиванием с последующей фильтрацией.

1.4.2.4. Свойства и пределы применения прямого фильтрования

В табл. 3 приведены максимальные значения скорости фильтрации и удельной задерживающей способности фильтров по ВВ для исходной воды различного качества.

Если максимальные значения загрязненности исходной воды наблюдаются почти постоянно, необходимы предварительные пилотные испытания.

1.4.3. Полное осветление

Технологическая линия с полным осветлением (см. рис. 2, линия *4*) должна применяться к воде, показатели мутности, цветности, содержания ВВ, водорослей и окисляемости которой превосходят величины, приведенные в табл. 3, однако без значительных загрязнений (близкой к качеству А2 согласно французскому Декрету 1220 от 2001 г., приложение 1–3).

Таблица 3
Свойства и пределы применения прямой фильтрации

Используемое фильтрование	*Песок 0,95 или 1,35 мм*	*Двухслойный антрацит 1,4–2,6 мм, песок 0,7 мм*	*Двойная фильтрация*
Скорость фильтрации, $м^3/ч$	5–15[1]	5–20[1]	1: 7–20[1] 2: 5–15[1]
Способность задерживания ВВ на единицу фильтрующей поверхности между двумя промывками, $кг/м^2$	1–6[1]	2–10[1]	–
Пределы применения			
– Максимальные значения, наблюдающиеся в исходной воде			
• Мутность, NTU	10–15	15–40	30–100
• ВВ, мг/л	≤ 10	10–25	25–100
• Истинная цветность, мг/л Pt-Co	15–25	25–40	30–50
• Планктонные микроводоросли, ед./мл	1000	2500	5000
• Окисляемость $KMnO_4$, мг O_2/л	3–5	3–5	3–5
– Потребность в коагулянте, мг/л кристаллического сульфата алюминия или хлорного железа в 40%-м растворе	10–15	20–25	30–40

[1] Первая цифра относится к случаю, когда одновременно все показатели исходной воды являются неблагоприятными, вторая цифра — когда неблагоприятным является один из рассматриваемых показателей и его максимум наблюдается в течение ограниченного времени.

1.4.3.1. Технологические линии с отстаиванием

Технологические линии с отстаиванием используются уже давно и являются наиболее часто применяемым вариантом. Стадия разделения жидкой и твердой фаз отстаиванием осуществляется после введения реагентов для коагуляции и флокуляции, но перед фильтрацией, чтобы извлечь бóльшую часть образовавшихся хлопьев и обеспечить тем самым нормальное функционирование фильтров.

— Если содержание ВВ в исходной воде всегда ниже значения порядка 1–2 г/л (в зависимости от размеров частиц), можно выбрать **контактные отстойники со взвешенным слоем осадка и/или пластинчатые отстойники**, в которые вода поступает после соответствующей предварительной обработки (см. процеживание), как, например, на станции в Алжире производительностью 540 000 $м^3$/сут, содержащей шесть отстойников **Pulsatube** и фильтры **Aquazur V** (фото 5).

— Если содержание ВВ может превышать 2 г/л по меньшей мере в течение нескольких месяцев, то в зависимости от концентрации ВВ применяются разные технологические решения:



***Фото 5.** Станция в Будуау (Алжир). Производительность 540 000 м³/сут*

- **от 2 до 5 г/л**: в конкретных случаях используют либо статические одноступенчатые отстойники со скребками [скорость между 1 и 2 м/ч, как на станции в Мосуле, Ирак (рис. 5)], либо грязеотделитель (см. гл. 10, п. 3.1), за которым следует отстойник статический, пластинчатый или со взвешенным слоем осадка;
- **более 5 г/л**: использование только одного отстойника может привести к его забиванию избыточным объемом осадка, и поэтому в данном случае необходимо отстаивание в две ступени, как, например, на станции «La Florida» (Чили), на которой в технологическую линию включена ступень предварительного отстаи-



***Рис. 5.** Технологическая линия станции в Мосуле (Ирак). Производительность 207 300 м³/сут*



***Рис. 6.** Грязеотделители на станции «La Florida» (Чили). Производительность 345 600 м³/сут*

вания в целях грязеотделения (в данном случае на установке **Turbocirculator**), а затем ступень основного отстаивания на установке **Pulsator** со взвешенным слоем осадка (рис. 6 и фото 6).

Однако и в этом случае имеется верхний предел содержания ВВ, при превышении которого потребность в реагентах становится слишком высокой и объем образовавшегося осадка слишком большим для того, чтобы его можно было удалить и получить достаточный расход осветленной воды. Обычно весьма трудно обеспечить работу станции при содержании ВВ в исходной воде более 40–50 г/л (а в некоторых водах может быть пиковое содержание ВВ до 200 г/л). В этом случае надо тщатель-



***Фото 6.** Грязеотделители на станции «La Florida» (Чили). Производительность 345 600 м³/сут*

Таблица 4

Сводная таблица способов осветления (если присутствие водорослей и цветность незначительны) в технологических линиях обработки питьевой воды

Максимальное содержание ВВ ↓	Технология	Реагенты: 1-я ступень	Реагенты: 2-я ступень
100 г/л	Отстаивание в две ступени: 1. Грязеотделитель[1] — Статический отстойник со скребками	Анионный полимер	Минеральный коагулянт (+ флокулянт) и/или органический (катионный)[2]
30 г/л			
10 г/л	Отстаивание в две ступени: 1. Грязеотделитель[1] — 2. Контактный отстойник со слоем осадка и/или пластинчатый отстойник		
5 г/л	Статический отстойник со скребками[1] или грязеотделитель[1] + контактный отстойник со слоем осадка и/или пластинчатый отстойник	Катионный полимер[2] / Минеральный коагулянт или органический (катионный)[2]	Минеральный коагулянт (+ флокулянт при необходимости)
1,5 г/л	(Возможно двухслойное отстаивание)		
1 г/л	Отстаивание в одну ступень в отстойнике со взвешенным слоем осадка (Pulsator[3], Pulsatube[3], Superpulsator[3], Densadeg, Accelator, Turbocirculator, Sedipac FD)	Минеральный коагулянт [соли Al(III), Fe(III)] и/или органический коагулянт[2] (катионный полимер) + флокулянт (полиэлектролит анионный или неионный, альгинат, активный кремнезем)	
100 мг/л			
25 мг/л			
10 мг/л	Коагуляция на двухслойном фильтре или двойная фильтрация[4]		
10 мг/л	Коагуляция на песчаном фильтре		
1 мг/л			

[1] При значительной концентрации взвешенных частиц размером 150 мкм песколовка размещается перед грязеотделителем.

[2] Когда такой продукт разрешен для применения.

[3] В случае присутствия песка используется песколовка, задерживающая частицы размером более 100 мкм.

[4] В некоторых условиях при концентрации ВВ до 100 мг/л применима двойная фильтрация.

но оценить количество осадка для удаления и определить соответственно расход исходной воды, необходимый для получения нужного количества обработанной воды: в самом деле концентрация осадка, полученного из очень загрязненных вод, меняется по меньшей мере от 100 до более 400 г/л в зависимости от природы ВВ и примененной обработки. В случае необходимости, в периоды очень сильного загрязнения воды, можно использовать сделанный заранее запас исходной воды выше по течению реки от места расположения станции.

Грязеотделитель (см. типы аппаратов в гл. 10, п. 3.1) работает при гидравлической нагрузке в диапазоне 1,5–10 $м^3/(ч \cdot м^2)$ в зависимости от содержания ВВ и применяемой химической обработки. Чтобы такой аппарат был эффективным, его нельзя использовать как установку для удаления песка: если в исходной воде песок имеется в значительных количествах, то, чтобы не повредить скребковую систему грязеотделителя, перед ним нужно расположить песколовку (см. гл. 9, п. 2.2.1), удаляющую частицы песка размером от 0,15 до 0,3 мм.

Если станция включает две ступени отстаивания, имеет смысл использовать технологию **двойной флокуляции** (введение реагентов перед каждым отстаиванием), что позволяет получить экономию, иногда весьма значительную. Двойная флокуляция должна производиться по правилам, адаптированным к каждому конкретному случаю в зависимости от природы и максимального расчетного содержания ВВ:



***Фото 7.** Флотационная станция. Производительность 105 000 $м^3$/сут (Понтстисилл, Великобритания)*

— в менее загрязненной воде это может быть **простое разделение дозы минерального коагулянта** между предварительной и основной ступенями отстаивания;

— в воде, **содержащей ВВ с концентрацией примерно 5 г/л**, лучшего результата часто добиваются применением **катионного полиэлектролита** в грязеотделителе. Например, на станции в Коста-Рике, где концентрация ВВ в исходной воде быстро изменяется от 50 мг/л до 5 г/л, постоянное введение 1,5 $г/м^3$ такого полимера в грязеотделитель, функционирующий со скоростью 3,5 м/ч, позволяет получить достаточно стабильное качество предварительно отстоянной воды и поддерживать в отстойнике **Pulsator** на стадии основного осветления уровень доз обработки сульфатом алюминия в диапазоне 30–40 $г/м^3$;



Рис. 7. Технологическая линия флотационной станции питьевой воды в Манаусе (Бразилия). Производительность 285 000 м³/сут

— при **бóльшем содержании ВВ (10 г/л и выше)** в первую очередь применяют ***анионный полимер***, *а грязеотделитель должен рассчитываться как сгуститель осадка.*

В любом случае целью первой стадии обработки не является получение воды совершенного качества: в самом деле отстойник, который размещается на следующей стадии, часто более эффективен в обработке среднезагрязненной воды (200–500 мг/л), чем воды с низким содержанием ВВ (< 50 мг/л).

В табл. 4 сведены критерии выбора, которыми можно руководствоваться при проектировании многостадийных технологических линий осветления в зависимости от концентрации ВВ в исходной воде.

1.4.3.2. Применение флотации

В 60-е гг. флотация развивалась в Скандинавии для обеспечения городов питьевой водой и производственного водоснабжения некоторых отраслей промышленности (особенно целлюлозно-бумажной) с использованием воды озер, в основном холодной, с высокой цветностью, но малой мутностью.

Начиная с 70-х гг. флотация стала применяться и во многих других странах (Англии, Бельгии, Франции, Южной Африке и др.) для обработки поверхностных вод с небольшим содержанием глины, но со значительным содержанием водорослей, гуминовых кислот и других ОВ и с высокой цветностью (см. фото 7 и рис. 7).

Технология флотации отличается:

— высокими скоростями разделения твердой и жидкой фаз (от 7 до 35 м/ч в зависимости от принятой технологии — см. гл. 10, п. 4);

— большой гибкостью в работе (простота остановки и повторного запуска);

— использованием минимального количества флокулянта.

Таким образом, предпочтительная область применения данной технологии — *обработка вод, которые характеризуются регулярным содержанием водорослей более 2500 ед./мл и/или цветностью более 40 мг/л Pt-Co, никогда не имеют мутность выше 40 NTU или содержание ВВ выше 25–30 мг/л (если только значения выше указанных не достигаются в течение достаточно длительного периода времени и нет возможности легкой очистки дна флотатора).*

Однако следует помнить, что:
— напорная флотация потребляет больше энергии, чем отстаивание (40–80 Вт · ч/м^3 воды против менее10 Вт · ч/м^3 для большей части отстойников);
— этот процесс не допускает механических остановок цикла насыщения воды воздухом.

1.4.3.3. Резюме по технологиям осветления

В показанной на рис. 8 диаграмме предлагаются показатели для выбора технологической линии осветления в зависимости от мутности, содержания ВВ, цветности и содержания планктонных микроводорослей.

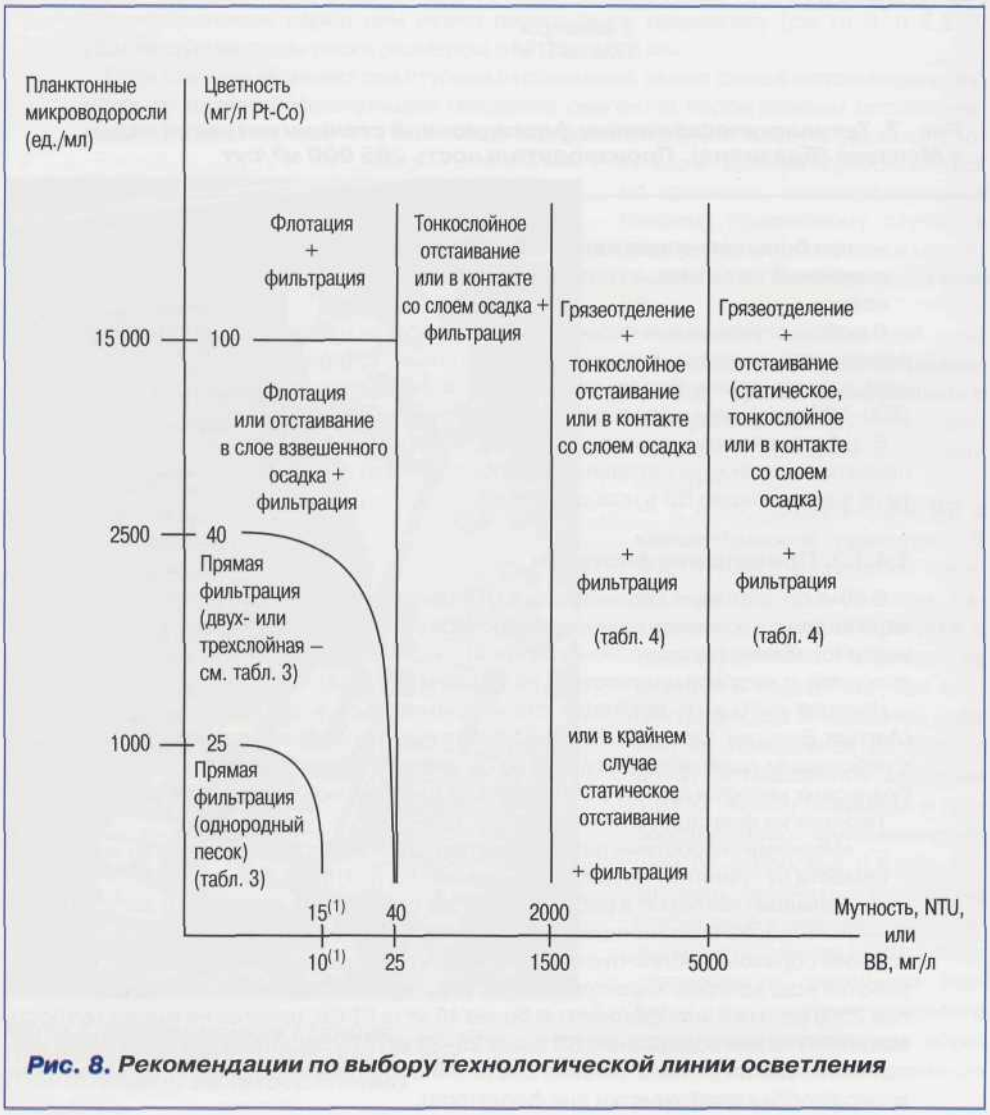


Рис. 8. Рекомендации по выбору технологической линии осветления

1.5. Доочистка: удаление органических веществ и микрозагрязнений

1.5.1. Общие положения

После того как в течение долгого времени осветление было единственной обработкой поверхностных вод, оно все чаще становится лишь предварительной стадией во все более усложняющейся технологической линии обработки в связи:

— с урбанизацией и все более интенсивным индустриальным и сельскохозяйственным развитием, что приводит к постоянному ухудшению качества исходной воды (детергенты, пестициды, нитраты и др.);

— с более совершенными методами анализа вод, которые позволили выявить загрязнения, до того неизвестные (тригалогенметаны, броматы, полихлорбифенилы и др.);

— с нормами, определяющими качество воды не только на выходе с водопроводных станций, но и из крана потребителя, что предполагает производство воды с большой физико-химической и биологической «стабильностью» (без изменения в сети распределения).

Следовательно, именно такое интегрированное видение целостности системы «производство и распределение» разработчик и пользователь должны принимать во внимание, учитывая, что:

— сеть распределения является потенциальным биологическим и/или физико-химическим реактором, и поэтому поддержание качества произведенной воды от станции до крана потребителя обеспечивается только в том случае, если соответствующие реакции завершены на станции водоподготовки (удаление органического биоразлагаемого углерода, аммония, соблюдение кальций-углеродного равновесия и др.);

— стадия доочистки оказывается в связи с этим весьма важной, но ее применение наиболее эффективно только после оптимального осветления; именно в этих условиях можно максимально уменьшить риск появления нежелательных побочных продуктов (тригалогенметанов, галогенуксусной кислоты и др.) во время фазы окисления или заключительного обеззараживания.

Вышеуказанные соображения приводят к необходимости более тщательного удаления в первую очередь ОВ. На практике это выражается прежде всего в **оптимизации условий проведения осветления** (дозы коагулянта, величины pH флокуляции, предозонирования, использования ПАУ и др.), но также и во введении дополнительных стадий обработки, например **окисления озоном с последующей дополнительной фильтрацией** на специальных материалах (например, ГАУ, **Biolite**), чтобы одновременно с физической фильтрацией проводить **биофильтрацию** и/или **адсорбцию**, позволяющие эффективно удалять растворимые формы углеродных и азотных загрязнений.

В настоящее время необходимо уже на стадии осветления обеспечивать максимально эффективное удаление патогенных организмов и, прежде всего, простейших паразитов, таких как *Giardia* и *Cryptosporidium*, вследствие чего все чаще ставится цель довести мутность до значения 0,1 NTU. Это приводит к **концепции «мультибарьерной» обработки**, в которой сочетаются процессы разделения твердой и жидкой фаз в отношении взвешенных частиц, удаление растворимых загрязнений в процессе доочистки и обеззараживание физическим или химическим способом.

1.5.2. «Инструменты» доочистки

Для удаления растворенных загрязнений (ОВ, микрозагрязнений), как и при осветлении, прибегают к различным средствам, которые обработчик воды может успешно использовать вместе или по отдельности, но чаще всего на нескольких последовательных стадиях (см. рис. 2, линии *5*, *6* и *7*).

К основным применяемым средствам относят:

— химическое окисление;

— адсорбцию;

— биологические процессы.

1.5.2.1. Химическое окисление

Химическое окисление (см. также гл. 3, п. 12, и гл. 17) предполагает главным образом окисление **озоном** на стадии доочистки. В процессе окисления молекулы с большой молекулярной массой **трансформируются** в молекулы меньших размеров. Особое внимание должно уделяться характеристикам **образующихся побочных продуктов**, ибо они могут быть так же нежелательны, как и исходные вещества. Именно так обстоит дело, в частности, с пестицидами типа триазинов (атразин, симазин), цикл которых, сформированный тремя атомами азота, не разрывается обычным окислением (озон, озон плюс перекись водорода), но оно приводит к образованию из атразина, например, дезэтил- или дезизопропилатразина, чем и вызвано запрещение процесса **Perozone** ($O_3 + H_2O_2$) во Франции для обработки воды, содержащей пестициды.

Однако следует отметить эффективность применения озона в отношении органических молекул, содержащих двойные связи (хлорированные растворители, такие как трихлорэтилен, тетрахлорэтилен) или ароматические циклы (фенолы, некоторые природные органические соединения), которые преобразуются в молекулы более легко биоразлагаемые; если за таким озонированием следует биологическая фильтрация, то удается извлечь бóльшую часть **предшественников тригалогенметанов**. Кроме того, озон значительно улучшает **вкус и запах** воды. При этом надо отметить, что если примененная при обработке доза озона слишком мала, разложение некоторых ОВ приводит к образованию соединений, способных придавать воде привкус (кетоны, альдегиды). В этом случае, чтобы получить воду хорошего качества, важно увеличить дозу озона и/или время контакта.

Доза озона для обработки конкретной воды должна определяться по результатам лабораторных тестов (см. гл. 5, п. 4.1.4).

1.5.2.2. Адсорбция

Адсорбция реализуется с использованием активированного угля в гранулах или в порошке, реже — смол, которые характеризуются очень большой удельной поверхностью (пористостью) и наличием активных мест, которые фиксируют растворенные молекулы, удаляя их таким образом из обрабатываемой среды.

Физико-химическое явление адсорбции на ПАУ или ГАУ и принципы его использования описаны в гл. 3, п. 10; на фильтре с ГАУ часто возникают биологические процессы, прежде всего после стадии озонирования (см. понятие «биологически активный уголь» в гл. 4, п. 6.3). Технология фильтрации на ГАУ (**Carbazur**) рассматривается в гл. 13, п. 3.3.

В технологической линии обработки ПАУ вводится обычно перед отстойниками; взвешенные слои осадка отстойника **Pulsator** или его пластинчатых модификаций обеспечивают наилучшие условия для действия угля.

Фильтры с **ГАУ** могут быть установлены:

— либо вместо фильтров с песком: «фильтрация на ГАУ на первой ступени» (одновременное осветление и доочистка); эффективный размер частиц материала в этом случае составляет примерно 1 мм. Такой вариант размещения применяется обычно для особых случаев реконструкции старых станций, на которых трудно построить другие сооружения фильтрации: ГАУ заменяет существующий песок, но тогда к этой новой ситуации следует адаптировать промывку фильтров;

— либо после быстрой фильтрации на песчаных скорых фильтрах и, если возможно, озонирования: «фильтрация на ГАУ на второй ступени» (применение ГАУ на стадии доочистки обеспечивает бóльшую эффективность и увеличивает продолжительность жизни угля); эффективный размер частиц ГАУ в этом случае равен примерно 0,75 мм.

Эффективность адсорбента выражается его емкостью (масса микрозагрязнителя, задерживаемая единицей массы адсорбента); однако наблюдают очень **большое расхождение** между данными, полученными в результате лабораторных опытов с использованием дистиллированной воды и на практике, когда микрозагрязнитель сосуществует в исходной воде со сложным органическим составом.

Из-за большой разницы, которую можно наблюдать между концентрациями и молярными массами различных загрязнителей (природные органические соединения, пестициды, молекулы, дающие привкус, и др.), надо учитывать, с одной стороны, кинетику адсорбции, с другой стороны, явления конкуренции. Это приводит обработчиков воды к разделению операций: возможно более полное извлечение растворенного органического углерода коагуляцией в кислой среде и адсорбцией на гидроксиде металла (хлопья) и последующая фиксация остаточных молекул на ПАУ или ГАУ.

Продолжительность жизни ГАУ зависит от параметров функционирования и, прежде всего, от адсорбируемых веществ. Малополярные продукты хорошо адсорбируются. Макромолекулы больших размеров имеют тенденцию забивать поры и сокращать полезную поверхность гранул, в результате уменьшается продолжительность жизни ГАУ. Структура угля также имеет значение: уголь с порами малых размеров (типа кокосового ореха) быстро насыщается, даже если его емкость, измеренная в лаборатории с малыми молекулами (например, йодный индекс), велика.

На практике при режиме работы 4–6 объемов воды в час на 1 объем ГАУ «продолжительность жизни» (промежуток времени между двумя регенерациями угля) существенно зависит, например, от принятого в расчет времени его эффективного действия:

— 3–6 мес в отношении природных органических соединений, если необходимо гарантировать более 15 % их удаления;

— 12–18 мес в отношении пестицидов;

— 3–4 года в отношении привкусов и запахов.

В процессе работы фильтра слой ГАУ должен периодически промываться в целях удаления ВВ и бактерий (и даже микроскопических животных, таких как ротиферы, нематоды, олигохеты и др.), которые иначе могут накапливаться между гранулами (фильтр первой ступени: одна промывка каждые 24–48 ч; фильтр второй ступени: одна промывка каждые 1–2 нед).

1.5.2.3. Биологические процессы

Биологические процессы, протекающие на фильтрующих материалах (см. гл. 4, п. 6), **превращают** нежелательные молекулы или ионы в побочные продукты, обычно не влияющие на качество воды. Так обстоит дело с солями аммония (NH_4^+), которые превращаются в нитраты (NO_3^-); с нитратами, которые восстанавливаются в некоторых случаях до азота (N_2); с биоразлагаемым растворенным органическим

углеродом (БРОУ), который участвует в метаболизме гетеротрофных бактерий на поверхности биологически активного угля.

Каждая обработка требует специфических условий по величине pH, окислительно-восстановительному потенциалу, растворенному кислороду, температуре, времени контакта, так же как и по материалу-носителю бактерий (см. гл. 4, п. 6). Биологически активный уголь (см. ниже), в частности, осуществляет двойное действие: адсорбцию и биологическое удаление БРОУ, иногда также описываемое как адсорб- ция с последующей биологической регенерацией угля.

1.5.3. Примеры применения

В технологические линии, обычно используемые в производстве питьевой воды из загрязненных поверхностных вод, достаточно часто включают стадию биологического разложения углерода на фильтрах с активированным углем; этой стадии обычно предшествует «контролируемое озонирование» (см. гл. 4, п. 6.3). Это очень важно, так как при этом необходимо не допустить образования нежелательных побочных продуктов (например, броматов) благодаря регулированию величины pH, времени контакта и уровня остаточного окислителя, всячески способствуя работе биологического реактора, размещаемого на следующей стадии обработки (насыщение кислородом, обеззараживание, предотвращающее размножение патогенных микроорганизмов, улучшение биоразлагаемости).



Фото 8. ***Станция «Morsang-sur-Seine». Производительность 225 000 м^3/сут***

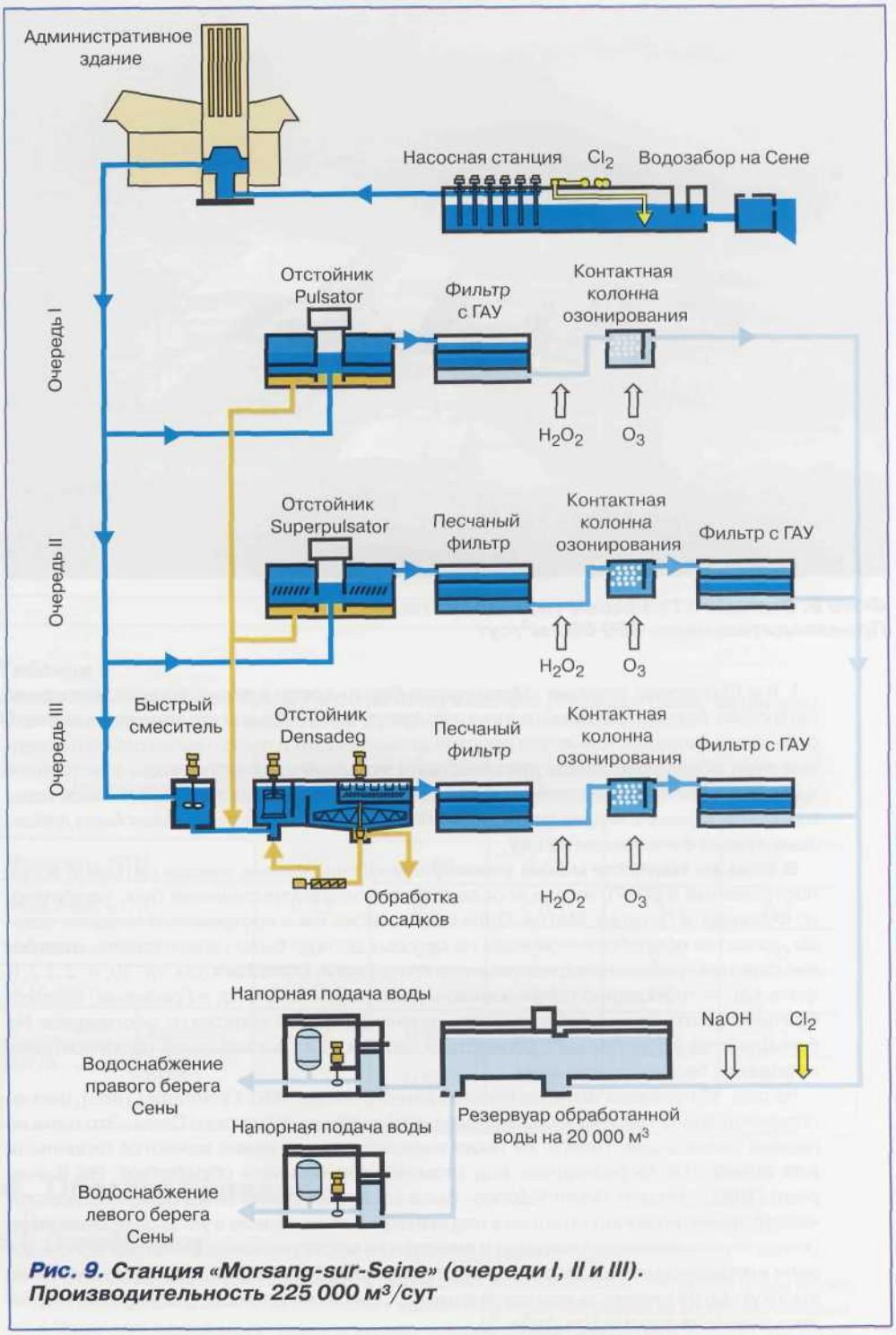


***Рис. 9.** Станция «Morsang-sur-Seine» (очереди I, II и III). Производительность 225 000 м³/сут*



Фото 9. Станция в Графхеме (Великобритания). Производительность 360 000 м^3/сут

I, II и III очереди станции «Morsang-sur-Seine» (фото 8 и рис. 9) демонстрируют эволюцию рассматриваемого типа технологической линии; на I очереди станции озон использовался только как простой дезинфектант и представлял собой последний этап обработки; чтобы противостоять ухудшению качества воды в источнике и удовлетворить более жестким требованиям по стабильности обработанной воды в сетях распределения, на очередях II и III станции после озонирования была добавлена стадия фильтрации на ГАУ.

В этом же контексте можно упомянуть многочисленные заводы питьевой воды, построенные в 60–70-х гг. и впоследствии модернизированные (как, например, во Франции: в Лиможе, Метце, Орли и др.), так же как и построенные позднее заводы, качество обработанной воды на которых должно было удовлетворять еще более строгим требованиям, например: в Кота-Тинги, Малайзия (см. гл. 10, п. 3.3.2.1, фото 12), — требование по снижению мутности до < 0,1 NTU; в Графхаме, Великобритания (фото 9), — необходимость гарантированной очистки от пестицидов. На большинстве этих станций с доочисткой озоном и ГАУ выполняется также предозонирование перед осветлением.

На рис. 10 показана технологическая линия станции «Mont Valérien» (1985), расположенной возле Парижа и снабжаемой исходной водой из реки Сены. Это одна из первых реализаций, теперь же такие технологические линии являются типичными для обработки загрязненных вод (помимо мембранной обработки). На II очереди (1995) станции «Mont Valérien» была воспроизведена та же самая технологическая линия, но дополнительно в нее включили отстаивание в установке **Densadeg** (ввиду ограниченности площади) и вместо и на месте песчаных фильтров использовали нитрификацию на загрузке из материала **Biolite** (см. п. 2.3.2.3.). Несмотря на высокую загрязненность исходной воды (р. Сена ниже Парижа), результаты получились замечательными (см. табл. 5).



Рис. 10. Общая технологическая схема станции «Mont Valérien» (Верхняя Сена). Производительность 53 000 м³/сут

Таблица 5

Завод питьевой воды «Eau & Force du Mont Valérien» (Верхняя Сена, Франция). Итоговые результаты работы за 2000–2003 гг.

Параметры		*Исходная вода*		*Обработанная вода*		*Норма*
		Среднее	*Максимум*	*Среднее*	*Максимум*	
Мутность, NTU		20	> 100	0,13	0,3	0,5
Аммоний, мг/л		0,22	0,8	< 0,1	< 0,1	0,1
Нитраты, мг/л		23	28	25	30	50
ООУ, мг/л		4,0	> 10	1,4	1,7	–
Пестициды, мкг/л	Атразин	0,11	0,65	0,02	0,08	0,1
	Всего	0,13	0,65	0,02	0,08	0,5

1.6. Обеззараживание

1.6.1. Определение

Обеззараживанием называется последний этап обработки питьевой воды перед ее распределением. Оно позволяет удалить из воды патогенные микроорганизмы. Между тем в воде могут выжить некоторые обыкновенные организмы, так как обез-

зараживание не является стерилизацией (стерилизация означает разрушение **всех** микробов, присутствующих в обрабатываемой среде) (см. гл. 3, п. 12, и гл. 17).

1.6.2. Бактерицидное и остаточное действие

Обеззараживание воды включает две важные стадии, соответствующие двум различным действиям конкретного дезинфектанта:

— **бактерицидное действие**, т. е. способность разрушать микробы на данной стадии обработки;

— **остаточное действие**, т. е. действие дезинфицирующего вещества, сохраняющегося в воде, в частности в распределительных сетях, и позволяющее гарантировать бактериологическое качество воды плоть до крана потребителя: это одновременно бактериостатическое действие по предотвращению оживления бактерий и бактерицидное действие против отдельных слабых и разовых загрязнений, появляющихся в сети, так же как и предотвращение развития микробеспозвоночных, устойчивые или репродуктивные формы которых могли бы пройти через станцию водоподготовки.

Таблица 6
Применяемые дезинфицирующие средства

Действие	O_3	Cl_2	ClO_2	*Хлорамины*	*Ультрафиолетовое облучение*
Бактерицидное + антивирусное	+++	++	++	+	++
Цисты простейших	+	0	0	0	+++
Остаточное	0	+	++	+++	0

В табл. 6 приведены сравнительные данные по эффективности всех применяющихся дезинфицирующих средств (см. гл. 3, п. 12).

1.6.3. Общие условия хорошего обеззараживания

Чтобы быть эффективным, обеззараживание должно проводиться на воде хорошего качества. Содержание **ВВ** должно быть максимально **уменьшено** и быть не более 1 мг/л. Действительно, бактерии и особенно вирусы связываются с частицами ВВ, которые ослабляют действие дезинфицирующих веществ.

Содержание **ОВ**, **ООУ** и, прежде всего, **усваиваемого органического углерода** или **БРОУ** должно также быть **как можно более низким**, иначе вода будет потреблять больше дезинфектанта, что:

— повлечет передозировку этого реагента;

— сделает трудным поддержание остаточного количества его в сети распределения без добавления в различных ее точках;

— приведет к оживлению бактерий в сети распределения;

— вызовет появление вредных побочных продуктов.

Однако попытки уменьшения образования тригалогенметанов не должны быть в ущерб эффективности самого обеззараживания.

1.6.4. Условия применения различных реагентов

Как было показано в гл. 3, п. 12.3, успешное обеззараживание с помощью реагентов-окислителей требует согласования величин остаточной концентрации C с временем контакта T (параметр CT):

$$C, \text{мг/л} \cdot T, \text{мин} = CT, \text{мг} \cdot \text{мин/л}.$$

Величина CT изменяется в зависимости от природы микроорганизмов, типа дезинфицирующего вещества и температуры. В качестве примера на рис. 11 продемонстрированы условия удаления 99,9 % (3lg) популяции *Escherichia coli*; в общем плане более подробно об этом см. в гл. 17, пп. 2, 3, 4 и 6, где уточнены условия применения и эффективность действия различных дезинфицирующих средств, включая ультрафиолетовое излучение (УФИ), в зависимости от условий их использования (параметр CT, температура, величина pH, доза) и микроорганизмов, на которые нацелено обеззараживание.

Для сведения можно привести следующие правила.

■ **Хлор**

Поддержание концентрации свободного хлора на уровне 0,5 мг/л в течение времени контакта 30 мин (CT = 15) при значении pH ниже 8 позволяет уничтожить патогенные бактерии и вирус полиомиелита; но при этом есть риск появления привкуса и тригалогенметанов в сети распределения при наличии в воде ООУ.

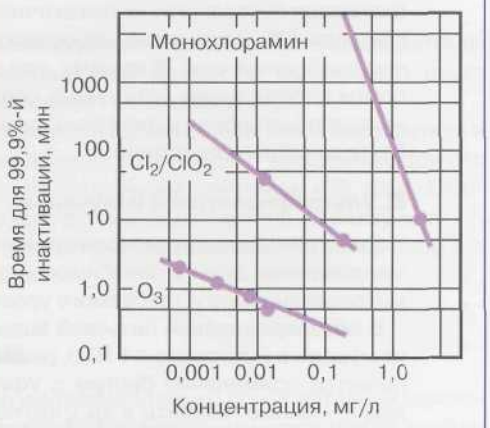


Рис. 11. Зависимости времени обеззараживания питьевой воды от концентрации различных веществ (удаление 99,9 % E. coli)

■ **Диоксид хлора**

Поддержание концентрации 0,2 мг/л в течение 15 мин (CT = 3) обеспечивает эффективную защиту. Важно остаточное действие этого реагента, но нежелательно и даже запрещено в некоторых странах, например во Франции, использовать слишком большие дозы ClO_2 для обеззараживания. Окисляющее действие ClO_2 на ОВ высвобождает ион ClO_2^-, который признан токсичным и придает воде неприятный металлический привкус.

■ **Озон**

Поддержание концентрации 0,4 мг/л в течение 4 мин (CT = 1,6) рекомендовано для удаления патогенных бактерий и полиовирусов. При 5 °C необходимо, чтобы фактор CT был равен 2 для обеспечения удаления цист *Giardia* и более 15 — для ооцист *Cryptosporidium*. При этом следует обязательно убедиться, что использование такой обработки не повлечет образования нежелательных побочных продуктов

окисления, особенно броматов (BrO_3^-), которые считаются опасными при значениях 10 мкг/л. Действительно, такие наблюдения лежат в основе уже упоминавшейся «мультибарьерной» концепции обработки: химическое обеззараживание против бактерий и вирусов с применением обычных критериев, тогда как удаление цист базируется, прежде всего, на эффективности фильтрации (с использованием мелкогранулированных материалов или, еще лучше, мембран осветления) и, кроме того, на использовании ультрафиолетового излучения.

Обеззараживание озоном требует, чтобы подлежащая обработке вода не содержала растворенного марганца Mn^{2+}, иначе она может окраситься в розовый цвет. Этот цвет затем становится коричневым вследствие осаждения MnO_2.

Учитывая изложенное выше, пришли к согласию о том, что не следует использовать озон в целях обеззараживания на последней стадии обработки воды: после него необходимо предусмотреть фильтрацию через ГАУ в целях снижения содержания БРОУ, чтобы ограничить риск оживления (микроорганизмов) в сетях распределения и снизить предохранительное хлорирование.

■ Хлорамины

Хлорамины практически не используются в качестве бактерицидного средства (слишком слабого), но применяются как «бактериостатики» в сетях распределения благодаря постоянству их **остаточного** действия, особенно для относительно теплой воды (25 °C или выше), поскольку при этой температуре они более стабильны, чем свободный хлор. В странах, где приемлема доставка потребителю воды с высоким содержанием остаточных обеззараживающих веществ, хлорамины применяются после обеззараживания, осуществленного либо озоном, либо хлором (для бактерицидного действия).

■ Ультрафиолетовое излучение

Действие ультрафиолетовых лучей описано в гл. 17, п. 6, там же приведены рекомендованные дозы в зависимости от прозрачности обрабатываемой воды, вида микроорганизмов и требуемого уровня их удаления.

В обеззараживании питьевой воды, ввиду очень высокой прозрачности (> 90 % на м) воды с мутностью < 1 NTU, рекомендуются дозы от 20 до 40 мВт · с/см^2 и предлагается применение систем с УФИ-лампами среднего давления (малое число ламп — малые габариты и др.), что показано в табл. 7.

Условия реализации

Геометрия и, следовательно, гидравлика аппаратов для обеззараживания имеют важное значение. В настоящее время эффективность контактных камер может быть оценена компьютерным моделированием потоков (см., например, гл. 17, п. 6.4), которое учитывает гидравлику системы (и, следовательно, время прохождения воды через зону влияния ламп-генераторов УФИ), мощность пучка, а также его ослаб- ление в результате абсорбции водой и растворенными веществами.

Таблица 7

Организмы	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa	Споры Bacillus subtilis	Giardia, Cryptosporidium
Доза для подавления 99,9 %, мВт · с/см^2	10	10	20	20–40

Хорошее удаление железа и цветности воды необходимо как для обеспечения ее высокой прозрачности, так и для того, чтобы избежать значительного загрязнения кварцевых оболочек, которые защищают лампы.

Учитывая достаточно сильное выделение тепла, нужно следить за тем, чтобы вода не была слишком агрессивной и не произошло быстрое отложение накипи на защитных оболочках.

В любом случае реактор обеззараживания должен быть снабжен системой автоматической очистки этих оболочек.

Преимущества и недостатки

Ультрафиолетовое излучение — единственное дезинфицирующее средство, не образующее вредных побочных продуктов и эффективное против всех микроорганизмов, включая цисты простейших, — имеет два недостатка:

— не существует возможности проверить эффективность используемой дозы облучения измерением остаточной концентрации, как в случае применения химических окислителей; следовательно, необходимо, чтобы реактор был снабжен УФИ-датчиками (если возможно, по одному датчику на лампу), позволяющими **непрерывно контролировать реально испускаемое лампами излучение** для того, чтобы:

- следить за нормальным старением ламп (компенсируемым увеличением тока питания);
- быстро определять возможную неисправность любой из ламп, чтобы автоматически привести в действие резервный реактор или тут же заменить неисправную лампу (в течение нескольких минут остановки);

— при отсутствии остаточного действия, если только сеть не является короткой и хорошо содержится, УФИ-излучение должно сочетаться с введением другого дезинфицирующего реагента с хорошим остаточным действием (Cl_2, ClO_2, хлорамин). Таким образом, УФИ-реактор (см. фото аппаратов типа **Aquaray** в гл. 17, п. 6) должен применяться после доочистки, но перед введением какого-либо последнего дезинфицирующего вещества.

1.7. Мембранные технологии

Мы уже говорили о значении мембран ультрафильтрации при осветлении карстовых вод (см. п. 1.4.1). Однако в условиях все более ужесточающихся требований по качеству питьевой воды операторы соответствующих сооружений естественно склоняются к применению этих мембран и в более сложных технологических линиях.

1.7.1. Нанофильтрация

Как было показано в гл. 3, п. 9, рис. 83, только мембраны обратного осмоса, вариантом которых является нанофильтрация, способны удалить **все** загрязнения, потенциально присутствующие в поверхностной воде. Таким образом, они могут рассматриваться как «абсолютное оружие» обработчика воды в производстве питьевой воды; но фактически даже в настоящее время на применение нанофильтрации накладываются некоторые ограничения:

— требуется очень тщательная предварительная обработка (обеспечение индекса забивания мембран меньше 3 — см. гл. 3, п. 9, и гл. 15);

— происходит частичное обессоливание и умягчение, которое может быть благоприятным, но может оказаться слишком глубоким и вызвать необходимость

либо в последующей реминерализации, либо в смешивании с исходной водой, что, естественно, ухудшает результаты по всем другим параметрам;

— требуется повышенное рабочее давление (6–10 бар), что увеличивает стоимость энергии;

— имеют место повышенные потери воды (коэффициент выхода фильтрата часто ограничен 80–85 %; потери 15–20 %).

Все это делает разумным ее использование лишь в определенных случаях обработки, например:

— солоноватых вод, очень жестких и иногда окрашенных, как флоридские водоносные горизонты (на сегодняшний день действуют сооружения с мембранной нанофильтрацией производительностью более 300 000 $м^3$/сут);

— вод мало минерализованных, но с очень сильной цветностью, которые предварительно необходимо подвергнуть реминерализации, чтобы снизить их высокую коррозионную активность.

Заметим, что то, что возможно в нанофильтрации, тем более допустимо в обратном осмосе низкого давления, при этом существенным различием между двумя процессами является требуемая степень задержания солей моновалентных ионов. Вполне возможно представить варианты, в которых осуществляется смешанная обработка x % потока обратным осмосом и (100 – x) % потока нанофильтрацией или даже x % обратным осмосом или нанофильтрацией и (100 – x) % ультрафильтрацией, что позволяет оптимизировать удаление различных солей и ОВ, сохраняя при этом абсолютный барьер для микроорганизмов любых типов.

1.7.2. Способ Cristal

В способе **Cristal** (рис. 12) сочетаются две ранее рассмотренные технологии, а именно:

— фиксация растворенных загрязнений на нерастворимом адсорбенте (ПАУ, смолы);

— обработка на мембране ультрафильтрации (УФ-мембране).

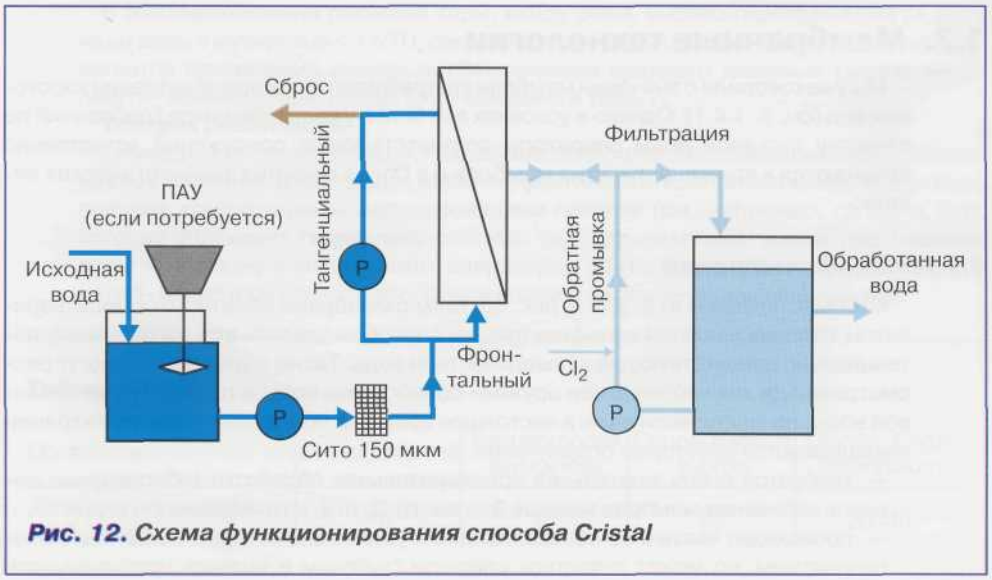


Рис. 12. Схема функционирования способа Cristal



Фото 10. Станция в Лозанне (Швейцария). Производительность 70 000 м^3/сут

Контур ультрафильтрации может выполнять роль реактора адсорбции, так как мембрана задерживает как ВВ, присутствующие в исходной воде, так и адсорбент, зафиксировавший растворенные загрязнения, и все нежелательные микроорганизмы: цисты, бактерии, вирусы, что позволяет распределять обработанную таким способом воду с минимумом остаточного обеззараживающего вещества.

Среди станций питьевой воды, работающих на основе способа **Cristal**, можно назвать:

— «Корег» (Словения) производительностью 34 500 м^3/сут;

— «l'Aріé» (Канны) производительностью 28 000 м^3/сут;

— *станцию в Лозанне, Швейцария (фото 10). Эта станция, на которой обрабатывается вода озера Леман (Женевского озера), была построена в 1996 г. и имела производительность 43 200 м^3/сут. Затем с учетом полученных результатов в 2002 г. была построена II очередь, позволившая увеличить общую производительность станции до 70 000 м^3/сут. Использование ПАУ предусмотрено лишь при случайном загрязнении воды в источнике.*

1.7.3. Способ Cristal Etendu

При рассмотрении обработки сильно загрязненной поверхностной воды мы отмечали, что именно в адсорбционных процессах возникали явления конкуренции со стороны различных загрязнений (см. п. 1.5.2.2), что требовало создания специфических реакторов.

То же самое происходит при осуществлении способа **Cristal**; ПАУ, который вводится в воду перед ультрафильтрацией, должен быть сохранен для адсорбции последних следов микрозагрязнений, тогда как основная часть ВВ или растворенных ОВ удаляется предварительно. Таким образом, можно представить себе несколько

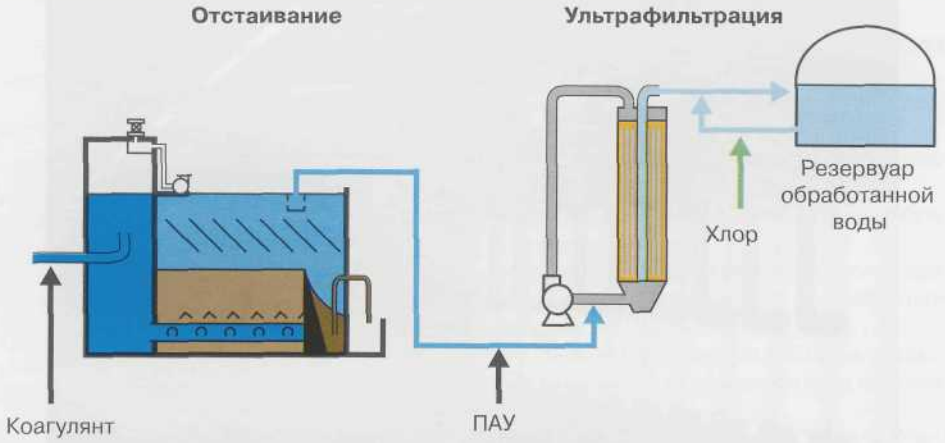


Рис. 13. Схема станции «River Capot» (Мартиника). Производительность 42 000 м³/сут

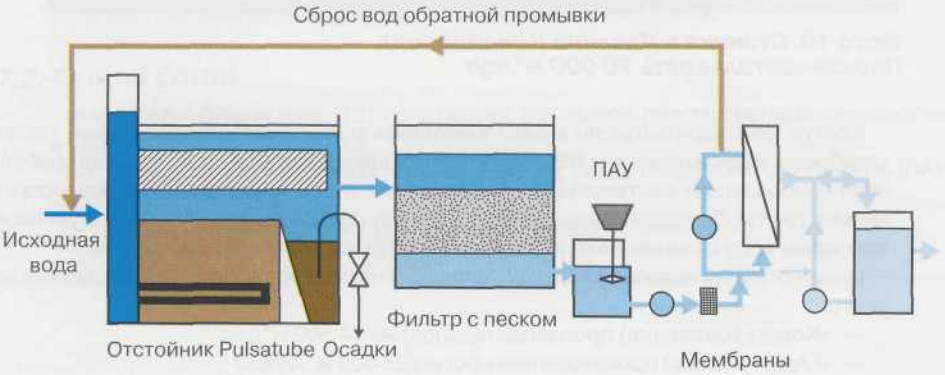


Рис. 14. Схема функционирования способа Cristal Etendu

технологических линий, начиная от простого размещения отстойника до обработки на мембранах, если в исходной воде возможны пиковые концентрации ВВ (например, станция «River Capot» на Мартинике, показанная на рис. 13), вплоть до более сложных линий, таких как на станциях в городах Флер, Авранш, Виньё или Анжер во Франции (см. рис. 15, 16, фото 11, 12), где многообразие источников исходной воды и изменчивость растворенных в ней загрязнений заставляют предлагать обычную обработку осветлением с последующей стадией ультрафильтрации. В таких случаях говорят о **способе Cristal Etendu (расширенный)**, схема которого показана на рис. 14. В технологической линии этого способа обычно объединяются:

— отстойник со взвешенным слоем осадка;
— песчаный фильтр;

— контактный реактор с ПАУ;
— установка ультрафильтрации;
— **система возврата воды от обратной промывки УФ-мембран в отстойник**.

Характеристики каждой стадии обработки, так же как используемые реагенты и условия функционирования (величина pH, время контакта), определяются исходя из целей обработки, а именно:

— *удаление ВВ из исходной воды ↔ отстойник;*
— удаление гуминовых кислот ↔ коагуляция при кислом значении pH и в контакте с осадком;
— удаление остаточных растворенных загрязнений ↔ специфическая адсорбция;
— отделение адсорбента, окончательное осветление и обеззараживание ↔ УФ-мембрана.

Результаты эксплуатации

	Единица измерения	Обработанная вода		Единица измерения	Обработанная вода
Температура	°C	14–16	Нитраты ($N\text{-}NO_3^-$)	мг/л	24–34
Мутность	NTU	< 0,1	Аммоний	мг/л	< 0,05
pH	–	8,2–8,5	Окисляемость ($KMnO_4/H^+$)	мг/л	< 1
Щелочность (TAC)	F	8	ООУ	мг/л	0,8–1
Железо	мг/л	< 0,025	Атразин	мг/л	< 0,05
Марганец	мг/л	< 0,01			

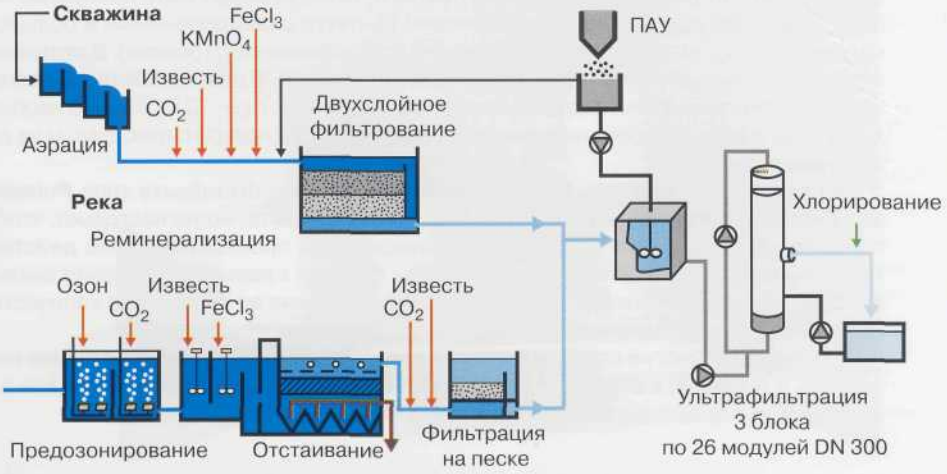


Рис. 15. Станция в Авранше (Франция). Производительность 10 000 м³/сут

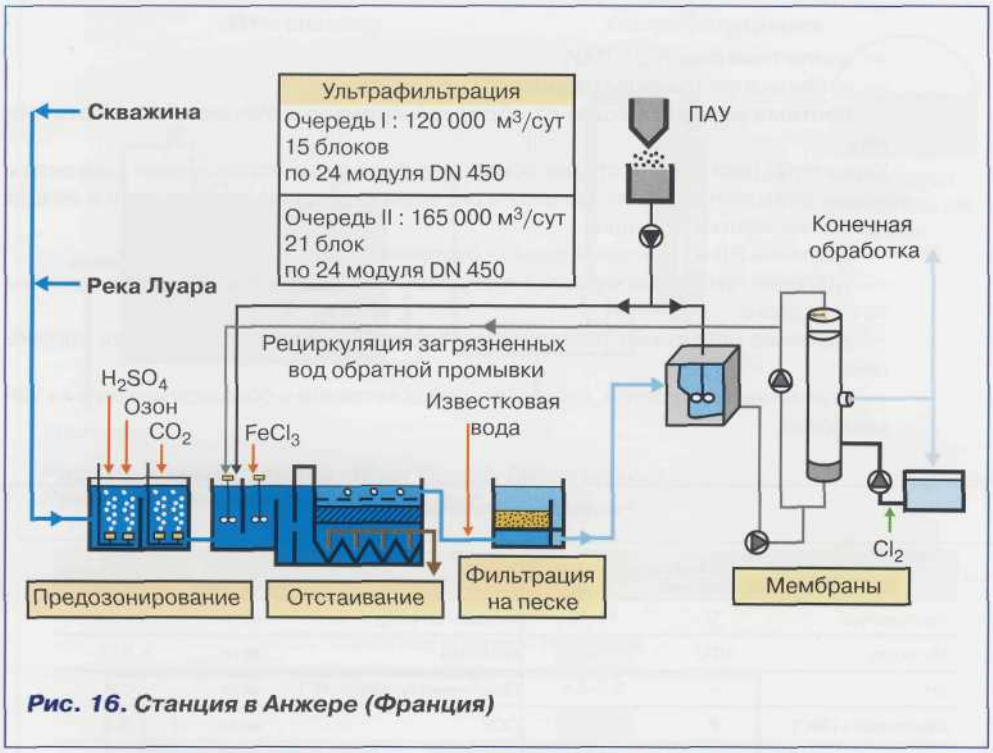


Рис. 16. Станция в Анжере (Франция)

Другое преимущество способа **Cristal Etendu** заключается в том, что воды от обратной промывки мембран, которые содержат активированный уголь, поступают на вход в основной отстойник станции. Действительно, активированный уголь, не полностью насыщенный во время контакта с уже очищенной перед ультрафильтрацией водой, имеет резерв сорбционной емкости, которая может быть полностью использована при соответствующем времени контакта с растворенными в большом количестве ОВ в отстойнике (отстойник со слоем взвешенного осадка). В отстойнике уголь улавливается и концентрируется в слое осадка. В результате такой рециркуляции значительно снижаются потери воды в системе: от 8–10 %, обычно необходимых для обратной промывки мембран, до менее 2 % (потери с отводимым из отстойника осадком).

При реализации способа **Cristal Etendu** применение отстойника типа **Pulsator** или **Pulsatube** обеспечивает достаточное время контакта, но не настолько, чтобы пребывание адсорбента в отстойнике нанесло вред процессу очистки: действительно, известно, что активированный уголь, близкий к насыщению, может высвобождать микрозагрязнения, предварительно связанные во время пика количества адсорбируемых ОВ (хроматографический эффект).

Учитывая, что многие станции питьевой воды уже имеют стадию осветления (например, в Лориене, в Виньё), способ **Cristal Etendu** успешно применяется для дополнения уже существующих технологических линий.

1.7.4. Другие случаи применения мембран в производстве питьевой воды

Существуют и другие возможности включения мембран в обычные технологические линии водоподготовки (например, способ **Cristal** после напорной флотации)



***Фото 11.** Станция в Анжере (Франция). Блоки с модулями ультрафильтрации*

или в комбинации мембранных процессов (например, микрофильтрация или ультрафильтрация с последующей нанофильтрацией или обратным осмосом). В целом появление мембранных технологий стало поворотом в обработке континентальных вод, обеспечивающим возможность удовлетворения новых **санитарных требований** и более строгих норм качества.



***Фото 12.** Станция «Vigneux-sur-Seine». Производительность 55 000 м^3/сут. Доочистка озоном (два U-образных реактора) и технология Cristal Etendu*

1.8. Проблемы, связанные с водорослями и зоопланктоном

Сказанное ниже касается не только воды в состоянии эвтрофикации, где эти проблемы обычно доминируют, но также более или менее всех поверхностных вод, когда они имеют как минимум сезонный характер. Рассмотрим их последовательно (см. также гл. 6, п. 3):

— удаление фитопланктона: речь идет о суспензии микроводорослей в воде; часто путают эти проблемы водорослей с проблемами перифитона, смеси микро- и макроводорослей (чаще всего нитевидных), которые развиваются на погруженном носителе, в частности на стенах сооружений, открытых для доступа воздуха; если необходимо уберечь отстойники и фильтры от этого явления, в отсутствие предварительного хлорирования эффективным решением будет укрывание установки, например, непрозрачным пластиковым покрывалом или плитой (фото 13);



***Фото 13.** Крытый отстойник Superpulsator на станции «Morsang-sur-Seine». Производительность 75 000 м^3/сут.*

— удаление растворимых субстанций (метаболитов), выделяемых водорослями в среду их обитания;

— проблемы, связанные с зоопланктоном, которые можно разделить на две основные группы:

- риск проникновения и развития микробеспозвоночных в сети распределения — проблема эстетическая, но вызывающая множество жалоб потребителей;
- развитие цист простейших паразитов, среди которых паразиты *Cryptosporidium* являются наиболее опасными и наиболее трудными для удаления и, следовательно, могут служить типичными примерами для выработки стратегии.

1.8.1. Удаление планктонных микроводорослей

1.8.1.1. Микропроцеживание

При использовании тканей, величина проходов в которых обычно составляет от 25 до 40 мкм, средняя степень удаления меняется от 40 до 70 % в зависимости от популяции водорослей; отдельные наиболее мелкие виды (как диатомеи *Cyclotella*, *Stephanodiscus* или зеленые водоросли *Chlorella*, *Scenedesmus*), очевидно, удаляются в меньшей степени (иногда всего 10 %), по сравнению с многоклеточными (*Pediastrum*), образующими колонии (*Asterionella*), или нитевидными (*Melosira*, *Oscillatoria*, *Anabaena*), удаление которых может достигать 70–100 %.

Кроме того, подобная обработка очень мало влияет на мутность и потребность в коагулянтах. Таким образом, микропроцеживание может использоваться только в некоторых случаях перед прямой фильтрацией (медленной или быстрой) для удаления организмов, определенно больших по размеру, чем проходы, но не является собственно предварительной обработкой ни с технологической, ни с экономической точек зрения в линиях полного осветления, применяемых для обработки воды, богатой микроводорослями.

1.8.1.2. Прямая фильтрация

Прямая фильтрация может осуществляться только совместно с коагуляцией-флокуляцией и применяется только к воде, содержащей достаточно мало водорослей и ВВ (см. п. 1.4.2.4, табл. 3). Пределы применения этой технологии могут быть значительно расширены [5000 а.е.м./м^3 (а.е.м. — см. гл. 8, п. 3.1.2)], если либо использовать многослойные фильтры (на практике количество слоев может доходить до трех) с предварительным микропроцеживанием, либо проводить две последовательные фильтрации. Во всяком случае, выбираемая скорость фильтрации должна соответствовать поставленной задаче, если возможно, после пилотных испытаний.

1.8.1.3. Полная обработка

Вода, содержащая очень много водорослей, должна обрабатываться на специальной технологической линии, включающей:

— **предварительное окисление**, в котором наиболее эффективным реагентом является хлор. Если же его использование невозможно (образование тригалогенметанов и др.), то весьма эффективным оказывается хорошо отрегулированное предварительное озонирование;

— **коагуляцию** с дозой коагулянта, соответствующей не только достижению минимальной мутности, но и **обращению в нуль дзета-потенциала**; чтобы определить уровень обработки, надо, следовательно, проводить электрофоретические исследования (на дзетаметре — см. гл. 5, п. 4.1.2.1 и рис. 7) или подсчитывать количество водорослей в различных порциях воды, отстаиваемых в процессе проведения «жар-тестов» (см. гл. 5, п. 4.1.2.2);

— **отстаивание** в аппарате со слоем взвешенного осадка (**Pulsator** с пластинами или без них), более эффективном, чем статический отстойник; отстойник **Densadeg** дает также хорошие результаты, если мутность исходной воды меньше 25–30 NTU. Предпочтение может быть отдано напорной флотации (**Flotazur P** или **Rictor-AquaDAF** — см. гл. 10, п. 4.2.2), поскольку разделение фаз при этом оказывается более легким; кроме того, она часто дает более концентрированный осадок (до 25–30 г/л) и позволяет в некоторых случаях уменьшить дозы коагулянта. Однако, если выбирают ПАУ для решения пробем незначительного привкуса,

Таблица 8
Удаление водорослей в различных технологических линиях

Обработка		Удаление, %	Lg снижения
Микропроцеживание		40–70	0,2–0,5
Прямая фильтрация		90–98	1–1,7
Отстаивание + фильтрация:	— без предварительного окисления	95–99	1,3–2
	— после предварительного хлорирования	99–99,9	2–3
	— после предварительного озонирования	97–99,8	1,5–2,7
Флотация + фильтрация:	— без предварительного окисления	96–99	1,4–2
	— после прехлорирования или предозонирования	99–99,9	2–3
Предокисление + осветление + O_3 + ГАУ		99,9–99	3–4
Мембраны (микрофильтрации, УФ) после отстаивания или флотации (если требуется)		> 99,9999	> 6

запаха и/или токсинов, связанных с водорослями (см. п. 1.8.2), или для решения других задач в связи с загрязнением ОВ, следует отдать предпочтение отстойнику со взвешенным слоем осадка (используемому самостоятельно или в рамках способа **Cristal Etendu** — см. п. 1.7.3);

— **фильтрацию** на песке или двухслойной загрузке, необходимую для завершения осветления.

Если станция включает, кроме того, доочистку сочетанием O_3 + ГАУ, результат будет еще лучше; однако практически полное удаление микроводорослей может быть достигнуто только при мембранном процессе. В табл. 8 приведены данные по эффективности извлечения водорослей, которой можно ожидать от различных технологий, используемых в **оптимальных условиях**.

1.8.2. Удаление метаболитов водорослей

Среди субстанций, выделяемых водорослями в водную среду (см. гл. 6, п. 3.1.2), наиболее важными в обработке воды являются вещества, обладающие **привкусом и запахом**, а также (водорослевые) **токсины**.

Обычные технологии осветления в основном неэффективны в отношении как привкуса и запаха, так и токсинов. Только **озон** хорошо удаляет некоторые привкусы и запахи, но его действие лишь частично распространяется на другие вещества, особенно те, молекулы которых не содержат двойных связей или ароматических циклов (например, геосмин 2-MIB — продукт жизнедеятельности синезеленых водорослей); сочетание $O_3 + H_2O_2$ (радикальное окисление по способу **Perozone**) дает лучшие результаты, но в сравнении с простым озонированием оно ведет к увеличенному образованию БРОУ и побочных продуктов окисления ОВ, в частности пестицидов, именно поэтому от него постепенно отказываются.

В отсутствие ООУ токсины могут быть удалены озоном даже в малых дозах; в противном случае кинетика окисления природных органических соединений оказывается более быстрой и нужно добиваться существенного остаточного содержания O_3 (на практике — с величиной параметра CT, необходимой для обеззараживания); кроме того, возможные побочные продукты окисления токсинов еще недостаточно изучены.

Сорбция на **ГАУ** (5–10 объемов воды на 1 объем угля в час) является лучшим решением для этих двух групп веществ. Но насыщение угля токсинами происходит гораздо быстрее (в течение нескольких месяцев), чем веществами, придающими

привкусы и запахи (в течение несколько лет), и тем быстрее, чем больше в воде природных органических соединений. Однако, поскольку эти проблемы являются эпизодическими, особенно в отношении водорослевых токсинов, биологическая регенерация ГАУ может производиться между двумя кризисными периодами, особенно в линиях с полной доочисткой (O_3 + ГАУ), что является лучшим решением (см. также пп. 1.5.3 и 2.12).

В отсутствие батареи фильтров с ГАУ можно использовать **ПАУ**, вводимый в отстойник со слоем взвешенного осадка, но и там тоже существует сильная конкуренция с природными органическими соединениями, которая может быстро привести к росту потребности в реагентах выше экономически приемлемого уровня, если его использование будет частым; в таком случае представляет интерес использование ПАУ в рамках способа **Cristal Etendu** после удаления основной массы ОВ на стадии осветления (п. 1.7.3); следует отметить, что очень важным является выбор типа ПАУ, поскольку его необходимые дозы могут меняться в 1–5 раз в зависимости от природы ПАУ.

1.8.3. Проблемы, связанные с зоопланктоном и цистами простейших

1.8.3.1. Защита сетей от микробеспозвоночных

Во многих странах отказ от предварительного хлорирования сети усугубил проблемы их защиты от микропозвоночных. Возможные формы живых микроорганизмов (бентосовые виды, устойчивые или репродуктивные), колонизующие сеть распределения, приносятся исходной водой, содержащей планктонные виды. Следовательно, необходимо не только блокировать весь зоопланктон (включая временно планктонные формы, яйца, цисты, личинки, бентосные организмы и др.) и фитопланктон, но и не допустить всякое развитие живых микроорганизмов внутри водопроводной станции (особенно в зернистой среде фильтров).

Другой фундаментальный принцип профилактики состоит в устранении **всех питательных веществ**, непосредственных (водоросли, бактерии и др., живые или мертвые; органические остатки) или потенциальных (БРОУ и/или NH_4^+), способных благоприятствовать оживлению бактерий, которые могли бы способствовать, в свою очередь, развитию живых микроорганизмов в сети.

С учетом сказанного можно сформулировать некоторые рекомендации для решения этой проблемы:

— оптимизация осветления, глубокое снижение мутности, содержания ООУ и фитопланктона (см. п. 1.8.1.3);

— предварительное окисление и тщательное обеззараживание, даже в отсутствие бактериального загрязнения (желательно озонированием);

— фильтрация на песке, правильно спроектированная и эксплуатируемая (достаточно частая промывка воздух + вода даже при медленном засорении); недопущение при этом любых проскоков загрязнений;

— регулярная промывка фильтров с ГАУ (летом по меньшей мере раз в неделю), в случае необходимости — хлорированной водой;

— опорожнение отстойников, как минимум, раз в год;

— обработка промывных вод фильтров, если они рециркулируют в голову сооружений;

— всегда достаточное содержание остаточного хлора в обработанной воде перед ее подачей в сеть распределения.

Кроме того, необходимо обеспечить тщательное обслуживание сети распределения, предусматривающее регулярную чистку резервуаров, промывку пожарных гидрантов, промежуточное хлорирование при необходимости и др.

1.8.3.2. Удаление цист простейших паразитов

Как упоминалось, в качестве модели здесь будут взяты ооцисты *Cryptosporidium*. В этом случае хлор и его производные неэффективны; удаление (выраженное в логарифмах снижения) количества ооцист на разных стадиях технологической линии обработки может быть оценено следующим образом:

предварительное хлорирование: 0;
предварительное озонирование: 0–0,5;
коагуляция на фильтре: 1,5 –3;
отстаивание или флотация: 1–2;
фильтрация на песке: 1–2;
фильтрация на ГАУ: 0,5–1;
озонирование (в зависимости от величины параметра CT): 0,5–1;
ультрафиолетовое облучение (10–20 мДж/см^2): 3 (см. гл. 17, п. 6);
мембраны (микрофильтрации или УФ): > 6.

Общее снижение составляет сумму снижений на отдельных стадиях обработки. Например, технологическая линия, включающая предварительное озонирование, отстаивание и фильтрацию через песок, позволяет рассчитывать на снижение от 2lg до 4,5lg; фактически на правильно эксплуатируемых станциях оно достигает 4lg (99,99 %), но доочистка сочетанием O_3 + ГАУ обеспечивает бóльшую безопасность (решение проблем такого типа усилило концепцию мультибарьерной обработки).

Надо отметить, что мембраны и УФИ дают лучшие результаты, чем другие технологии.

На обычных станциях рециркуляция промывных вод фильтров (см. п. 1.10.3) представляет собой потенциальную угрозу: приведенные выше численные значения показывают, что во избежание увеличения количества ооцист эти воды надо обрабатывать с потенциалом снижения по меньшей мере 2lg.

1.9. Подпитка водоносных горизонтов

Речь в данном случае пойдет не о специальной технологической линии обработки, а об ее стадии, которая может быть размещена либо до обычной обработки (например, подпитка водоносного горизонта дюн в Голландии водами Рейна), либо между обработкой в целях осветления и последующей доочистки (например, в Круасси, Франция).

Существует тенденция применения технологии подпитки водоносных горизонтов при повторном использовании городских сточных вод (ГСВ) в производстве питьевой воды, так как фильтрация через почву составляет дополнительный барьер биоразлагаемым ОВ и всем бактериальным загрязнениям, и поэтому часто говорят о косвенном повторном использовании. Следовательно, эта технология интересна для подпитки истощаемых водоносных горизонтов без значительного изменения качества воды; главное, чтобы обработка ГСВ была достаточно глубокой (см. гл. 24, п. 2). Она может также применяться в береговой зоне для защиты водоносных горизонтов хорошего качества от проникновения соленой воды во время их эксплуатации: тогда говорят об «антиинтрузионном барьере».

Технология подпитки водоносных горизонтов требует геологически дифференцированного подземного горизонта, естественная подпитка которого хорошо изучена. Водоносный горизонт в Круасси, показанный на рис. 17, является этому убедительным примером. Зона дренажа состоит из белого мела пласта сенонского периода, растрескавшегося на несколько десятков метров толщины, и

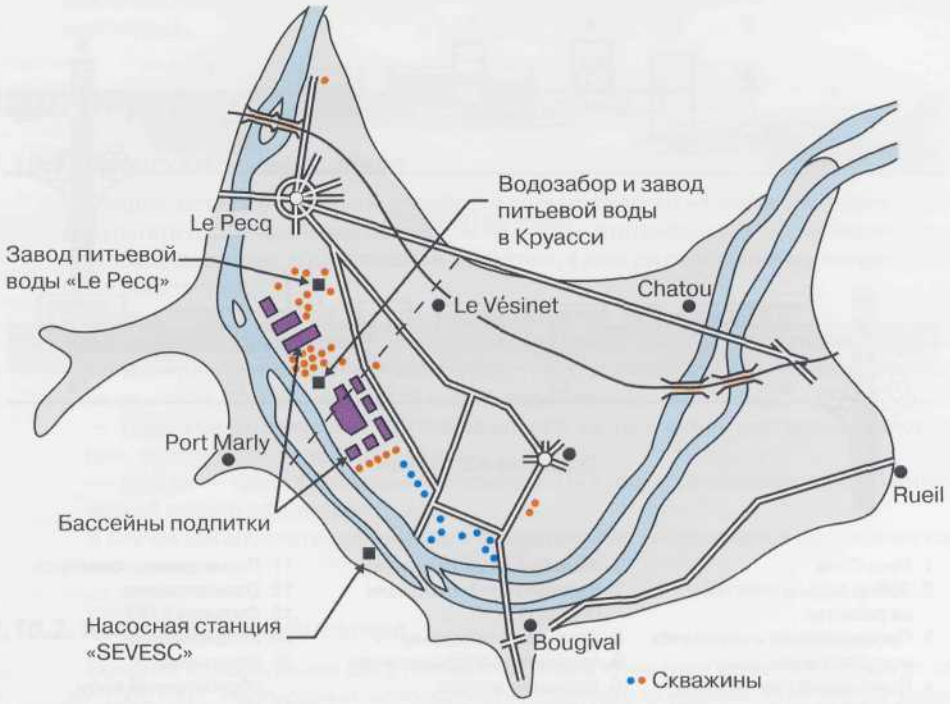


Рис. 17. Схема водоносного горизонта в Круасси, Франция (см. бассейны подпитки и скважины «повторной закачки»)

покрыта недавними наносами (песок и гравий). Она подпитывается естественным образом:

— инфильтрацией (просачиванием) дождевой воды географической зоны и окрестностей, которая все более и более уменьшается из-за урбанизации;

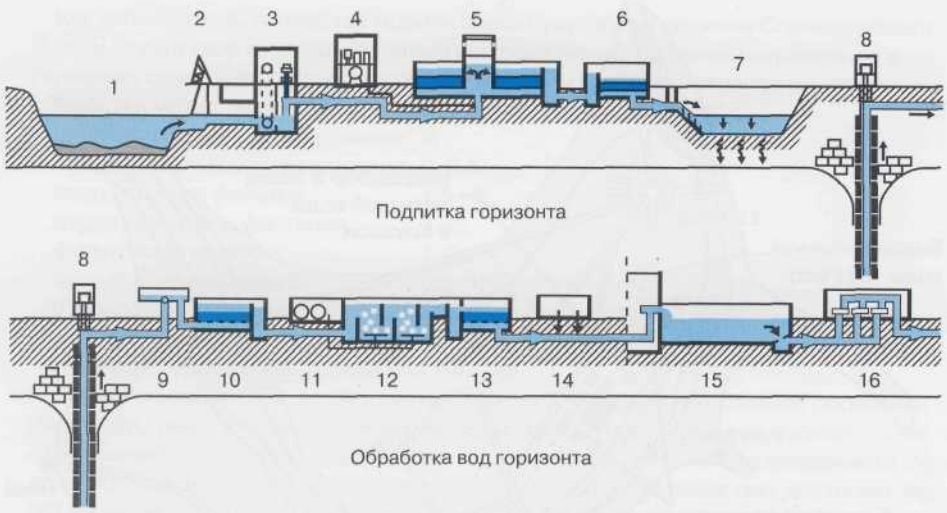
— инфильтрацией из реки Сены.

Качество воды горизонта ухудшается вследствие загрязнения водой реки Сены. Кроме того, урбанизация порождает увеличение потребности в воде: природная инфильтрация дает около $30 \cdot 10^6$ м^3 в год, тогда как откачка составляет $50 \cdot 10^6$ м^3 в год. Таким образом, появилась необходимость во внедрении искусственной подпитки, цель которой заключалась одновременно в **поддержании качества подземной воды** и замедлении прямого вклада реки, а также в возможности обеспечить достаточное количество воды (**эффект резервирования**), чтобы отвечать единовременным потребностям.

■ Последствия подпитки водоносного горизонта

Технология подпитки водоносного горизонта обеспечивает:

— естественное удаление всех патогенных микробов и уменьшение содержания усваиваемых ОВ в результате действия биологической мембраны, которая развивается в глубине бассейна, и фильтрации через почву;



1. Река Сена
2. Забор воды и очистка на решетке
3. Процеживание и перекачка исходной воды
4. Помещение реагентного хозяйства
5. Отстойники Pulsator
6. Фильтры Aquazur (песок)
7. Бассейны инфильтрации (1 м/сут)
8. Откачка из скважины
9. Аэрация и распределение
10. Удаление железа и нитрификация на фильтре Nitrazur
11. Помещение озонаторов
12. Озонирование
13. Фильтры с ГАУ
14. Хлорирование
15. Резервуар обработанной воды
16. Подача на распределение

Рис. 18. Схема сооружений подпитки в Круасси для компании «La Lyonnaise des Eaux», Франция (производительность 136 800 м³/сут) и доочистки воды водоносного горизонта на заводе «Le Pecq» (производительность 146 400 м³/сут)

— доступность резервирования воды хорошего качества; горизонт играет роль резервуара, и подпитка не используется, когда качество исходной воды является приемлемым. В случае ненормального загрязнения она останавливается.

Однако во время своего движения под землей вода загрязняется такими веществами, как Fe, Mn и NH_4 (в восстановленном состоянии), которые должны быть удалены из нее перед доочисткой и подачей в сеть распределения.

На рис. 18 показана полная технологическая линия: осветление перед реинфильтрацией и доочистка после закачки.

■ Уход за бассейнами подпитки

Когда потеря напора в каком-либо одном бассейне инфильтрации слишком велика (слишком развитая биологическая мембрана) и уровень поднимается, необходимо прервать подачу воды в этот бассейн и осушить его. После естественной сушки поверхностная мембрана удаляется и вывозится из бассейна. В этой операции теряется немного песка, который защищает зону инфильтрации. До-

бавление нового песка происходит только через определенный период функционирования.

1.10. Обработка осадков

1.10.1. Происхождение осадков

Осадки, остающиеся после обработки воды питьевого назначения, образуются в результате извлечений или прочисток на стадии отстаивания (или флотации), если они предусмотрены, и от промывки фильтров, а иногда от обратной промывки мембран осветления.

Взвешенные вещества, содержащиеся в таких осадках, включают:

— вещества, присутствующие в воде до обработки: планктон, выпавшие хлопьями минеральные и органические вещества, гидроксиды металлов, образующиеся из ионов, присутствующих в сырой воде (железо, марганец);

— гидроксиды металлов, образовавшиеся из реагентов коагуляции-флокуляции, введенных во время обработки;

— иногда — адсорбирующие материалы (ПАУ, остатки оторвавшейся биологической пленки с фильтров с ГАУ).

В случае декарбонатации известью существенную часть осадков составляет карбонат кальция.

1.10.2. Коагуляция на фильтре

Средняя концентрация ВВ в промывных водах фильтров может меняться от 200 до 1500 г/м^3. Необходимо использовать установку сгущения, способную давать осадки, концентрация ВВ в которых составила бы как минимум 20 г/л, чтобы впоследствии их можно было подвергнуть обезвоживанию. Установка **Densadeg** особенно хорошо приспособлена для этой цели.

1.10.3. Полная обработка воды

Когда технологическая линия осветления включает коагуляцию, флокуляцию, *первичное разделение фаз (отстаивание или флотацию) и фильтрацию, сооружения* обработки воды производят два типа осадка:

— **промывные воды фильтров**: эти воды накапливаются в резервуаре, объем которого соответствует объему промывных вод одного или (лучше) двух фильтров. Раньше они возвращались в голову станции без какой-либо предварительной обработки; в настоящее время это не рекомендуется (в некоторых странах даже запрещается). Действительно, отказ от предварительного хлорирования *на многих станциях приводит иногда к неконтролируемому развитию* водорослей и/или бактерий на фильтрах и в системе рециркуляции, что может ухудшить качество поступающей на обработку воды. Кроме того, если есть подозрение о присутствии цист простейших паразитов, которые будут эффективно задерживаться фильтрами и присутствовать в промывных водах, то можно ожидать, что они будут насыщать и поступающую на осветление воду. Следовательно, необходимо их извлечь вместе с ВВ перед рециркуляцией, для чего обычно используют следующие установки и технологии:

- статический сгуститель;
- статический сгуститель с рециркуляцией;
- флотацию [например, станция в Муле (Франция), на которой напорная флотация применяется для двух различных целей — см. фото 14];



***Фото 14.** Общий вид станции в Муле (Па-де-Кале, Франция). Производительность после расширения 28 800 м^3/сут с осветлением флотацией и со сгущением осадков I очереди и промывных вод фильтров также флотацией*

• установку **Densadeg** (например, станция в Тавире, Португалия, — рис. 19);

— **осадки, получаемые на стадии первичного разделения фаз**: объем этих осадков зависит от природы воды и использованной технологии разделения фаз. Они составляют в среднем от 0,5 до 2 % обработанного объема воды. Если невозможно отвести осадки в городскую канализацию, должна быть предусмотрена их обработка на месте с использованием технологий сгущения и обезвоживания, которые рассматривались в гл. 18. Можно отметить, что стадия сгущения осадков исключается только при применении установки **Densadeg**, которая, работая при повышенных гидравлических нагрузках (15–20 м/ч), позволяет реализовать комбинированную обработку промывных вод фильтров и осадков, извлеченных из отстойников.

Если коагулянтом является сульфат алюминия, можно в некоторых случаях рассматривать его восстановление (раскисление), хотя обычно эта операция экономически не оправдана.

2. Специфическая обработка

Как упоминалось в начале главы, в данном разделе речь пойдет прежде всего об удалении нежелательных элементов, обычно обнаруживаемых в подземных водах, к которым, в зависимости от их происхождения применяют набор разнообразных технологий и которые обрабатывают на более или менее сложных технологических линиях в том случае, когда многие из этих элементов представлены одновременно (например, Fe, Mn, NH_4, NO_3, H_2S).

Иногда можно обнаружить некоторые из нежелательных элементов и в поверхностных водах; для каждого случая их удаление обеспечивается либо одним из об-

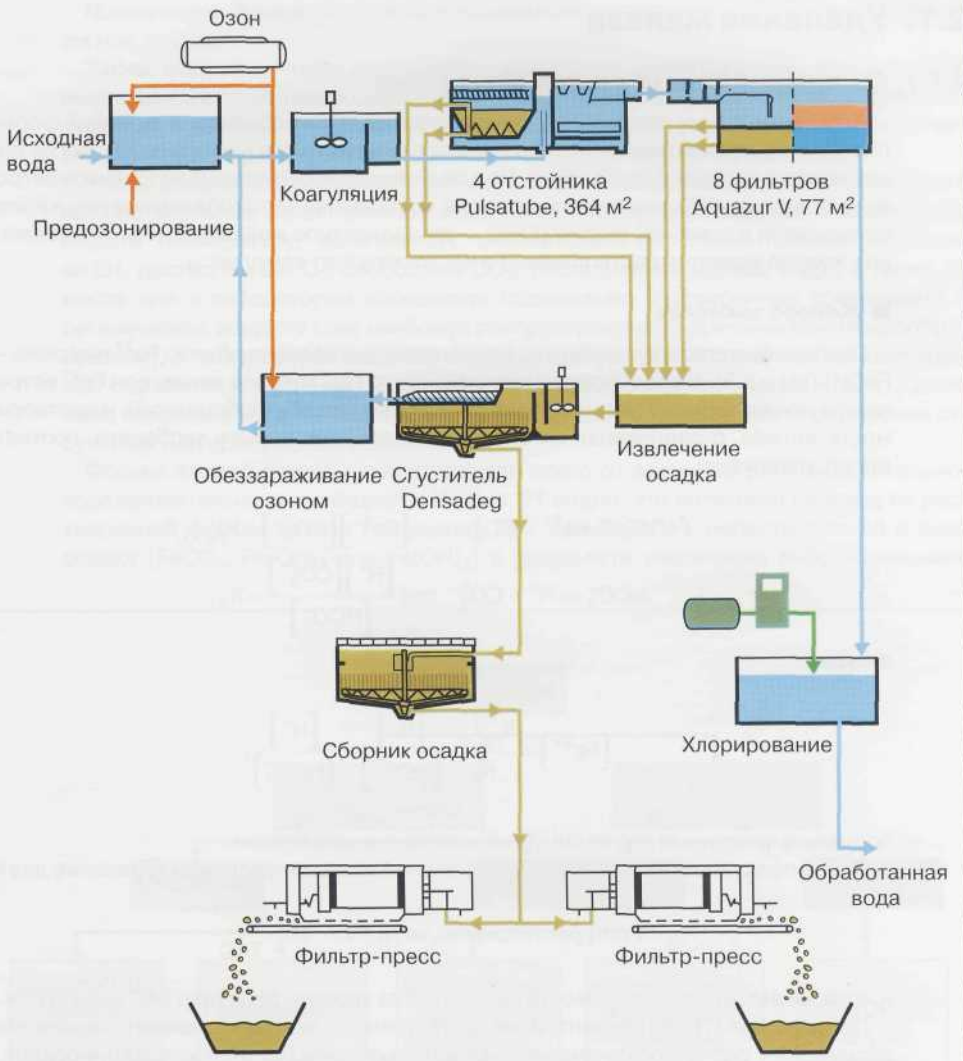


Рис. 19. Станция в Тавире (Португалия). Производительность 190 000 м³/сут

щих способов, рассмотренных выше, либо дополнительной стадией обработки, которая встраивается в базовую технологическую линию для вод из озер и рек.

Будут также рассмотрены вопросы извлечения нежелательных элементов (ОВ, тяжелые металлы, металлоиды, радиоактивные вещества и др.), которые могут присутствовать во всех типах вод и степень удаления которых обычными методами может быть очень различной в зависимости от их природы, вынуждающей в отдельных случаях использовать специфические методы [например, As(III) и As(V), F^- и др.].

2.1. Удаление железа

2.1.1. Состояние железа в природных водах

В поверхностных водах железо находится главным образом в окисной форме [Fe(III) — трехвалентное железо] в виде осадка, часто связанного со ВВ; тогда оно удаляется в процессе осветления. Но в глубоких слоях некоторых источников эвтрофицированных вод, лишенных кислорода, и в большей части подземных вод железо встречается в закисной форме [Fe(II) — двухвалентное железо]; это восстановленное железо является растворенным и часто образует комплексы.

■ Железо закисное

Свободное железо существует в ионизированной форме: обычно Fe^{2+} или реже — $FeOH^{+}$ (pH = 8,3). В воде, полный щелочной титр ТАС которой велик, ион Fe^{2+} встречается прежде всего в гидрокарбонатной форме (или бикарбонатной), и растворимость железа, ограниченная выпадением малорастворимого карбоната, соответствует уравнению

$$FeCO_3 \Leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-},\ \text{где}\ \left[Fe^{2+}\right]\left[CO_3^{2-}\right] = K'_{FeCO_3};$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-},\ \text{где}\ \frac{\left[H^+\right]\left[CO_3^{2-}\right]}{\left[HCO_3^-\right]} = K'_2,$$

откуда

$$\left[Fe^{2+}\right] = \frac{K'_{FeCO_3}}{K'_2}\frac{\left[H^+\right]}{\left[HCO_3^-\right]} \approx \frac{\left[H^+\right]}{\left[HCO_3^-\right]},$$

поскольку численные значения обеих констант очень близки.

После подстановки существующих значений вышеприведенное уравнение дает

$$\text{Fe(II) растворимое, мг/л} = 27 \cdot 10^7 \frac{10^{-pH}}{TAC}$$

и показывает, что растворимость растет, когда уровень pH и титр ТАС снижаются.

Примечание 1. Если концентрация растворенного железа оказывается выше теоретического расчетного значения и избыточные ионы Fe^{2+} не выпадают в осадок в форме $FeCO_3$ (сидерит), надо предполагать присутствие комплексов железа — источника трудностей для извлечения этого элемента физико-химической обработкой (см. п. 2.1.2).

Примечание 2. В присутствии H_2S растворимость гораздо ниже (по причине низкого произведения растворимостей сульфида железа, который поэтому выпадает в осадок).

■ Комплексованное железо

Речь идет о комплексах, которые образуют ионы Fe^{2+} или Fe^{3+}:

— минеральные: силикаты, фосфаты или полифосфаты, сульфаты, цианиды и др.;

— органические: явления хелатности (образование внутрикомплексных соединений), в частности, с гуминовыми, фульвовыми, таниновыми и другими кислотами.

Примечание. Железо часто ассоциировано с марганцем (см. п. 2.2) и/или с аммонием (см. п. 2.3).

Таким образом, чтобы определить технологию деферризиции, недостаточно иметь данные об общем содержании железа — нужно знать различные формы (*состояния*), *в которых этот элемент может существовать* (*рис. 20*), *что предполагает* знание и всех параметров, способных влиять на это формообразование.

Чтобы обеспечить репрезентативность проб, необходимо определить на месте все *нестабильные характеристики воды после бурения и оснащения скважины*: измерить температуру, величину pH, окислительно-восстановительный потенциал EH, растворенный O_2, свободный CO_2, растворенное железо и др., а также на месте или в лаборатории определить содержание растворенных кремнезема и органических веществ (две наиболее распространенные причины комплексообразования), а также других веществ, которые требуют совместной или одновременной обработки с деферризацией (Mn, NH_4, H_2S, реминерализация и др.). Кроме того, микроскопические исследования также рекомендуются для определения отсутствия или присутствия железобактерий.

Формы железа в воде зависят прежде всего от величины pH и окислительно-восстановительного потенциала. Из рис. 21 видно, что возможен переход от растворенной формы железа (например, Fe^{2+} или $FeOH^+$) к нерастворенной в виде осадка [$FeCO_3$, $Fe(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$] в результате увеличения либо потенциала

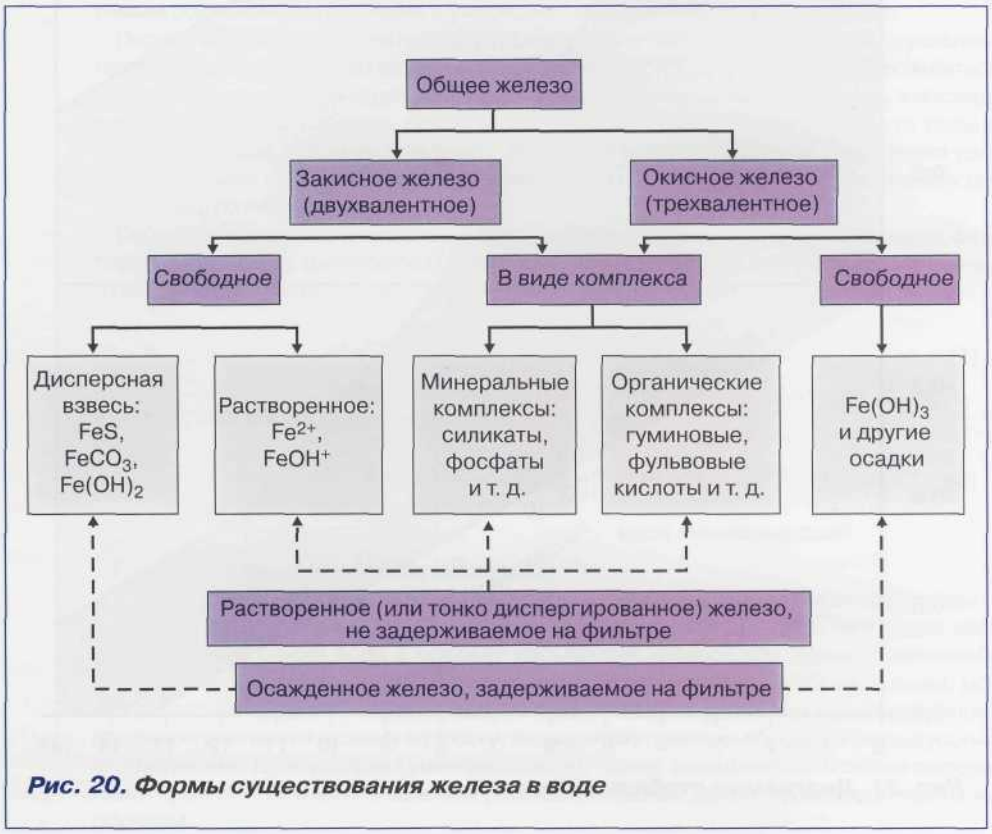


Рис. 20. Формы существования железа в воде

(окисление), либо значения pH, либо и того и другого одновременно. Именно на этих принципах и особенно на последовательности [окисление Fe^{2+} — осаждение $Fe(OH)_3$ — фильтрация] основаны различные физико-химические способы обработки.

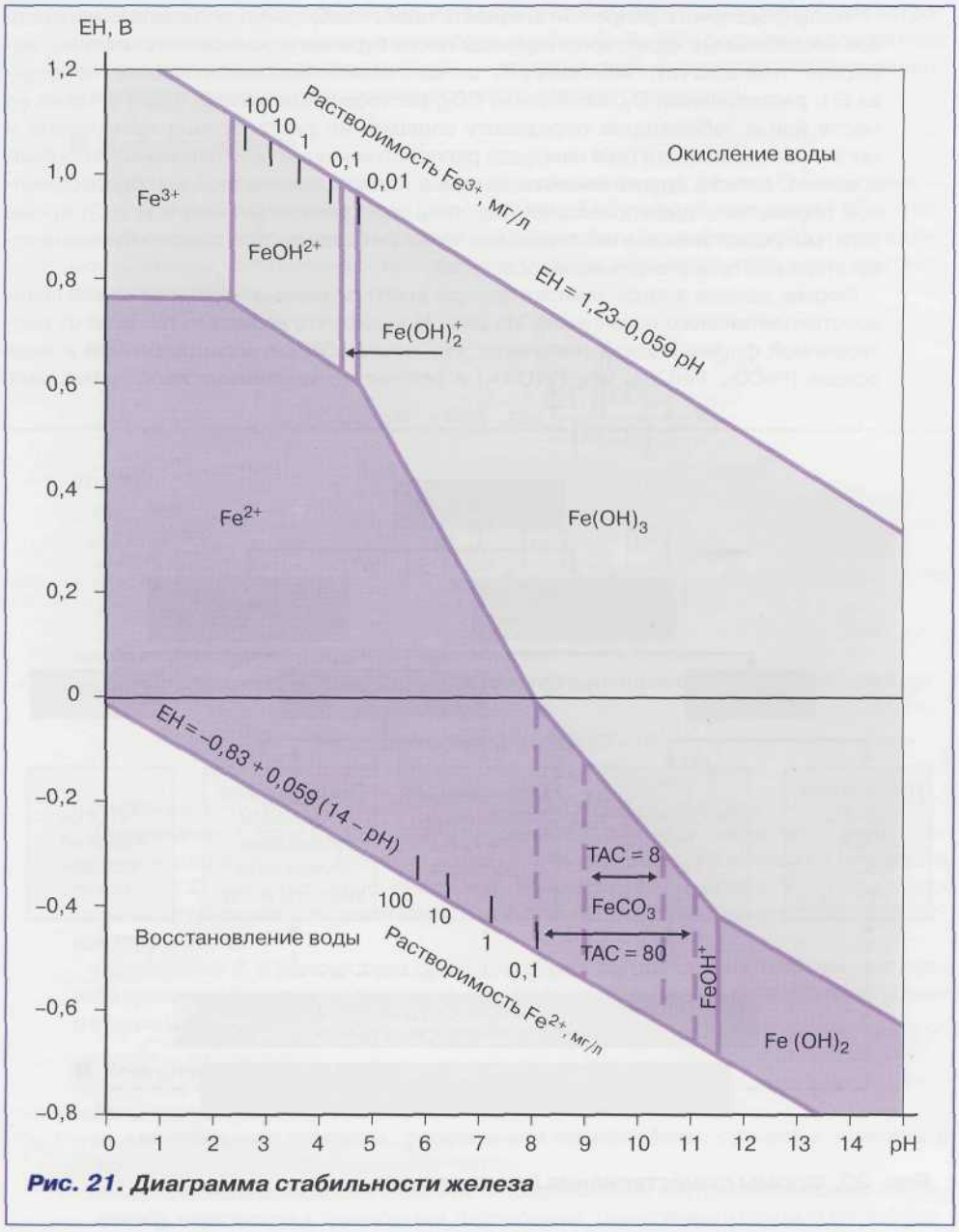


Рис. 21. Диаграмма стабильности железа

2.1.2. Физико-химическая деферризация

Технология деферризации с окислением воздухом и фильтрацией долгое время была самой используемой, в особенности для вод из скважин. В известных случаях можно добавить некоторые виды дополнительной обработки, такие как корректировка величины pH, химическое окисление, флокуляция, осветление и др. Всегда полезно аэрировать воду с глубины, лишенную кислорода, даже если используется химический окислитель (предотвращение проблем при распределении: коррозия, привкусы и запахи). Аэрация становится тем более необходимой, если вода содержит H_2S.

Озон и перманганат калия являются лучшими дополнительными окислителями, особенно в присутствии комплексованного железа. При высоком содержании ОВ или марганца следует, если возможно, экспериментально определять вводимую дозу.

2.1.2.1. Простая деферризация без отстаивания (аэрация и фильтрация)

■ Принцип

Технология простой деферризации без отстаивания предназначена для обработки подземных вод, максимальное содержание железа в которых составляет около 7 мг/л и которые в то же время не имеют других неблагоприятных характеристик (примесь марганца, цветность, мутность, гуминовые кислоты) и отличаются допустимым содержанием аммония и умеренной карбонатной агрессивностью.

Первая стадия обработки при деферризации основана на **окислении** двухвалентного железа кислородом воздуха. Аэрация (см. гл. 17, п. 1) может осуществляться либо при атмосферном давлении, либо под давлением нагнетания в сеть, в последнем случае нужно избегать повторного перекачивания и любого контакта воды с внешней средой. Аэрация при атмосферном давлении часто позволяет легко удалить малейшие следы агрессивного углекислого газа, что позволяет исключить дорогостоящую нейтрализацию, и даже H_2S (см. п. 2.5).

Скорость окисления двухвалентного железа кислородом зависит от многих факторов, в частности температуры, величины pH, содержания железа и растворенного кислорода. Реакцию можно написать в следующем виде:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 8OH^- + 2H_2O \rightarrow \underset{\downarrow}{4Fe(OH)_3}, \qquad (1)$$

и ее кинетика выражается уравнением

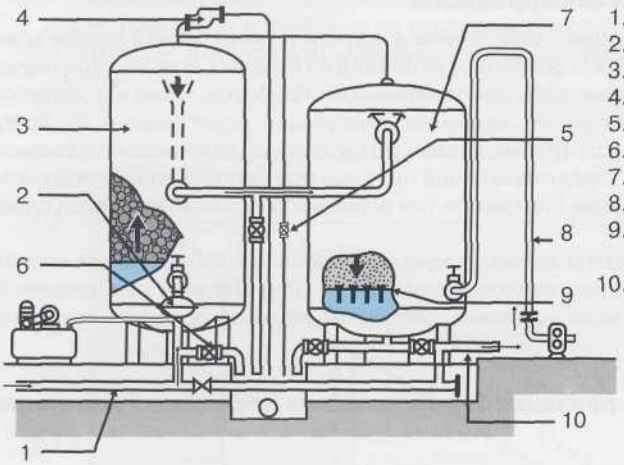
$$-\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = k(Fe^{2+})(OH^-)^2 P_{O_2}, \qquad (2)$$

где:

P_{O_2} — парциальное давление кислорода;

k — константа, зависящая от температуры и буферной емкости исходной воды.

Уравнение (2) показывает, что реакция протекает тем быстрее, чем выше уровень pH и чем ближе вода к пределу насыщения кислородом. Время окисления, определенное в лаборатории на искусственно приготовленном образце воды, может оказаться существенно меньшим на большей части установок благодаря определенному каталитическому эффекту, вызванному главным образом предыдущими отложениями. Присутствие гуминовых кислот также замедляет окисление железа. Некоторые биологические явления, рассматриваемые далее, происходят таким же образом.



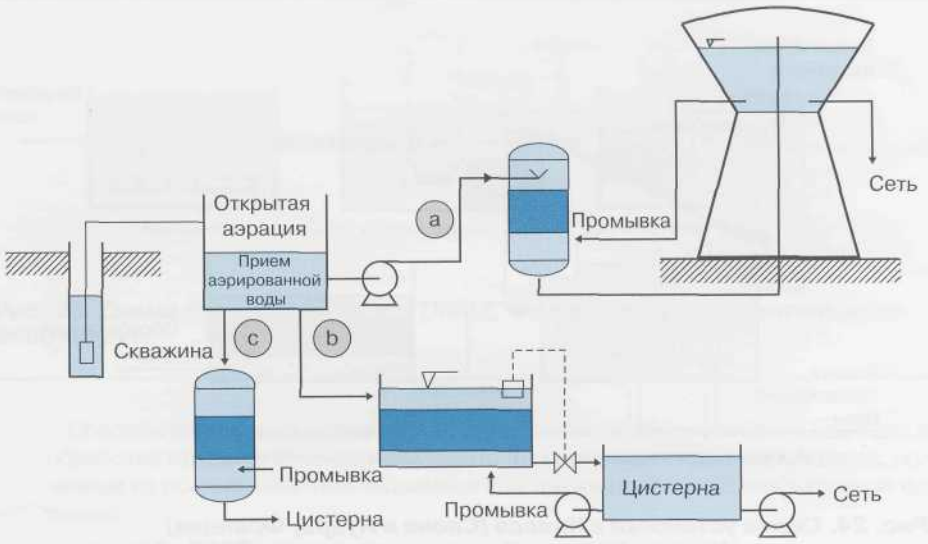
1. Поступление исходной воды
2. Смеситель
3. Окислительная колонна
4. Клапан отвода воздуха
5. Вентиль удаления воздуха
6. Вентиль слива
7. Песчаный фильтр
8. Воздух промывки
9. Несущий пол с дренажными колпачками
10. Выход воды, освобожденной от железа

***Рис. 22.** Схема установки деферризации под давлением*



***Фото 15.** Физико-химическая деферризация с помощью типичной напорной установки. Производительность 600 м³/сут*

Полученная дисперсная фаза является в основном хлопьевидным гидроксидом $Fe(OH)_3$ в соответствии с уравнением (1). К нему могут добавляться в переменном количестве, в зависимости от местных условий, оксигидроксиды nFe_2O_3, $n'H_2O$, часть из которых имеют кристаллическую природу, а иногда $FeCO_3$ (вода с большой величиной титра ТАС). Поэтому условия обработки и эффективность **фильтрации**, которая следует за окислением, могут сильно отличаться на разных установках.



a. Вариант с напорной фильтрацией
b. Вариант с открытыми гравитационными фильтрами
c. Вариант с закрытыми гравитационными фильтрами

Рис. 23. Примеры физико-химической деферризации, включающей открытую аэрацию

По всем этим причинам оптимальный эффективный размер частиц фильтрующего материала находится между 0,6 и 1 мм, а скорость фильтрации — между 5 и 15 м/ч. Вес задержанного железа, приходящийся на единицу фильтрующей поверхности, также сильно различается: в зависимости от конкретных условий от 200–1000 г Fe на 1 м^2 площади песчаной загрузки до 2000 г на 1 м^2 на двухслойных фильтрах (антрацит + песок) — возможность обработки, предусмотренная для трудных случаев. Высокая начальная концентрация Fe^{2+} способствует более эффективной фильтрации.

Некоторые вещества, например гуминовые кислоты, силикаты, фосфаты, полифосфаты, играют роль ингибиторов в окислении, отстаивании и фильтрации гидроксида железа. Так, скажем, присутствие кремнезема ведет к образованию комплекса $FeSiO(OH)_3^{2+}$, стабильного в щелочной среде (тогда как увеличение значения pH, с другой стороны, необходимо для окисления и гидролиза железа, откуда вытекает необходимость поиска компромисса).

Этих явлений можно избежать путем дополнительной обработки: окислением (перманганат калия, озон), коагуляцией (сульфат алюминия) или флокуляцией (альгинат или подходящий полимер), выбираемой в каждом конкретном случае.

■ Реализация

Наиболее часто используется **установка напорного типа** (рис. 22), которая включает:

— окислительную башню, содержащую слой пуццолана, который разбивает поток воды и обеспечивает большую поверхность окисления за счет ее контакта с воздухом;

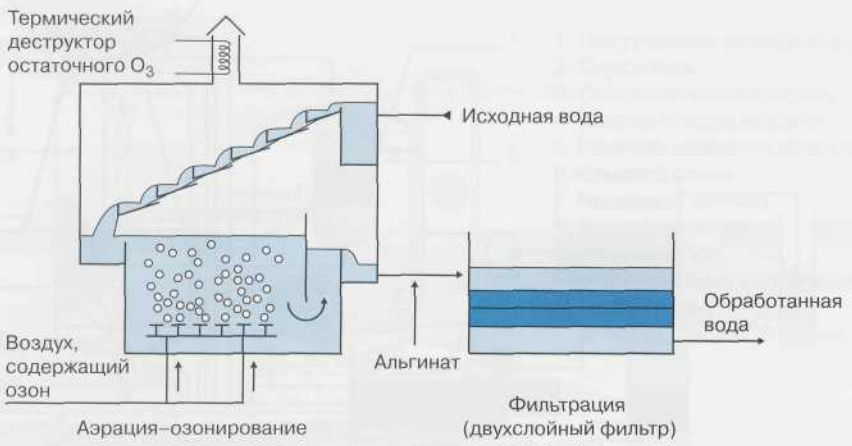


Рис. 24. Схема установки в Криссэ (Саона и Луара, Франция) для синдиката «Nord de Chalon». Производительность 7200 м³/сут

— фильтр с обратной промывкой водой и воздухом.

На фото 15 показан пример такой реализации.

Гравитационные установки включают аэрацию при атмосферном давлении (каскад, разбрызгивание и др.) с последующей открытой фильтрацией, в ходе которой обрабатываемая вода стекает по контактной массе загрузки, или закрытой фильтрацией (в последнем случае с промежуточным перекачиванием или без него). На рис. 23 приведено три примера реализации согласно этому принципу (промывка также осуществляется воздухом и водой).

Окисление может осуществляться также озоном, как, например, с помощью установки (рис. 24), которая включает:

— каскадную аэрацию. Каскад располагается над резервуаром озонирования и дает возможность первичного окисления остаточным озоном, выходящим из резервуара озонирования;

— резервуар озонирования для основного окисления железа;

— введение альгината для улучшения качества хлопьев;

— фильтрацию на двухслойном фильтре:

- скорость фильтрации: 7 м/ч;
- песок: эффективный размер равен 0,5 мм, H = 0,4 м;
- гидроантрацит: эффективный размер равен 0,85 мм, H = 0,5 м.

2.1.2.2. Деферризация с отстаиванием

Между аэрацией и фильтрацией необходимо вводить отстаивание (см. пример технологической линии станции «Mimizan» на рис. 25) в следующих случаях:

— при высоком содержании железа в исходной воде, ведущем к избыточному объему осадка;

— при значениях цветности, мутности, содержания гуминовых кислот, комплексообразующих агентов и др., вызывающих значительное замедление скорости окисления и выпадения железа и/или требующих введения коагулянта (сульфата алюминия или хлорного железа) в дозах, превышающих 10 г/м^3 коммерческого продукта.

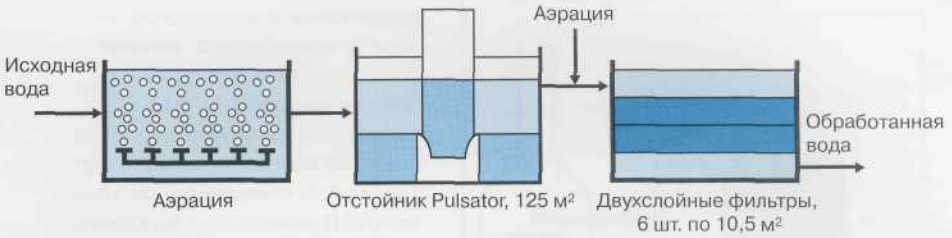


Рис. 25. Схема станции «Mimizan» (Ланд, Франция). Производительность 9600 м³/сут

Способы контактного отстаивания с взвешенным осадком особенно подходят для обработки этих вод. В качестве варианта легкие хлопья гидроксида железа, полученные из обычно немутных подземных вод, также можно отделять напорной флотацией.

2.1.2.3. Обработка, связанная с удалением карбонатов

Декарбонатация известью, порождающая повышенное значение pH, благоприятна для удаления железа и марганца. Так, при pH = 8,2 осаждение карбоната железа является практически полным (особенно когда он осаждается совместно с $CaCO_3$). Аналогично при pH = 10,5 практически полностью осаждается гидроксид железа (рис. 26).

Частичная декарбонатация при величине pH около 8 может, таким образом, повлечь за собой полную деферризацию. В некоторых случаях, особенно в аппаратах декарбонатации с псевдоожиженным слоем (способ **Gyrazur** — см. гл. 10, п. 3.7), то же значение pH дает удовлетворительный уровень удаления марганца, тогда как теоретически этот процесс должен быть сопряжен с полной декарбонатацией при pH = 9,5 или 10. Именно по этому принципу функционирует установка (рис. 27), ко-

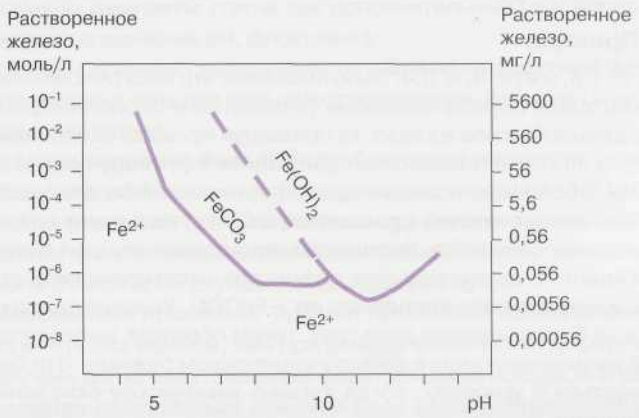
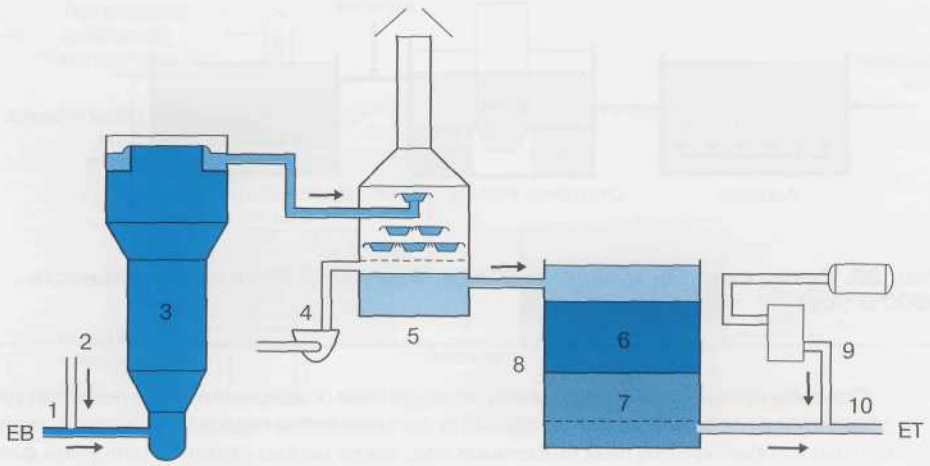


Рис. 26. Растворимость железа в зависимости от значения pH в воде средней щелочности



1. Поступление исходной воды
2. $Ca(OH)_2$
3. Реактор Gyrazur (декарбонатация)
4. Вентилятор (воздух)
5. Аэрация
6. Антрацит
7. Песок
8. Фильтрация-нитрификация (двухслойная)
9. Cl_2
10. Обработанная вода

Рис. 27. Схема установки в Ратингене (Германия). Производительность 24 000 м³/сут

торая осуществляет частичную декарбонатацию, деферризацию, деманганизацию и нитрификацию.

2.1.3. Биологическое удаление железа — способ Ferazur

2.1.3.1. Принцип

В гл. 2, п. 1.8, и в гл. 4, п. 6.4, было показано, что многочисленные бактерии способны, благодаря вырабатываемым ферментам и биополимерам, биологически окислять двухвалентное железо, катализируя процесс окисления растворенным кислородом даже в небольших концентрациях и фиксируя его на своих клеточных мембранах, оболочках, ножках и др. Сформированные диспергированные частицы в этом случае прочно срастаются с бактериальными полимерами. Кроме того, в противоположность процессам, происходящим при физико-химической деферризации, в данном случае возникают оксигидроокиси кристаллической природы, в особенности лепидокроцит γ-FeOOH. Условия задержания выпавшего железа на биологических фильтрах, таким образом, много лучше, чем на установках, функционирующих в физико-химическом режиме. Эти бактерии способны развиваться в условиях, когда физико-химическое окисление невозможно, если, например:

— концентрация растворенного кислорода 0,2–0,5 г/м³;
— значение pH = 7,2;
— окислительно-восстановительный потенциал EH = 100–200 мВ;

— окислительно-восстановительная способность rH несколько больше 14.

При rH < 14 бактерии остаются бездействующими, тогда как при значениях больше 20 возникает конкуренция с физико-химическим окислением и отстаиванием. Зона 1 на рис. 28 определяет область, особенно подходящую для биологической деферризации.

В действительности граница разделения между областями физико-химической и биологической деферризации не очень четкая; в области «физико-химической» присутствие ингибиторов замедляет скорость окисления и процесс биологической деферризации может стать преобладающим. В связи с этим часто проводят пилотные испытания в целях определения оптимальных условий обработки.

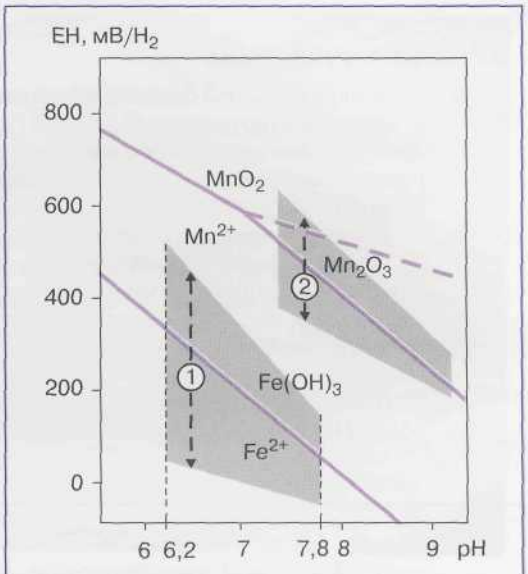


Рис. 28. Диаграмма стабильности железа и марганца и соответствующие области активности бактерий железа (1) и марганца (2)

2.1.3.2. Преимущества биологической деферризации

По сравнению с физико-химическим процессом преимущества биологической деферризации можно оценить следующим образом:

— **быстрое окисление**: не нужна окислительная башня; достаточно введения воздуха под давлением в трубопровод;

— не нужны **реагенты** (такие как дополнительный окислитель, вещество, корректирующее значение pH, флокулянт);

— окисленное железо задерживается **в более компактной форме**; это определяет примерно в пять раз бо́льшую грязеемкость фильтра (всегда состоящего из однородного песка);

— **высокая скорость фильтрации**: благодаря твердости биологических хлопьев и большему эффективному размеру частиц песка (1,1–1,5 мм) можно фильтровать примерно в пять раз быстрее, чем при физико-химической обработке, с сохранением той же продолжительности фильтроцикла; скорость процесса может доходить в некоторых случаях до 40 и даже 50 м/ч;

— **экономичная промывка**: процент промывной воды к объему фильтрата примерно в пять раз меньше, чем при физико-химической деферризации. В некоторых случаях допустима промывка фильтров даже исходной водой. Однако не рекомендуется пользоваться для этой цели водой, обработанной хлором, так как это может частично уничтожить популяцию деферризирующих бактерий;

— **упрощенная обработка осадка**: промывные воды более высокой концентрации хорошо сгущаются и обезвоживаются.

2.1.3.3. Реализация

Установка напорной биологической деферризации (рис. 29) включает:
— экономичную систему аэрации (1); аэрация может осуществляться либо в статическом смесителе, либо в напорном резервуаре для установок под давлением с нагнетанием воздуха (2), либо рециркуляцией части обработанной аэрированной воды (3);
— реактор **Ferazur** (4) с большой скоростью массообмена;
— в некоторых случаях дополнительную систему аэрации (5) для повышения содержания кислорода до требуемой величины;
— в случае, когда промывка не может осуществляться необработанной водой, резервуар нехлорированной промывной воды (6);
— резервуар обработанной воды (7) после хлорирования (8);
— блок промывки, включающий промывку исходной водой (9) или обработанной водой (10) и вспомогательный компрессор для промывки (11).

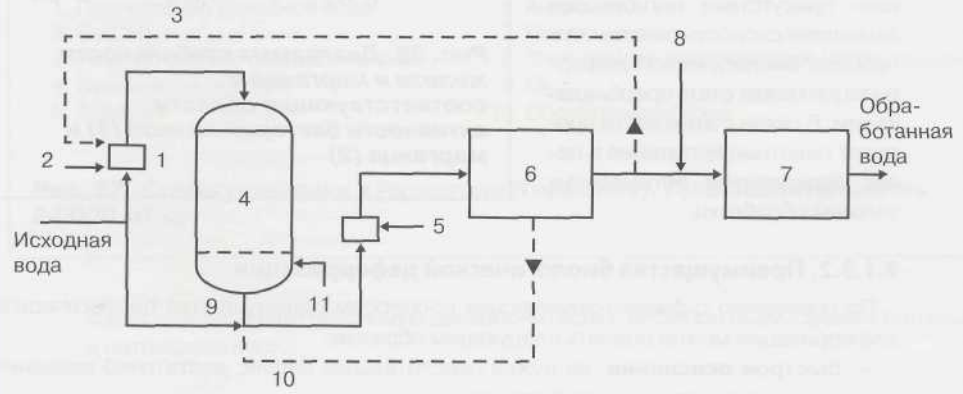


Рис. 29. Принципиальная схема и возможные варианты (2 или 3 и 9 или 10) напорной биологической деферризации

Пример реализации этой установки показан на фото 16.

Фильтрация также может осуществляться **гравитационно** на открытых (безнапорных) фильтрах, прежде всего при большой производительности, как на установке в Ломе (фото 17), где запроектированы специальные сооружения типа «Каскад» с учетом характеристик исходной воды и необходимых для биологической деферризации условий.

Примечание. Пуск установки биологической деферризации менее быстрый, чем при физико-химической обработке. Он требует обычно от 1 до 10 дней для посева и выращивания микроорганизмов (начиная с ферробактерий, естественно присутствующих в исходной воде).

Если в исходной воде присутствует H_2S, его удаляют либо в начале технологической линии (гравитационная деферризация), либо биологической обработкой (обработка под давлением), см. п. 2.5.



***Фото 16.** Установка биологической деферризации в Вест-Пинчбеке (компания «Anglian Water», Великобритания). Производительность 36 000 м^3/сут*



***Фото 17.** Станция гравитационной биологической деферризации в Ломе (Того). Производительность 52 800 м^3/сут, четыре фильтра по 25,5 м^2*

2.2. Удаление марганца

2.2.1. Естественное состояние марганца в природных водах

Марганец представляет собой элемент, часто присутствующий в почве. Встречаются различные минералы марганца, главным образом оксиды (пиролюцит, вернадит и др.), а иногда карбонаты (родохрозит), силикаты, сульфаты и др.

В природных водах марганец обычно присутствует в растворимой ионизированной форме Mn^{2+}, иногда $MnOH^{+}$ (высокое значение pH). Он может образовывать комплексы с бикарбонатами, сульфатами и силикатами, одновременно находящимися в воде, так же как и с некоторыми органическими веществами (гуминовыми и фульвовыми кислотами). Марганец часто присутствует в природных водах совместно с железом и аммонием, но есть случаи, когда в наличии остается только марганец.

2.2.2. Физико-химическое удаление марганца

На рис. 30 приведена диаграмма стабильности наиболее распространенных форм марганца.

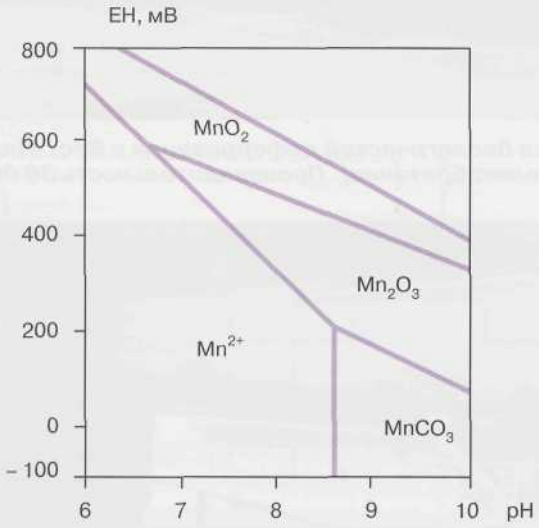


Рис. 30. Диаграмма стабильности марганца

2.2.2.1. Окисление кислородом

Марганец Mn^{2+} очень медленно окисляется в MnO_2 кислородом согласно реакции с кинетикой в форме

$$-\frac{d(Mn^{2+})}{dt} = k_0(Mn^{2+}) + k(Mn^{2+})(MnO_2),$$

где

$$K = K' \cdot P_{O_2}(OH^-)^2.$$

Окисление достигает заметной скорости только при значении pH выше 9,5, как показано на рис. 31.

Реакция Mn^{2+} с кислородом зависит от температуры. При переходе от 11 к 22 °C ее скорость увеличивается в пять раз; но при обычных значениях pH время контакта остается трудно совместимым с промышленной эксплуатацией.

Присутствующий диоксид марганца действует как катализатор. Именно это наблюдалось на некоторых станциях, работающих при повышенных значениях pH, где после функционирования в течение некоторого времени с другими окислителями песок покрывался слоем отложений MnO_2. Однако данного эффекта недостаточно для получения воды, совершенно несодержащей марганца.

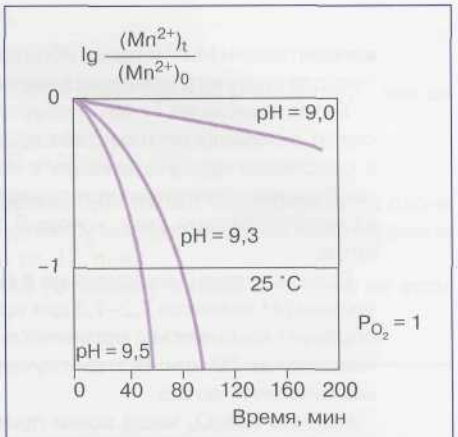


Рис. 31. Удаление марганца оксигенацией (насыщением кислородом)

2.2.2.2. Окисление оксидом марганца IV

Было установлено, что при невысоких значениях pH MnO_2 выполняет функцию уже не катализатора, а окислителя согласно реакции

$$Mn^{2+} + MnO_2 + H_2O \rightarrow Mn_2O_3 + 2H^+. \quad (1)$$

В этом случае его надо периодически регенерировать перманганатом:

$$3Mn_2O_3 + 2MnO_4^- + H_2O \rightarrow 8MnO_2 + 2OH^-. \quad (2)$$

Общий баланс реакций (1) и (2) —

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+. \quad (3)$$

На практике вместо насыщения песка марганцем можно использовать фильтрующие материалы, состоящие из MnO_2 («зеленый марганцевый песок», «полярит» и др.), которые могут быть смешаны в более или менее существенном соотношении с песком и которые должны также регулярно регенерироваться.

2.2.2.3. Окисление хлором

Хлор окисляет марганец при величине pH < 9,5 лучше, чем кислород, но те же самые фильтрующие материалы могут быть использованы (pH ≥ 8) в качестве катализаторов окисления ионов Mn^{2+} хлором. Иногда требуется предварительное отстаивание и предварительная фильтрация в кислой среде для удаления ОВ (в случае некоторых поверхностных мягких и цветных вод).

2.2.2.4. Окисление диоксидом хлора

Как было показано в гл. 3, п. 12, эта реакция протекает относительно медленно и в присутствии ОВ дает хлориты, поэтому использовать ее не рекомендуется.

2.2.2.5. Окисление перманганатом калия

Между двухвалентным марганцем и перманганатом происходит окислительно-восстановительная реакция согласно приведенному выше уравнению (3).

Как видно, потребление $KMnO_4$ является таким же, как и при промежуточном окислении MnO_2, регенерируемым $KMnO_4$ (см. п. 2.2.2.2); преимущество последнего метода состоит в возможности располагать «регулятором» в случае изменений

концентрации Mn^{2+} и таким образом подавать постоянную дозу $KMnO_4$, установленную для среднего значения («непрерывная регенерация»).

Теоретически на 1 г Mn требуется 1,9 г $KMnO_4$, но на практике эта величина зависит от величины pH и состава воды. Дело в том, что часть перманганата участвует в окислении присутствующих в воде органических восстановителей. Кроме того, необходимо тщательно контролировать вводимую дозу: избыток $KMnO_4$ окрашивает воду в розовый цвет, который затем переходит в желтый в распределительных сетях.

Если марганец находится не в виде комлексного соединения, оптимальным значением pH является 7,2–7,3 для времени контакта в пределах 5 мин. Если марганец образует комплексы с органическими соединениями, время реакции может увеличиваться до 20 мин. В этом случае можно ускорить реакцию, повысив уровень pH, как минимум, до 8,5.

Именно $KMnO_4$ чаще всего применяется для физико-химической деманганизации. Для подземных вод концепция станций та же, что и для простой дефферризации (см. рис. 22 и 23). Независимо от того, содержит вода только марганец или железо и марганец, вначале проводят аэрацию (открытую или под давлением), по-прежнему необходимую для воздействия на легкоокисляемые вещества (Fe^{2+}, H_2S и др.) и для обогащения воды растворенным кислородом (защита от коррозии и неприятных запахов в сети), затем между аэрацией и фильтрацией вводится перманганат, как и некоторые другие возможные реагенты. Фильтрация осуществляется с той же скоростью, но на более тонком песке, если вода содержит только марганец; эффективный размер частиц песка составляет 0,55–0,75 мм.

Для обработки поверхностных мягких и окрашенных вод, содержащих значительные количества ОВ, необходимо полное осветление коагуляцией-флокуляцией с отстаиванием (например, воды первичных массивов гранитных территорий). Технологическая линия обработки (рис. 32) представляет собой вариант вышеупомянутой линии (см. п. 2.2.2.3) с использованием хлора и материалов, содержащих марганец.

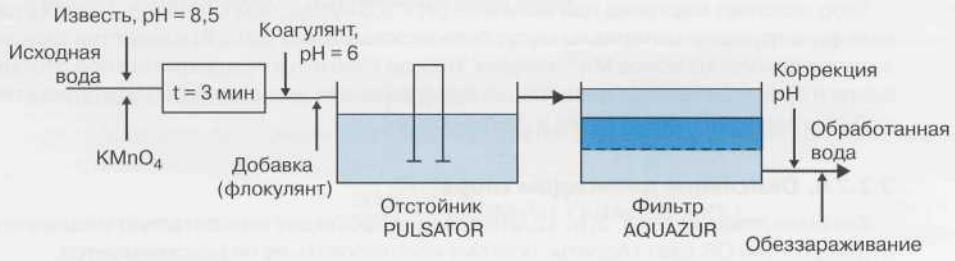


Рис. 32. Схема удаления марганца для поверхностной мягкой и окрашенной воды, содержащей ОВ (станция «La Basse Vallée» в западной части Морбигана, Франция). Производительность 9600 м³/сут

2.2.2.6. Окисление озоном

Окисление иона марганца Mn^{2+} озоном происходит быстро и в соответствии со следующей реакцией:

$$Mn^{2+} + MnO_2 + H_2O \rightarrow Mn_2O_3 + 2H^+.$$

Для окисления одного грамма Mn^{2+} требуется 0,9 г озона. Вводимой дозы озона должно хватать только на окисление Mn^{2+} до MnO_2 и не должно быть избытка озона (опасность появления розового цвета), см. гл. 17, п. 4.

Показанная на рис. 33 установка в Жоншэ (Франция) основана именно на этом принципе.

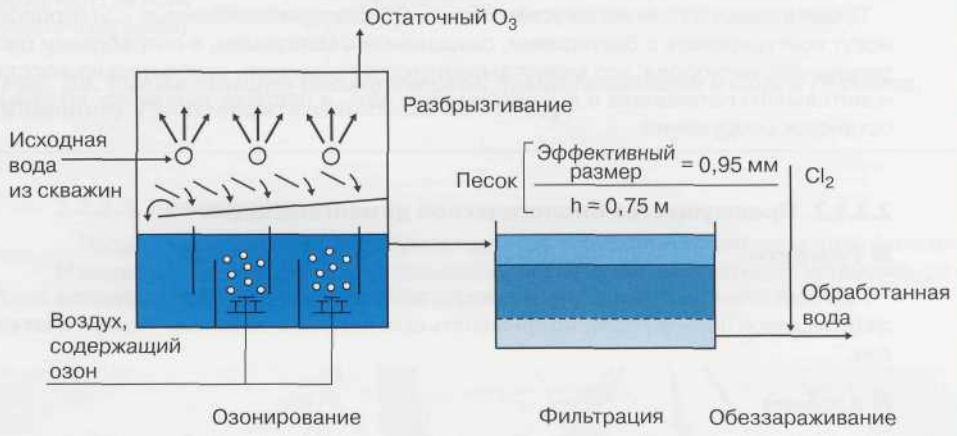


Рис. 33. Схема установки для деманганизации в Жоншэ (Рона, Франция). Производительность 14 500 м³/сут

Когда марганец находится в виде комплексов с ОВ, необходимо полное осветление с коагуляцией-флокуляцией и отстаиванием; озон нельзя использовать как предокислитель для окисления марганца. Дело в том, что озон окисляет марганец только после разрушения органомарганцевых комплексов. Это влечет за собой, с одной стороны, увеличенное и неэкономное потребление озона, а с другой — стабилизацию коллоидов (затрудняющую коагуляцию и флокуляцию). В этом случае марганец может быть удален двумя способами: либо применением $KMnO_4$ перед отстаиванием, как показано на рис. 32, либо озонированием отстоянной воды, при этом осадок MnO_2 задерживается на фильтрах.

2.2.3. Биологическое удаление марганца — способ Mangazur

2.2.3.1. Принцип

Как и для железа, многие бактерии (см. гл. 2, п. 1.8) в аэробной среде создают возможность для биологического окисления марганца кислородом.

Некоторые бактерии обеспечивают окисление двухвалентного марганца Mn^{2+} косвенно: оно происходит благодаря увеличению значения pH, связанному с ростом этих бактерий, что делает возможным достаточно быстрое окисление Mn^{2+} кислородом. В случае других бактерий окисление связано с активностью внутриклеточных ферментов. Наконец, для третьих окисление начинается с адсорбции растворенного марганца на поверхности клеточной мембраны с последующим его разложением ферментами: марганец в этом случае концентрируется в оболочке, окружающей клетку или группу клеток.

Бактерии требуют для своего развития слабощелочной среды ($pH \geq 7{,}5$), окислительно-восстановительный потенциал которой должен превышать 400 мВ, что соответствует воде, близкой к насыщению растворенным кислородом [см. рис. 28, область (2) биологической деманганизации]. Но если этот потенциал сильно снижается, то некоторые из этих бактерий способны растворять в воде марганец, который они перед этим аккумулировали (переход $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$).

Также в присутствии легко усваиваемых ОВ бактерии, связанные с углеродом, могут конкурировать с бактериями, связанными с марганцем, в потреблении растворенного кислорода, что может выразиться в понижении окислительно-восстановительного потенциала и выделении иона Mn^{2+} в раствор, например, во время остановок сооружения.

2.2.3.2. Преимущества биологической деманганизации

■ Реагенты

При нормальном функционировании установок реагенты не используются. Иногда (в пусковой период) полезно применять окислители, в основном перманганат калия.

■ Аэрация

При обработке большинства вод время контакта невелико. Оно требуется для увеличения окислительно-восстановительного потенциала. Аэрация может осуществляться в трубопроводах (под давлением) или с использованием каскада (гравитационно).

■ Скорость фильтрации

Прочность биологических хлопьев, по сравнению с физико-химической деманганизацией, позволяет, как и в случае биологической дефферризации, повышать скорость фильтрации, которая может доходить в отдельных случаях до 30–40 м/ч на фильтрующих материалах, эффективный размер частиц которых превышает 1,35 мм.

■ Задерживающая способность

В 5–10 раз больше, чем при использовании физико-химического способа.

■ Промывка

Может осуществляться исходной водой (или обработанной нехлорированной водой).

■ Осадки

Легко сгущаются и обезвоживаются.

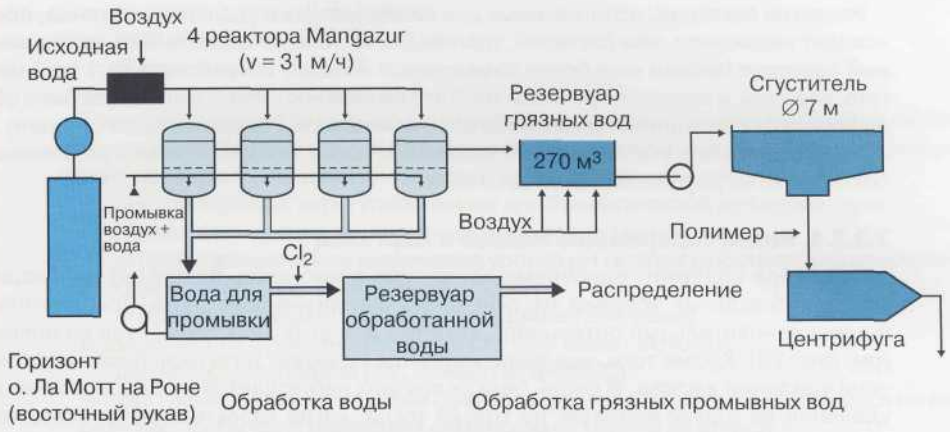


Рис. 34. Схема станции биологической деманганизации в Сорге (Воклюз, Франция). Производительность 28 800 м³/сут

2.2.3.3. Реализация

Процесс деманганизации осуществляется в биологическом реакторе-фильтре **Mangazur**. Чаще всего (кроме повышенного расхода) используется установка, работающая под давлением (рис. 34 и фото 18).



Фото 18. Вид реакторов Mangazur биологической деманганизации в Вудстоке (Канада). Производительность 6600 м³/сут

Развитие бактерий, используемых для биологического удаления марганца, происходит медленнее, чем бактерий, удаляющих железо. Следовательно, естественный запуск установки еще более замедляется и может потребовать от 1 до 3 мес (это, впрочем, и является причиной того, что возможность такого процесса была обнаружена с опозданием, при анализе работы некоторых существующих станций).

Можно сократить указанный срок, используя песок, предварительно заселенный бактериями на другой подобной установке.

2.2.3.4. Воды, содержащие железо и марганец

Если вода содержит одновременно железо и марганец, возникает необходимость соблюдения условий их окисления биологическим путем (окислительно-восстановительный потенциал), которые для этих двух элементов различны (см. рис. 28). Кроме того, удаление марганца не может начаться, пока не закончено удаление железа. В очень редких случаях наблюдается их одновременное удаление на одном фильтре, но только тогда, когда характеристики исходной воды очень благоприятны и за счет ограничений в скорости. В качестве примера можно привести гравитационную станцию в Понсэ, возле Дижона (фото 19), которая работает при нормальной производительности 3000 м^3/ч по технологии экономной аэрации и одноступенчатой фильтрации на шести фильтрах из песка со скоростью 15 м/ч в среднем и 19 м/ч максимум на исходной воде со следующими характеристиками:

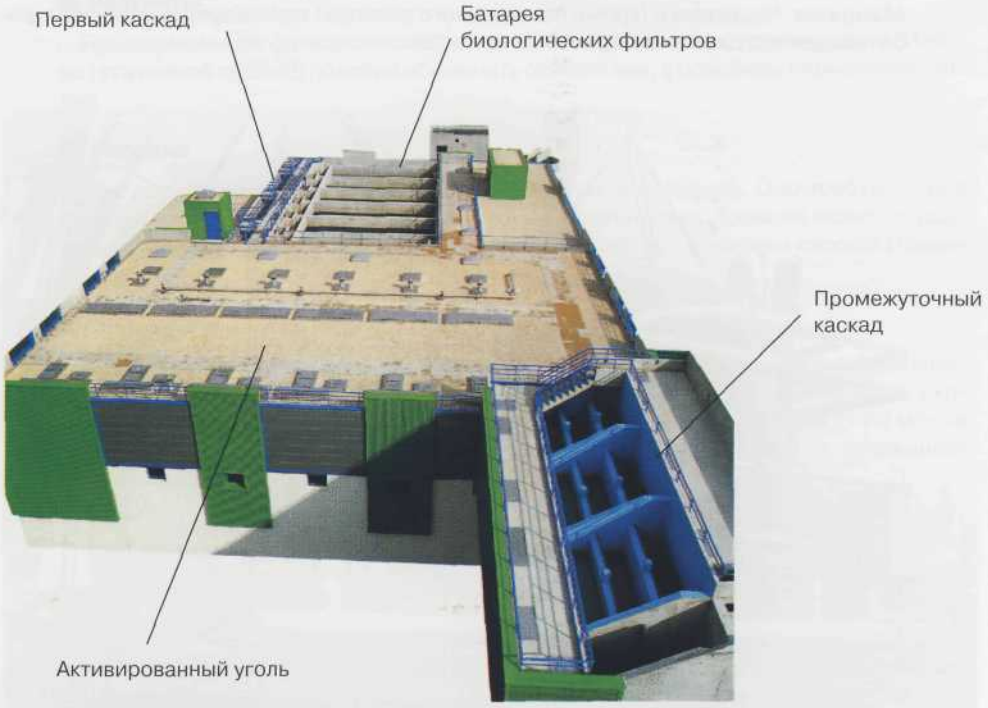


***Фото 19.** Гравитационная станция деферризации и деманганизации с последующей обработкой активированным углем в Понсэ (Дижон, Франция). Производительность 72 000 м^3/сут*

— железо — 0,2–1 мг/л;
— марганец — 0,2–0,5 мг/л;
— pH — 7–7,2;
— NH_4 — следы до 0,1 мг/л.

Такое решение могло быть принято только после длительных испытаний на пилотной установке (более 6 мес). В большинстве других случаев используют следующую схему, основанную на **двух последовательных ступенях** фильтрации:

— первая аэрация, отрегулированная для биологической деферризации;
— первая фильтрация (биологическая деферризация);
— вторая аэрация и/или увеличение уровня pH (в зависимости от характеристик исходной воды и настроек первой стадии);
— вторая фильтрация (биологическая деманганизация).

В зависимости от местных условий станция может включать:

— две напорные ступени (см. пример на фото 20);
— *две гравитационные ступени (для больших станций), располагающихся по* высоте так, чтобы вода проходила самотеком от первой ко второй;
— смешанное (комбинированное) решение (рис. 35). Биологическая деферризация реализуется под давлением, тогда как биологическая деманганизация — гравитационная: введение перманганата осуществляется на каскаде при запуске установки в ожидании начального развития микроорганизмов, которое затем становится очень быстрым и позволяет доводить продолжительность циклов фильтрации на втором этапе от 24 ч в среднем (физико-химический способ) до 1–2 нед (биологический способ).

Несмотря на необходимость применения, как правило, двух этапов фильтрации, если вода содержит одновременно железо и марганец, биологическое решение остается более экономичным, чем физико-химическая обработка, и всегда более



Фото 20. Две ступени напорной биологической деферризации и деманганизации. Производительность 4400 м³/сут (синдикат «Basse Moder», Франция)

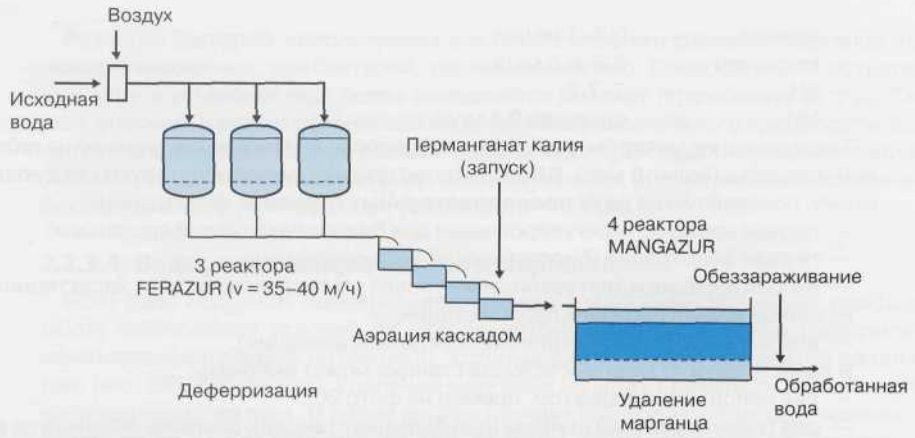


Рис. 35. Схема установки биологического удаления железа и марганца в Момменхейме. Производительность 500 м³/ч [возможно увеличение производительности до 650 м³/ч (синдикат «Hochfelden», Нижний Рейн)]

легким в эксплуатации. Однако насколько биологическая деферризация теперь уже хорошо управляема (точный анализ позволяет делать надежные проекты), настолько биологическая деманганизация из-за необходимых высоких значений pH и особенно окислительно-восстановительного потенциала подвержена побочным влияниям (NH_4, H_2S, ОВ и воды с низким значением pH и др.), что требует проведения предварительных пилотных испытаний.

2.3. Удаление аммония

Аммоний, присутствующий в воде, может быть удален как физико-химическими, так и биологическими методами.

2.3.1. Физико-химические способы

В гл. 3, п. 12.4.2.1, было показано действие **хлора** на аммоний. Последний удаляется, как только доза хлора превосходит критическую точку. При этом часто появляются побочные продукты (хлорорганические соединения, тригалогенметаны и др.), присутствие которых нежелательно (см. гл. 2, п. 2.8.2). Эта технология применима только в том случае, когда количество веществ-предшественников, присутствующих в воде, очень мало, а именно:

— для вод с низким содержанием ОВ;

— в конце технологической линии обработки, т. е. на уже осветленной и очищенной воде. Это особенно касается случая, когда необходимо компенсировать недостаточность биологической обработки удаления аммония (например, в периоды холодной воды). Так, например, станция «Morsang-sur-Seine» (см. п. 1.5.3, рис. 9) снабжена в конце технологической линии резервуаром доочищенной воды с поршневым потоком.

Другие окислители (озон, ClO_2, хлорамин, $KMnO_4$) неэффективны для удаления аммония.

Ионный обмен: клиноптилолит (природный цеолит) иногда предлагается для удаления NH_4, но его применение является дорогостоящим.

2.3.2. Биологическое удаление аммония (нитрификация)

2.3.2.1. Условия реализации

Условия развития бактерий, биологически окисляющих аммоний в нитрит и затем в нитрат, уточняются в гл. 2, п. 1.5, и в гл. 4, пп. 2.1.3 и 6.5.1.

Если концентрация NH_4 в исходной воде относительно невелика, нитрификация в производстве питьевой воды осуществляется, как правило, на фильтрах (фиксированные культуры) либо с загрузкой гранулированными материалами, которые благоприятны для закрепления на них бактерий (материал **Biolite**), либо на фильтрах с песком и/или ГАУ, необходимых к тому же для обработки воды.

Кроме того, дополнительно необходимо обеспечить:

— достаточное количество кислорода;

— добавление (или присутствие) фосфора для усиления роста бактерий;

— достаточную концентрацию гидрогенокарбонатов (титр ТАС): бактерии являются автотрофными и получают из них необходимый для своего развития углерод;

— подходящую величину pH (> 7,5);

— достаточно высокую температуру: ниже 8–10 °C метаболизм бактерий быстро уменьшается и окисление аммония крайне замедляется (с образованием нитритов) и даже полностью подавляется при температуре ниже 4–5 °C;

— полное отсутствие остаточных концентраций дезинфицирующих веществ.

Кроме того, необходимо предусмотреть время естественного обсеменения фильтрующей загрузки в течение 1–3 мес, чтобы процесс достиг максимальной эффективности.

Применяемые технические средства различаются главным образом материалом-носителем, используемым для закрепления бактерий, направлением фильтрации обрабатываемой воды и наличием или отсутствием непрерывной подачи воздуха в реактор нитрификации.

Заметим, что в обработке питьевой воды ориентируются на ион аммония NH_4^+, а не на $N\text{-}NH_4^+$ (аммонийный азот), как в случае очистки сточных вод (отношение $\frac{NH_4^+}{N\text{-}NH_4^+} = 1{,}28$).

2.3.2.2. Фильтр с загрузкой пуццоланом

Исторически фильтр с загрузкой пуццоланом был первым используемым для нитрификации техническим средством, но его применение предполагало тяжелые эксплуатационные ограничения, заключающиеся в том, что:

— пуццолан (размер частиц больше 1 см) нельзя промывать ни водой, ни воздухом, вследствие чего нужно периодически останавливать фильтр и вымачивать загрузку в хлорированной воде;

— каждые 2–3 года пуццолан необходимо заменять.

В результате от этого решения отказались и заменили его на способ **Nitrazur N**.

2.3.2.3. Фильтр с загрузкой Biolite

В гл. 4, п. 6.5.1, было показано влияние температуры на кинетику нитрификации (см. также п. 2.3.2.1).

Кроме того, известно, что для биологического окисления аммония на каждый грамм этого вещества требуется 3,25–3,6 г O_2.

а) Если количество кислорода, необходимое для нитрификации, присутствует в обрабатываемой воде, аэрация реактора не нужна. На практике:

— если $NH_4^+ < 1$ мг/л, можно использовать один классический песчаный фильтр при условии хорошей предварительной аэрации воды;

— если $1 < NH_4^+ < 2$ мг/л, применяют фильтрующий нитрифицирующий слой из материала **Biolite**, а кислород подают в воду во время предварительной аэрации с использованием либо каскада, либо пористых диффузоров. Этот вариант реализован на II очереди станции «Mont Valérien» (п. 1.5.3, рис. 10), которая включает:

- каскад аэрации;
- предозонирование;
- осветление в остойнике **Densadeg**;
- фильтрацию/нитрификацию с нитрифицирующим слоем из материала **Biolite** с размером частиц 1,1 мм, высотой слоя загрузки 1 м, скоростью фильтрации ≈ 7 м/ч;
- озонирование;
- фильтрацию на ГАУ (двухпоточные фильтры **Biflux**).

б) Если концентрация NH_4^+ такова, что растворенного в воде кислорода недостаточно, необходимо применять **аэрируемый реактор**, например реактор **Nitrazur** (см. гл. 4, п. 6.5.1 и рис. 43), который существует в двух вариантах:

— **противоточные реакторы**, в которых вода циркулирует сверху вниз, а воздух — снизу вверх (см. рис. 36 и фото 21, станция в Лувесьенне);

— **прямоточные реакторы**, где вода и воздух циркулируют снизу вверх (например, станция в Охле, Индия).

Реакторы **Nitrazur** работают со скоростью около 10–15 м/ч и отношением объемов воздух–вода от 0,3 до 1.

Выбор типа реактора определяется концентрацией подлежащего нитрификации NH_4^+ и, следовательно, требуемым количеством кислорода; действительно, расход воздуха, увеличенный по отношению к расходу воды, может привести к закупорке реактора с нисходящим потоком; но для сопоточных реакторов с восходящим потоком необходимо предусмотреть дополнительно фильтрацию, поскольку для этого типа реактора невозможно гарантировать достаточно низкий уровень мутности.

2.3.2.4. Фильтры с плавающим фильтрующим материалом

Реактор **Filtrazur** (см. гл. 13, п. 4.1) является интересной альтернативой предыдущим реакторам нитрификации.

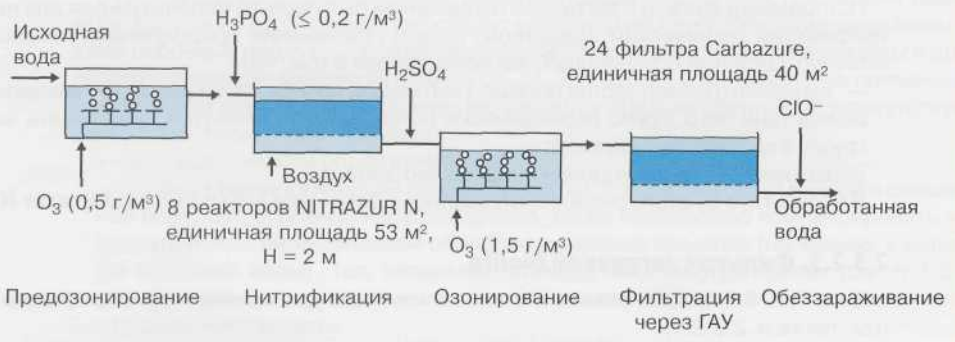


Рис. 36. Схема станции в Лувесьенне (Ивелин, Франция). Производительность 120 000 м³/сут



***Фото 21.** Реактор Nitrazur N. Фильтр площадью 53 м^2 в действии. Производительность 120 000 м^3/сут (Лувесьенн, Ивелин, для компании «Lyonnaise des Eaux», Франция)*

Использование более легкого, чем вода, материала позволяет обеспечить фильтрацию снизу вверх и, если необходимо, восходящую циркуляцию воздуха.

Существуют как неаэрируемый реактор **Filtrazur**, применяемый для концентрации NH_4^+ от 1 до 1,5 мг/л (Обержанвиль, Франция), так и аэрируемый реактор **Filtrazur**, используемый для бóльших концентраций (Канг-Цзу, Китай).

2.3.3. Биологическая обработка воды, содержащей аммоний, железо и/или марганец

Диаграмма стабильности (рис. 37) показывает последовательность обработки воды при наличии в ней аммония, железа и марганца. Как легко заметить, железо можно удалить биологическим путем без нитрификации, а марганец — нет.

Кроме того, режимы биологической деферризации (повышенная скорость, малое время пребывания, ограничение по содержанию растворенного кислорода) противоположны условиям, необходимым для нитрификации, которая поэтому часто проводится на более поздней стадии в зависимости от содержания NH_4^+ и температуры воды. Тогда биологическая деманганизация может

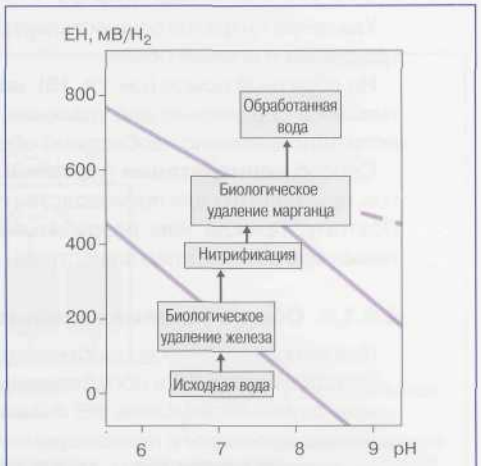


***Рис. 37.** Последовательность стадий обработки воды, содержащей одновременно Fe^{2+}, NH_4^+ и Mn^{2+}*

происходить в том же реакторе, если нитрификация заканчивается до выхода обработанной воды.

В зависимости от соответствующих концентраций трех элементов и других характеристик воды возможны различные комбинации, например:

— низкое содержание Fe, Mn, NH_4^+: физико-химическая деферризация, нитрификация и биологическая деманганизация на одном фильтре;

— среднее или высокое содержание Fe и низкое Mn, $NH_4^+ < 1{,}5$ мг/л: биологическая деферризация, затем интенсивная аэрация и фильтрация на песке или фильтрующем нитрифицирующем слое в зависимости от точного содержания NH_4^+ и температуры воды;

— среднее или высокое содержание Fe и Mn, $NH_4^+ > 1{,}5$ мг/л: в этом случае нужна трехступенчатая технологическая линия, включающая:

- биологическую деферризацию;
- нитрификацию в реакторе **Nitrazur N**;
- окончательную фильтрацию, в процессе которой одновременно завершаются биологическая нитрификация и деманганизация.

Примечание. В случае содержащей ВВ поверхностной воды, которая требует полной обработки осветлением, включая глубокую доочистку, можно осуществлять определенную нитрификацию на некоторых стадиях обработки, например в накопителе исходной воды, в слое осадка отстойников, на песчаных фильтрах, на фильтрах с ГАУ.

2.4. Удаление нитратов

Удаление нитратов может осуществляться как физико-химическим, так и биологическим путем.

2.4.1. Физико-химические процессы — способ Azurion

Удаление нитратов осуществляется такими методами, как обратный осмос, электродиализ и ионный обмен.

Ни обратный осмос (см. гл. 15), ни электродиализ (см. гл. 3, п. 9.5.3) не разрабатывались специально для удаления иона NO_3^-, и потому они используются, только если одновременно необходимо обеспечить обессоливание (солоноватая вода).

Способ **денитратации** (удаление нитратов) с помощью ионного обмена и ионитов, применимых для производства питьевой воды, был одобрен во многих странах. Поэтому, прежде чем разрабатывать проект, важно ознакомиться с законодательством соответствующей страны.

2.4.1.1. Общие условия использования ионообменников

При использовании ионообменников следует учитывать многие параметры:

— содержание ВВ в обрабатываемой воде должно быть менее 1 мг/л. В противном случае задержание ВВ вызывает существенное увеличение потерь напора, частые промывки и преждевременный износ смолы;

— ионный состав воды: кроме ионов NO_3^- при ионном обмене задерживаются ионы SO_4^{2-} и часть ионов HCO_3^-, которые заменяются ионами Cl^- при регенерации ионообменной смолы хлоридом натрия. Из-за этого в обработанной воде может быть слишком высокая концентрация иона Cl^-. Использование в качестве обменного иона HCO_3^- может решить проблему, но это сложнее в осуществлении и дороже.

Примечание 1. Отработанные регенерирующие растворы (элюаты) содержат все сульфаты и нитраты, присутствовавшие в исходной воде до ее обработки, часть ионов бикарбонатов и большое количество хлорида натрия, использованного в качестве регенерирующего раствора. Необходимо иметь водоотводящее устройство, позволяющее удалять эти элюаты.

Примечание 2. Преимуществом ионного обмена является возможность обработки воды любой температуры.

2.4.1.2. Реализация ионного обмена

Пример использования способа денитратации **Azurion**, разработанного компанией «Дегремон», дает завод питьевой воды «Rest» в Плуенане, который обрабатывает поверхностную воду для эксплуатирующей компании в городке Л'Орн (Франция). Технологическая линия обработки показана на рис. 38, а на фото 22 приведен другой вариант применения этой технологии.

Элюаты накапливаются во время сухого сезона в лагуне, откуда во время сезона дождей их можно сбросить в реку, где происходит их еще большее разбавление.

Способ ионного обмена, применяемый на заводе «Rest», является, собственно говоря, технологией с противоточной регене-



Фото 22. Два из трех ионообменников Azurion диаметром 2,5 м установки «Kernilis» (Финистер, Франция). Производительность 500 м³/ч

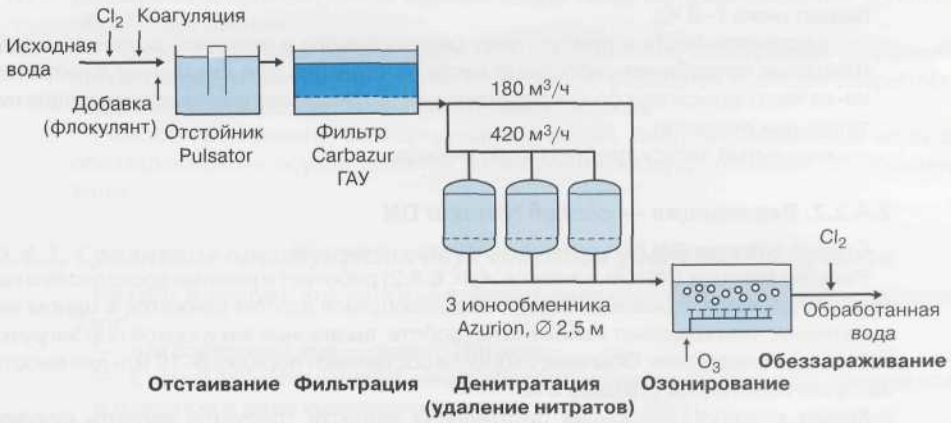


Рис. 38. Схема установки ионного обмена на станции «Rest» в Плуенане (Финистер, Франция). Производительность 14 500 м³/сут

рацией отжатого слоя (блокировка воздухом); в более поздних установках используется способ регенерации восходящим потоком **UFD** компании «Дегремон» (см. гл. 14, п. 1.3.2).

2.4.2. Биологические методы денитрификации

2.4.2.1. Общие условия использования

В биологических методах денитрификации применяются определенные виды бактерий. Проводились испытания по использованию **автотрофных бактерий**, рост которых становится возможным при наличии, к примеру, водорода или серосодержащего носителя согласно реакции

$$2NO_3^- + 5H_2 \rightarrow 4H_2O + N_2 + 2OH^-$$

или

$$5S + 6NO_3^- + 2H_2O \rightarrow 3N_2 + 5SO_4^{2-} + 4H^+.$$

В последнем случае требуется $CaCO_3$ для нейтрализации порождаемой кислотности.

Результаты показали, что эти бактерии действуют медленно, т. е. скорости фильтрации очень невелики (0,5–2 м/ч). Поэтому такие методы малоприменимы в промышленном масштабе.

Применение **гетеротрофных бактерий** более распространено (см. также гл. 2, п. 1.5, и гл. 4, п. 6.5.2). Эти бактерии получают энергию в результате разложения углеродсодержащих питательных веществ, главным образом этанола, согласно общей реакции

$$12NO_3^- + 5C_2H_5OH \rightarrow 6N_2 + 10CO_2 + 9H_2O + 12OH^-.$$

Основные характеристики этого процесса:

— превращение нитратов в газообразный азот;

— осадки (избыточная биомасса) могут обрабатываться после смешивания с осадками городских сточных вод;

— малое влияние на кальций-углеродное равновесие воды;

— зависимость от температуры. Процесс трудноосуществим, если температура падает ниже 7–8 °С;

— чувствительность к присутствию растворенного в исходной воде кислорода (бактерии потребляют свободный кислород раньше, чем связанный в нитратах, из-за чего происходит более значительное потребление углеродсодержащих питательных веществ);

— начальный запуск требует около месяца.

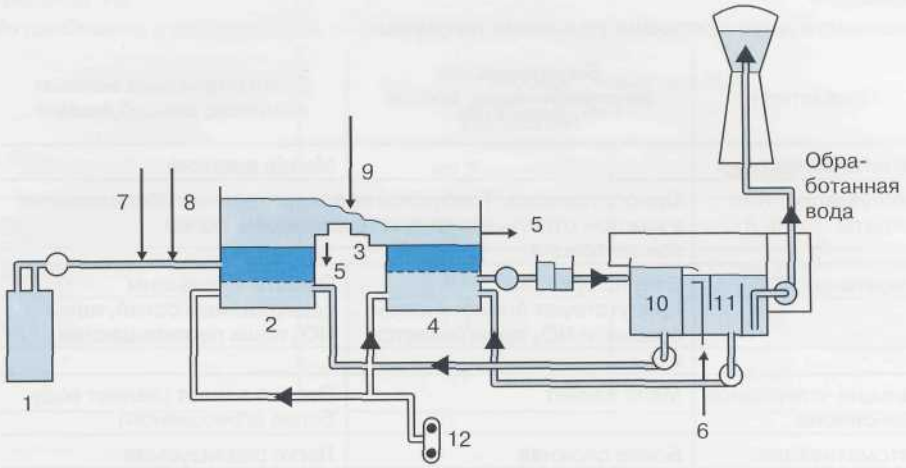
2.4.2.2. Реализация — способ Nitrazur DN

Способ **Nitrazur DN** схематически показан на рис. 39.

Реактор **Nitrazur DN** (см. также гл. 4, п. 6.5.2) работает в режиме восходящего потока, когда обрабатываемая вода с выделяющимся азотом движется в одном направлении, что позволяет избежать неудобств, вызванных закупоркой пор загрузки газовыми пузырьками. Обычные скорости составляют порядка 6–10 м/ч для высоты загрузки из материала **Biolite** 3 м.

Кроме углеродсодержащих питательных веществ требуется вводить фосфор (около 0,5 г PO_4^{3-} для удаления 100 г нитратов), необходимый для развития бактерий. Оптимальная величина pH составляет порядка 7,5.

Активированный уголь кроме своего фильтрующего действия обеспечивает сорбцию загрязнений, что позволяет удалить остаточные углеродсодержащие пита-



1. Исходная вода (NO_3^-)
2. Биологический реактор Nitrazur DN
3. Аэрация (каскад)
4. Фильтры Carbazur с ГАУ
5. Выход промывных вод
6. Жавелевая вода
7. Фосфатный реагент (PO_4)
8. Углеродсодержащий реагент
9. Коагулянт ($FeCl_3$)
10. Резервуар обработанной нехлорированной воды
11. Резервуар хлорированной обработанной воды
12. Воздух промывки

Рис. 39. Технологическая линия процесса денитрификации

тельные вещества, а также следы пестицидов, часто присутствующих в воде вместе с нитратами (прежде всего, когда загрязнения имеют сельскохозяйственное происхождение). Промежуточная аэрация может также быть заменена или дополнена обработкой озоном.

Процесс обработки регулируется по определенному остаточному содержанию нитратов; это позволяет ограничить стоимость обработки и общее потребление вводимых углеродсодержащих питательных веществ.

Реактор промывается нехлорированной водой. Введение жавелевой воды для обеззараживания осуществляется во второй резервуар хранения обработанной воды.

2.4.3. Сравнение преимуществ двух способов удаления нитратов

Из табл. 9 следует, что, хотя и не в обязательном порядке, наиболее часто используют:

— для подземных вод — способ **Nitrazur**;

— в конце технологической линии обработки поверхностных вод, прежде всего в холодном и даже умеренном климате, — способ **Azurion**.

2.5. Удаление H_2S

Возможны три основных способа.

Таблица 9
Сравнение двух способов удаления нитратов

Показатели	*Биологическая денитрификация, способ Nitrazur DN*	*Денитрификация ионным обменом, способ Azurion*
Капиталовложения	–	Менее высокие
Экспуатационные затраты	Одного порядка. Требуются предварительные исследования в каждом отдельном случае (содержание солей, концентрация)	
Элюаты	Отсутствуют, но присутствуют биологические осадки, и NO_3 превращается в N_2	Элюаты с большим содержанием солей, ионы NO_3^- лишь перемещаются
Кальций-углеродное равновесие	Мало влияет	Сильно влияет (делает воду более агрессивной)
Автоматизация	Более сложная	Легко реализуемая
Содержание солей в исходной воде	Мало влияет	Невозможность использования при высоком содержании хлоридов и сульфатов в воде
Содержание ВВ в исходной воде	–	Высокая чувствительность к содержанию ВВ в обрабатываемой воде
Температура	При слишком низкой обработка невозможна	Мало влияет
Эксплуатация	Необходимость более тщательного контроля (избегать частых пусков/остановок)	Очень стабильное функционирование (возможны частые пуски/остановки)

2.5.1. Физическое удаление отдувкой

Аэрация свободным воздухом (каскад, разбрызгивание) возможна только для очень малых концентраций H_2S, поскольку:

— степень удаления не достигает 100 % (кроме вод с очень кислыми значениями pH);

— выброс H_2S в атмосферу создает экологические проблемы (запах, токсичность) и заставляет проводить очистку отводимого газа хлорированной (жавелевой) водой или озоном (см. гл. 16, п. 2.6).

Форсированная аэрация в типовом реакторе для удаления углекислого газа CO_2 была бы более эффективна, но создавала бы те же проблемы для окружающей среды и часто требовала бы восстановления кальций-углеродного равновесия обработанной воды. Именно поэтому данный метод в обычной практике не применяется.

2.5.2. Химические технологии

2.5.2.1. Окисление

Химическое окисление эффективно, но трудно управляемо: в зависимости от условий обработки (pH, окислительно-восстановительный потенциал и др.) резуль-

Таблица 10
Потребность в окислителе, г на г H_2S

Используемый окислитель	*Глубокое окисление H_2S (см. уравнения в гл. 3, п. 1.2.4)*	
	до S	*до SO_4^{2-}*
Cl_2	2,1	8,40
$KMnO_4$	3,1	12,40
O_3	1,4	5,65
H_2O_2	1,1	4,40

татом окисления могут быть элементарная сера (коллоидная), сульфат-ион или промежуточные соединения. Теоретические стехиометрические соотношения приведены в табл. 10. На практике получается несколько продуктов окисления разного состава, и потребность воды в окислителе является промежуточной между соответствующими крайними значениями. Видно, что при увеличении начального содержания H_2S стоимость такой обработки быстро становится неприемлемой.

2.5.2.2. Осаждение солями железа

Используя сульфат железа II или хлорное железо, получают осадок сульфидов железа (FeS, FeS_2, Fe_3S_4), являющихся коллоидами, которые надо, следовательно, подвергать коагуляции-флокуляции, а затем извлекать. Этот процесс, иногда используемый для сточных вод, плохо управляем при обработке питьевой воды.

2.5.3. Биологические технологии

В слабоаэрированной среде сульфобактерии, такие как *Beggiatoa* или *Thiothrix*, способны катализировать ферментативным путем окисление H_2S до элементарной серы (см. гл. 2, п. 1.7). Скорость реакции и развития микрофлоры фильтров такая же, как и в случае биологической дефферризации (см. п. 2.1.3); концепция обработки, таким образом, остается без изменений (см. рис. 29): введение воздуха в поток воды и фильтрация со скоростью от 10 до 20 м/ч.

Если в воде одновременно присутствует железо, оно может быть затем удалено биологическим путем в том же фильтрующем слое. Если вода содержит одновременно H_2S, Fe^{2+}, Mn^{2+} и NH_4^+, можно предусмотреть две последовательные элементарные ступени обработки:

— биологическое удаление H_2S, затем Fe^{2+} — на первой ступени фильтрации после слабой аэрации;

— биологическое удаление NH_4^+, затем Mn^{2+} — на второй ступени фильтрации после интенсивной аэрации.

2.5.4. Вывод

Биологический путь является намного более экономичным, но он еще полностью не исследован, и испытания остаются необходимыми во всех случаях, чтобы уточнить рабочие параметры и допустимую скорость фильтрации.

2.6. Фторирование и дефторирование

В отличие от хлора фтор, вообще говоря, добавляется в виде фторида, а не свободного фтора; тем не менее в России процесс называется фторированием. Во Франции же этот процесс называют фторидированием. По аналогии применяются термины «дефторирование» и «дефторидирование».

Обычно считается, что небольшое содержание фтора в питьевой воде (0,4–1 мг/л с учетом климата рассматриваемой страны) благоприятно для образования зубной эмали и защищает зубы от кариеса. Однако избыток фтора влечет разрушение эмали и вызывает нарушения эндемического (присущего данной местности) характера, известные под названием «флюороз»: пороки развития зубов, пятна на эмали, потеря кальция, минерализация сухожилий, нарушения пищеварения и нервной системы. Эти поражения проявляются индивидуально при различных содержаниях фтора в воде. Нельзя использовать воду, если она содержит более 1–1,5 г/л F^-, в противном случае ее необходимо обрабатывать.

Таким образом, в зависимости от ситуации нужно предусмотреть либо искусственное введение в воду фтора (если он не вносится в других формах, например в виде зубной пасты), либо удаление этого элемента из воды.

2.6.1. Фторирование

Фторирование практикуется, прежде всего, в США. Можно использовать следующие вещества:

— гексафторсиликат натрия, чаще всего Na_2SiF_6;
— гексафторкремниевую кислоту H_2SiF_6;
— фторид натрия NaF.

Такая обработка должна сопровождаться всеми необходимыми мерами предосторожности, касающимися защиты эксплуатирующего установку персонала и возможности случайной передозировки.

2.6.2. Удаление фтора

Иногда концентрация фтора в природных водах превосходит 10 мг/л. Ее нужно уменьшить до 1 мг/л (допустимое остаточное содержение тем меньше, чем выше средняя годовая температура); европейская норма фиксирует уровень 1,5 мг/л.

Используются следующие процессы.

■ Фильтрация на активном глиноземе

Применяется чаще всего. Фиксация иона фтора обратима, и регенерация осуществляется сульфатом алюминия или предпочтительно содой и серной кислотой. Задерживающая способность может различаться в зависимости от начального содержания фтора, величины pH и общего содержания солей в воде, гранулометрии материала и условий проведения процесса. Обычно можно зафиксировать 0,3–4,5 г иона на литр адсорбента. Рекомендуется проводить предварительные лабораторные испытания, чтобы определить оптимальные условия и их влияние на состав обработанной воды.

■ Коагуляция-флокуляция

Обработка сульфатом алюминия является другим способом использования сродства фтора гидроксиду алюминия, но потребность в коагулянте очень высока (50–150 г на грамм удаляемого F^-). Таким образом, эта операция может применять-

ся только к исходной воде, требующей отстаивания и не содержащей много фторидов.

■ **Умягчение воды известью**

Этот метод используется при величине pH > 10 и при условии достаточного содержания магния, так как именно оксид магния (магнезия) адсорбирует фтор. Определено, что для удаления 1 мг/л фтора требуется около 50 мг/л магния.

■ **Использование трикальцийфосфата**

Давно замечено сродство фтора и трикальцийфосфата, поскольку всегда находят значительное содержание фтора в натуральных фосфатах, таких как апатиты, фосфориты (2–5 %) и даже в костях.

Обычно используются:

— натуральные продукты: костяная зола (животный уголь) или костная мука;

— синтетический апатит, который можно получать в воде тщательно контролируемым смешиванием извести и фосфорной кислоты.

■ **Другие способы**

Если ион фтора нужно удалить одновременно с избыточной минерализацией воды, имеет смысл воспользоваться технологией обратного осмоса.

Можно также рассматривать электродиализ.

2.7. Удаление мышьяка

2.7.1. Общие положения

До 2000 г. европейская норма для питьевой воды составляла 50 мкг/л мышьяка, что в большинстве случаев достигалось в процессе осветления или декарбонатации. После изменения этой нормы (европейская директива 98/83/CE 1998 г.) максимальная допустимая величина содержания As стала равняться 10 мкг/л, что вызвало развитие более специфических средств (см. п. 2.7.2), особенно для обработки вод, которые раньше считались пригодными и не требовали никакой другой обработки.

В каждом конкретном случае можно выбрать один из следующих процессов, которые при отсутствии неблагоприятных показаний требуют окисления As(III) до As(V) каким-либо окислителем (хлором, например):

— **коагуляция-флокуляция** при величине pH < 7, если возможно; все исследования показали, что соли железа лучше солей алюминия. В зависимости от начального содержания As и условий реакции доза может изменяться от 10 до 100 г $FeCl_3$ на 1 $м^3$ (в каждом случае необходимы испытания); в соответствии с используемой дозой линия обработки должна включать либо отстаивание, либо прямую фильтрацию на песчаном или двухслойном фильтре со временем контакта до нескольких минут;

— адсорбция на **активированном оксиде алюминия**, обычно регенерируемом с помощью гидроксида натрия и соляной кислоты (лучше это делать с помощью серной кислоты по причине взаимодействия с сульфат-ионами), возможна, но неэкономична;

— **декарбонатация** известью с осаждением магнезии, что требует величины pH порядка 11 и делает эту обработку трудной для широкого распространения;

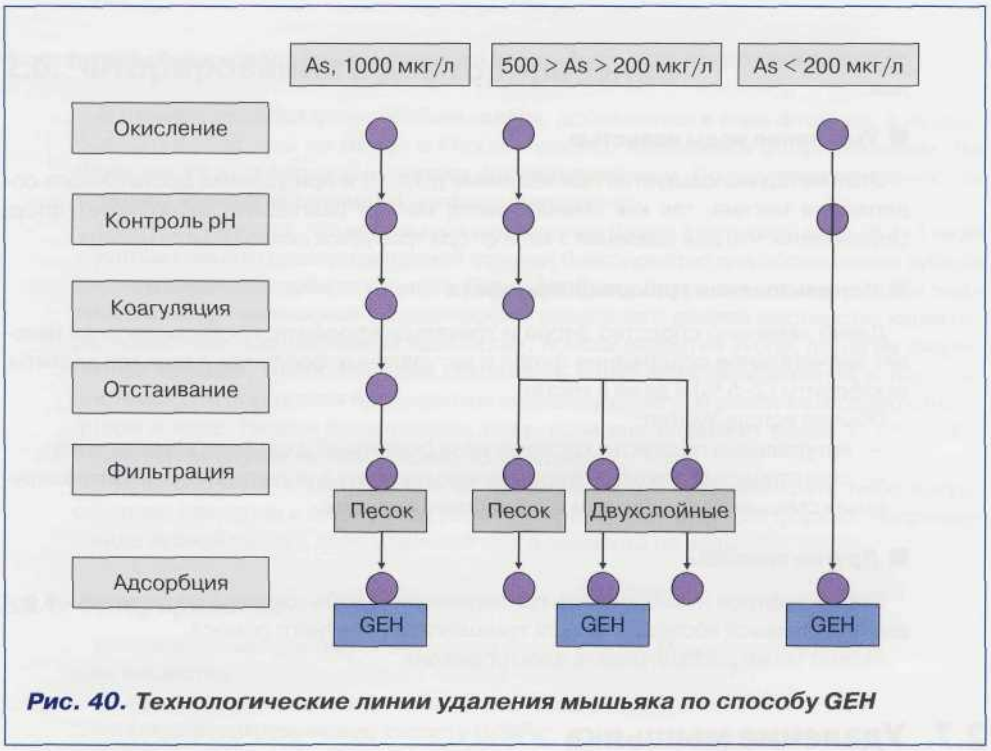


Рис. 40. Технологические линии удаления мышьяка по способу GEH

— **биологическая дефферризация**, если обрабатываемая вода является подземной и содержит растворенное железо. Окисление бактериями, возможное также для As(III), делает бесполезным в этом случае предварительное химическое окисление, но требует обогащения исходной воды двухвалентным железом (введением $FeSO_4$), если отношение Fe/As недостаточно.

Среди других возможных процессов есть недостаточно эффективные (например, адсорбция на ПАУ и ГАУ) или не в полной мере предназначенные для этого (например, мембраны нанофильтрации или обратного осмоса), другие недостаточно проверены (например, фильтрация на оксиде железа или марганца), поскольку пока еще недостаточно отработана технология производства и применения гранулированного продукта на основе окисленного железа.

2.7.2. Способ GEH очистки подземных вод от мышьяка

В способе **GEH** в качестве фильтрующей загрузки используется материал **GEH** (от нем. *Granular Eisen Hydroxyde*), который представляет собой оксигидроксид железа, способный адсорбировать большие количества As(V) без существенного изменения общего содержания солей в воде (Cl^-, SO_4^{2-} и др.). Компания «Дегремон» получила разрешение на его использование во Франции в обработке питьевой воды, так же как и разрешение на его внедрение.

С учетом характеристик воды и начальной концентрации мышьяка можно рассматривать различные технологические линии (рис. 40).

Большое значение имеет величина pH, и предпочтительно работать при значениях pH между 6,5 и 7,5 для максимизации сорбционной емкости между двумя перезагрузками.

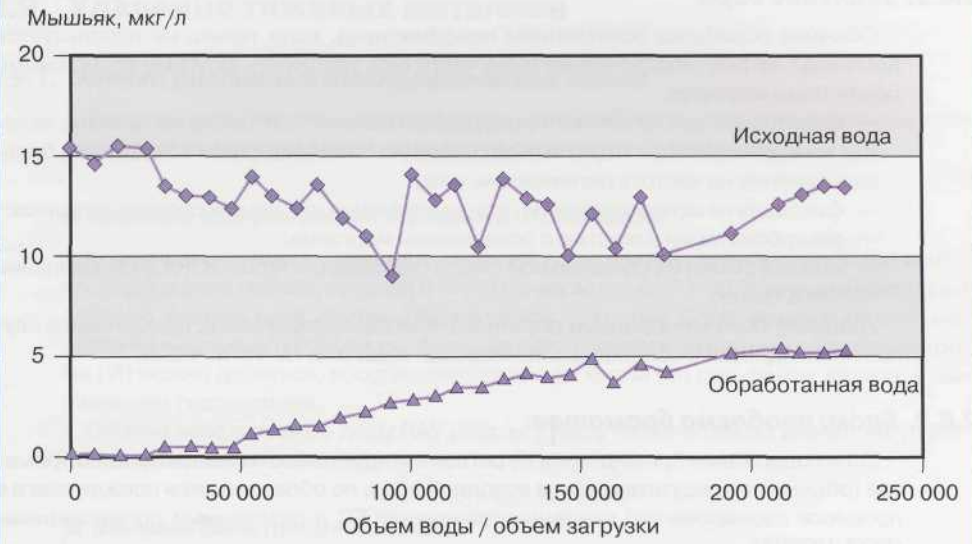


Рис. 41. Динамика выноса As на установке фильтрации по способу GEH

В современных условиях загрузка фильтра по способу **GEH** не регенерируется, ее просто меняют каждые 1–3 года.

Преимущества этого способа заключаются в простоте его применения, поскольку предварительное окисление требуется не всегда, и в случае прямой адсорбции достаточно обеспечить разрыхление загрузки водой каждые 15 дней и отслеживать концентрацию мышьяка в обработанной воде; более того, увеличение выноса мышьяка происходит постепенно, что придает очень большую надежность процессу (рис. 41).

В любом случае, чтобы определить оптимальные условия, желательно осуществить предварительное пилотное испытание.

2.8. Другие металлоиды (или неметаллы)

Европейский союз определил предельные значения для следующих элементов:

— сурьма: 5 мкг/л;
— бор: 1 мг/л;
— бром: 10 мкг/л (в виде бромат-иона);
— селен: 10 мкг/л.

2.8.1. Удаление сурьмы

Возможные процессы — коагуляция-флокуляция, фильтрация по способу **GEH** (см. п. 2.7.2) или обратный осмос. Эффективность очистки малоизучена, и предварительные испытания, безусловно, необходимы.

2.8.2. Удаление бора

Обычная обработка осветлением неэффективна, если только не используется алюминат натрия (обеспечивает лишь частичное удаление). Другими возможными решениями являются:

— фильтрация на ГАУ (тип которого должен быть выбран после испытаний; явления конкуренции бора с другими адсорбируемыми веществами оказывают большое влияние на частоту регенерации угля);

— фиксация на активированном оксиде алюминия или других оксидах металлов;

— декарбонатация известью с осаждением марганца;

— ионный обмен на специальной смоле (например, «Amberlit IRA 743» компании «Rohm & Haas»).

Удаление бора мембранами обратного осмоса, прежде всего, применимо в случае необходимости обессоливания морской воды (см. гл. 15, п. 4.2.3).

2.8.3. Бром: проблема броматов

Если содержание бромид-иона не регламентируется, то на концентрацию броматов (обычно не присутствующих в исходной воде, но образующихся прежде всего в процессе озонирования) введены ограничения ЕС и различными организациями (ВОЗ, USEPA).

Образовавшиеся броматы очень трудно удаляются, что требует дорогостоящих дополнений к схеме обработки (особый ГАУ, мембраны обратного осмоса или нанофильтрация и др.). Поэтому при озонировании питьевой воды необходимо принимать некоторые меры предосторожности:

— оптимизировать величину pH, поддерживая его ниже предельного значения порядка 7, когда потребность воды в озоне уменьшается;

— вводить небольшие количества иона аммония до обработки озоном (0,05–2 мг NH_4^+/л);

— оптимизировать работу реактора озонирования и способа введения озона в воду (использование математического моделирования динамики жидкостей и газов);

— оптимизировать процесс осветления, чтобы уменьшить потребность воды в озоне.

Но **предварительное озонирование в обычных условиях не дает броматов**; оно даже благоприятно, когда исходная вода содержит много ОВ из-за образования побочных продуктов (альдегиды, органические кислоты), которые частично ингибируют образование броматов во время основного озонирования.

2.8.4. Удаление селена

Коагуляция-флокуляция солями железа хорошо (до 80–90 %) удаляет селениты [Se(IV)] при величине pH = 6–7, но совершенно неэффективна для селенатов [Se(VI)], особенно в присутствии сульфат-ионов. Ионы трехвалентного железа могут влиять на результат, частично окисляя селениты до селенатов, поэтому интересно протестировать другие коагулянты: Al(III), Fe(II) и др.

Другими возможными видами обработки являются:

— декарбонатация известью [действие частичное, только на Se(IV)];

— фиксация на активированном оксиде алюминия, на фильтре по способу **GEH** или на анионной ионообменной смоле;

— обратный осмос, нанофильтрация, электролиз.

2.9. Удаление тяжелых металлов

2.9.1. Оценки различных технологических линий

Тяжелые металлы очень разнообразны, и степень их удаления на различных стадиях технологической линии изменяется от элемента к элементу.

■ Влияние коагуляции-флокуляции и отстаивания

Коагуляция солями алюминия и железа хорошо удаляет серебро, хром (III) и олово; содержание свинца, ванадия и ртути понижается до 50–90 %; медь (в некоторых случаях), кадмий, цинк, никель и барий удаляются плохо. Содержание кобальта, молибдена и хрома (VI) совсем не уменьшается. Удовлетворительного удаления хрома (VI) можно добиться, восстанавливая его до хрома (III) сульфатом железа, с выпадением гидроксидов.

Обычно используемые дозы ПАУ (20 г/м^3) лишь незначительно влияют на удаление тяжелых металлов.

■ Влияние фильтрации на песке

Не обладая собственным воздействием на металлы, она удаляет только металлы, содержащиеся в хлопьях, проскочивших из отстойника.

■ Влияние фильтрации на ГАУ

На второй стадии обработки фильтрация на ГАУ позволяет значительно уменьшить содержание нежелательных или токсичных ионов. Серебро и ртуть полностью удаляются, содержание свинца, меди и др. (за исключением никеля) после обработки не превышает допустимого уровня.

■ Влияние предварительного хлорирования

В сочетании с коагуляцией и отстаиванием, фильтрацией на песке и на ГАУ хлорирование улучшает удаление тяжелых металлов, особенно когда доза хлора немного превосходит дозу, соответствующую критической точке.

■ Влияние декарбонатации

Декарбонатация известью, даже частичная, сопровождается заметным уменьшением содержания большинства тяжелых металлов [за исключением Cr(VI) и органической ртути].

2.9.2. Особый случай применения европейских норм

В табл. 11 приведены данные об эффективности основных процессов удаления металлов, упоминаемых во французском правительственном Постановлении № 2001/1220.

Удалению никеля способствует осветление после предварительного хлорирования и в присутствии ПАУ. Что касается трех металлов (Ba, Cd и Ni), наиболее трудных для удаления в классических линиях обработки, то можно предложить одну из следующих дополнительных стадий:

Таблица 11
Эффективность удаления металлов (согласно Декрету Франции № 2001/1220)

Металл (параметрическое значение, мгк/л)	*Полное осветление*	*Осветление + доочистка на ГАУ*	*Мембраны обратного осмоса или нанофильтрации*
Барий (700)	До +[1]	++	+++
Кадмий (5)	+	++	+++
Хром (50) Cr(III)	+++	+++	+++
Хром (50) Cr(VI)	–	+++	+++
Медь (1000)[2]	До ++	+++	+++
Ртуть (1)	++	+++	++[3]
Никель (20)	–	+	+++
Свинец (10)	++	+++	+++

Степень удаления:

–: 0–20 %; +: 20–50 %; ++: 50–80 %; +++: 80–100 %;

[1] С коагуляцией сульфатом алюминия или железа, в некоторых случаях в присутствии порошка гипса.
[2] Выход со станции (2000 мгк/л на выходе из крана потребителя).
[3] Очень эффективно, если ртуть ионизирована; может быть хуже, если она задерживается в форме органических соединений ртути.

— декарбонатация известью (каталитическая при величине pH = 9,5 или классическая при pH = 10–11);
— катионная ионообменная смола.

2.9.3. Проблема удаления свинца

Выше отмечено (см. табл. 11), что удаление свинца не представляет трудностей, но фактически он редко присутствует в исходной воде. Свинец попадает в воду чаще всего в процессе ее распределения (см. описание коррозии в гл. 7, п. 4.6), когда сеть состоит из свинцовых трубопроводов или из свинца выполнены сварные швы (припой), главным образом это относится к ответвлениям и внутренним сетям. Нормы во Франции имеют прогрессивный характер:

— до 25 декабря 2013 г. — 25 мкг/л; этот предел может соблюдаться соответствующей обработкой воды:
  • введением пленкообразующего вещества (предназначенного для формирования защитного покрытия гидроксифосфата свинца): фосфорная кислота, ортофосфат и/или полифосфат натрия или цинка;
  • реминерализацией и нейтрализацией очень мягких и кислых вод;
  • частичным умягчением (декарбонатацией) известью или гидроксидом натрия вод, содержащих много бикарбоната кальция;
  • нанофильтрацией;
— с 25 декабря 2013 г. — 10 мкг/л; никакие распределительные сети не должны будут после этой даты содержать элементы свинца или такие материалы, как оцинкованная сталь, латунь и др. Кроме простой замены материалов трубопроводов возможны и другие решения: интубирование (например, полиэтиленом), нанесение покрытий (эпоксидная смола, латекс и др.).

2.10. Радиоактивность

Выбор обработки зависит от присутствующих радионуклидов и проблемы отходов: осадок из отстойников, фильтрующие материалы.

Обработка коагуляцией-флокуляцией хорошо удаляет радиоактивность, связанную с коллоидами.

Декарбонатация известью дает хорошую степень удаления радия и урана.

Фильтрация на активированном угле удаляет некоторые радиоактивные элементы, такие как уран, кобальт, хром, йод, вольфрам и др.

Фильтрация на некоторых специальных материалах, обогащенных оксидами марганца (например, марганцевый зеленый песок), также может давать хорошие результаты, особенно по радию (в каждом случае необходимы испытания).

Обработка на мембране обессоливания позволяет эффективно удалить все растворенные радионуклиды (включая частично растворимые нуклиды Cl^-), однако радон и тритий совершенно не задерживаются.

Удалить радон можно только аэрацией.

Тритий (норма: 100 Бк/л) нельзя удалить никакой обычной обработкой воды, но его содержание в природных водах практически никогда не достигает этого уровня.

2.11. Извлечение солей

Напомним, что избыточное солесодержание (морская или солоноватая вода) может быть устранено только с помощью мембранной технологии обратного осмоса или электродиализа (см. гл. 15) и/или дистилляцией (см. гл. 16).

Если требуется решить проблему двухвалетных ионов (или ионов более высокой валентности), подойдет нанофильтрация, например:

— **умягчение**: нанофильтрация используется много лет в некоторых районах США (особенно во Флориде) для снижения содержания Ca^{2+} и Mg^{2+};

— **сульфаты** (например, воды, загрязненные гипсовыми сбросами, некоторые водоотливы рудников): степень удаления ионов SO_4^{2-} мембранами нанофильтрации в основном между 90 и 98 %.

2.12. Удаление органических веществ

Например, для некоторых подземных вод возникает только одна проблема — удаление ОВ. Она же может преобладать в обработке поверхностных вод. Принимаемая технология может быть весьма разнообразной, в зависимости от природы этих ОВ.

2.12.1. Природные органические вещества — цветность

Гуминовые и фульвовые кислоты (часть которых придает воде цветность) достаточно эффективно удаляются коагуляцией-флокуляцией. Однако потребность в коагулянте может быть повышенной: из-за этого прямой фильтрацией удаляется только 10–30 % этих кислот, тогда как в технологической линии полного осветления с оптимизированной коагуляцией и, в случае необходимости, с совместным использованием ПАУ в отстойнике уменьшение их содержания может меняться от 50 до 80 %. В этих оптимальных условиях молекулы, обусловливающие цветность, в основном полностью удаляются. В некоторых случаях очень строгие требования делают необходимой окончательную доочистку с использованием O_3 и ГАУ, прежде всего в случаях, когда после осветления имеет место остаточная цветность и/или

наличие предшественников тригалогенметанов и других побочных продуктов окисления (см. п. 1.5).

2.12.2. Привкусы и запахи

Если исключить привкус, связанный с минерализацией воды, привкусы хлорфенола в результате плохо проведенного хлорирования и запах, вызванный остаточным хлором, неприятные привкусы и запахи чаще всего происходят либо от промышленных сбросов, либо от метаболизма водорослей, актиномицетов и бактерий (см. гл. 6, п. 3.1.2); в любом случае для определения путей устранения привкусов и запахов следует установить их происхождение, периодичность, природу (дегустация и определение запаха, газово-хроматографический и масс-спектрометрический анализ, когда это возможно). Роль различных стадий обработки можно обобщить следующим образом.

■ **Аэрация**

Позволяет удалить неприятный запах, вызванный присутствием H_2S или некоторых летучих органических веществ (толуола, этилбензола).

■ **Осветление**

Осветление не оказывает заметного действия, но может, напротив, породить неприятные запахи (мертвые зоны, анаэробиоз во время остановок и др.), если гидравлика и эксплуатация не оптимизированы.

■ **Окисление**

Озон является самым мощным окислителем для этих целей, но он эффективен только для некоторых веществ (например, фенолов, что позволяет избежать затем образования хлорфенолов во время хлорирования, некоторых метаболитов водорослей и др.); плохо управляемое озонирование также может дать характерные привкусы и запахи (цветочный, запах зелени и др.).

■ **Активированный уголь**

Может использоваться в виде порошка, если неприятный привкус появляется периодически и есть возможность определять его появление в необработанной воде. Если доза ПАУ в течение длительного времени превосходит среднее значение 15–20 г/м^3, более экономично выбрать фильтрацию на ГАУ, кроме станций, включающих осветление, сочетающееся с технологией **Cristal Etendu** (см. п. 1.7.3).

■ **Комбинированная обработка озоном и активированным углем**

Лучшая обработка для удаления привкусов и запахов. Она также позволяет уменьшить потребность в хлоре в сети распределения, а также конечную вводимую дозу. Она осуществляется на большинстве современных станций.

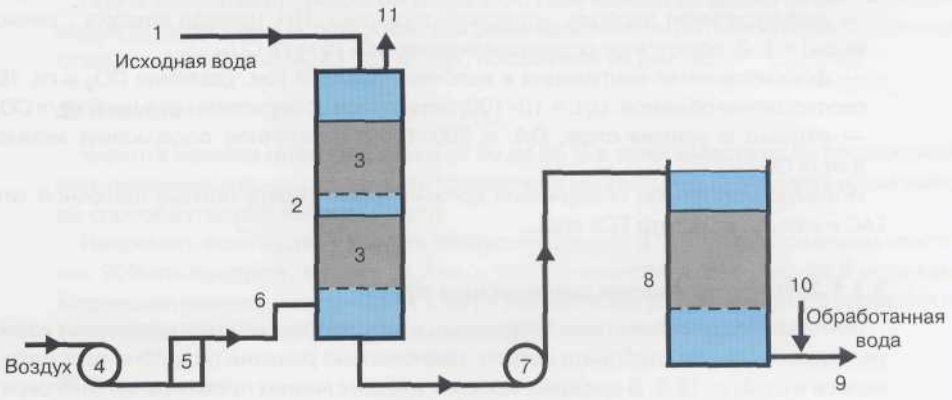
Что касается специфики метаболитов водорослей, уточнения можно найти в п. 1.8.2.

2.12.3. Органические микрозагрязнения

Осветление не действует на большую часть органических микрозагрязнений (кроме детергентов, количество которых оно может уменьшать до 50 %); определяющей обработкой является доочистка воды: ПАУ, ГАУ, O_3 + ГАУ, **Cristal**, **Cristal Etendu** и др. (см. подробно в пп. 1.5, 1.7.2 и 1.7.3).

2.12.4. Особый случай хлорированных растворителей

Если органическое загрязнение воды вызвано только летучими компонентами (например, трихлорэтиленом, тетрахлорэтиленом, хлороформом, тетрахлоридом углерода и др.) в значительных количествах, возможно удаление отдувкой воздухом (стрипаж). Это имеет место в некоторых подводных горизонтах. После отдувки летучих фракций окончательная обработка может обеспечиваться фильтрацией на активированном угле (рис. 42).



1. Подача исходной воды
2. Колонна отдувки
3. Насадка колонны
4. Вентиляция
5. Воздушный фильтр
6. Введение воздуха в колонну отдувки
7. Насос перекачки воды после отдувки
8. Фильтр с ГАУ
9. На распределение
10. Обеззараживание
11. Вытяжная труба (на возможную очистку воздуха)

Рис. 42. Схема установки удаления летучих хлорированных растворителей

3. Изменение кальций-углеродного равновесия

Обработка в целях изменения кальций-углеродного равновесия касается всех вод (поверхностных или подземных), при необходимости в сочетании с более сложными технологическими линиями. Она предназначена:

— *либо для облегчения образования защитного карбонатного слоя Тильманса*, предотвращающего коррозию чугунных или стальных трубопроводов, путем устранения агрессивного CO_2 и вывода величины pH на ее равновесное значение (**нейтрализация**). Если к тому же вода слишком мягкая, обработка также послужит для увеличения полного щелочного и кальциевого титров (ТАС и ТСа) (**реминерализация**);

— либо для уменьшения содержания в воде гидрокарбонатов (**декарбонатация**) и/или кальция (**умягчение**).

Принцип этой обработки рассматривается в гл. 3, п. 13.

3.1. Нейтрализация и/или реминерализация

3.1.1. Нейтрализация агрессивной углекислоты

3.1.1.1. Физическое удаление CO_2

Возможны следующие виды обработки:

— каскад: ΔH = 1–2 м; остаточное содержание равно 10–15 мг/л CO_2;

— разбрызгивание: ΔH = 2–5 м; остаточное содержание равно 5–10 мг/л CO_2;

— диффузионная аэрация, «средние» пузырьки: G/L (расход воздуха / расход воды) = 1–2; остаточное содержание равно 10–15 мг/л CO_2;

— форсированная вентиляция в колонне насадкой (см. удаление CO_2 в гл. 16): соотношение объемов: G/L = 10–100; остаточное содержание меньше 5 мг/л CO_2;

— отдувка в тонком слое: G/L = 500–1000; остаточное содержание меньше 2 мг/л CO_2.

Искомое остаточное содержание должно уравновесить полный щелочной титр TAC и кальциевый титр TCa воды.

3.1.1.2. Нейтрализация химическим путем

Нейтрализация химическим путем чаще всего осуществляется введением извести, гидроксида или карбоната натрия; равновесные реакции подробно рассматривались в гл. 3, п. 13.3. В сложных технологических линиях применяется многократное последовательное введение реагентов на различных стадиях обработки. На станциях, включающих полное осветление с отстаиванием (или флотацией) и фильтрацией используют чаще всего известь, вводимую как минимум в двух точках:

— для **регулирования величины pH флокуляции** (следует отметить, что в этом случае из-за присутствия ионов Ca^{2+} флокуляция проходит лучше, чем с использованием NaOH или Na_2CO_3); на этой стадии можно использовать **известковое молоко**;

— для **установления конечного значения pH** на уровне его равновесного значения pH_S; в этом случае можно использовать **сатуратор**, который поставляет **прозрачную известковую воду**, задерживая примеси извести (см. также п. 3.1.2.1); как вариант, можно применять NaOH.

Нейтрализация агрессивного CO_2 может также осуществляться фильтрацией на нейтрализующем гранулированном материале на основе **$CaCO_3$**, согласно той же реакции и той же технологии, что и для реминерализации этим способом (см. п. 3.1.2.2).

3.1.2. Реминерализация

3.1.2.1. Реминерализация углекислым газом CO_2 и известью

Напомним осуществляемую реакцию:

$$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Исходя из этого уравнения, можно рассчитать, что **для увеличения минерализации (титров TAC и TCa) на 1 °F** (на один французский градус — см. гл. 1, п. 4) надо ввести 8,8 мг/л CO_2 и 7,4 мг/л **чистой** гидратированной извести (или 5,6 мг/л чистой негашеной извести).

■ Углекислый газ

Промышленный углекислый газ поставляется в баллонах под высоким давлением, но более распространено использование охлаждаемых контейнеров «низкого давления».

В некоторых промышленных установках CO_2 может быть получен сжиганием газа (погружные горелки), но из-за загрязнений вследствие неполного сгорания и/или качества исходного топлива использование газа в производстве питьевой воды запрещено.

При обессоливании **морской воды** CO_2, получаемый во время ее дистилляции, может быть собран и использован для реминерализации питьевой воды (например, станция «Alba/Barhein», 43 000 м^3/сут, показанная на рис. 43).

■ Известь

Чистота извести может меняться от 80 до 95 % в зависимости от ее происхождения; очевидно, это надо учитывать при расчете необходимых количеств и при выборе способа употребления продукта.

Например, если надо увеличить жесткость воды на 8 °F с использованием «чистого» 90%-го продукта, вводят 59,2 мг/л чистой извести, т. е. около 65,8 мг/л коммерческой извести, что приведет к загрязнению воды на 6,6 мг/л по ВВ, если они не будут задержаны в сатураторе (см. далее).

■ Реализация

Приведем несколько вариантов реализации для разного качества исходной воды и используемых реагентов:

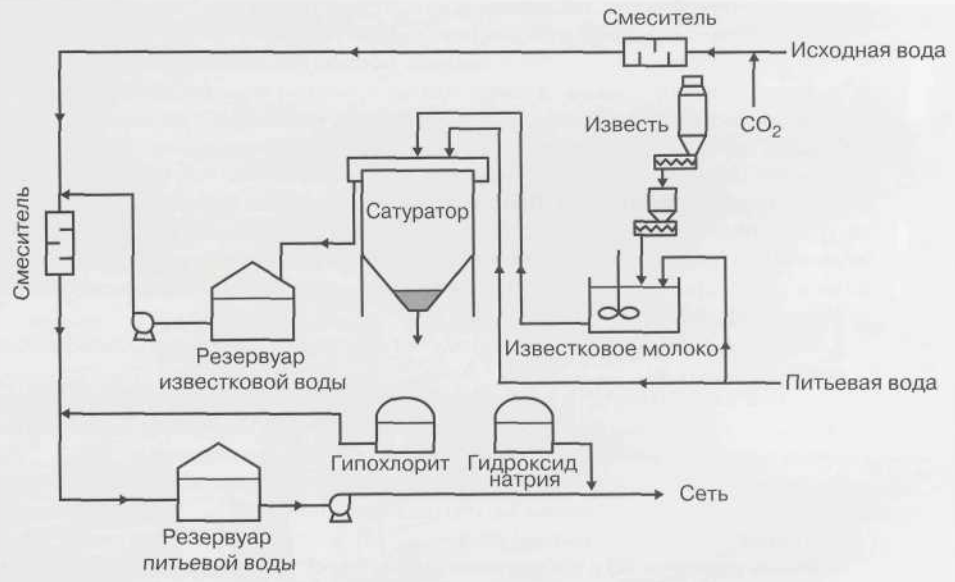


Рис. 43. Станция «Alba/Barhein». Производительность 43 000 м³/сут

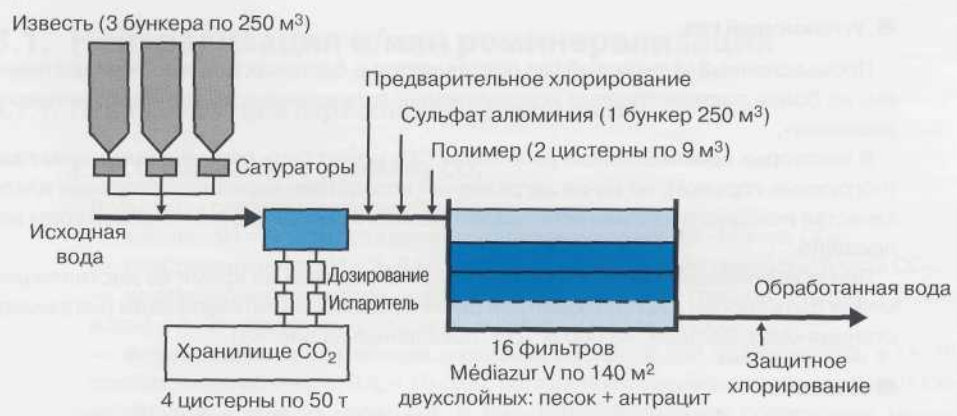


Рис. 44. Схема станции «Asseiceira» в Лиссабоне (Португалия). Реминерализация путем введения CO_2 и извести. Производительность 375 000 м³/сут. Максимальная производительность 500 000 м³/сут

— для **дистиллированной воды**, которой требуется только добавление солей, возможно введение CO_2 и насыщенной известковой воды с помощью смесителя в потоке воды и с доведением уровня pH до его равновесной величины pH_S или даже несколько выше ее (см. рис. 43);

— для относительно чистой **воды водохранилищ** вслед за введением извести и CO_2 может быть предусмотрена простая контактная коагуляция на фильтре. Эта стадия фильтрации позволяет удалить коллоидные вещества и взвешенные частицы из исходной воды, так же как и некоторое количество влияющих на цветность ОВ. Схема подобной станции показана на рис. 44;

— для вод, которые нуждаются в **полной обработке** осветлением, обычно используют реминерализацию в конце технологической линии обработки, т. е. после отстаивания и фильтрации, и, чтобы избежать ухудшения качества обработанной воды, прибегают к применению **сатураторов извести** (см. гл. 20, п. 4.3.2);

— совсем недавно было замечено, что флокуляция мягких вод ставит проблему регулирования величины pH. Действительно, небольшая буферная емкость этих вод редко позволяет поддерживать значение pH в оптимальной зоне действия коагулянта без добавления нейтрализующего реагента; поэтому предлагается проводить реминерализацию в начале технологической линии, перед коагуляцией, что дает следующие преимущества:

- значение pH более стабильно (за счет буферной емкости образовавшихся гидрокарбонатов);
- использование извести до основной обработки позволяет вводить ее в форме известкового молока, поскольку примеси этого продукта благоприятно сказываются на утяжелении хлопьев осадка на стадии осветления;
- сатуратор извести для окончательного регулирования величины pH известью по-прежнему необходим, но его размеры невелики;
- тщательное регулирование величины pH коагуляции обеспечивает оптимальное удаление ОВ и соблюдение нормы по остаточному содержанию коагулянта, находящегося в растворе (прежде всего, Al).

С другой стороны, некоторые процессы, проводимые после отстаивания воды, могут требовать более высоких значений pH (осаждение Mn, биологическая ни-

трификация NH_4^+ и др.). Поэтому необходимо обдумать вопрос о месте реминерализации в линии обработки воды: либо перед отстойником, либо между отстойником и фильтрами.

Гибкое решение состоит в том, чтобы предусмотреть обе возможности, оставляя за оператором оптимальный выбор в зависимости от характеристик исходной воды, которые изменяются в разное время года. С учетом этого следует сохранять минимальную дозу CO_2 в начале линии обработки, чтобы иметь возможность регулировать величину pH, и предусмотреть точку введения и перемешивания реагентов (извести и CO_2) в отстоянную воду перед фильтрами для того, чтобы обеспечить эффективную корректировку значения pH в целях предотвращения перехода алюминия в растворенное состояние.

■ Время контакта

Время контакта зависит от температуры воды и концентрации известкового молока или известковой воды (обычно оно составляет от 2 до 8 мин).

■ Управление процессом

Эффективность процесса «известь + CO_2» зависит от большого числа параметров:
— качества исходной воды: величина pH, титр ТАС, содержание ОВ, температура;
— качества реагентов и/или концентрации маточных растворов;
— расходов растворов реагентов: стабильность дозирующих растворов.

Использование технологии реминерализации известью + CO_2, таким образом, традиционно зарезервировано за **большими станциями обработки поверхностных вод**, *на которых обязательно предусмотрено осветление и которые поэтому* располагают соответствующей аппаратурой и персоналом.

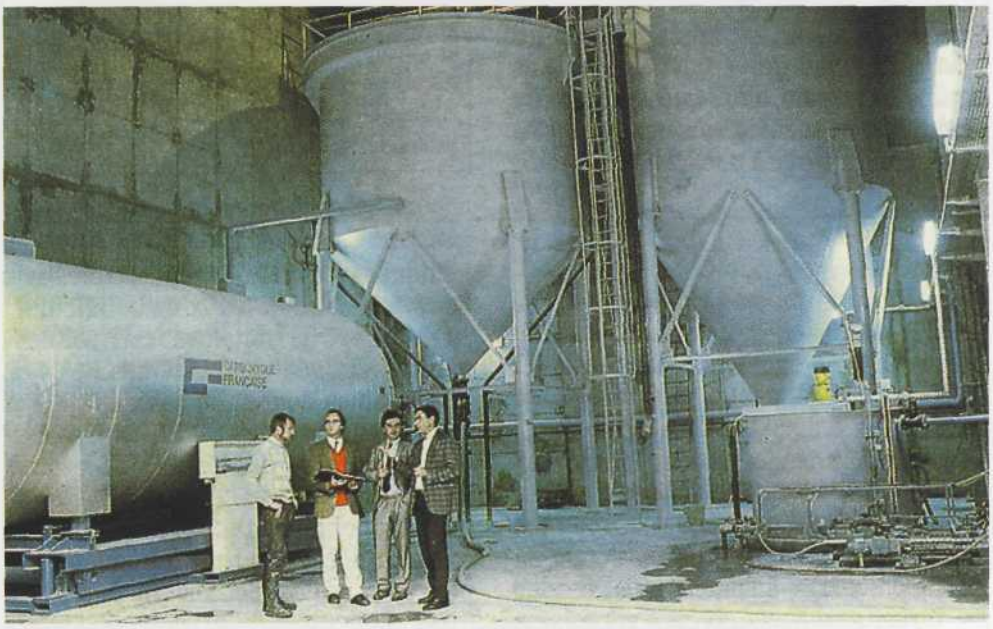


Фото 23. Цех реминерализации введением CO_2 и извести

3.1.2.2. Реминерализация CO_2 и известняком

■ **Реакция**

Теоретически реакция реминерализации выглядит следующим образом:

$$CO_2 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Чтобы увеличить титры ТАС и ТСа воды на 1 °F, нужно ввести 4,4 мг/л CO_2 и 10 мг/л $CaCO_3$.

■ **Реагенты**

Карбонат кальция, обычно используемый во Франции, например литотамн (или известковый гравий), особенно хорошо подходит для реминерализации благодаря реакционной способности, связанной с физическим состоянием. Литотамн продается под различными коммерческими наименованиями, среди которых «Neutralite», «Neutralg», «Timalite» и т. п. Он состоит из останков водных ископаемых типа кораллового известняка (*Lithothamnium calcareum*), значительные месторождения которых существуют в Бретани.

Другие формы известняка, более или менее тонко измельченные, также пригодны к использованию, но при этом надо соответственно установить время контакта (см. ниже).

Химический состав литотамна относительно мало изменяется, основную часть составляет карбонат кальция, 5–10 % карбоната магния и некоторые примеси.

Реакция нейтрализации выглядит следующим образом:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2;$$

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mg(HCO_3)_2.$$

В зависимости от отношения содержания $CaCO_3/MgCO_3$ и процента чистоты коммерческого продукта **потребление известняка морского происхождения** может меняться от 2,2 до 2,4 кг на килограмм нейтрализуемого CO_2.

Иногда предлагается использование продукта на основе более или менее кальцинированной (прокаленной) магнезии: смесь $CaCO_3$, CaO, MgO. Он обладает большей реакционной способностью и поэтому требует меньшего времени контакта; однако присутствие свободных оснований может привести к значению pH, большему величины pH_S, и придать воде высокую способность к отложениям солей жесткости, особенно во время продолжительных остановок станции или при пониженной производительности по сравнению с нормальной. Следовательно, должно осуществляться точное регулирование.

■ **Технология обработки**

Из **порошка** карбоната кальция готовят суспензию, которую затем вводят в воду, содержащую подлежащий нейтрализации CO_2. Но это целесообразно только для обработки поверхностных вод с использованием отстойника.

В данном случае особенно подходит отстойник со слоем взвешенного осадка, поскольку суспензия концентрируется в слое осадка, что позволяет увеличить время контакта (до 30–45 мин); кроме того, примеси карбоната способствуют утяжелению хлопьев осадка, что придает им лучшую отстаиваемость.

Обычно «морской известняк», поступающий в продажу чаще всего в **гранулах**, используется в **фильтрах-реакторах**, гравитационных или напорных, в которых вода просачивается через загрузку. Эффективность таких систем зависит:

— от реакционной способности используемого продукта (пористость, плотность);
— от гранулометрии продукта;
— от температуры;
— от начального значения титра ТАС исходной воды;
— от времени контакта.

На рис. 45 приведен пример имеющихся в распоряжении графиков для определения размеров реакторов с гранулированным морским известняком (для размеров гранул в пределах 1–2 мм). График дает минимально необходимое время контакта для определенного количества CO_2, подлежащего нейтрализации, в зависимости от качества исходной воды и искомой минерализации.

Результат выражается либо через время контакта (минуты), либо отношением часовых объемов (объем/объем в час). На практике из-за многочисленности параметров, которые нужно учитывать [температура, величина титра ТАС, способ контактирования, форма материала (порошок, гранулы и др.) и, прежде всего, допустимая величина остаточного CO_2], определить время контакта в каждом случае желательно экспериментально. Дело в том, что очень трудно добиться нулевого содержания

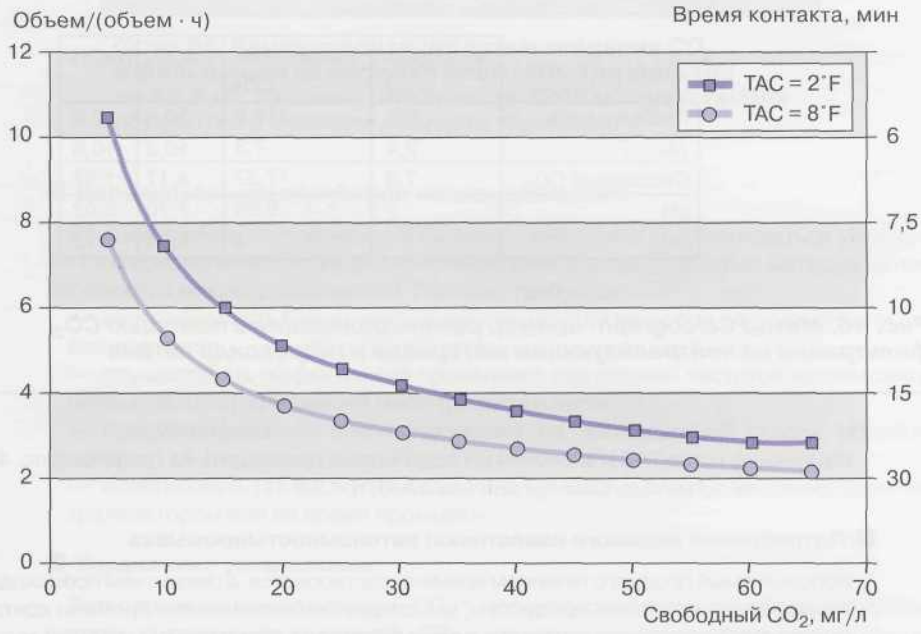
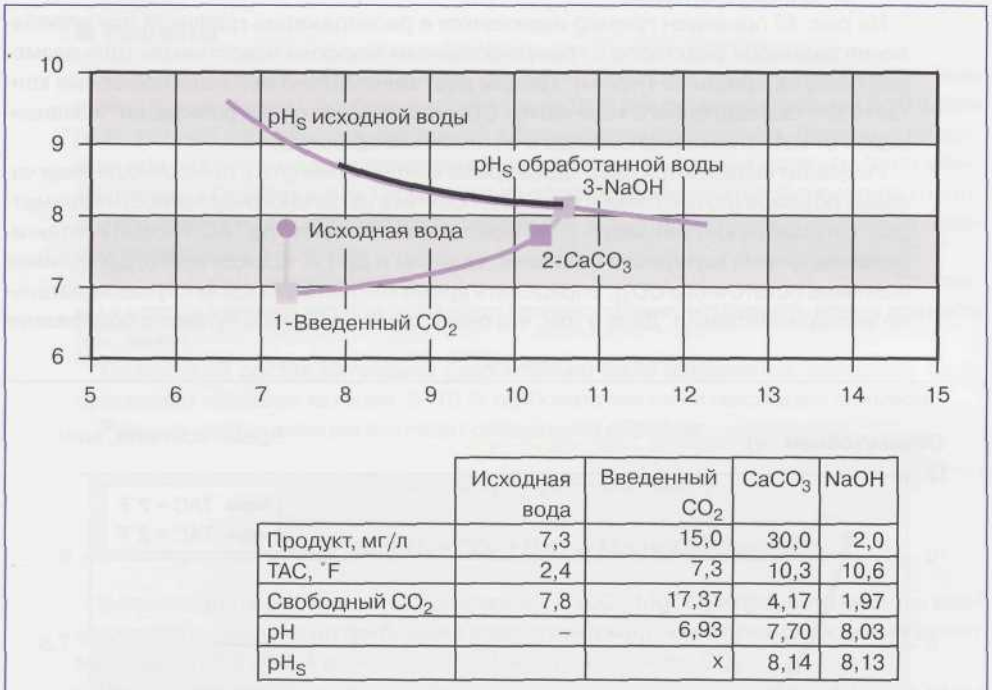


***Рис. 45.** Пример оценки минимального времени контакта для достижения равновесного состояния воды при щелочности 0,2 °F (температура 15 °C)*

агрессивного остаточного CO_2, если только не использовать бесконечное время контакта.

Известно, что на практике лучше всего иметь величину pH меньше равновесного значения pH_S на 0,1, хотя большая часть «Технических заданий на проектирование» требует, чтобы оно было превзойдено (pH = pH_S + 0,1 или 0,2). Поэтому вначале на выходе из фильтров обеспечивают величину pH меньше pH_S на 0,2 или 0,3 (следовательно, оставляя 1–2 мг/л агрессивного CO_2), а затем окончательно выходят на необходимое значение pH введением NaOH (конечная нейтрализация).



	Исходная вода	Введенный CO_2	$CaCO_3$	NaOH
Продукт, мг/л	7,3	15,0	30,0	2,0
TAC, °F	2,4	7,3	10,3	10,6
Свободный CO_2	7,8	17,37	4,17	1,97
pH	–	6,93	7,70	8,03
pH_S		x	8,14	8,13

Рис. 46. Метод Calcograph: пример реминерализации с помощью CO_2, фильтрации на нейтрализующем материале и гидроксида натрия

Изменение титра TAC и значения pH воды можно проследить на графике (рис. 46), построенном по методу **Calcograph** (см. гл. 3, п. 13.3.4).

■ **Потребление морского известняка: автономность/промывка**

Используемый продукт с течением времени растворяется, в связи с чем происходит:
— уменьшение объема продукта и, как следствие, уменьшение времени контакта, что требует предусматривать **периодическую дозагрузку**, которую нужно рассчитывать в зависимости от количества нейтрализуемого CO_2;
— постепенное растворение гранул и, как следствие, образование мелких фракций, которые способствуют забиванию фильтрующего материала, что приводит к необходимости **регулярных и эффективных промывок** (воздух + вода).

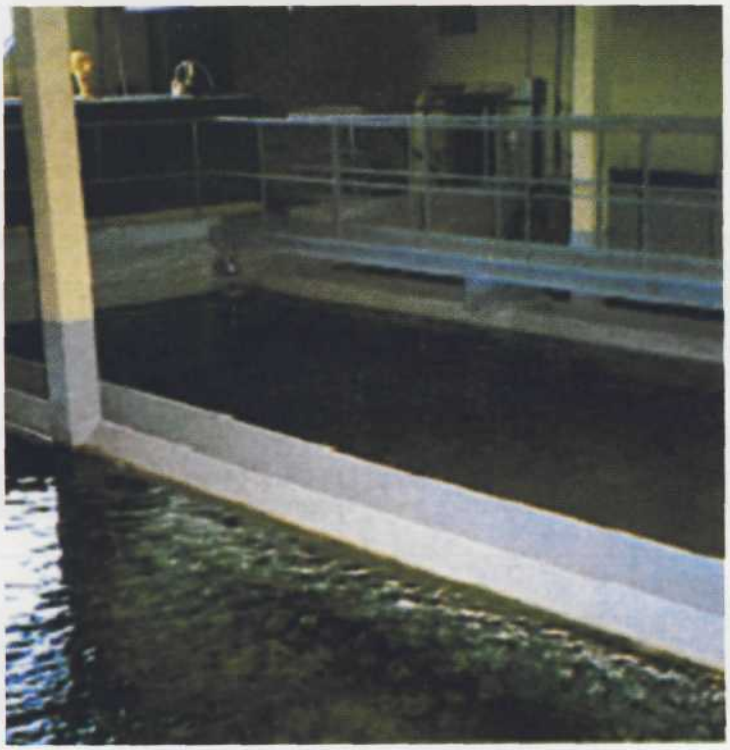


Фото 24. Реминерализация путем введения CO_2 и фильтрации на загрузке Neutralite. Три фильтра по 28,5 м^2. Производительность 7200 м^3/сут (станция обработки в Эпинале, Вогезы, Франция)

■ Дополнительная обработка: обеззараживание

Осуществление нейтрализации на известняке может сопровождаться ухудшением бактериологического качества производимой воды (пористые материалы легко заселяются микроорганизмами). Поэтому требуется:

— контролировать бактериологическое качество воды при ее поступлении и после хранения;

— осуществлять эффективные промывки с постоянной частотой независимо от потерь напора (по меньшей мере три раза в неделю);

— предусматриватьть обеззараживание на последующей стадии обработки воды;

— практиковать (по мере необходимости) введение хлора перед фильтром-нейтрализатором или во время промывки.

■ Управление установками

Технология реминерализации «CO_2 + морской известняк» дает большие преимущества по сравнению со схемой «CO_2 + известь»: она зависит только от дозирования CO_2 (не всегда необходимого), и не существует никакого риска передозировки, которая может привести к производству слишком жесткой воды. Следовательно, она особенно удобна для использования на малых станциях, питаемых водой из скважин, производительность которых часто меняется.

■ **Пределы применимости технологии**

Содержащиеся в воде скважин ионы растворенных металлов (Fe^{2+}, Mn^{2+}) могут выпадать в осадок при контакте с атмосферным воздухом и вследствие увеличения уровня pH. Образованные гидроксиды или оксиды забивают поры фильтрующего материала и задерживают его растворение.

То же самое бывает с цветными водами, содержащими много гуминовых кислот: последние могут выпадать в виде комплексов с металлами или солей кальция, вызывающих те же проблемы.

В этом случае перед реминерализацией должна проводиться предварительная обработка для удаления железа или марганца физико-химическим или биологическим путем (см. п. 2.1 и 2.2) или коагуляция гуминовых кислот солями железа как минимум с последующей фильтрацией через песок.

3.1.3. Потребление реагентов

В табл. 12 показано потребление различных реагентов, рассматриваемых как чистые продукты, и их действие при минерализации воды.

Таблица 12

Реагент — молярная масса	*Потребление, грамм на грамм нейтрализуемого CO_2*	*Увеличение титра TH, °F на грамм CO_2*	*Увеличение титра TAC, °F на грамм CO_2*
Гашеная известь $Ca(OH)_2$ — 74	0,84	0,113	0,113
Гидроксид натрия NaOH — 40	0,91	0	0,113
Na_2CO_3 — 106	2,41	0	0,227
$CaCO_3$ — 100	2,27	0,227	0,227
«Морской известняк» ($CaCO_3 + MgCO_3$)	2,2–2,4	0,227	0,227
«Magno» ($CaCO_3 + MgO$)	1,06	0,151	0,151

3.2. Декарбонатация и/или умягчение

В гл. 3, пп. 2.1 и 11.3, описан процесс, позволяющий умягчать воды, дающие много накипи, методами химического осаждения (декарбонатация) или ионным обменом.

3.2.1. Умягчение декарбонатацией

Если общая жесткость (титр TH) воды велика и сопровождается повышенным полным щелочным титром TAC, воду можно умягчить путем декарбонатации известью. Она может осуществляться:

— «каталитическим» способом в реакторах **Gyrazur**, если нет необходимости проводить совместное осветление и если содержание магния невелико;
— отстаиванием в отстойнике **Densadeg** или любом другом аппарате с рециркуляцией осадка; тогда для осветления следует применять хлорное железо;
— разделением функций осветления и декарбонатации, если периодически возможно присутствие ингибиторов декарбонатации (рис. 47).



Рис. 47. Схема обработки, использованная на станции в Ханнингфилде (Великобритания). Производительность 230 000 м³/сут

Поэтому в обработке питьевой воды:
— или подвергают полной декарбонатации только часть объема воды, а затем смешивают ее с оставшейся частью, осуществляя затем, в случае необходимости, осветление полного смешанного потока;
— или осуществляют лишь частичную декарбонатацию воды с одновременным осветлением. Именно это решение должно быть принято в случаях, когда желательно также удалить железо и марганец.

Если исходная вода содержит больше кальция, чем бикарбоната (TCa >> TAC), необходимо предусматривать декарбонатацию гидроксидом натрия (вариант: известь + карбонат натрия).

Чтобы питьевая вода была приятной в употреблении, нужно вернуть ей некоторую часть титра TAC путем смешивания с частью воды, не подвергавшейся декарбонатации.

Два приведенных ниже примера иллюстрируют разнообразие возможных технологических линий обработки **поверхностных вод**.

На станции в Басс Виннёль (Франция) используется отстойник **Densadeg** с последующей простой фильтрацией на песке с однородной гранулометрией (содержание ВВ на выходе из **Densadeg** всегда ниже 10 мг/л).

На станции в Ханнингфилде (см. рис. 47) обрабатывается вода водохранилища, которая кроме заметной концентрации микроводорослей, ОВ, пестицидов и др. имеет также очень высокую жесткость (24–42 °F). Обработка проводится в следующей последовательности: отстаивание, декарбонатация (известью), фильтрация, доочистка (O_3 + ГАУ). *До модернизации декарбонатация полностью осуществлялась в установке* **Accelator**. При расширении станции для частичного умягчения воды был выбран способ **Gyrazur** (см. гл. 10, п. 3.7). На рис. 47 показана схема обработки, которая включает:

— предварительное озонирование (0,5–2 г/м^3);
— введение коагулянта (5–22 г $FeCl_3$/м^3) и флокулянта полимера (0,05–0,2 г/м^3);
— отстаивание в отстойниках **Pulsator** с единичной площадью 1118 м^2; в них, в частности, удаляются органические вещества, способные ингибировать декарбонатацию;
— введение извести (80–130 г/м^3);
— каталитическая декарбонатация в восьми реакторах **Gyrazur** (см. гл. 10, п. 3.7, фото 24);
— введение H_2SO_4 (0–20 г/м^3) для нейтрализации свободной остаточной щелочности;
— фильтрацию (16 двухслойных фильтров и 8 фильтров **Aquazur V**);
— окисление по технологии **Perozone** (0–1 г H_2O_2/м^3 и 2–4 г O_3/м^3);
— фильтрацию на ГАУ (12 фильтров **Carbazur GH**);
— введение хлора (в форме хлорамина) и H_3PO_4 (для ограничения растворения свинца в сети распределения).

Для **подземных вод** решение должно приниматься отдельно в каждом конкретном случае, например:

— на станции в Исль-Адам установка **Densadeg**, работающая в режиме декарбонатации, размещена перед биологической деферризацией, которая работает при остаточном давлении от установки **Densadeg**;
— в Вилленев-ля-Гаренн станция уже включала нитрификацию с последующей фильтрацией через песок, затем она была модернизирована добавлением стадии частичного умягчения фильтрованной воды в реакторе **Gyrazur** после введения известкового молока и в завершение стадии обработки небольшой дозой



***Фото 25.** Завод декарбонатации воды «Cassan» (регион Исль-Адам). Производительность 350 м^3/ч с возможностью увеличения до 500 м^3/ч*

$FeCl_3$ с последующей двухслойной фильтрацией, корректировкой величины pH серной кислотой, заключительным озонированием и хлорированием для защиты сети распределения;

— в Ратингене (Германия), напротив (см. п. 2.1.2.3, рис. 27), реактор **Gyrazur** расположен в начале технологической линии обработки для осуществления деферризации и деманганизации совместно с частичной декарбонатацией, затем вода аэрируется, осветляется и нитрифицируется на двухслойных фильтрах.

3.2.2. Умягчение на ионообменной смоле

Выбор смол для умягчения воды должен соответствовать законодательству конкретной страны.

Катионные смолы обменивают свои ионы Na^+ на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} обрабатываемой воды. Анионный состав воды не меняется. Таким образом, полученная вода имеет нулевую общую жесткость, она коррозионна, и пить ее неприятно; необходимо поддерживать остаточную жесткость порядка 8–15 °F, умягчая только часть потока воды, который затем смешивается с оставшимся потоком. Этот тип умягчения интересен тем, что он не дает твердых отходов и может осуществляться под давлением.

Карбоксильные смолы позволяют фиксировать ионы кальция, связанные с бикарбонатами; получаемая вода является кислой, поскольку бикарбонаты превращаются в CO_2; следовательно, надо дополнять обработку удалением CO_2 отдувкой, затем окончательной нейтрализацией гидроксидом натрия.

3.2.3. Электродекарбонатация

Если нужно добиться только небольшого снижения содержания кальция, можно также осуществлять осаждение, генерируя ионы OH^- на поверхности электрода во время электролиза воды. В таком случае речь идет об **электродекарбонатации**, которую обычно выполняют непосредственно в трубопроводе.

4. Компактные стандартные установки

В области создания компактных установок, активно развивающейся с тех пор, как некоторые страны приняли постоянно действующие программы обеспечения мелких населенных пунктов качественной питьевой водой, компания «Дегремон» всегда использовала результаты технического прогресса. Так, например, можно упомянуть традиционные установки осветления, описанные в предыдущих изданиях справочника компании, типа **GSF**, **Bidondo**, **Cristal M**. Такие установки могут еще применяться от случая к случаю, однако в настоящее время компания «Дегремон» предлагает установки четырех новых типов.

4.1. Установка UCD

На рис. 48 показана компактная установка компании «Дегремон» **UCD** (от фр. *Unité Compacte Degrémont*). Она выполняет осветление и фильтрацию, что обычно необходимо для производства питьевой воды из поверхностных или подземных вод, не содержащих избыточного количества солей и свободных от химических загрязнений (< 500 мг/л ВВ, при уменьшенной производительности функционирование возможно при содержании ВВ до 2 г/л).



Рис. 48. Принципиальная схема установки UCD (модель с горизонтальным фильтром)

Существует 14 моделей производительностью 5–720 м^3/ч (1,4–200 л/с), смонтированых на рамах. Три из них показаны на фото 26 и 27. Эти установки могут быть автоматическими или полуавтоматическими, в их состав входят:

— электрический шкаф управления;
— узел приготовления и введения реагентов (сульфат алюминия, карбонат натрия или известь, гипохлорит кальция или натрия);
— статический коагулятор и флокулятор с механическим перемешиванием;
— открытый пластинчатый отстойник, работающий на скорости порядка 0,7 м/ч;
— камера накопления отстоянной воды, которая затем забирается откачкой;
— вертикальные или горизонтальные фильтры для напорной фильтрации (скорость 8–12 м/ч) в зависимости от модели, промываемые воздухом и водой (взаимная промывка: резервуар с промывной водой не нужен);
— устройство для обеззараживания хлором.



Фото 26. Две модели установок UCD: 720 (на первом плане) + 540 (на втором плане). Вода из водохранилища Низип (Газинтеп, Турция). Производительность 29 000 м^3/сут



Фото 27. Установка UCD-50 (Тизи Узу, Алжир). Производительность 1200 м^3/сут

Фильтрация под давлением, расположенная после гравитационного отстаивания, за которым можно легко наблюдать, дает преимущества в эксплуатации: более продолжительные фильтроциклы, обработанная вода может поступать прямо в резервуар или сеть (остаточное давление составляет стандартные 2 бара и может быть увеличено при необходимости).

Такие компактные станции производительностью до 80 м^3/ч могут размещаться в контейнерах. Каждая несущая рама подбирается по размерам контейнера. Их размещение на площадке (гидравлическое и электрическое подключение) осуществляется очень быстро, для него требуется только простая опорная плита (если возможно, под навесом, как показано на фото 28) и желоб, соединенный со сточной канавой для удаления осадка отстойников и промывных вод фильтров.

4.2. Установка Pulsapak

Особенно хорошо пользующаяся спросом в Северной Америке компактная установка **Pulsapak** включает металлический отстойник **Pulsatube** (см. гл. 10, п. 3.3) в комбинации с двумя гравитационными двухслойными фильтрами (антрацит + песок). Существуют варианты установок шести стандартных размеров производительностью в пределах 35–135 м^3/ч. Если исходная вода загрязнена умеренно, то можно дополнительно вводить ПАУ, чтобы использовать преимущества взвешенного слоя осадка.

4.3. Установка UEP

Установка UEP для удаления пестицидов размещается после некоторых перечисленных выше установок или непосредственно на прозрачной подземной воде, состоит из одного или двух закрытых металлических фильтров с ГАУ, работающих со скоростью примерно 6 об/ч на объем загрузки под давлением максимум 8 бар. Фильтры промываются только водой (25 м/ч) или, по желанию заказчика, воздухом, за-

тем водой. Существует три стандартных размера установки, которые соответствуют производительности 10–20–50 м^3/ч.

4.4. Установка Ultrasource

Этот тип компактной установки был разработан компанией «Аквасурс» (дочерняя по отношению к компании «Дегремон») с применением мембран ультрафильтрации **Aquasource**, что позволяет осуществлять одновременное осветление и обеззараживание без каких-либо реагентов. Установка размещается в алюминиевом контейнере стандартного размера: 1,8 × 11,5 × 1,25 м (см. фото 28). Установка спроектирована по принципу комода с выдвижными ящиками: в зависимости от числа ящиков (2 или 4) и количества модулей **Ultrazur 100** в каждом из них (по 3 или 4) производятся четыре базовые модели, а также пятая, 24-модульная, с более длинным контейнером (табл. 13).

Таблица 13

Число модулей	6	8	12	16	24
Средняя производительность при 20 °C, м^3/ч	4	5,5	8	11	16

Таким образом, можно легко переходить от одной модели к другой, добавляя модули, что позволяет, при необходимости, распределять инвестиции во времени.



Фото 28. 16-модульная установка Ultrasource (Сан-Дизье, Франция)

Установка функционирует в фронтальном режиме с обратной промывкой каждые 30–90 мин. Эта последняя операция основана на принципе **взаимной промывки** одного модуля обработанной водой от других продолжающих работать модулей, поэтому нет необходимости хранить запас воды для промывки.

Помимо автономности преимуществом установки являются: легкость транспортировки и размещения, электропитание как у бытового прибора от обычной сети 220 В (50 или 60 Гц), потребляемая мощность 2,5 кВт.

Установка укомплектована датчиками и картой микропроцессора, позволяющими непрерывно отслеживать параметры функционирования (расход, давление, проницаемость мембран) на месте размещения или «удаленно» посредством дистанционного контроля и управлять питающим насосом.

5. Реконструкция существующих станций

Удовлетворение растущих потребностей в воде лучшего качества часто осуществляется путем реконструкции и модернизации существующих сооружений, по крайней мере когда ресурсы ограничены и/или когда строительство новых станций не предусматривается в ближайшей перспективе.

Очевидно, что первые действия по реконструкции станции состоят в замене старого, пришедшего в негодность оборудования и ремонте сооружений, с тем чтобы вернуть станции как минимум начальную производительность. Во время этих операций случается так, что замена типа оборудования и материалов позволяет улучшить или облегчить эксплуатацию (например, замена или установка оборудования дозирования реагентов, задвижек регулирования фильтров или отвода осадка из отстойников, расходомеров и др.).

Кроме этих простых действий по приведению станции в рабочее состояние должны быть предприняты меры для достижения более амбициозных целей: увеличение производства обработанной воды и/или повышение ее качества в более совершенном техническом исполнении, соблюдение новых норм качества питьевой воды, снижение расходов и др.

Приведем несколько примеров реконструкций, включающих модернизацию станций.

5.1. Увеличение мощности и/или улучшение качества обработки

Для оптимизации гидравлических условий, если необходимо, предусматриваются различные меры.

■ Изменение химической обработки

Изменение типа коагулянта, добавление окислителя и/или флокулянта и др.

Внедрение реминерализации (CO_2 + известь) для защиты сети распределения (например, станция «Pariacabo» в Куру, Французская Гвиана, или станция «Rivière blanche» на Мартинике).

■ Улучшение коагуляции-флокуляции

Предполагает, например, размещение или модернизацию резервуаров коагуляции и/или флокуляции (станция в Кали, Колумбия; станция «Ngith» в Дакаре, Сенегал).

■ Улучшение отстаивания

Переоборудование старых статических отстойников (дефлекторы, желоба, коллекторы сбора осадка) при необходимости с помощью математического моделирования динамики движения жидкостей и газов (например, станция «Telibong» в Кота-Кинабалу, Малайзия). Преобразование старых отстойников в пластинчатые (например, станция «Piton du Milieu» на о. Маврикий; станция «Rivière blanche» на Мартинике).

Преобразование статического отстойника в отстойник **Pulsator** (например, станция в Александрии, Египет) или отстойника **Circulator** в отстойник **Pulsator** (например, станция в Монтбризоне, Франция).

Преобразование отстойника **Pulsator** в отстойник **Pulsatube** или отстойника **Superpulsator** в **Ultrapulsator** (см. гл. 10, п. 3.3): существует множество таких примеров во Франции, Канаде, США и других странах.

■ **Изменения, касающиеся флотации**

В зависимости от конкретного случая возможно:
— улучшение гидравлики флотации сжатым воздухом;
— преобразование статического отстаивания во флотацию;
— защита существующей флотации предварительным отстаиванием (например, станция в Нзиз-Млатузе, Южная Африка);
— преобразование флотации в статическое отстаивание, простое или тонкослойное (например, станция в Шеньянге, Китай, где мутность может превосходить 3000 NTU).

■ **Фильтрация**

Возможны следующие разнообразные мероприятия:
— замена фильтрующей загрузки (например, станция в Графхеме, Великобритания);
— изменение способа промывки с установкой несущего пола с дренажными колпачками (классического или типа **Azurfloor**) для одновременной промывки воздухом и водой (например, станции «San Martin» в Буэнос Айресе и «Suquia» в Кордобе, Аргентина; «Ngith» в Дакаре, Сенегал; «Piton du Milieu» на о. Маврикий; «Rivière blanche» на Мартинике);
— модернизация регулирующего оборудования (например, станции «Mont Valérien» и станция в Безансоне, Франция; «Umbeluzi» в Мапуту, Мозамбик);
— в случае медленной фильтрации установка предварительной обработки осветлением и/или последующей доочистки озоном + ГАУ (например, станции системы водоснабжения Парижа в Иври и Жуанвиле).

5.2. Выход на новые нормы качества воды

Ниже описаны меры, необходимые для приведения в соответствие нормам некоторых параметров питьевой воды.

■ **Тригалогенметаны**

Для снижения опасности появления тригалогенметанов отказываются от предварительного хлорирования, заменяя его предозонированием (например, станция «Mont Valérien» в Парижском регионе, станции в Лиможе, Метце и в Орли; «Pariacabo» в Куру, Гвиана; станции в Графхеме и Ханнингфильде, Великобритания), и обеспечивают тщательное удаление предшественников появления тригалогенметанов (см. ниже) перед окончательным хлорированием.

■ **Пестициды и другие проблемы, связанные с ОВ (включая привкусы и запахи)**

— Оптимизация коагуляции.
— Введение ПАУ перед отстойником со слоем взвешенного осадка (**Pulsator**), который служит хорошим контактным резервуаром. Например, на станции в Обержанвиле, возле Парижа, для защиты существующих установок нитрификации и фильтров доочистки (фото 29) при обработке подземной воды были установлены отстойники с вводом ПАУ.

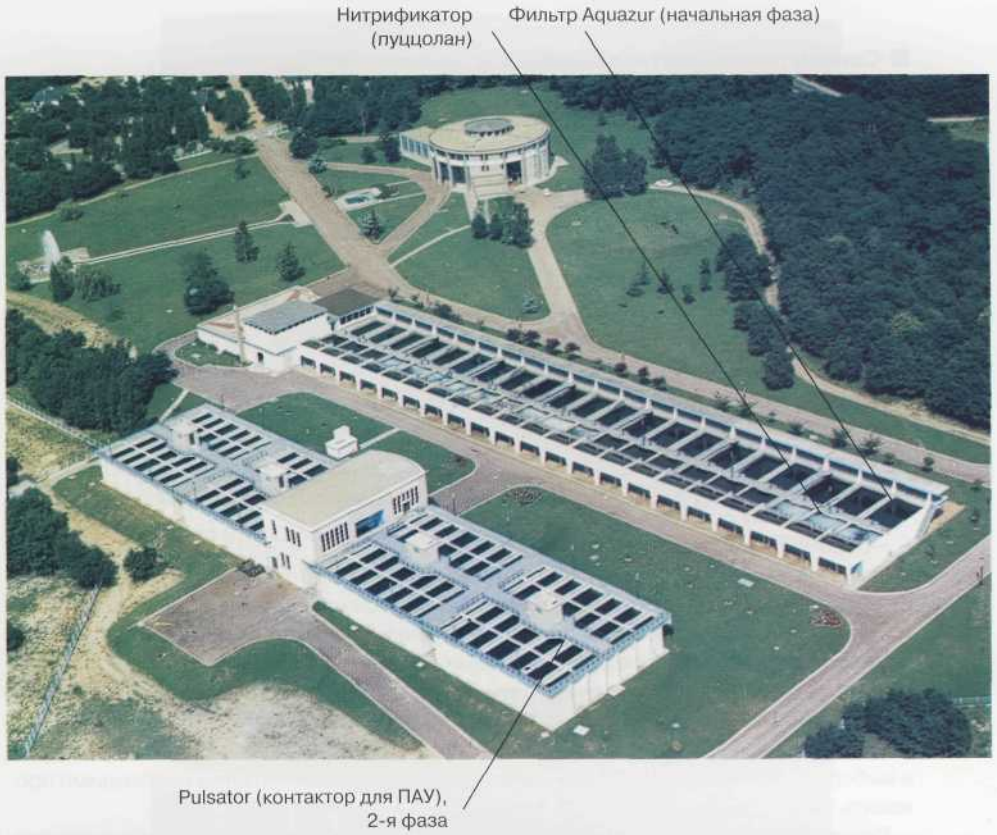


Фото 29. Реконструкция. Производительность 150 000 м³/сут (Обержанвиль, Франция)

— Применение процесса **Cristal** (ПАУ + ультрафильтрация — см. п. 1.7.2) после технологической линии осветления (например, станция в Виньё, Франция).

— Преобразование песчаных фильтров в фильтры с ГАУ [например, станции в Вири-Шатильон и Морсанге (I очередь) около Парижа; завод питьевой воды «Moulle» в Дюнкерке, Франция; станция в Брно, Чехия].

— Сооружение фильтров с ГАУ на второй ступени фильтрации; это решение предпочтительнее предыдущего, если имеется свободное место (множество примеров во Франции, Англии, Италии и других странах).

■ Нитраты

Введение дополнительной стадии денитрификации ионным обменом в конце технологической линии после осветления (например, станция «Kernilis» в Ленсевене или «Rest» в Плуенане) или стадии биологической денитрификации в начале или в середине технологической линии в зависимости от конкретного случая (например, станция «Vivier» в Ниорте, Франция).

■ Аммоний

Введение реактора нитрификации (например, станция в Лувенсьенне возле Парижа; станция «Okhla» в Дели, Индия).

■ **Свинец (профилактика)**

Внедрение декарбонатации известью богатых бикарбонатами кальция вод с очень низким значением pH_S, уравновешивающее содержание CO_2 в которых мешает образованию защитного отложения гидроксикарбоната свинца на поверхности трубопроводов (см. п. 3.2).

5.3. Выводы

Можно привести множество других мотивов реконструкции/модернизации, например автоматизация процесса обработки вод и контроль за ним, охрана окружающей среды, снижение эксплуатационных затрат и др.

В целом реконструкция/модернизация, нередко комплексная, нацелена на увеличение производительности, обеспечение безопасности функционирования станции и др. и предполагает изначально хорошее знание:

— площадки;
— состояния сооружений и оборудования;
— требований к качеству получаемой воды.

Следовательно, необходим **тщательный анализ работы** станции, сопровождаемый, если необходимо, соответствующими исследованиями и даже пилотными испытаниями, позволяющими проверить влияние новых вводимых процессов (оборудования) и пр. на последующие стадии обработки воды. При этом подача воды на распределение не может прерываться — недопустимо останавливать производство на срок, превосходящий время хранения запасов воды в водонапорных башнях сети потребления, поэтому нужно планировать стадийность работ. Таким образом, в выборе нового оборудования и концепции работ руководителям необходимо проявлять творческий подход и свои технические знания.

Среди многочисленных примеров можно привести полностью реконструированную станцию «Rivière Blanche» на Мартинике. На ней:

— достигнуто увеличение производительности с 1200 до 1500 $м^3$/ч без строительства новых сооружений;
— проведена модернизация блока процеживания (решетки Джонсона);
— горизонтальные отстойники с плоским дном преобразованы в пластинчатые отстойники, защищенные на поверхности съемными тентами, с внедрением автоматизированных роботов для удаления осадка;
— выполнена модернизация фильтров (установка несущего пола **Azurfloor** с дренажными колпачками; замена песка, системы промывки воздух + вода, регулирования и др.); значительное увеличение скорости фильтрации, обеспеченное этими мероприятиями, освобождает для другого использования площади, занятые частью старых фильтров;
— предусмотрена реминерализация воды газом CO_2 и известковой водой (приготовленной в сатураторе);
— полностью автоматизировано приготовление и дозирование реагентов, а функционирование станции контролируется компьютером;
— внедрено резервное электропитание от генераторной установки;
— во время проведения работ постоянно поддерживалась стабильная подача воды в сеть распределения.

На иллюстрациях можно видеть: состояние статических отстойников перед реконструкцией (фото 30) и после реконструкции (фото 31); общий вид реконструированной станции (фото 32).



Фото 30. *Станция «Rivière Blanche» (Мартиника) перед реконструкцией. Производительность 28 800 м^3/сут*



Фото 31. *Станция «Rivière Blanche» (Мартиника) после преобразования горизонтальных отстойников с плоским дном*



Фото 32. ***Станция «Rivière Blanche» (Мартиника) после реконструкции. Производительность 36 000 м^3/сут***



Глава 23

1. КОНЦЕПЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ: ОГРАНИЧЕНИЯ 1531

2. ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЙ И ЛИНИЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ 1540

3. ПРИМЕРЫ ТИПИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЛИНИЙ ОБРАБОТКИ ГСВ 1550

Глава 23

Обработка городских сточных вод

В этой главе описываются технологические линии по обработке городских сточных вод (ГСВ), позволяющие достичь необходимого качества перед их сбросом (с учетом местных норм и различных местных ограничений) и даже повторным использованием, включая наиболее продвинутые возможности (непрямое использование в питьевом водоснабжении или производство ультрачистой воды).

В предлагаемых линиях обработки ГСВ используются физико-химические и биологические процессы, основы которых описаны в гл. 3 и 4, а также технологии и технические средства компании «Дегремон»: установки для предварительной обработки, отстойники, фильтры, биологические системы, мембраны (см. гл. 9 и 15).

1. Концепция технологической линии: ограничения

Разнообразие процессов и технологий обработки ГСВ и их комбинаций (см. гл. 4 и 11), особенно принимая во внимание необходимость обработки образующихся осадков (см. гл. 18, п. 1, рис. 1), очень велико. Однако для разработчика проекта

станции обработки ГСВ их выбор сокращается по мере учета многочисленных «местных» ограничений наряду с основной целью — достижением минимальной общей стоимости (амортизация инвестиций и эксплуатационные затраты).

Наиболее важные и распространенные ограничения связаны со следующими факторами:

— природа и изменчивость обрабатываемых ГСВ;
— соблюдение показателей качества обработанной воды и надежности;
— конечное назначение осадков, образующихся на очистных сооружениях;
— воздействие на окружающую среду;
— возможность реализации конструктивных решений;
— ориентация на длительное устойчивое развитие;
— возможная реконструкция всей или части существующих сооружений, что поднимает проблему стадийности проведения работ.

И этим список не исчерпывается.

Сначала мы проанализируем влияние перечисленных ограничений, в п. 2 рассмотрим технологии, которые лучше всего удовлетворяют поставленным целям, а в п. 3 приведем 12 типовых примеров очистных сооружений, спроектированных и построенных в последние годы.

1.1. Природа и изменчивость обрабатываемых ГСВ

Как упоминалось в гл. 2, пп. 4 и 5, затем в гл. 4, п. 1, ГСВ классифицируются по их происхождению (в сухое или дождливое время года), по влиянию на них промышленных сточных вод (ПСВ), иногда попадающих в сеть, и в особенности:

— по величине дневного и часового расходов с учетом изменений, вызванных активностью жителей или промышленности, метеорологическими условиями, другими периодическими событиями (выходные, отпуска и т. п.) и любыми другими факторами, данные о частоте и значительности которых необходимы для оптимизации технологической линии;
— по уровню загрязненности вод взвешенными веществами (ВВ), органическими веществами (ОВ: БПК и ХПК), азотом по Кьельдалю (NK), общим фосфором (РТ) и другими соединениями (в том числе патогенными агентами). Однако, как было отмечено в гл. 4, п. 1.8, этих общих параметров недостаточно, и весьма желательна более точная типология подлежащей обработке воды;
— по наличию дополнительного поступления извне (нечистот из выгребных ям, отходов от чистки сетей канализации или сбросов жиров);
— по способу транспортировки к месту обработки, который определенным образом влияет на природу ГСВ (степень септичности, содержание сульфидов и т. д.); поэтому данные о типе сети (общесплавная, раздельная или комбинированная), ее протяженности и гидравлическом профиле также очень полезны, чтобы предвидеть влияние этих показателей на очистные сооружения.

1.2. Обеспечение качества и надежности

Требуемое качество очистки ГСВ регламентируется местным или национальным законодательством и часто зависит от места сброса. В Европе Директива от 21 мая 1991 г. (см. гл. 2, п. 4.7) определяет три типа зон сбросов, соответствующих трем различным уровням обработки ГСВ:

— обычные зоны;
— чувствительные зоны;
— менее чувствительные зоны.

Примечание. Применение во французском праве этой директивы вызвало появление Постановления от 22 декабря 1994 г., фиксирующего уровни сброса для обычных зон (снижение содержания ВВ и ОВ, ХПК и БПК) и чувствительных зон (снижение загрязнений, связанных с азотом и фосфором).

Эти регламентирующие документы требуют соблюдения показателей качества очищенных ГСВ, в том числе путем установления **минимальных пределов надежности** очистных сооружений во время их эксплуатации: более чем x % полученных результатов должны соответствовать норме, при этом величина x и частота отбора проб определяются с учетом размеров очистных сооружений (см. ссылку к Постановлению NOR: ENVE9430438A или ее резюме в гл. 2, п. 4.7).

Для соблюдения нормативных требований проекты предлагаемых очистных сооружений должны включать:

— **расчет параметров с учетом требований безопасности**, адаптированный к изменению нагрузок;

— **множественные линии обработки** для облегчения проведения тяжелых операций технического обслуживания, необходимых при эксплуатации очистных сооружений;

— **резервное оборудование** для поддержания непрерывности используемых технологических процессов;

— **средства автоматизации и резервные устройства**, способные при необходимости объединить раздельные источники питания, даже вспомогательные, в группы (см. гл. 21, п. 2) в целях обеспечения надежности работы очистных сооружений;

— **системы содействия эксплуатации станции** (см. гл. 21, п. 3).

Еще более строгие требования выдвигают для **прибрежных морских зон**, где разводят устриц и мидий, или **зон купания**, в которых необходимо обеззараживание сбросов в целях уничтожения вредных микроорганизмов. В этих случаях сооружения должны быть укомплектованы дополнительными установками доочистки, снижающими содержание ВВ и облегчающими процесс обеззараживания: УФИ (ультрафиолетовое излучение), хлорирование и озонирование (см. п. 2.3).

В случае повторного использования очищенной воды для нужд промышленности, поливки почв и зеленых насаждений или питьевого водоснабжения (см. гл. 2, п. 4.8), направленного на уменьшение забора воды из природной среды, также применяют дополнительные технологические линии, укомплектованные кроме всего прочего надежными установками обеззараживания.

1.3. Конечное назначение осадка: глобальная оптимизация

Очистные сооружения, каковы бы ни были их размеры, технологические линии и нормы качества очищенной воды, производят осадки: их количество связано с видом самого технологического процесса (первичная обработка, физико-химическая обработка, биологическая обработка).

Значительно снизить количество образующихся осадков можно, только используя специальные установки и влияя непосредственно на технологический процесс обработки ГСВ: так, уменьшение производства биологических осадков ферментативным путем по способу **Biolysis E** или химическим путем по способу **Biolysis O** (см. гл. 11, п. 4) происходит только после введения ферментов или эффективной обработки озоном; в этом случае, если стремятся к максимальному сокращению количества образующихся осадков, первичное отстаивание не рекомендуется.

Технологические линии обработки осадков подробно описаны в гл. 18 и 19. Однако разработчик должен решить задачу общей глобальной оптимизации очистных сооружений, т. е. отдать предпочтение конкретной технологии обработки ГСВ с обязательным учетом типов образующихся осадков и их соответствия возможным вариантам конечного назначения (см. гл. 18, п. 1, рис. 1).

Поскольку какой-либо перечень комбинаций технологических линий обработки ГСВ и осадков будет в любом случае неполным, мы выделим лишь основные тенденции на основе классификации осадков (см. гл. 2, п. 6.1, табл. 69), которые показывают, что:

— **осадки очистных сооружений главным образом являются органическими гидрофильными** и, следовательно, удаление входящей в их состав воды никогда не будет простым;

— **несмотря на значительное содержание ОВ в первичных осадках, присутствие последних положительно влияет на способность к обезвоживанию всей массы осадков** и на теплоту сгорания, облегчая реализацию технологических линий, которые включают разложение ОВ, например сжигание.

Таким образом, только определив конечное назначение осадка, можно выбрать наилучшее сочетание производимых осадков и, следовательно, наиболее подходящую технологическую линию обработки ГСВ. При определении оптимального варианта часто необходимо прибегать к последовательным шагам в проведении расчетов.

Приведем простой пример: предположим, что для технологической линии обработки ГСВ в чувствительной зоне сброса предварительно предусмотрен простой вариант удаления азота — в одну стадию с низкой нагрузкой. При такой обработке образуется очень гидрофильный осадок, дающий при обезвоживании низкое содержание сухих веществ (СВ, примерно 18–22 %), хотя включение в эту линию первичного отстаивания позволило бы достичь более высоких значений.

Разработчик, таким образом, рассчитывал упростить технологическую линию и снизить стоимость очистных сооружений, но тогда ему следовало бы дополнить линию обработки осадков для достижения заданного содержания СВ (например, 30 % путем введения извести) в целях последующего захоронения осадков или последующего их использования в сельском хозяйстве, а в худшем случае предусмотреть затраты на закупку дополнительного топлива для обработки осадков другими способами (сушка, сжигание, пиролиз).

Таким образом, общий баланс покажет разработчику, что вариант извлечения из ГСВ азота технологией с «очень низкой нагрузкой» не является оптимальным, и потому необходимо рассмотреть и другие технологии обработки.

Приведенный пример объясняет то, что для больших современных очистных сооружений (таких как станции «Achéres» и «Valenton» для компании «SIAAP» в департаменте Верхняя Сена в регионе Парижа, Франция) первичное отстаивание является обязательным, даже если образующиеся в результате смешанные осадки требуют дополнительной стабилизационной обработки анаэробным сбраживанием в целях обеспечения их последующего вывоза без риска вредного воздействия и ферментации. С другой стороны, первичные осадки обладают повышенной теплотой сгорания, благоприятной для термических процессов (см. п. 3, рис. 4 и фото 1 и 2).

Как правило, в Европе, где:

— утилизация осадков от сооружений очистки ГСВ в сельском хозяйстве вызывает все бóльшие сомнения;

— захоронение способных к брожению осадков будет запрещено в долгосрочной перспективе,



***Фото 1.** Станция «La Farfana» в Сантьяго (Чили). Производительность 760 000 м³/сут. На первом плане: 8 метантенков объемом 16 000 м³*

основным рассматриваемым решением является энергетическое или тщательно контролируемое сельскохозяйственное использование (устойчивые обеззараженные продукты гарантированного состава и т. д.).

Наблюдаемая сегодня тенденция состоит в том, что:

— **для малых станций** наиболее разумным решением является **местное сельскохозяйственное использование**, часто со **стабилизационной обработкой известью** (кроме отправки осадков на площадки сбора обезвоженных осадков);



***Фото 2.** Станция очистки сточных вод в г. Тур (бассейн Эндр-и-Луара, Франция): вид с воздуха. Производительность 47 000 м³/сут*

— **для больших и средних очистных сооружений** возможны либо прямая энергетическая утилизация, либо **набор решений**, позволяющих эксплуатирующей компании выбрать наиболее благоприятный вариант. При этом **сушка является практически неизбежной стадией** обработки осадков, поскольку она:

- дает возможность минимизировать стоимость транспортировки осадка для любого конечного назначения;
- обеспечивает полностью контролируемое сельскохозяйственное использование осадков, вплоть до их введения в качестве добавки в химические удобрения в целях формирования гарантированного азотно-фосфорно-калиевого (NPK) состава;
- позволяет производить энергетическую утилизацию осадков (сжигание, газификация, совместное сжигание с бытовыми отходами, сжигание при производстве цемента, на теплоцентрали и т. п.).

Прототипом комплексных очистных сооружений ГСВ является станция «Valenton» (для компании «SIAAP»), где возможны все варианты обработки осадков (см. п. 3, рис. 4). В п. 3 приведены примеры действующих в Европе очистных сооружений, на большинстве из которых используется сушка осадков, несмотря на энергетические затраты по снабжению биогазом или даже на применение более сложных технологий когенерации энергии (см. гл. 19, п. 3).

Любые возвраты в начало технологической линии обработки как осадка, так и воды оказывают существенное влияние на качество обработки потока ГСВ, и это влияние как по нагрузке (ВВ, БПК, ХПК, азот и фосфор), так и по расходу должно учитываться при расчете очистных сооружений. Это прежде всего касается:

— установок биофильтрации, формирующих промывные воды, которые:

- или повторно вводятся в начало стадии предварительной обработки;
- или обрабатываются отдельно в технологической линии отстаивания.

Понятно, что в этих двух случаях влияние на технологическую линию обработки ГСВ не будет одинаковым, поскольку промежуточное отстаивание позволяет избежать резких изменений нагрузки (главным образом, возвратов ВВ) и даже расхода (при отстаивании необходимо добиваться более равномерного распределения возвращаемых потоков);

— сбраживания осадков (возвраты ВВ, NH_4^+ и Р). В случае когда технологическая линия очистных сооружений включает стадию биологической дефосфатации, анаэробное сбраживание осадков, как полагают многие авторы, должно быть исключено, поскольку оно вызывает риск существенного увеличения содержания фосфора. На самом же деле значительная часть фосфора снова фиксируется в осадке, что позволяет применять анаэробное сбраживание осадков и биологическое извлечение фосфора из ГСВ (см. гл. 4, п. 2.1.4).

На больших очистных сооружениях, таких как станция «Valenton» или станция в городе Тур (Франция), отдельная обработка возвратов от метантенков может улучшить технологическую линию обработки ГСВ в части удаления и азота (способы **Cyclor** или **Météor**), и фосфора (физико-химическое осаждение из концентрированного потока).

1.4. Воздействие на окружающую среду (эстетика, запахи, шумы): компактность

На выбор технологии очистки ГСВ оказывают большое влияние экологические ограничения:

— очистные сооружения, построенные в городской или жилой зоне, должны занимать минимум места, чтобы как можно лучше интегрироваться в местность

(с точки зрения эстетики и архитектуры), и иметь полное укрытие в целях достижения «нулевой вредности» (шумы, запахи);

— в определенных целях могут проектироваться сооружения самых разных размеров, однако компактные установки лучше всего удовлетворяют амбициозным экологическим задачам.

Современные технологии позволяют **уменьшить размеры** очистных сооружений и таким образом облегчить их интеграцию в окружающую среду:

— **первичное тонкослойное отстаивание**, примененное к обработке ГСВ, развивается в направлении уменьшения размеров традиционных первичных отстойников (например, использование отстойников **Sédipac** или **Sédipac 3D** позволяет снизить производственную площадь в 3–4 раза, **Densadeg 2D** или **4D** — в 5–7 раз);

— ***установки биофильтрации*** (*фильтр* **Biofor**) *успешно могут заменить аэротенки с активным илом (АИ) и осветлители и, в зависимости от конкретных обстоятельств, уменьшить размеры производственной площадки очистных сооружений в 4–7 раз;*

— **мембранная фильтрация** может заменить конечное осветление для отделения осадка от обработанной сточной воды (установка **Ultrafor**); например, размещение установок **Ultrafor** на сооружениях очистки ГСВ в городе Грасс Румигьер (*фото 3*) *позволило уменьшить занимаемую ими площадь почти в 3 раза.*

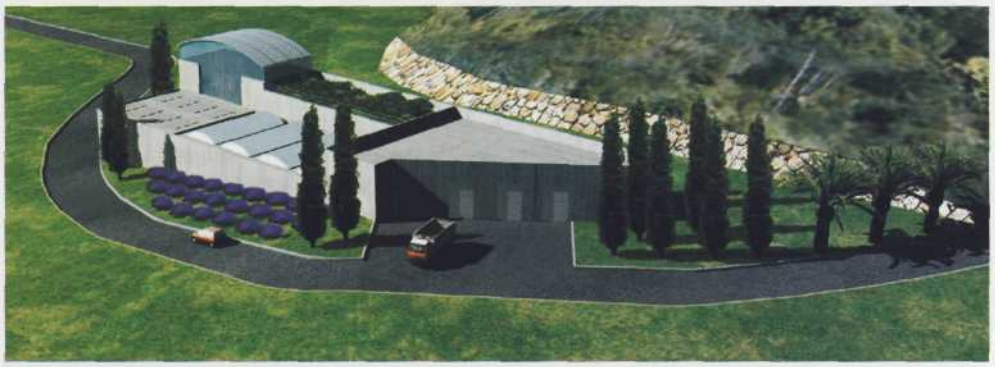


Фото 3. Макет очистных сооружений в Грассе, Франция (23 000 ЭЖ), имеющих в своем составе систему Ultrafor

Компактные сооружения гораздо проще укрывать в целях решения проблем шумов и запахов. Приведем в качестве примера станции очистки ГСВ «Marbella» (Франция) с установками **Densadeg** + **Biofor** (см. рис. 17, п. 3), в Торбейе (Франция) с установками **Densadeg** + **Biofor** или городские очистные сооружения в Ницце, *которые спроектированы еще в 1986 г. по такой же технологической схеме* (первичное тонкослойное отстаивание и биологическая обработка в крытых реакторах с высокой нагрузкой) и размещены вдоль прибрежного Английского бульвара и вблизи аэропорта (фото 4).

Кроме того, такие станции готовы к внутренней перегруппировке сооружений, к размещению установок в едином здании или в местах, защищенных другим образом (под стадионом, паркингом, парком и т. п.), что позволяет также централизовать сбор образующихся газов в целях их дезодорирующей обработки (см. *гл.* 16, п. 2).



***Фото 4.** Укрытые сооружения очистки ГСВ в Ницце (Приморские Альпы, Франция). Производительность 220 000 м^3/сут*

Наконец, компактность очистных сооружений значительно упрощает принятие архитектурных решений.

Поскольку заказчик часто требует, чтобы очистные сооружения, крытые или нет, не вызывали протеста жителей, необходимы как разъяснительные, так и образовательные меры, которые начинаются с соответствующего архитектурного решения с учетом конкретной местности.

Хорошим примером является станция очистки ГСВ «Seine Centre» в городе Коломб (регион Парижа, Франция, для компании «SIAAP»). Ее здание обращает на себя внимание значительностью архитектуры и застекленными фасадами, не акцентируя внимание жителей на том, что это очистные сооружения (фото 5).



***Фото 5.** Фасад станции очистки ГСВ в г. Коломб (Верхняя Сена, Франция). Производительность 240 000 м^3/сут*

1.5. Конструктивные решения

Естественно, что все принятые (после учета сформулированных выше ограничений) технологические решения должны быть осуществимыми с точки зрения устройства фундаментов и требований гражданского строительства сооружений, а также местных условий, связанных:

— с инженерной геологией грунтов;
— с наличием и уровнем водоносного горизонта;
— с существованием риска наводнения;
— с условиями восстановления окружающей среды.

В результате общие стоимости различных вариантов очистного сооружения будут сильно различаться и лишь один из них будет оптимальным.

Примечание. Затраты на общестроительные работы обычно составляют более 60 % от общей стоимости объекта.

Наиболее строгим ограничением является требование по гидравлической стабильности работы сооружений, совместимой с необходимыми и запрограммированными операциями опорожнения отдельных его установок.

Итак, кроме случаев, когда промежуточное повышение расхода сточных вод позволяет установить «автостабильность» очистных сооружений при разумном увеличении стоимости энергозатрат, компактные установки (тонкослойные отстойники, мембранные биореакторы) имеют преимущество в сравнении с сооружениями со значительной поверхностью воды (бассейны аэрации и осветления). Последние вынуждают принимать особые геотехнологические меры, такие как понижение уровня водного горизонта, гидроизоляция установки с откачиванием грунтовых вод и даже укрепление донных плит и балластировка.

1.6. Ориентация на длительное устойчивое развитие

Во время проектирования очистных сооружений учет необходимости длительного устойчивого развития ведет к тому, что кроме общей стоимости следует принимать во внимание, является ли станция:

— более или менее энергозатратной и производящей газ, создающий парниковый эффект;
— производящей минимум отходов (имеется в виду сокращение затрат на их транспортировку и захоронение);
— использующей минимум реагентов (имеется в виду, что их производство способствует эмиссии парниковых газов и постоянному образованию отходов);
— производящей утилизируемые побочные продукты (осадок для использования в сельском хозяйстве, шлаки для производства новых материалов и т. п.).

С учетом совокупности всех ограничений (см. пп. 1.1–1.6), как правило, невозможно выбрать одну оптимальную технологическую линию, и в этом случае, как уже говорилось, главную роль снова играет общая стоимость.

1.7. Частный случай реконструкции очистных сооружений

Изменение норм на сбросы загрязнений и увеличение числа жителей приводят к необходимости модернизации большого числа коммунальных очистных сооружений.

Работы по расширению и приведению в соответствие нормам станций очистки ГСВ вносят значительный вклад в появление новых технологий. Действительно, если на некоторых станциях можно использовать имеющиеся установки (например, насосные станции, способные допустить увеличение расхода; отстойники или аэротенки, трансформируемые в ливневые бассейны или накопители осадков), то бóльшая часть существующих очистных сооружений требует **переосмысления промышленной площадки в целом** по следующим причинам:

— новые мощности, требуемые только для улучшения качества очистки ГСВ, значительно превосходят существующие;

— состояние имеющихся сооружений (здания и оборудование) часто не может обеспечить требуемую надежность и долговечность. Стоимость модернизации и приведения их в соответствие новым нормам часто превосходит стоимость строительства новых установок, адаптированных к новым задачам;

— нормы, касающиеся безопасности, сильно изменились, и приведение старых сооружений в соответствие с ними требует проведения больших дополнительных работ;

— проблематика местоположения новой станции очистки неизбежно будет иной, чем у существующей в момент ее проектирования, поскольку вокруг часто образуется городская среда. Даже если существует и сохранено место для расширения очистных сооружений, экологические ограничения часто таковы, что приходится выбирать другие технологические решения (более компактные и т. д.).

Именно поэтому большинство проектов реконструкции очистных сооружений сводится к незначительным исправлениям, облегчающим, например, стадийность проведения работ в ожидании общей их перестройки.

Однако надо заметить, что модульные по своей структуре линии обработки осадка чаще позволяют продолжать использовать существующие установки или сооружения при условии, что режим их работы остается приемлемым.

Наконец, особенности некоторых технологий обусловливают возможность применения существующих сооружений (по конструкции и производительности) в другой функции, чем это было изначально предусмотрено.

Приведем в качестве примера биологическую мембранную технологию обработки сточных вод (способ и установка **Ultrafor** — см. гл. 11, п. 1.6, и гл. 15, п. 4.1.3) или технологию **Météor** с использованием смешанных культур. В обоих случаях можно обеспечить увеличение производительности или осуществить процесс нитрификации на станции, изначально предназначенной только для обработки углеродных соединений, сохраняя при этом основные ее сооружения.

2. Выбор технологий и линий обработки воды

2.1. Выбор технологий в зависимости от ограничений

В табл. 1 и 2 предлагаются возможные технологии и способы обработки ГСВ в зависимости от размера населенного пункта и целей очистки: в табл. 1 — при небольших ограничениях, а в табл. 2, напротив, — в основном со значительными ограничениями.

Таблица 1
Выбор возможных технологий очистки ГСВ (населенный пункт с незначительными ограничениями)

Размер населенного пункта	*Зона*	*Возможные технологии (технико-экономический оптимум)*
Небольшой (< 10 000 ЭЖ) без особых ограничений, связанных с местностью (месторасположение, близость жилья и т. д.)	Обычная	Активный ил (АИ) с малой или средней нагрузкой *АИ с малой нагрузкой в биореакторах последовательного действия (Cyclor)* Биологические диски
	Менее чувствительная[1]	Лагуна с естественным или принудительным аэрированием Первичное отстаивание
	Чувствительная	АИ с малой нагрузкой АИ с малой нагрузкой в биореакторах последовательного действия (Cyclor) Одновременное физико-химическое удаление фосфатов
Средний (от 10 000 до 100 000 ЭЖ) без особых ограничений, связанных с местностью (месторасположение, близость жилья и т. д.)	Обычная	Предварительное первичное отстаивание или без него + АИ с малой или средней нагрузкой или + АИ в биореакторах последовательного действия (Cyclor)
	Менее чувствительная[1]	*Первичное отстаивание*
	Чувствительная	Предварительное первичное отстаивание или без него + АИ с малой нагрузкой (нитрификация–денитрификация) в классическом аэротенке или в биореакторе последовательного действия (Cyclor) + одновременное физико-химическое или биологическое удаление фосфора
Большой (> 100 000 ЭЖ) без особых ограничений, связанных с местоположением	Обычная	Первичное отстаивание (классическое или тонкослойное), например, в отстойниках Sédipac D или Sédipac 3D + АИ со средней или высокой нагрузкой **+ линия обработки осадков (по выбору)**
	Чувствительная	Могут быть предусмотрены любые линии биологической обработки (со свободными, фиксированными или смешанными культурами), с (или без) предварительным отстаиванием или физико-химической обработкой **+ линия обработки осадков (по выбору)**

[1] Понятие не сохранилось во французском законодательстве и соответствует 50%-му снижению содержания ВВ и 20%-му снижению БПК.

Таблица 2
Выбор возможных технологий очистки ГСВ (населенный пункт со значительными ограничениями)

Ограничение	*Зона*	*Возможные технологии[1] (технико-экономический оптимум)*
Значительные ограничения, связанные с местностью (местоположение, близость жилья, непостоянное количество жителей, климатические условия и т. д.)	Обычная	Первичное отстаивание (предпочтительно тонкослойное в установках Sédipac или Densadeg 2D) или без него Предварительная обработка в сочетании с тонкослойным отстаиванием (Sédipac 3D или Densadeg 4D) АИ со средней нагрузкой на компактных установках (биореактор последовательного действия Cyclor и др.) Биофильтрация с извлечением органического углерода (Biofor C)
	Менее чувствительная[2]	Первичное тонкослойное отстаивание (Sédipac) или с предварительной обработкой (Sédipac 3D)
	Чувствительная	Первичное отстаивание (предпочтительно тонкослойное в установках Sédipac или Densadeg 2D) или без него Предварительная обработка в сочетании с тонкослойным отстаиванием (Sédipac 3D или Densadeg 4D) АИ с малой нагрузкой (с нитрификацией–денитрификацией) в компактных биореакторах последовательного действия (Cyclor) или мембранных реакторах (Ultrafor) Физико-химическое или биологическое удаление фосфатов + доочистка (Densadeg 2D, Filtrazur и др.) в зависимости от требований к сбросу общего фосфора Биофильтрация для удаления органического углерода с нитрификацией и денитрификацией (Biofor CN, N, DN или pré-DN — см. табл. 5) Обработка в аноксидной зоне с низкой нагрузкой + биофильтрация (Biofor CN, DN)
Прием **дождевых вод** дополнительно к бытовым	Независимо от зоны	Ливневый бассейн последовательно или параллельно с основным коллектором. Обработка ГСВ на линии, предназначенной для сухой погоды Отдельная обработка избытка дождевых потоков (физико-химическая с отстаиванием в Densadeg 2D 100)
Обеззараживание (см. п. 2.3)	Пляжная зона или зона разведения устриц или мидий или повторное использование	Мембранная обработка (Ultrafor) с или без УФИ (см. двойной защитный барьер) Обработка УФИ Обработка озоном или перуксусной кислотой Обработка хлором и его производными, если это разрешено Применение лагун
Повторное использование обработанной воды в промышленности, для полива и т. д.	Согласно законодательству	Минимизация содержания взвешенных веществ на предшествующих стадиях линий обработки (фиксированные культуры, мембранный биореактор Ultrafor или третичная мембранная обработка) + УФИ или даже хлор (если это разрешено)

[1] Технологии, позволяющие удобно размещать линии обработки ГСВ или отдельные сооружения для достижения поставленных целей.
[2] Понятие не сохранилось во французском законодательстве и соответствует 50%-му снижению содержания ВВ и 20%-му снижению БПК.

2.2. Технические параметры различных технологических линий

В табл. 4 и 5 приведены средние расчетные технические параметры различных технологических линий в обычных условиях при обработке достаточно концентрированных ГСВ, которые содержат максимум 30 % нетоксичных ПСВ и состав загрязнений которых характеризуется средними данными, указанными в табл. 3.

Таблица 3
Средние показатели состава ГСВ, мг/л

ВВ	300	*NT (общий азот)*[2]	60
БПК	260	*Общий фосфор*	10
ХПК[1]	600		

[1] Включая растворенную часть «стойкой» ХПК (неразлагаемой биологическим путем), содержание которой не превышает 30 мг/л.
[2] Включая стойкий неразлагаемый биологическим путем органический растворимый азот, содержание которого не превышает 2 мг/л.

Для таких ГСВ технические параметры линий обработки определяются:
— **эффективностью функционирования**; при этом в документации нужно приводить расчеты, интервал значений, которые учитывают разумную типологию ГСВ, указывать выбранные материалы и особенности эксплуатации;
— **обычно достигаемыми целями**, которые лучше, чем эффективность, позволяют сравнить достоинства технологических линий по конкретным показателям (принимая во внимание априори те же условия эксплуатации, используемые реагенты и т. д.).

Таблица 4

Технические параметры технологических линий обработки ГСВ с использованием технологий со свободными или смешанными культурами: эффективность очистных сооружений и концентрация загрязняющих веществ на выходе

№ п/п	Технологическая линия	ВВ		БПК		ХПК		Азот по Кьельдалю		Азот общий[1]		Фосфор общий	
		Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л
1	Первичное отстаивание [классическое или тонкослойное (Sédipac)]	50–65	120	25–40	180–225	25–40	400–500	7–12	55			10–20	9
2	Физико-химическая обработка (Densadeg)[2]	70–95	30–90	50–75	75–150	50–75	175–350	10–20	50			70–90	1–2
3	Первичное отстаивание и АИ с высокой нагрузкой	85	< 40	85–90	< 35	80	< 140	20–25	< 45			30	7
4	АИ со средней нагрузкой	90	30	88–92	30	80–85	120	20–25	< 45			25	8
5	Первичное отстаивание и АИ со средней нагрузкой	90	< 30	90–95	30	80–85	110	25–30	< 40			30	7
6	Продленная аэрация с АИ и отдельным осветлением или биореактор последовательного действия (Cyclor)	90	30	92–96	< 20	88–90	90	> 90[1]	< 5	> 75	10–15	30 80[3] > 90[4]	7 2 < 1
7	Первичное отстаивание и АИ с низкой нагрузкой, с нитрификацией и денитрификацией[5]	90	30	95–98	< 20	90	< 90	90[1]	< 5	> 75	10–15	30 80[3] > 90[4]	7 2 < 1
8	Линия 6 или 7 с дополнительной фильтрацией	> 96	< 10	> 96	< 10	> 90	< 65	> 94[1]	< 3,5	> 80	8–12	90[3]	< 1
9	Линия 6 и 7 с дополнительной физико-химической обработкой (Densadeg)	> 96	< 10	> 96	< 10	> 92	< 60	> 94[1]	< 3,5	> 80	8–12	90[3]	< 1
10	Биологическая с АИ с мембранным разделением (Ultrafor)	99	< 1	96–99	< 10	93	50	> 95	< 3	> 80	8–12	30 80[3] 90[5]	7 < 2 < 1
11	Биологическая в одну стадию на смешанных носителях (Météor CN)	90	30	90–95	30	80–85	110	> 90[1]	< 5	> 75	15	30 90[4]	7 < 1

[1] С денитрификацией (согласно расчету).
[2] Эффективность изменяется в зависимости от дозы реагентов и типа ГСВ.
[3] С одновременным удалением фосфора: 80 % общего фосфора.
[4] С дополнительным удалением фосфора: 90 % общего фосфора.
[5] 90 % общего фосфора при соответствующем остаточном растворимом фосфоре.

Таблица 5

Технические параметры технологических линий обработки ГСВ с использованием технологий с фиксированными культурами: эффективность очистных сооружений и концентрация загрязняющих веществ на выходе

№ п/п	Линия	ВВ		БПК		ХПК		Азот по Кьельдалю		Азот общий[1]		Общий фосфор	
		Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л	Эффективность, %	Концентрация, мг/л
12	Первичное отстаивание и орошаемый биофильтр (пластмассовая загрузка) в одну стадию	85	45	80	60	75	175	15–25	50			20	8
13	Физико-химическая обработка (Densadeg) + биофильтрация в одну ступень (Biofor C)	93	20	90	25	87	90	25	45			80–92[2]	0,8–2
14	Физико-химическая обработка (Densadeg) + биофильтрация с нитрификацией в одну ступень (Biofor CN)	95	15	92–95	15–25[3]	88	80	60–80[3]	12–25			80–92[2]	0,8–2
15	Физико-химическая обработка (Densadeg) + биофильтрация в две ступени (Biofor C + Biofor N)	97	10	92–95	5–10[3]	90	70	85–95[3]	3–10			80–95[2]	0,5–1,5
16	Физико-химическая обработка (Densadeg) + биофильтрация с нитрификацией – денитрификацией (Biofor pré-DN или Biofor post-DN)	97	10	96–97	7–12[3]	90	75	91–95[1]	3–5	> 75	10–15	85–95[2]	0,5–1,5
17	Биологическая обработка с высокой нагрузкой + биофильтрация с нитрификацией + постденитрификация биофильтрацией	97	10	96–97	7–12[3]	90	70	91–95[1]	3–5	> 75	10–15[3]	30	7
18	Денитрификация с АИ при высокой нагрузке в аноксидной зоне + биофильтрация (Biofor CN)	93	20	91	25	87	90	90–94	4–6	> 70	15	30	7

[1] С денитрификацией (в соответствии с расчетом).
[2] В зависимости от снижения содержания общего фосфора после первичной физико-химической обработки.
[3] В зависимости от нагрузки по С и N.

2.3. Обеззараживание ГСВ

Обеззараживание очищенных ГСВ особо необходимо в случаях:

— сброса в зону купания (река, озеро или море);

— сброса в зону разведения устриц и мидий (море);

— наличия норм сброса, как, например, во многих американских штатах;

— большинства вариантов повторного использования (как минимум, когда с утилизируемой водой могут контактировать люди: физический контакт, с аэрозолями, при поливе овощей и фруктов и т. п.), начиная с применения в качестве технической воды на самой станции очистки ГСВ.

В гл. 3, п. 12, и особенно в гл. 17, пп. 2–7, приведены основные технологии обеззараживания и ожидаемые результаты применения различных химических дезинфектантов: Cl_2 и его производных (ClO^-, ClO_2, хлораминов), озона и перуксусной кислоты, так же как и обработки УФИ , которая становится главным инструментом обеззараживания на сегодняшний день по причине своей доступной стоимости и отсутствия образования побочных продуктов.

2.3.1. Выбор и расчет параметров обеззараживания

Выбор интенсивности облучения или дозы химических реагентов существенно зависит:

— от степени необходимого обеззараживания, выражаемой либо в логарифме удаления микроорганизмов (2lg–6lg), либо через установленное абсолютное значение остаточного бактериального загрязнения (например, < 10 *E.Coli* на 100 мл);

— от предварительной обработки воды, определяющей остаточное загрязнение:

- по патогенным микроорганизмам;
- по ВВ, цветности и ОВ, которые могут влиять на эффективность обеззараживания:
  - защищая микроорганизмы (ВВ);
  - ослабляя действие УФИ (цветность, ВВ, ОВ, Fe^{3+}, комплексы с Fe и т. п.) в результате снижения прозрачности воды;
  - реагируя с окислителями: любое вещество-восстановитель (ОВ, а также S^{2-}, NH_4^+, Fe^{2+} и т. п.) конкурирует с микроорганизмами за воздействие окислителя, что приводит к повышению дозы обеззараживающего реагента.

В табл. 6 приведены типичные концентрации общих и фекальных колиформ перед обеззараживанием в зависимости от предварительной линии обработки.

Технологический расчет обеззараживания предполагает прежде всего хорошее знание или по меньшей мере хорошую оценку всех этих параметров. Если эти данные отсутствуют, то можно воспользоваться информацией из табл. 7 — в ней приведены обычные показатели обеззараживания на различных стадиях обработки ГСВ.

Для выбора наиболее подходящего варианта обеззараживания можно следовать алгоритмам, приведенным на двух упрощенных блок-схемах (рис. 1 и 2), в которых указаны основные вопросы, которые следует ставить в отношении ГСВ после первичной или вторичной обработки.

Примечание. Третичное обеззараживание (на рис. 2) предполагает фильтрацию сточной воды после вторичной ее обработки. Все параметры обеззараживания выражены количеством бактерии *E. coli* (EC) или фекальных колиформ (CF) в 100 мл сточных вод. Надо заметить, что для яиц глистов (гельминтов) достаточно эффективна лишь обработка осветлением и фильтрацией.

Таблица 6

Типичные концентрации колиформ в ГСВ после различных стадий обработки

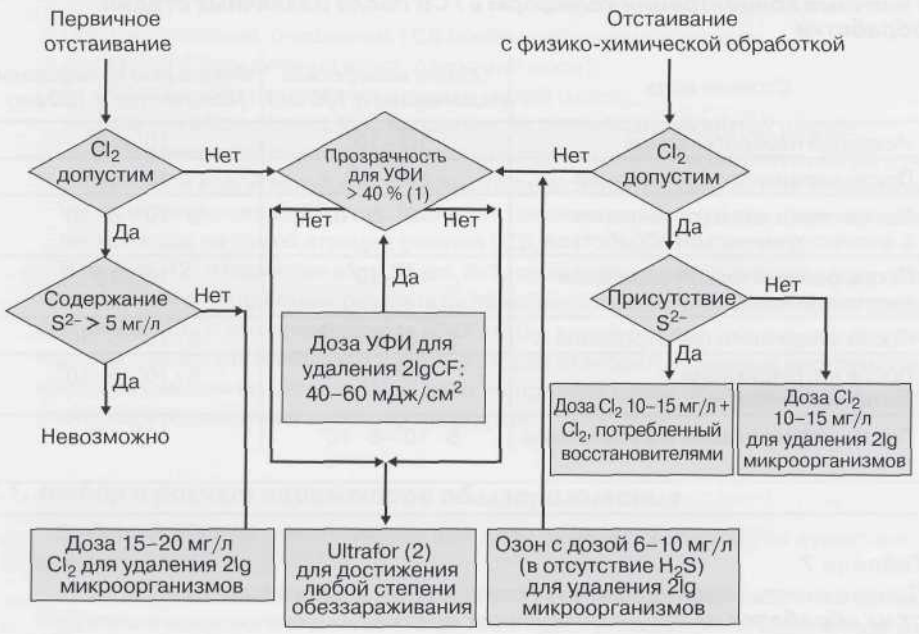
Сточная вода	*Общие колиформы (количество в 100 мл)*	*Фекальные колиформы (количество в 100 мл)*
Исходная необработанная	10^8–10^9	10^7–10^8
После первичного отстаивания	10^8–10^9	10^7–10^8
После первичного отстаивания с физико-химической обработкой	$5 \cdot 10^7$–$5 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^6$–$5 \cdot 10^7$
После биологической обработки (активным илом)	10^6–10^7	10^5–10^7
После вторичного фильтрования	$5 \cdot 10^5$–$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^4$–$5 \cdot 10^6$
После нитрификации (активным илом)	10^5–10^6	$5 \cdot 10^4$–$5 \cdot 10^6$
После нитрификации и фильтрации	$5 \cdot 10^4$–$5 \cdot 10^5$	10^4–10^6

Таблица 7

Прозрачность (проницаемость) сточных вод в зависимости от их обработки на предшествующих стадиях

Технологическая линия обработки	*Основные показатели качества сточной воды, мг/л*				*Прозрачность обработанной воды без фильтрования пробы, %/см*
	ВВ	*БПК*	*ХПК*	*Азот общий*	
АИ или ПО + биофильтр для удаления С	< 30	< 30	30–90	30–55	40–55
АИ + Ф	< 10	< 15	35–70	25–50	50–60
АИ с нитрификацией или ПО + 2 биофильтра для удаления С и нитрификации	10–25	5–15	30–50	20–30	55–65
АИ + дефосфатация	10–25	10–20	30–70	30–55	50–60
АИ с нитрификацией, денитрификацией и дефосфатацией	10–20	5–15	20–45	10–20	60–70
АИ с нитрификацией + денитрификация + дефосфатация + Ф	< 10	< 5	20–35	< 5	60–75
ПО + 3 биофильтра для удаления С, нитрификации и денитрификации	10	< 10	20–40	< 10	60–75
Мембранный биореактор Ultrafor	< 2	< 3	20–30	< 5	70–80

Примечание. АИ — активный ил; Ф — третичная фильтрация; ПО — первичное отстаивание.



(1) Исключительный случай очень разбавленной и холодной исходной сточной воды после классического первичного отстаивания с возможной физико-химической обработкой.

(2) Очень высокая инвестиционная стоимость, но это единственно приемлемое решение для обработки хотя бы части расхода сточной воды при необходимости обеспечить извлечение фекальных колиформ на уровне 3lg при остаточном их содержании менее 100 единиц в 100 мл. В противном случае необходима полная вторичная обработка (см. рис. 2).

Рис. 1. Обеззараживание сточной воды после ее первичной обработки

2.3.2. Бактериологические подсчеты

Бактериологические подсчеты в ГСВ, хотя и более легкие, чем подсчеты вирусов или простейших, еще достаточно несовершенны, и основной проблемой является отбор проб (см. гл. 5, п. 2). Кроме того, число бактерий в ГСВ подвержено естественным колебаниям в зависимости от гидравлического режима в сетях водоотведения, и эти изменения выявляются как на входе, так и на выходе со стадии обеззараживания. Действительно, определить реальное положение дел и проверить эффективность обеззараживания можно только с помощью статистического анализа при условии правильной интерпретации получаемых результатов.

В табл. 8 приведен анализ статистических данных по взятым за 4 мес (70 значений) пробам в отношении количества фекальных и общих колиформ в обрабатываемых ГСВ на одной станции до и после их обеззараживания с помощью УФИ. В зависимости от способа представления результаты имеют отклонения в 1–10 раз

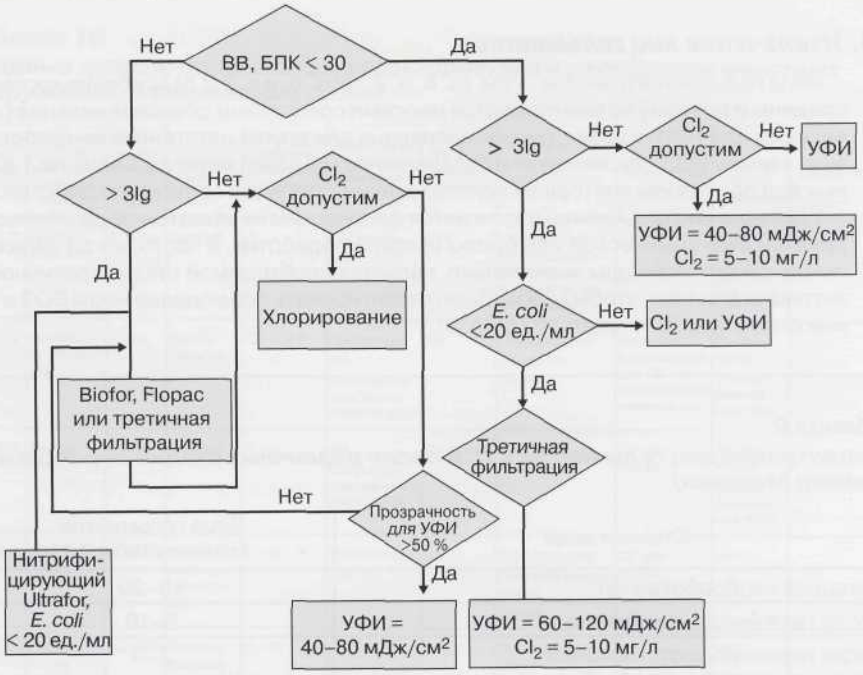


Рис. 2. Обеззараживание сточной воды после ее вторичной обработки

(см. среднее геометрическое и 95%-ю достоверность; последнее означает действительность величины в течение 95 % времени). Все способы преставления данных сосуществуют и являются оправданными с большей или меньшей степенью надежности, требующейся для обеззараживания.

Таблица 8
Статистический анализ результатов обеззараживания

	Количество общих колиформ (на 100 мл)			*Количество фекальных колиформ (на 100 мл)*		
	На входе	*Обработанная вода*	*Эффективность, lg*[1]	*На входе*	*Обработанная вода*	*Эффективность, lg*[1]
Среднее геометрическое	$3 \cdot 10^4$	48	2,8	$7,6 \cdot 10^3$	8	3
Медиана	$2,5 \cdot 10^4$	64	2,2	$8,3 \cdot 10^3$	10	3
Среднее	$5,6 \cdot 10^4$	109	1,8	$1,6 \cdot 10^4$	33	1,8
80%-я достоверность	$9,4 \cdot 10^4$	201	1,8	$2,2 \cdot 10^4$	42	1,8
95%-я достоверность	$2,0 \cdot 10^4$	402	2,5	$6,7 \cdot 10^4$	118	2,5

[1] Эффективность = снижение численности микроорганизмов.

2.3.3. Извлечение яиц гельминтов

Яйца гельминтов (глистов — см. гл. 6, п. 2, табл. 5, и п. 3.2.5) особенно хорошо защищены и поэтому не уничтожаются многими средствами обеззараживания (химическими или УФИ) в дозах, рекомендованных для других патогенных микроорганизмов, однако ВОЗ рекомендует их удаление по меньшей мере до 1 яйца на 1 л сточных вод при любом повторном использовании этих вод в сельском хозяйстве.

Удаление яиц гельминтов достигается физическим их захватом на различных стадиях физико-химической или биологической обработки, и часто, когда заражение исходной сточной воды значительно, является необходимой стадия третичной фильтрации для того, чтобы можно было гарантировать соблюдение норм ВОЗ в течение более чем 95 % времени (табл. 9).

Таблица 9

Концентрация яиц гельминтов в ГСВ после различных стадий обработки (пример Мексики)

Сточная вода	*Яйца гельминтов (количество в 1 л)*
Исходная необработанная	10–30
После первичного отстаивания	5–10
После первичного отстаивания с физико-химической обработкой	2–5
После вторичной обработки активным илом	< 1–3
После вторичного фильтрования	< 1

3. Примеры типичных технологических линий обработки ГСВ

Для иллюстрации сформулированных ранее в этой главе соображений ниже приводятся краткие описания технологических линий обработки ГСВ недавно построенных компанией «Дегремон» очистных сооружений производительностью от 20 тыс. до 2,7 млн ЭЖ, которые существенно различаются целями их строительства:

— от одного только удаления органических углеродных загрязнений до получения ультрачистой воды (подпитка котлов высокого давления);

— от соответствия незначительным экологическим ограничениям до интеграции в городскую среду.

В табл. 10 приведены основные заслуживающие интереса характеристики этих очистных сооружений, а схематические описания соответствующих технологических линий, приведенные на рис. 3, 4, 6, 8, 10–17, включают:

— основные процессы обработки сточной воды и осадков, а также технологии и/или технические средства компании «Дегремон». Для упрощения представленных описаний возвраты от обработки осадков приводятся не всегда;

— технические параметры, которые являются либо ожидаемыми, либо уже фактическими для этих очистных сооружений;

— комментарии, которые обращают внимание на наиболее интересные элементы описываемой станции.

Таблица 10

Сводные данные по основным характеристикам двенадцати очистных сооружений, описываемых далее

Пункт/номер рисунка	Название и/или место положения станции	Производительность, ЭЖ	Ограничения	Цель обработки (удаление загрязнений)	Технологическая линия обработки ГСВ	Наличие дождевых вод	Технологическая линия обработки осадков	Конечное назначение осадков	Третичная обработка воды	Примечания
П. 3.1/3	«Gabal», Египет	2,7 млн.	Слабые	С	Первичная АИ	Нет	Сбраживание с использованием биогаза в термических двигателях	СХ	Да Обеззараживание Cl_2	
П. 3.2/4	«Valenton 2», Франция	1 млн.	Значительные	С + N + P	Первичная АИ Нитрификация/денитрификация	Да	Сбраживание Сушка Пиролиз	Добавка в удобрения для СХ или термическая утилизация	Да частично Обеззараживание УФИ	
П. 3.3/6	Милан (юг), Италия	1 млн.	Слабые	С + N	АИ Нитрификация/денитрификация	Да	Фильтр-прессование Сушка	СХ или сушка	Да частично Обеззараживание УФИ	
П. 3.4/8	Брно, Чехия	0,5 млн.	Расширение и реконструкция	С + N + P	Первичная АИ	Да с ЛБ	Сбраживание Центрифугирование Сушка	СХ или сушка	Нет	
П. 3.5/10	Далянь, Китай	430 000	Значительные	С + N	Первичная Biofor C + N и N	Нет	Центрифугирование	СХ	Нет	
П. 3.6/11	Корк, Ирландия	440 000	Значительные	С	Первичная БПД	Да с ЛБ	Сбраживание Ленточный фильтр Сушка	СХ или сушка	Нет	
П. 3.7/12	Айршир, Шотландия	310 000	Слабые	С	АИ с высокой нагрузкой	Нет	Центрифугирование Сушка	Совместное сжигание или захоронение	Нет	
П. 3.8/13	Густров, Германия	60 000	Слабые	С + N + P	БПД	Да с ЛБ	Центрифугирование	СХ или сушка	Нет	
П. 3.9/14	Валанс, Франция	155 000	Средние	С + N	АИ с низкой нагрузкой	Да	Центрифугирование Сжигание	Термическая утилизация	Нет	Обработка отходов от чистки сетей канализации: песка — способом Arenis и жиров — способом Biomaster
П. 3.10/15	Грасс, Франция	23 000	Очень сильные	С + N + P	Ultrafor	Да	Центрифугирование Известкование	СХ	Нет	
П. 3.11/16	Семпра, Мексика	120 000	Надежность	Всес производством ультрачистой воды	АИ Декарбонатация Двухступенчатый ОО Электродеионизация	Нет	Центрифугирование	–	Да ОО для повторного использования	Использование на охлаждение, подпитку котлов и питьевые нужды
П. 3.12/17	«Marbella», Биаритц, Франция	95 000	Значительные	С + P	Densadeg Biofor	Да	Центрифугирование Известкование	СХ или захоронение	Нет	

Примечание. ЛБ — ливневый бассейн; СХ — сельское хозяйство; БПД — биореактор последовательного действия; ОО — обратный осмос.

Примечания:

1. Номинальными названы значения, зафиксированные в контракте и характеризующие ГСВ на входе и/или на выходе из очистных сооружений.
2. Ожидаемыми названы значения, которые ожидаются с наибольшей вероятностью.
3. Наблюдаемыми названы значения, являющиеся статистическими результатами, которые представлены в форме среднего значения или процента достоверности (процентиля).

3.1. Станция «Gabal El Asfar» (Египет)

Станция «Gabal El Asfar 2» (рис. 3) является расширением сооружений «Gabal El Asfar 1» и позволяет в обычных условиях обеспечивать **удаление только органических загрязнений** с использованием активного ила при средней нагрузке.

Следует отметить гибкость работы аэротенков, которые состоят из двух частей:

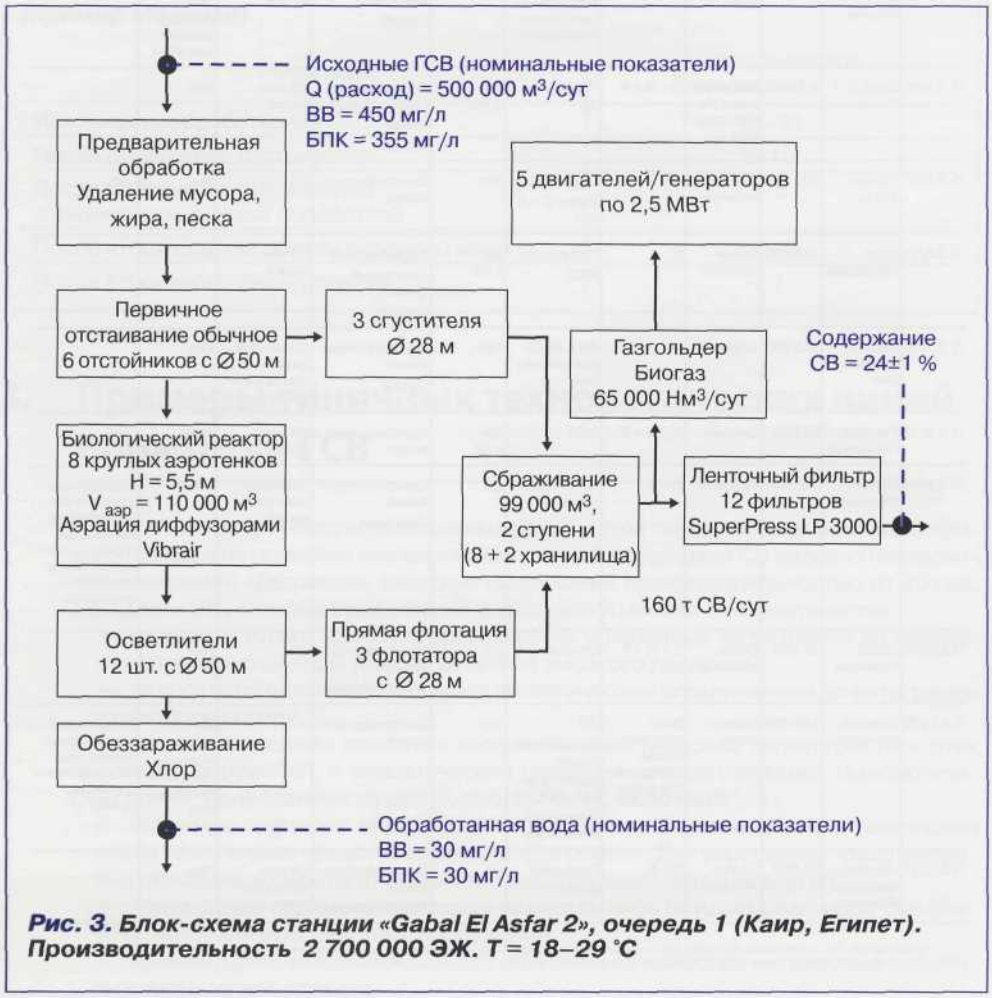


Рис. 3. Блок-схема станции «Gabal El Asfar 2», очередь 1 (Каир, Египет). Производительность 2 700 000 ЭЖ. Т = 18–29 °С

— центральная зона 1: 33 % общего объема аэротенка с возможностью использовать половину зоны в аноксидном режиме в период малой нагрузки;
— кольцевая зона 2: 67 % общего объема аэротенка, постоянно аэрируемая, но с возможностью прерывания работы при малой нагрузке.

Кроме того, аэротенки снабжены оборудованием и приборами для контроля процесса нитрификации в летний период.

Аэрация с помощью диффузоров **Vibrair** обеспечивает лучшие характеристики по эффективности передачи кислорода в воду, чем у поверхностных аэраторов.

Сбраживание осадков в восьми первичных метантенках с двумя накопителями позволяет получить достаточно газа, чтобы покрыть с помощью термических двигателей около 60 % энергетической потребности очистных сооружений.

3.2. Станция «Valenton 2» (Верхняя Сена, Франция)

Станция «Valenton 2» является расширением сооружений «Valenton 1» в целях удвоения производительности. Новые сооружения (проект 2001 г.) занимают в 2 раза меньше места, чем «Valenton 1» (проект 1983 г.), хотя на них дополнительно осуществляется биологическая дефосфатация и более полно извлекается азот. Кроме этого производится обработка дождевых вод.

Особенности станции «Valenton 2» (рис. 4, фото 6):
— все возвраты от обработки осадков обеих станций возвращаются на вход в технологическую линию станции «Valenton 2»;
— оригинальная форма аэротенков, работающих по принципу почти поршневого потока (вытеснения) (рис. 5);
— повышенная скорость первичного отстаивания, что позволяет сохранить в сточной воде больше частиц углерода для увеличения эффективности биологической денитрификации и дефосфатации;
— укрытие установок, требующих особого внимания (первичных отстойников, сгустителей, накопителей осадков — фото 7);
— обработка осадка различными способами (см. п. 1.3), дающая возможность:
  • после сушки использовать осадки в сельском хозяйстве и вводить в качестве добавок в состав удобрений;
  • после сушки и пиролиза направлять осадки на производство энергии (см. гл. 19, п. 4.3), необходимой для сушки;
— частичное повторное использование обработанной на станции воды для промышленных нужд после дополнительной фильтрации и обеззараживания с помощью УФИ.



Фото 6. Фасад станции «Valenton 2» (Верхняя Сена, Франция)



Фото 7. Крытый первичный отстойник на станции «Valenton 2»

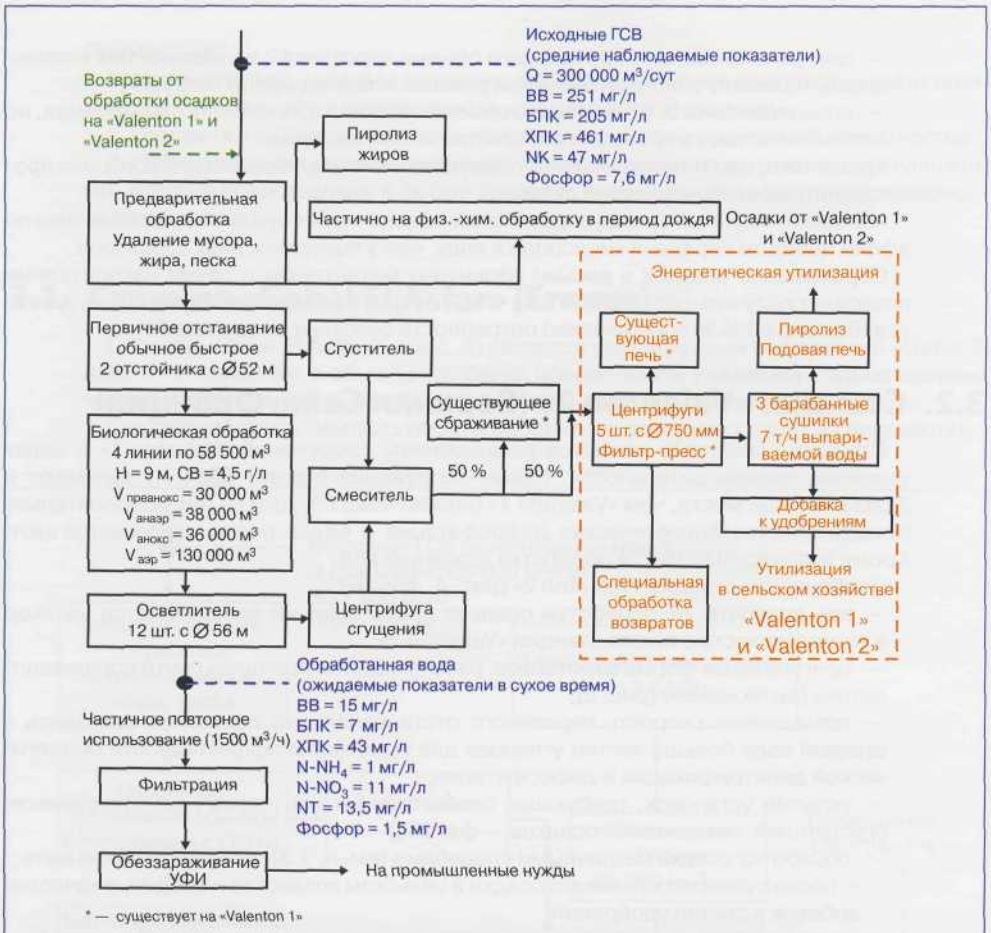


Рис. 4. Блок-схема станции «Valenton 2» для компании «SIAAP» (Верхняя Сена, Франция). Производительность 1 000 000 ЭЖ. T = 12–25 °C

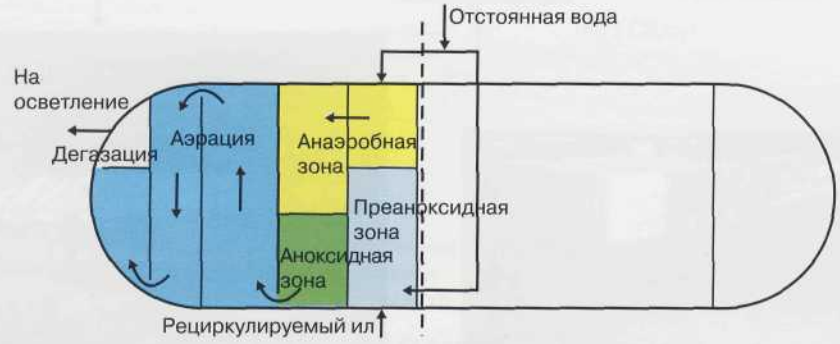


Рис. 5. Расположение зон биологической обработки

3.3. Станция в южной части Милана (Италия)

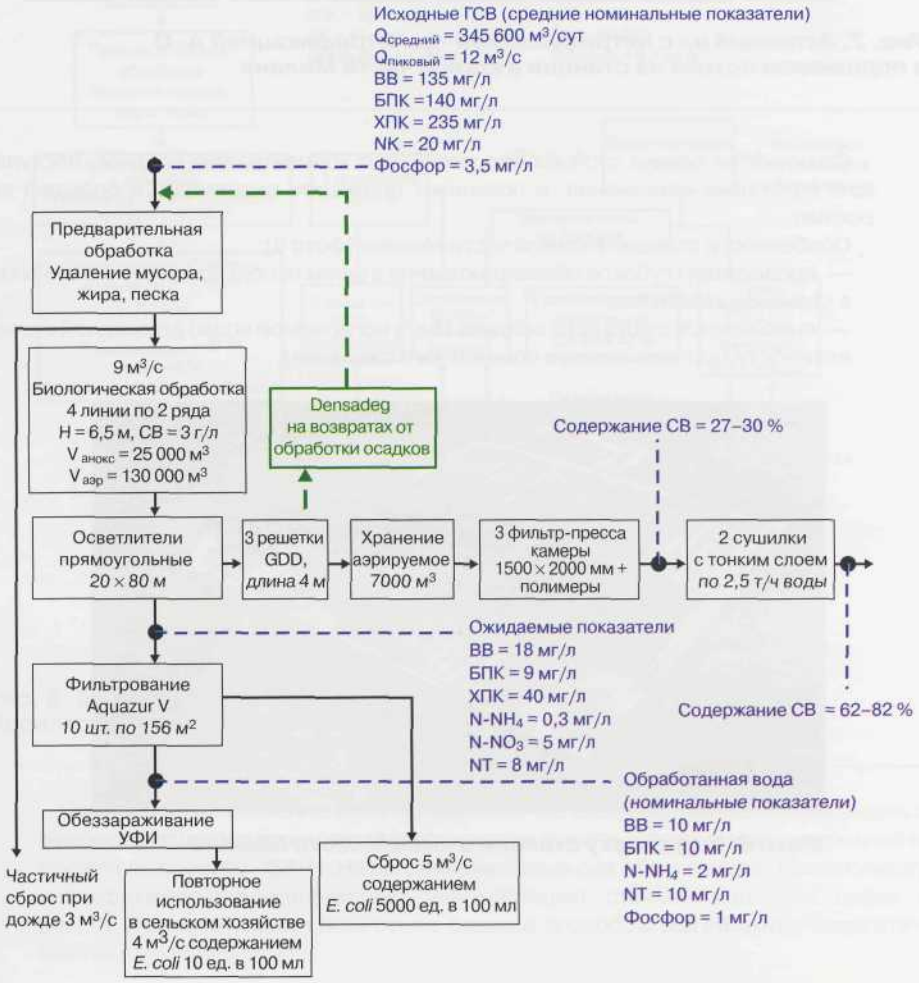


***Рис. 6.** Блок-схема станции в южной части Милана. Производительность 1 050 000 ЭЖ. T = 12–25 °C (проект предусматривает возможность изменения исходных параметров на ±20 % по каждому из них)*

Обработка сточных вод активным илом с нитрификацией–денитрификацией происходит по схеме, показанной на рис. 7.

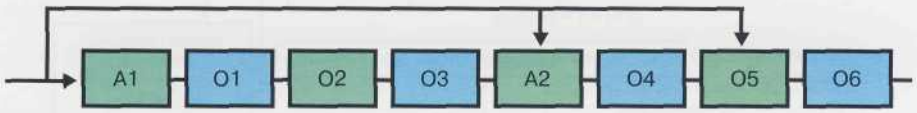


Рис. 7. Активный ил с нитрификацией–денитрификацией A–O в поршневом потоке на станции в южной части Милана

Ступенчатая подача сточных вод уменьшает концентрацию осадков, поступающих на стадию осветления, и позволяет проводить осветление с большей скоростью.

Особенности станции в южной части Милана (фото 8):

— проводится глубокое обеззараживание в целях использования очищенных вод в сельском хозяйстве;

— выполняется сушка всех осадков (5 т/ч испаряемой воды) до средней степени влажности (для возможного совместного сжигания).



Фото 8. Вид сверху станции в южной части Милана

3.4. Станция в Брно (Чехия)

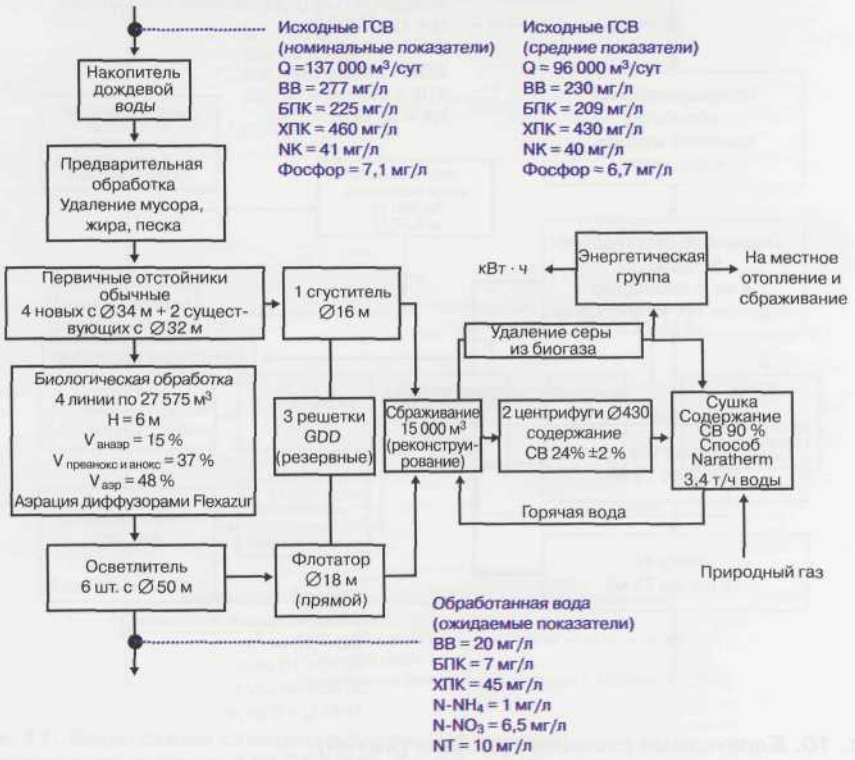


Рис. 8. Блок-схема станции в Брно (Чехия). Производительность 500 000 ЭЖ. T = 10–25 °C

Особенностью станции в Брно является то, что она представляет собой результат **реконструкции и расширения** классических очистных сооружений со средней нагрузкой по способу «ISAH». На сегодняшний день она обеспечивает биологическую нитрификацию–денитрификацию–дефосфатацию сточных вод (см. схему на рис. 9). Примечательна также сушка осадков способом **Naratherm** и энергетическая утилизация биогаза.



Рис. 9

3.5. Станция в Даляне (Китай)

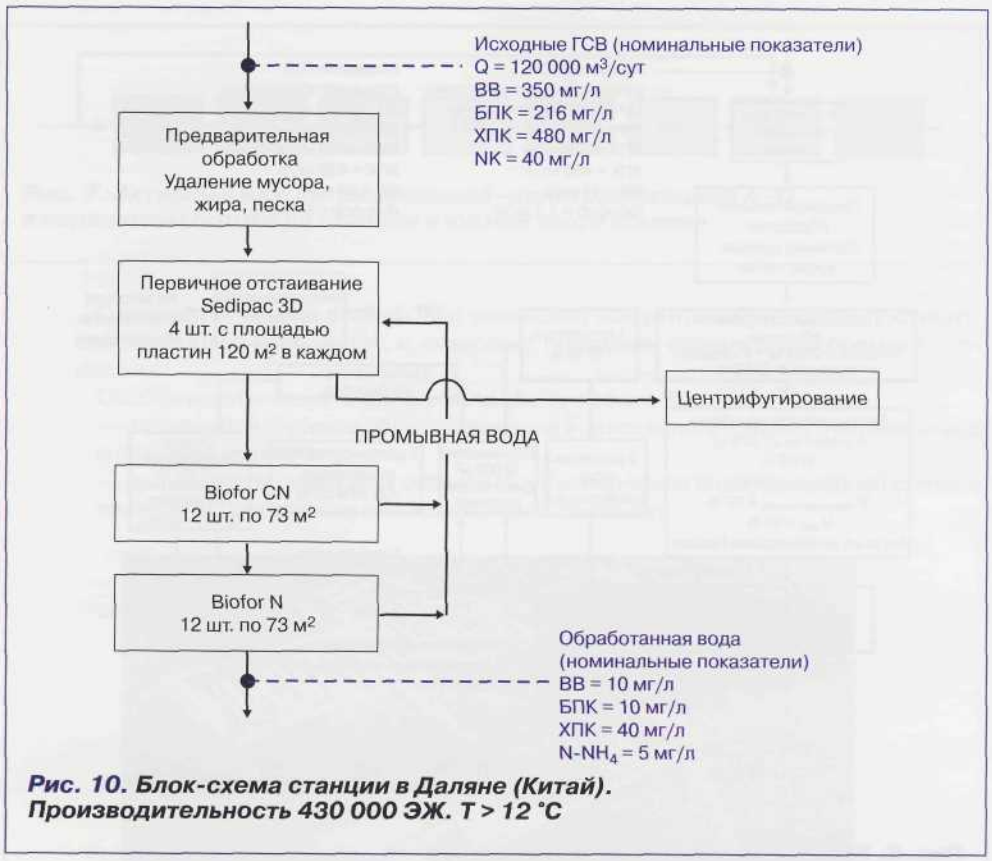


Рис. 10. Блок-схема станции в Даляне (Китай). Производительность 430 000 ЭЖ. T > 12 °C

Эта новая станция (фото 9) построена в черте города и на ограниченном пространстве, что определяет включение в технологическую линию тонкослойного отстаивания и двух стадий биологической обработки на установках **Biofor CN** и **N**. Кроме того, на ней предусмотрено удаление запаха на биологическом фильтре и обработка осадков на центрифугах.



Фото 9. Станция в Даляне (Китай)

3.6. Станция в Корке (Ирландия)

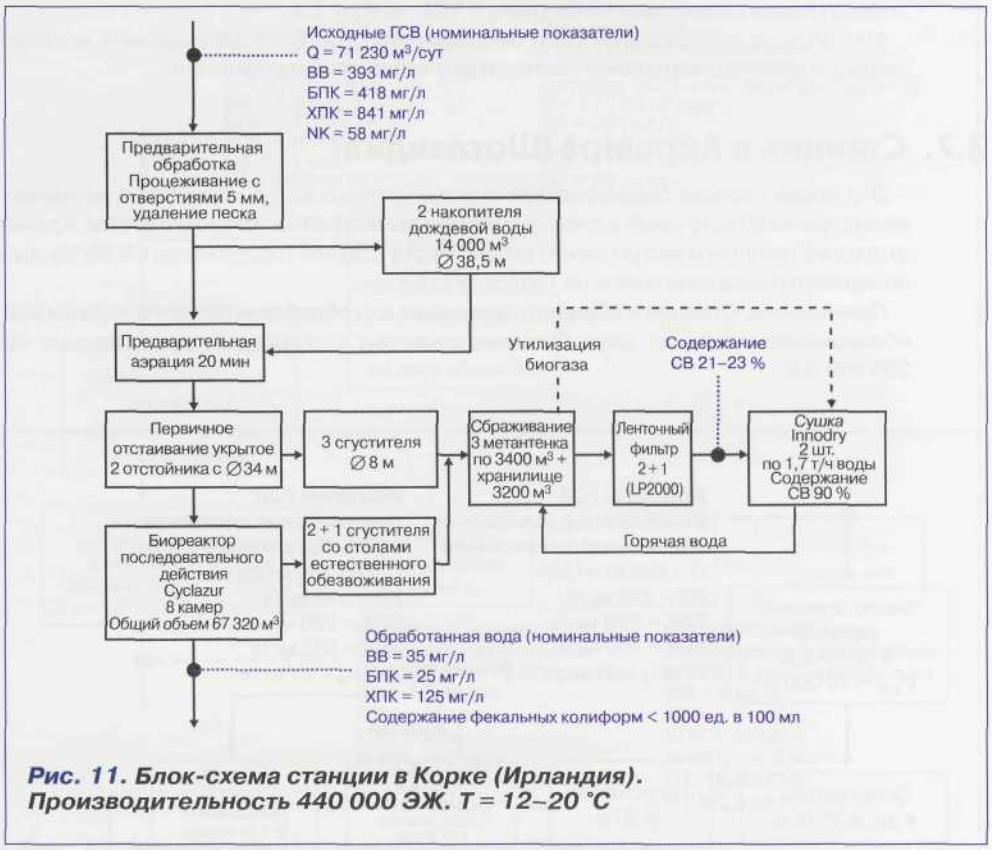


Рис. 11. Блок-схема станции в Корке (Ирландия). Производительность 440 000 ЭЖ. Т = 12–20 °С

Станция работает со средней нагрузкой; удаление органического углерода обеспечивается только биореакторами последовательного действия **Cyclazur** (первоначальное название биореактора — **Cyclor**). В ее состав также входит метановое сбраживание и сушка осадков на установках **Innodry**. Она отличается компактностью и построена по типу сооружений для обработки промышленных сточных вод с максимальным их укрытием композитными материалами (например, метантенки



Фото 10. Станция в Корке: два укрытых отстойника диаметром 34 м



Фото 11. Станция в Корке: три метантенка и накопитель осадков

из остеклованной стали; оборудование размещено по возможности снаружи; модули сооружений с возможностью их перемещения — фото 10 и 11).

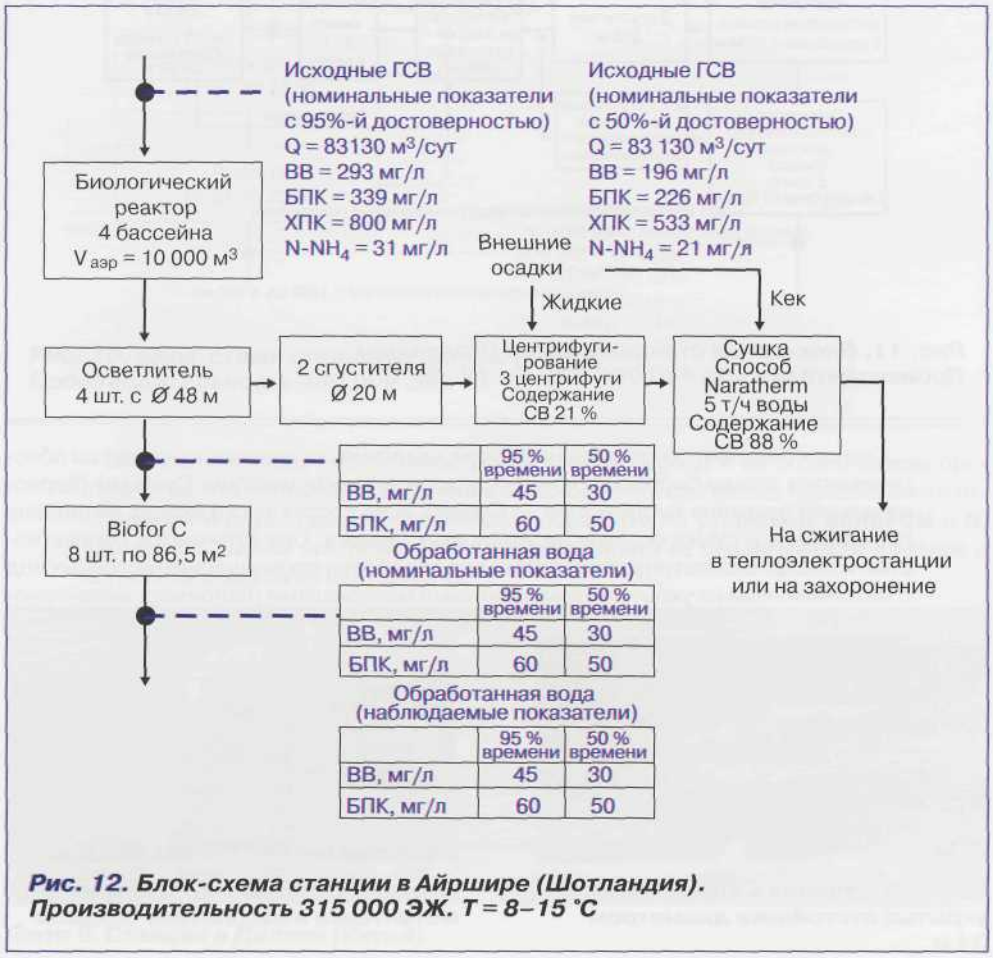
Сооружения рассчитаны на нагрузку 0,15 кг БПК/кг СВ.

Контроль за содержанием СВ в биореакторах позволяет регулировать возраст осадка, чтобы при изменении температуры избежать нитрификации.

3.7. Станция в Айршире (Шотландия)

Это новая станция биологической очистки сточных вод с обработкой активным илом с высокой нагрузкой и с последующей доочисткой на установке **Biofor**. Кроме этого в ее технологическую линию входит сушка осадков (содержание СВ 88 %), выполняемая перед сжиганием на тепловой станции.

Примечание. Станция в Айршире принимает для обработки осадки в жидком или обезвоженном виде от двух соседних очистных сооружений, рассчитанных на 200 000 ЭЖ.



	95 % времени	50 % времени
ВВ, мг/л	45	30
БПК, мг/л	60	50

Рис. 12. Блок-схема станции в Айршире (Шотландия). Производительность 315 000 ЭЖ. T = 8–15 °C

3.8. Станция в Густрове (Германия)

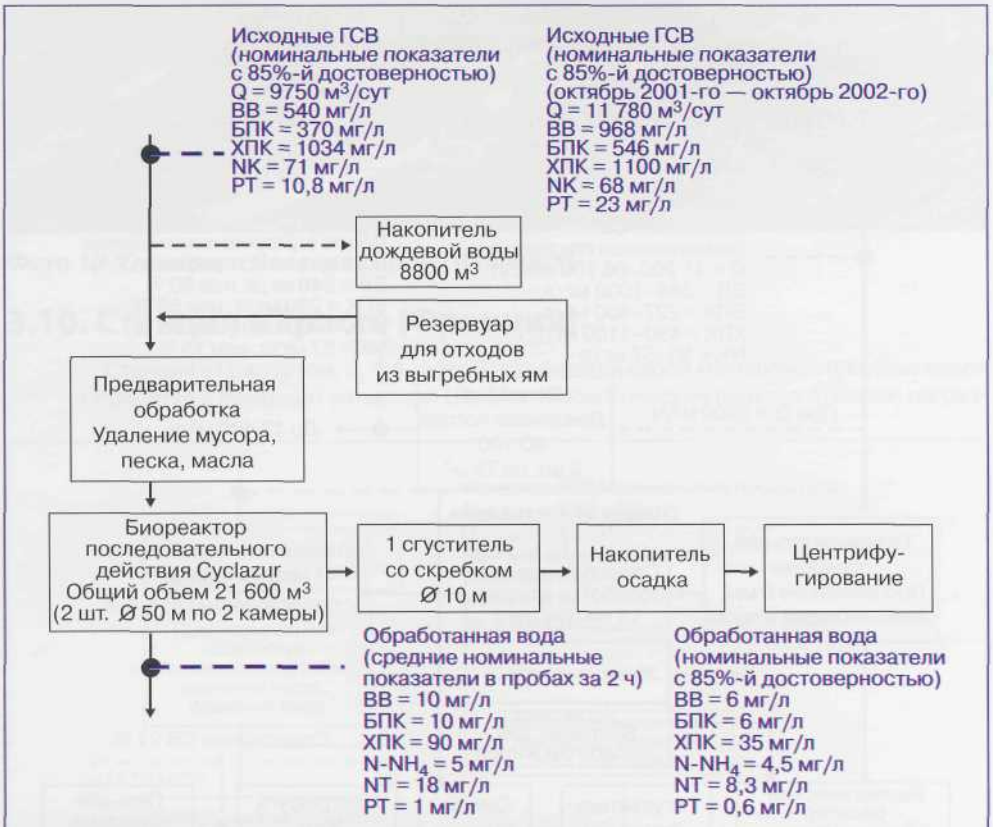


***Рис. 13.** Блок-схема станции в Густрове (Германия). Производительность 60 000 ЭЖ. T > 10 °C*



***Фото 12.** Станция в Густрове (Германия): вид части блока отстойника*

Станция в Густрове (фото 12) работает в режиме низкой нагрузки со стадиями нитрификации–денитрификации и дефосфатации (биологической и комбинированной) в реакторе **Cyclazur** и дает превосходное качество очищенной воды, несмотря на очень высокую исходную концентрацию загрязнений.

3.9. Станция в Валансе (Франция)

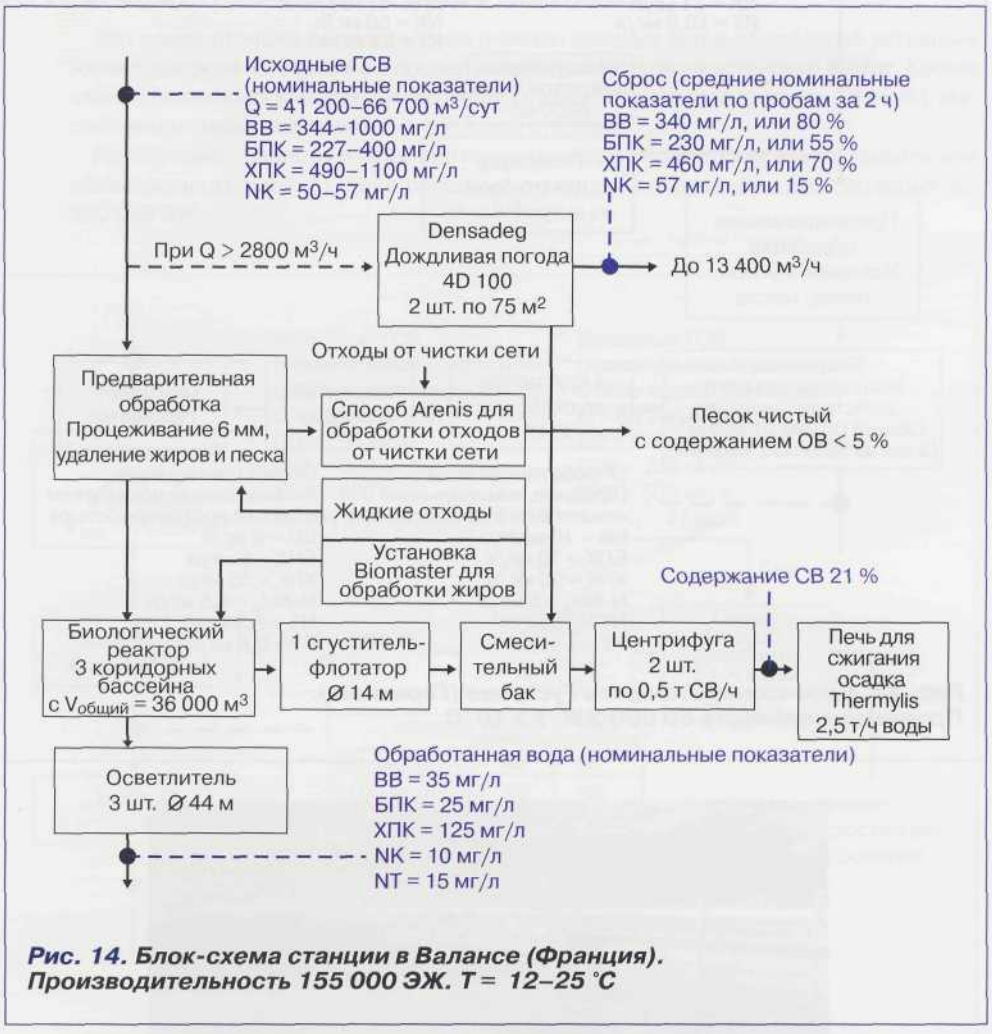


Рис. 14. Блок-схема станции в Валансе (Франция). Производительность 155 000 ЭЖ. Т = 12–25 °С

Станция в Валансе (фото 13) предназначена для обработки углеродных загрязнений и азота с использованием активного ила при низкой нагрузке, включая **обработку** очень значительных расходов — до 13 400 м³/ч — **дождевых вод на установке Densadeg** (см. гл. 10, п. 5) и **сжигание осадков в печах Thermilis**.

Примечательно применение на этой станции технологии обработки песка, образующегося при чистке канализационных сетей, способом **Arenis** (см. гл. 9).



Фото 13. ***Станция в Валансе (Дром, Франция)***

3.10. Станция в Грассе (Франция)

Станция в Грассе (см. п. 1.4, фото 3) отличается своей компактностью; благодаря обработке с помощью установки **Ultrafor** (биологический реактор с низкой нагруз-

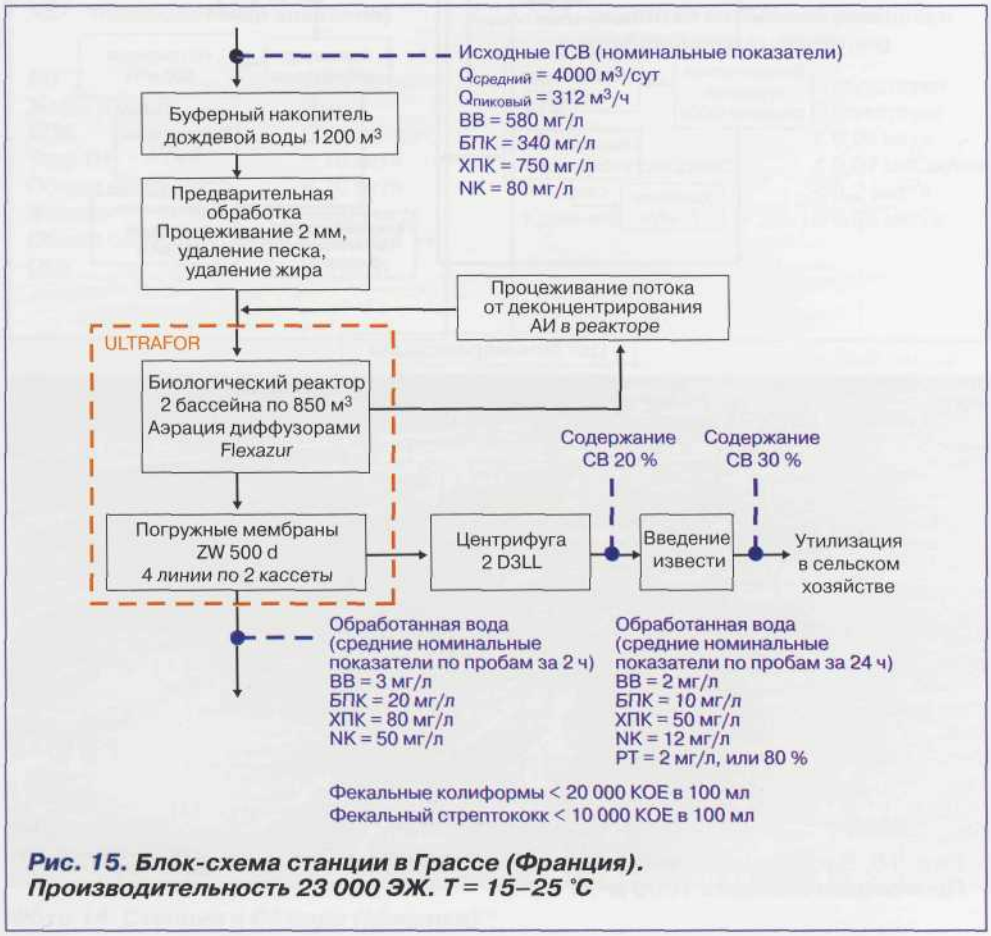


Рис. 15. Блок-схема станции в Грассе (Франция). Производительность 23 000 ЭЖ. T = 15–25 °C

кой и погружными мембранами) она позволяет получить обеззараженную воду с очень низким БПК при практически полном отсутствии ВВ (т. е. значительно лучшего качества, чем требуемые показатели очищенной воды).

Кроме того, использование мембранного разделения дает возможность проводить процесс денитрификации в летний период года, который был бы невыгодным в случае соблюдения только требований «Технического задания» к очищенной воде по содержанию ВВ.

3.11. Станция в Семпре (Мексика)

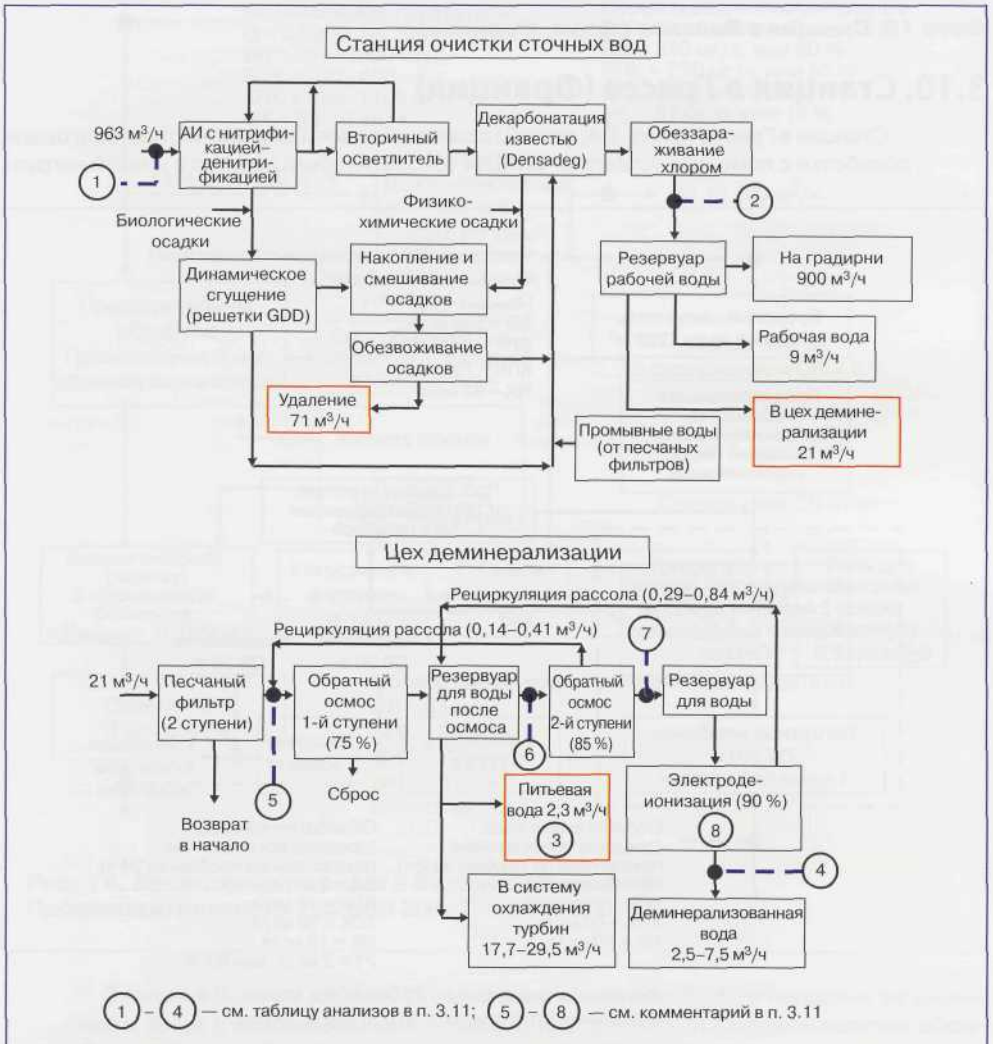


Рис. 16. Блок-схема станции в Семпре (Мексика). Производительность 1000 м³/ч

① Номинальная исходная сточная вода

ВВ	< 300 мг/л
БПК	< 260 мг/л
ХПК	< 800 мг/л
NK	< 70 мг/л
Фосфор	< 15 мг/л

② Подпиточная вода для градирен (наблюдаемые значения)

ВВ	< 1 мг/л
Масла и смазки	< 0,5 мг/л
БПК	< 9,5 мг/л
Кремнезем	< 17,5 мг/л
Электропроводность	< 1600 мкСм/см
Фосфор	< 1,5 мг/л
Титр ТН	< 160 мг/л в пересчете на $CaCO_3$
Ca	< 78 мг/л
Железо	< 0,12 мг/л

③ Питьевая вода (наблюдаемые значения)

ВВ	Отсутствуют
Жиры и масла	0 мг/л
БПК	Отсутствует
Титр ТН	< 70 мг/л
Общая щелочность	< 70 мг/л
Железо	< 0,04 мг/л
Общее солесодержание	< 90 мг/л
ООУ	< 1 мг/л

④ Деминерализованная вода: подпитка котельной установки (наблюдаемые значения)

ВВ	Отсутствуют
БПК	Отсутствует
ООУ	< 0,01 мг/л
Электропроводность	< 0,07 мкСм/см
Железо	< 0,2 мкг/л
Кремний	< 0,25 мкг/л



Фото 14. Станция в Семпре (Мексика)

Станция в Семпре является примером полной технологической линии обработки сточных вод с повторным их использованием для обеспечения (в качестве единственного источника водоснабжения) **всех потребностей электростанции мощностью 300 МВт**, см. в гл. 25, п. 5.2.

В технологической линии станции в Семпре следует обратить внимание:

— на последовательность процессов доочистки: декарбонатация известью, обеззараживание, третичная фильтрация, двухступенчатый обратный осмос и электродеионизация, что позволяет удовлетворить все более и более строгие требования к качеству воды вплоть до обеспечения удельного сопротивления более 14 МОм · см (ультрачистая вода) и с промежуточным производством питьевой воды (туалеты, душ и т. д.);

— на то, что направляемая для доочистки вода после биологической обработки должна иметь полную гарантию качества (содержание ВВ, БПК, общий азот и т. д.), поскольку оно обусловливает должное функционирование всей линии доочистки и, следовательно, работу электростанции (имеющей лишь ограниченный запас воды необходимого качества для охлаждения и воды для подпитки котлов);

— на изменение солесодержания воды в процессе обработки на технологической линии (отражающееся в электропроводности):

- вход на установку осмоса (5): 1730 мкСм/см;
- выход после первой ступени осмоса (6): 70 мкСм/см;
- выход после второй ступени осмоса (7): 6 мкСм/см;
- выход после электродеионизации (8): 0,07 мкСм/см.

Примечание. Цифры (5)–(8) совпадают с цифровыми обозначениями на рис. 16.

3.12. Станция «Marbella» (Биаритц, Франция)



Фото 15. Станция «Marbella» (Биаритц, Франция)

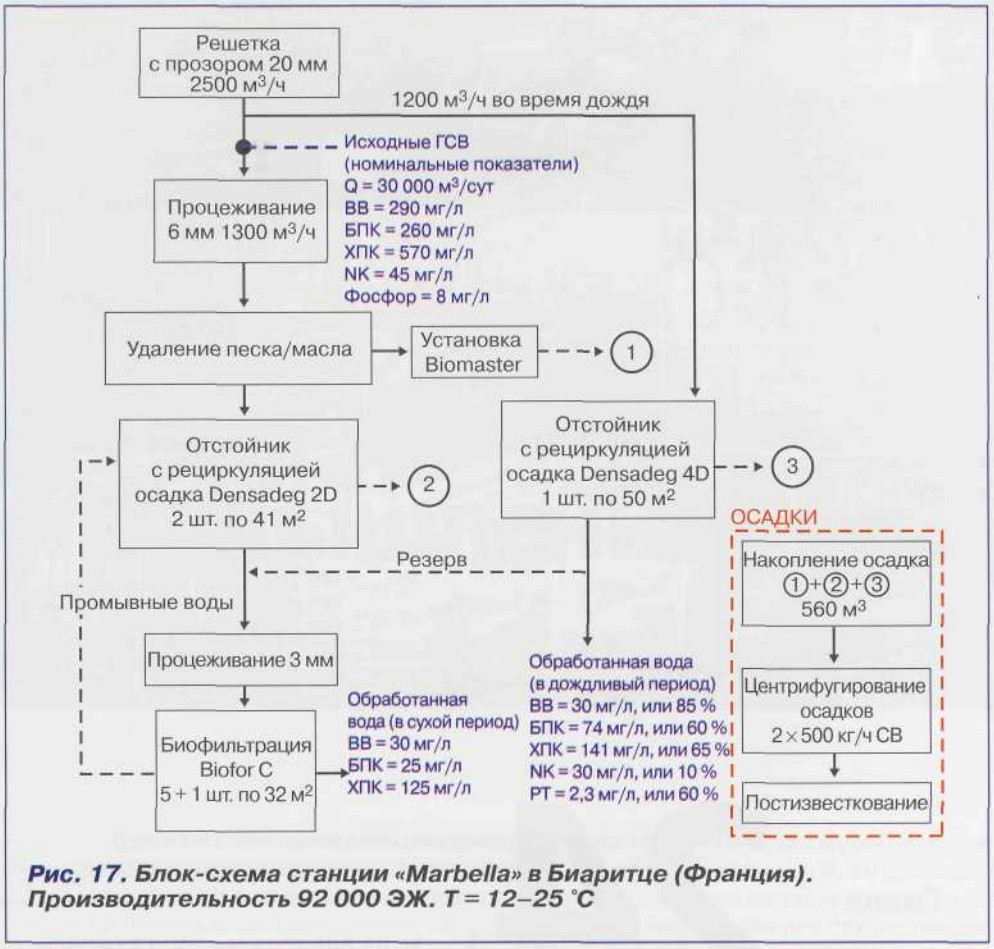
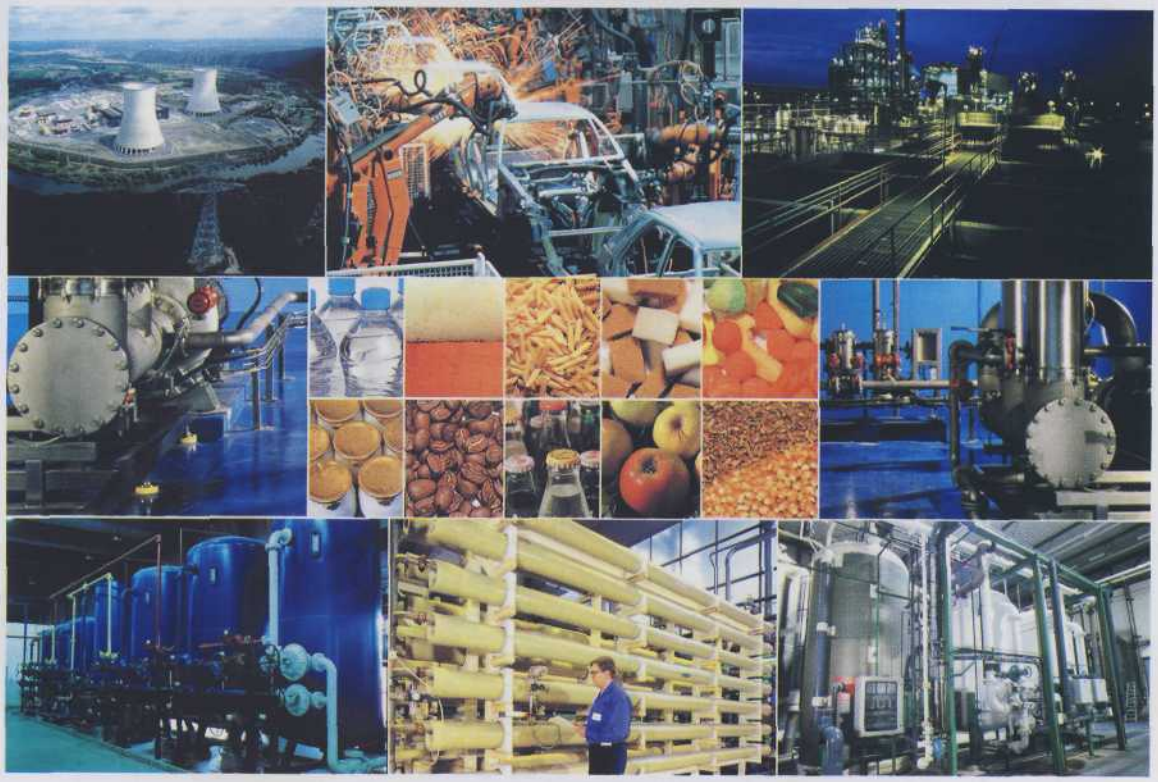


Рис. 17. Блок-схема станции «Marbella» в Биаритце (Франция). Производительность 92 000 ЭЖ. T = 12–25 °C

Станция «Marbella» (фото 15), построенная вместо существующей и интегрированная в жилой квартал, является примером сооружения, участвующего в улучшении окружающей среды с учетом архитектурных, градостроительных и экологических (шум, запахи) ограничений.

Используемая технологическая линия является очень показательной в отношении возможных комбинаций технологий **Densadeg** и **Biofor в сухое и дождливое время** (предусмотрен сброс в море через длинный отводной канал).



Глава 24

1. ВОДА ДЛЯ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК 1569
2. КОНДЕНСАТЫ 1577
3. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ВОДЫ 1583
4. ПРОИЗВОДСТВО ВОД, НАГНЕТАЕМЫХ ДЛЯ ПОДДЕРЖКИ ДОБЫЧИ НЕФТИ 1599
5. ОЧИСТКА РАССОЛОВ 1601
6. ВОДА ДЛЯ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ 1602

Глава 24

Обработка и кондиционирование промышленных вод

В данной главе приведены описания различных технологических линий подготовки и режимов кондиционирования, которые позволяют из природной, а в некоторых случаях и из питьевой воды получить такую воду, качество которой позволяло бы применять ее для питания котлов, систем охлаждения, а также для осуществления различных производственных процессов, включая самые требовательные в этом отношении, например при производстве полупроводников или в фармацевтической промышленности, где требуется **ультрачистая вода** (см. п. 3.4).

1. Вода для котельных установок

1.1. Обработка подпиточной воды

В гл. 2, п. 3.2.5, изложены требования, предъявляемые к качеству воды, предназначенной для питания котельных установок (выдержки из европейских стандартов). Для соблюдения этих требований почти всегда необходимо проводить обработку подпиточной воды. Учитывая качество исходной воды, такую обработку зачастую начинают с осветления воды фильтрацией. Физические характеристики осветленной воды позволяют проводить ее дальнейшую обработку с помощью ионообменных смол и/или мембран для того, чтобы получить воду требуемого химического состава. В гл. 14 и 15 были описаны основные используемые технологии (мембранные или ионного обмена, а в некоторых случаях и электродиализ), которые составляют неотъемлемую часть любых технологических линий обработки подпиточной воды.

1.1.1. Установки декарбонатации и умягчения воды, предназначенной для питания котлов низкого и среднего давления

Умягчение представляет собой ту минимальную обработку, которую должна пройти вода, чтобы максимально приблизить к нулю величину гидротиметрического титра ТН (общая жесткость воды, определения различных титров см. в гл. 1, п. 4).

При низком давлении в котлах применяют простое умягчение, а при среднем давлении можно совмещать декарбонатацию (в России обычно применяется термин «декарбонизация») с возможным удалением кремния и умягчением в различных сочетаниях. Существуют следующие основные варианты такой обработки:

— **декарбонатация известкованием холодным способом (без подогрева) с** возможным (при необходимости) **обескремниванием** хлором, оксидом магния или алюминатом с последующим умягчением воды (гл. 3, п. 2.1);

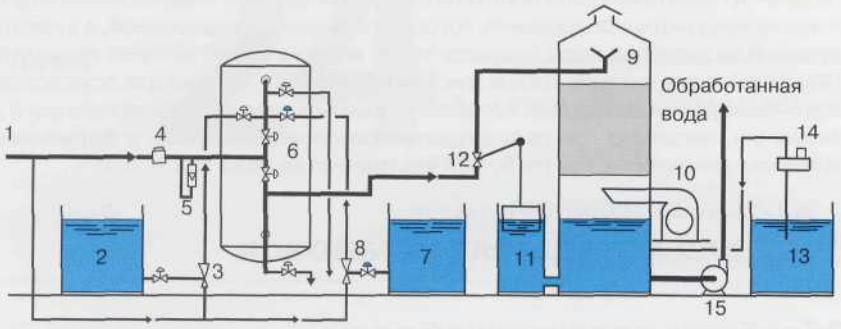
— декарбонатация известкованием, совмещенная с обескремниванием магнием горячим способом (от 95 до 110 °С), с последующим умягчением воды (в настоящее время используется редко);

— **декарбонатация на карбоксильном катионите** (см. гл. 3, п. 11.3) с последующим умягчением. Этот вариант включает также физическое удаление CO_2 с помощью отгонки (что намного дешевле, чем связывать двуокись углерода на сильном анионите).

В табл. 1 приведены расчетные результаты водоподготовки по каждому из представленных вариантов. Такой сравнительный анализ может помочь правильно выбрать необходимую технологию.

После обработки желательно провести физическое (дегазацией) или химическое удаление кислорода и кондиционирование воды.

На рис. 1 и 2 приведены примеры установок декарбонатации и умягчения.



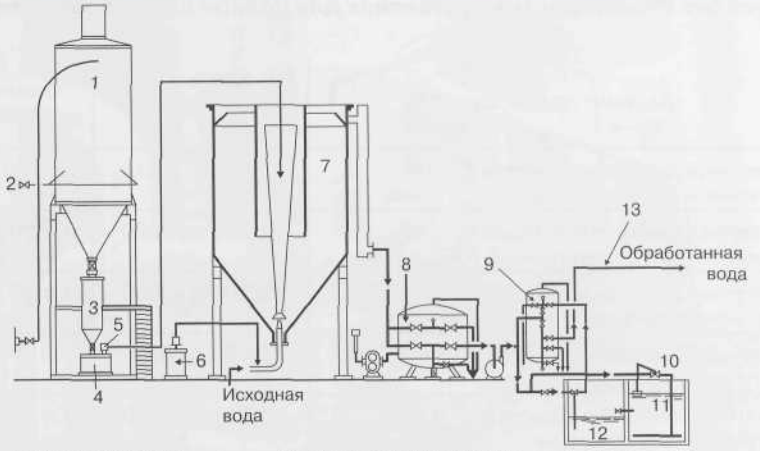
1. Подача исходной воды
2. Бак с рассолом
3. Инжектор рассола
4. Датчик
5. Расходомер
6. Ионообменник со смешанным слоем
7. Бак с кислотой
8. Инжектор кислоты
9. Устройство для удаления CO_2
10. Вентилятор
11. Бак установки уровня
12. Вентиль-регулятор уровня
13. Бак с щелочью
14. Дозирующий насос для корректировки величины pH
15. Насос отбора обработанной воды

Рис. 1. Принципиальная схема установки для комбинированной декарбонатации и умягчения на карбоксильно-сульфоновом смешанном слое ионитов

Таблица 1
Расчетные результаты способов декарбонатации и умягчения

Вариант обработки	Особенность процесса	Титр TA, °F	Титр TAC (среднее значение), °F	Общее солесодержание, °F	Величина pH	SiO_2, мг/л
Обработка $FeCl_3$ + холодное известкование + умягчение		0,5–2,0	2–4	ST – TAC = 3–6	8,5–10,0	Не меняется
Обработка $FeCl_3$ + холодное известкование + умягчение + обработка алюминатом натрия		0,5–2,0	2–4	ST – TAC = 3–6	8,5–10,0	2–5
Известкование + оксид магния с нагреванием + умягчение		1,0–1,5	2,0–2,5	ST – TAC = 2,0–2,5	8,5–10,0	1–2
Карбоксильная смола + умягчение с промежуточным удалением CO_2	Без корректировки pH	0	1–3	ST – TAC = 1–3	6–7	Не меняется
	С корректировкой pH	0	2–5	ST–TAC = 2–5	7,5–8,5	Не меняется

Примечание. ST — общее солесодержание исходной воды, °F; TAC — полный щелочной титр (общая щелочность) исходной воды, °F.
Напомним, что 1 °F = 10 мг/л в пересчете на $CaCO_3$ =1/5 мг-экв/л.



1. Бункер с известью
2. Система разрыхления
3. Дозатор извести
4. Бак разведения извести
5. Насос известкового молока
6. Дозирование коагулянта
7. Отстойник Circulator
8. Фильтр
9. Умягчитель
10. Подпитка водой
11. Хранение соли
12. Рассол
13. Выход обработанной воды

***Рис. 2.** Декарбонатация известкованием и умягчение на ионообменной смоле*

1.1.2. Технологические линии полной деминерализации (для котлов среднего и высокого давления)

Если описанные в п. 1.1.1 виды обработки не дают нужного результата, необходимо провести полную **деминерализацию** подпиточной воды с помощью **ионного обмена или обратного осмоса**.

В зависимости от состава исходной воды, давления и типа котла необходимо выбрать одну из технологических линий, приведенных в табл. 2.

Если, несмотря на минимальные значения титра ТАС, требуемое значение отношения $\frac{SiO_2}{TAC}$ не достигнуто, в обработку необходимо внести поправки, чтобы установить соответствующее соотношение между содержанием кремния и щелочностью котловой воды.

Все данные в табл. 2 приведены в качестве ориентировочной информации. Они могут оказаться труднодостижимыми для минерализованной, загрязненной воды или воды, которая прошла недостаточную предварительную обработку.

На рис. 3 показана схема технологической линии, в состав которой входят ионообменные аппараты (ионообменники) с сильнокислотным катионитом и сильнощелочным анионитом и устройство удаления CO_2. Это самая простая технологическая линия деминерализации.

Технологическая линия полной деминерализации воды, предназначаемой для питания котлов высокого давления, может включать:

— **предварительную обработку**: осветление и декарбонатацию с последующей фильтрацией;

Таблица 2

Технические характеристики установок для полной деминерализации воды

Вариант процесса	*Удельное сопротивление, КОм · см*	*Кремнезем, мкг/л*
1. Первичная деминерализация с прямоточной регенерацией	От 50 до 1000	От 100 до 500
2. Первичная деминерализация с противоточной регенерацией (UFD и т. д.)	От 500 до 2000	От 20 до 100
3. Первичная деминерализация в непрерывном режиме	От 500 до 2000	От 20 до 100
4. Деминерализация с обратным одноступенчатым осмосом	От 50 до 300	От 100 до 1000
5. Деминерализация с обратным двухступенчатым осмосом	От 300 до 1000	От 10 до 100
6. Первичная деминерализация (1, 2, 3) с последующим окончательным катионированием	От 1000 до 3000	От 20 до 500
7. Первичная деминерализация (1, 2, 3, 4, 5) с последующей обработкой на смешанном слое или линия доочистки или электродеионизация	От 5000 до 20 000	От 2 до 20



***Рис. 3.** Схема линии первичной деминерализации*

— **первичную цепь ионообменных аппаратов** в следующем обязательном составе:

- либо один ионообменник с сильным катионитом (CF — от фр. *cation fort*) и один ионообменник с сильным анионитом (AF — от фр. *anion fort*) и, возможно, один ионообменник со слабым катионитом (Cf — от фр. *cation faible*) и один ионообменник со слабым анионитом (Af — от фр. *anion faible*). При этом между



***Фото 1.** Котельная установка для «CPCU» («Compagnie parisienne de chauffage urbain» — «Парижская компания городского отопления», район Сент-Уан, Сена–Сен-Дени, Франция). Производительность 13 800 м^3/сут*

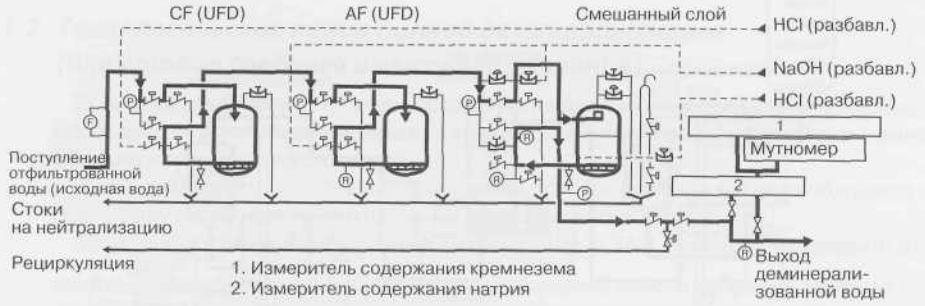


Рис. 4. Схема линии деминерализации, включающей первичную цепочку ионитовых фильтров и ионообменник со смешанным слоем для доочистки

катионообменником и анионообменником часто устанавливают устройство удаления CO_2;

• либо установка обратного осмоса с одной или двумя последовательными ступенями.

Вода, обработанная в такой технологической линии, будет иметь удельное сопротивление выше 50 КОм · см, кроме того, она будет очень прозрачная (мутность < 0,1 NTU), без содержания органических веществ [ОВ, т. е. содержание общего органического углерода (ООУ) < 0,5 мг/л];

— **вторичную цепь ионообменных аппаратов**, включающую либо один ионообменник с сильным катионитом и один ионообменник с сильным анионитом,

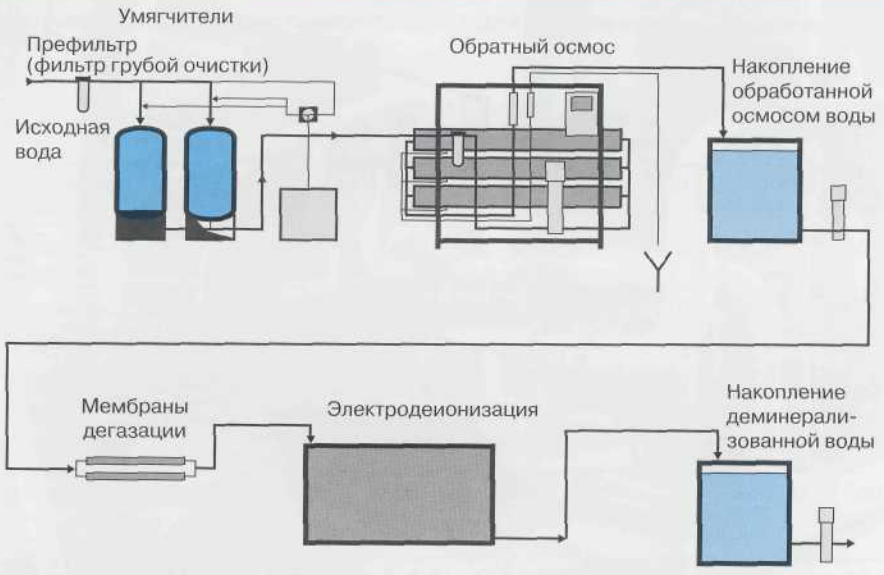


Рис. 5. Схема линии производства деминерализованной воды с помощью мембранных технологий

либо ионообменник со смешанным слоем, либо только один ионообменник доочистки с катионитом, либо одну установку электродеионизации (см. гл. 15). В результате удельное сопротивление получаемой воды будет составлять выше 5 МОм · см;

— **химическое кондиционирование**.

На рис. 4 показана технологическая линия полной деминерализации воды для атомной станции, в которой выполняется первичное катионирование–анионирование с противоточной регенерацией, а также обработка на смешанном слое для доочистки.

На рис. 5 показана другая линия обессоливания, в которой применяются более современные технологии. Необходимо отметить, что в этой линии используются только физические процессы, в результате сброс вредных веществ в окружающую среду ограничен солевыми растворам и, следовательно, сведен к минимуму.

1.1.3. Установки дегазации

Для удаления кислорода из подпиточной воды применяют дегазацию, которую можно проводить либо физическим способом с помощью вакуумных, термических дегазаторов (см. гл. 16, пп. 1 и 3) или дегазационных мембран (см. гл. 3, п. 9.4.2), либо химическим способом, используя восстановители кислорода (обычно на стадии доочистки) или каталитические смолы (см. гл. 3, п. 11.2.5).

Удаление углекислого газа всегда проводится физическим способом (воздушной отгонкой).

Самые распространенные аппараты — **термические дегазаторы** (или паровые стрипперы). Обычно их рабочая температура находится в диапазоне от 105 до 140 °С,

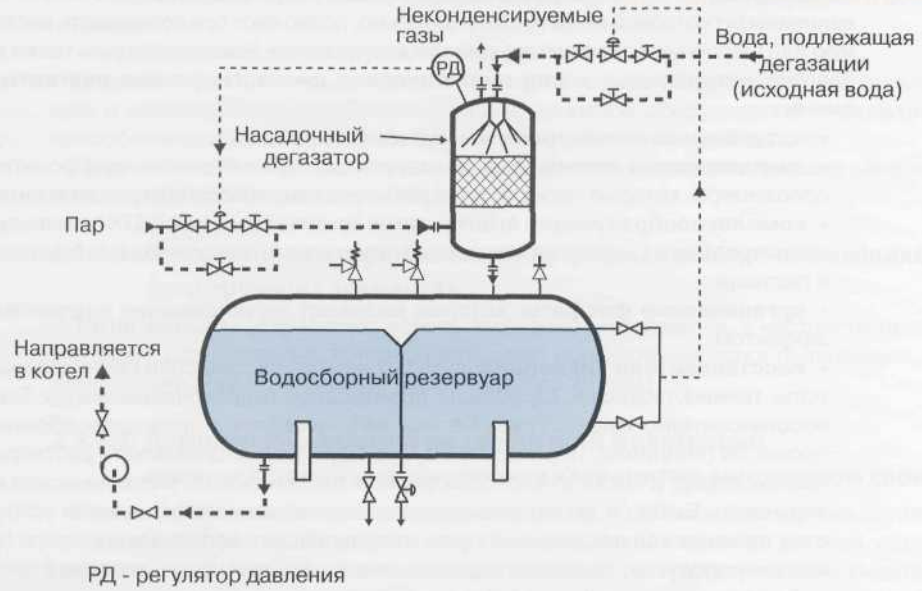


Рис. 6. Схема стандартной установки термической дегазации (насадочный дегазатор)

а емкость резервуаров рассчитывается с учетом 15–60-минутного накопления воды при номинальной производительности.

Конденсат, свободный от кислорода, направляется прямо в накопительный резервуар, а конденсат, загрязненный O_2, должен проходить дегазацию вместе с подпиточной водой (рис. 6).

1.2. Кондиционирование воды для котельных установок

Обработка и кондиционирование воды предназначены для решения трех основных задач:

— поддержание нормального теплообмена путем предотвращения появления отложений и накипи на стенках оборудования;

— защита от коррозии;

— обеспечение высокого качества производимого пара.

Установки обработки воды обеспечивают очистку и дегазацию подпиточной воды или воды для питания котлов. Кондиционирование является **необходимым дополнением** к программе обработки воды и предусматривает введение «кондиционирующих реагентов» с помощью устройств дозирования.

Среди наиболее часто используемых реагентов можно назвать следующие:

— **фосфаты**: оказывая влияние на щелочность воды, они нейтрализуют ее жесткость, образуя трехкальциевые фосфаты — нерастворимые соединения, которые можно диспергировать и выводить через сливные донные отверстия или путем постоянных сливов. Для систем, в которых величина титра ТН подпиточной воды не превышает 1 °F, фосфаты используются для регулирования щелочности или величины pH котловой воды и, следовательно, позволяют предотвращать кислотную или щелочную коррозию внутренних стенок котла. Часто в системы также добавляют **натуральные и/или синтетические диспергирующие реагенты**, а именно:

- **натуральные полимеры**: лигносульфонаты, танины;
- **синтетические полимеры**: полиарилаты, акрилат/стирол-сульфонатные сополимеры, которые также могут играть роль комплексообразующих агентов;
- **комплексообразующие агенты**: такие комплексоны, как ЭДТК (этилендиаминтетраацетат), которые позволяют удерживать загрязняющие вещества в растворе;
- **органические фосфаты**, которые вызывают ингибирование с пороговым эффектом;
- **восстановители кислорода**: сульфит натрия, кислые соли сернистой кислоты, танины, гидразин, карбозиды, производные гидроксиламина и др. Такие восстановители, катализируемые или нет, позволяют проводить обратные процессы (например, переводить Fe_2O_3 в Fe_3O_4), восстанавливать растворенный кислород, а также в некоторых случаях пассивировать металлические поверхности. Выбор и дозировка восстановителей зависят от наличия устройства термической дегазации, а также от дальнейшего использования пара (некоторые продукты, такие как гидразин, запрещены для использования в пищевой промышленности);

— **противовспенивающие средства** или реагенты, препятствующие увлечению воды паром в пароотводную трубку, представляющие собой смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые изменяют поверхностное натяжение

жидкости, не допускают образования пены, а также препятствуют захвату паром водяных капель.

2. Конденсаты

Обработка конденсатов выполняется для удаления:
— продуктов коррозии из систем, в которых циркулируют пар и конденсат;
— солей, появляющихся при возможном поступлении в систему неочищенной воды для компенсации утечек конденсата;
— загрязняющих ОВ, появляющихся в результате протечек технологических теплообменников (например, в нефтяной промышленности это может быть конденсат нагревательных устройств).
Различают следующие виды конденсатов:
— конденсаты котлов высокого давления, которые, будучи нейтральными, в качестве обработки требуют доочистки и кондиционирования;
— конденсаты котлов низкого давления, всегда требующие щелочного кондиционирования, а также очистки при наличии загрязняющих веществ.

2.1. Конденсаты котлов высокого давления

2.1.1. Обработка

Выбор технологии обработки конденсатов зависит от следующих факторов:
— качество конденсата;
— нормативные требования, установленные изготовителями котельного оборудования;
— требования эксплуатирующих предприятий.

Способы обработки конденсатов многообразны, обычно они включают фильтрацию и деминерализацию. Таким образом, основное оборудование — фильтры и ионообменники, применяемые отдельно или в различных комбинациях.

Примечание. В некоторых случаях ионообменники могут быть успешно заменены на аппараты электродеионизации.

2.1.1.1. Фильтрация на одноразовых картриджах или промывающихся фильтрующих элементах

Такие фильтры удерживают взвесь загрязняющих веществ, в частности оксиды металлов, размер частиц которых превышает номинальный порог фильтрации, составляющий обычно несколько микрон (от 5 до 20 мкм).

2.1.1.2. Деминерализация путем скоростной фильтрации непосредственно на смешанном катионитно-анионитном слое

Перед прохождением через смешанный слой (фото 2) конденсат не подвергается предварительной обработке, поэтому смешанный слой ионитов должен удалять различные загрязнения — не только растворенные соли (поступающие вместе со случайной водой в конденсатор), но и ВВ (продукты коррозии, оксиды железа и даже катионы металлов Cu, Ni, Zn), а иногда и незначительные следы углеводородов. Эффективность фильтрации, происходящей при скоростях 80–120 м/ч, варьируется от 50 до 90 % в зависимости от размера частиц и режима работы.



Фото 2. ***Установка деминерализации конденсата на смешанных слоях на передвижной грузовой платформе на электростанции в г. Альберта (Канада). Производительность блока 23 540 м^3/ч***

Для того чтобы выдержать потерю напора, вызванную высокой скоростью фильтрации и забиванием фильтра, ионообменные смолы должны быть особо прочными. Чаще всего они являются макропористыми и изготавливаются из материала *tough gel* — высокопрочного вязкого геля (см. гл. 3).

Обычно такие смолы промываются и регенерируются во внешней (по отношению к рабочим фильтрам) системе обработки. Смолы транспортируются в эту систему водой, благодаря чему удается избежать попадания в котел кислот или щелочей, используемых во время проведения регенерации.

Конструкторы атомных реакторов, работающих на напорной воде, предъявляют очень строгие требования к содержанию натрия в циркуляционной воде (например, требуемое содержание Na < 0,2 ppb). Если перед регенерацией разделение катионитов и анионитов не проходит полностью (а разделение никогда не бывает идеальным), то катиониты, удержанные в анионообменной смоле, при регенерации переходят в Na-форму и выделяют этот ион в течение рабочего цикла фильтра со смешанным слоем ионитов, что не позволяет получить требуемое качество воды на выходе.

Поскольку солесодержание конденсатов незначительно, то длительность рабочих циклов между двумя последовательными стадиями регенерации смол очень велика. В результате вторичные загрязнения, присутствующие в конденсатах даже в минимальных концентрациях, накапливаются в количествах, способных затруднить классификацию (разделение) смол после их переноса во внешнюю систему регенерации.

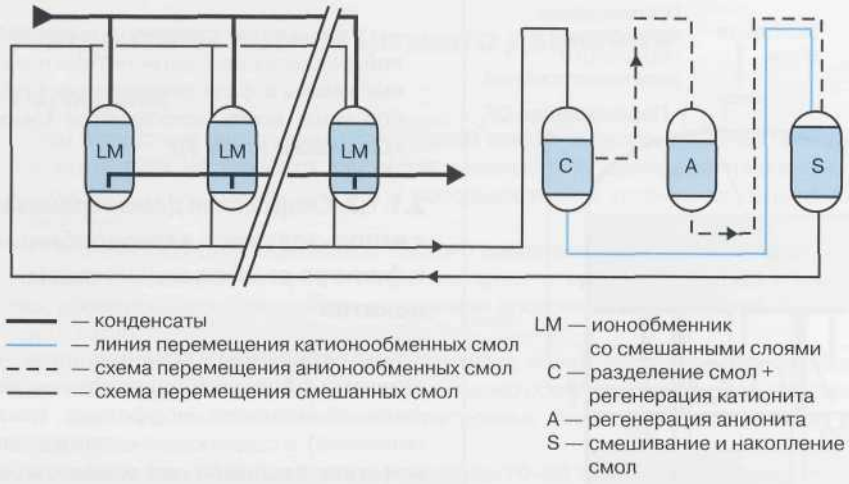


Рис. 7. Схема линии обработки конденсата с внешней системой регенерации

Поэтому были предложены способы, которые либо сокращают проскок ионов, вызванный «перекрестным загрязнением» (когда смолы недостаточно хорошо регенерируются из-за плохого их разделения перед регенерацией), либо улучшают процесс их разделения. В них используют:

— дополнительные реагенты в больших дозах (аммиак, известь при применении способа «Calex», соду);

— несколько относительно сложных смол;



Фото 3. Применение тройного слоя смол (три пласта) для обработки конденсата на атомной станции «Doël III» в Бельгии. Производительность установки обработки конденсата 5600 м^3/ч

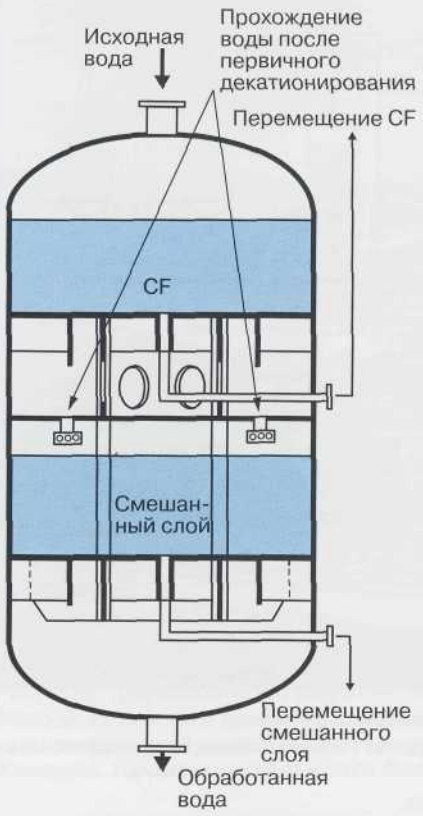


Рис. 8. Колонна обработки конденсата сильноосновным катионитом и на смешанном слое ионитов с внешней регенерацией

— трехслойную систему с инертной смолой, разделяющую катионитные и анионитные смолы в фазе регенерации [этот способ чаще всего используется компанией «Дегремон» (фото 3)].

2.1.1.3. Скоростная деминерализация с использованием катионообменника и фильтра со смешанным слоем ионитов

Когда конденсаты кондиционируются реагентами с большим содержанием летучих фракций (аммиака, морфолина, циклогексиламина), а содержание солей в подпиточной воде, вводимой для компенсации утечек, незначительно, смешанный слой ионитов выходит из состояния равновесия: количество катионов, которые надо удержать, начинает значительно превышать количество анионов (не считая OH^-). Поэтому перед смешанным слоем целесообразно установить катионообменный аппарат, который будет удалять ионы NH_4^+ или амины, что позволяет значительно увеличить рабочий цикл фильтра со смешанным слоем. Одновременно катионообменник будет отфильтровывать продукты коррозии, ВВ и возможные следы масел, в результате чего смешанный слой станет работать только на деминерализацию и длительность циклов увеличится.

Чтобы сократить капитальные затраты и уменьшить размеры установок, компания «Дегремон» разработала аппарат, представляющий собой колонну со смешанным слоем, над которым располагается слой сильного катионита (рис. 8).

2.1.1.4. Фильтрация и деминерализация в одном аппарате с использованием микросмол на фильтрах с подслоем

При небольших капитальных затратах такой аппарат хорошо удовлетворяет требованиям, предъявляемым к тонкой фильтрации и деминерализации. Однако в этом случае возникают значительные эксплуатационные затраты из-за высокой стоимости порошкообразных смол, а также в связи с необходимостью частой их замены.

2.1.2. Кондиционирование

Химическое кондиционирование конденсатов котлов высокого давления выполняется путем введения в них аммиака, морфолина или циклогексиламина.

2.2. Конденсаты котлов низкого давления

2.2.1. Обработка

При отсутствии загрязнений конденсаты котлов низкого давления по своим характеристикам напоминают дистиллированную или деминерализованную воду. Кроме того, такие конденсаты могут использоваться в установках утилизации тепловой энергии.

Специфика конденсатов котлов низкого давления заключается в значительном содержании железа, которое в основном присутствует в виде металлических частиц, образующихся в результате эрозии или дросселирования (из-за высокой скорости пара).

В соответствии с инструкциями изготовителя котлов и специалиста по обработке воды можно разработать технологическую линию обработки конденсата, включающую:

— удаление железа на магнитных патронных фильтрах с постоянными магнитами;

— умягчение конденсата при температуре 70–90 °С на ионообменных смолах.

Если конденсаты по технологическим причинам загрязняются, они должны проходить специальную обработку, например:

— **конденсаты нагревательных систем нефтехранилищ** на нефтеперерабатывающих заводах. В зависимости от природы углеводородов очистка проводится отгонкой с паром и/или фильтрацией на антраците или активированном угле;

— **конденсаты испарения молока** или сыворотки, очистка которых после корректировки величины pH проводится с помощью биологического фильтрования и адсорбции на активированном угле, что позволяет удалить растворенную часть ХПК;

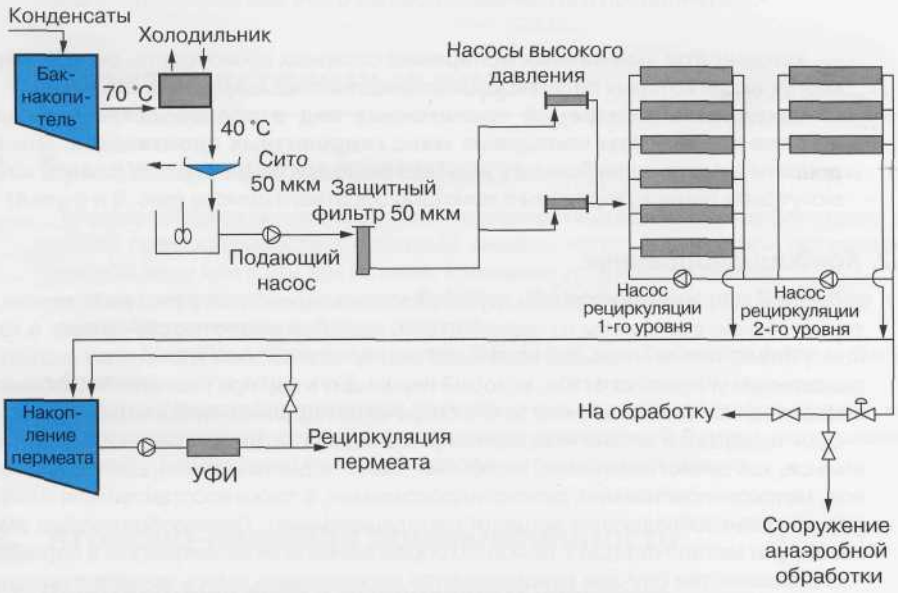


Рис. 9. Рециркуляция конденсатов при производстве крахмала



Фото 4. Завод компании «Cerestar». Установка обработки конденсата с помощью обратного осмоса

— **конденсаты аммиачных испарений** сахарных производств, рециркулируемая фракция которых подвергается отгонке или термической дегазации;

— **конденсаты испарений пропиточных вод в производстве крахмала, а также конденсаты солодовых масс гидролизных производств**. Эти конденсаты, содержащие большие количества ОВ (уксусную кислоту, спирты и т. д.), могут быть рециркулированы с помощью обратного осмоса (рис. 9 и фото 4).

2.2.2. Кондиционирование

Основной причиной коррозии трубопроводов конденсатов и систем возврата, которые обычно выполнены из черной стали, является **кислотность среды**, а также присутствие незначительных количеств кислорода. Кислый уровень pH вызван образованием углекислого газа, который переходит в пар при распаде бикарбонатов, содержащихся в воде, а также за счет горячего гидролиза карбонатов.

Этот недостаток можно исправить применением таких летучих нейтрализующих аминов, как циклогексиламин, морфолин, моно- и диэтаноламин, диэтиламиноэтанол, метоксилпропиламин, диэтилгидроксиламин, а также восстановителя кислорода или пленкообразующих веществ (октадециламина). Пленкообразующие амины изолируют металл от воды с помощью образования мономолекулярного барьера.

В большинстве случаев рекомендуется использовать смесь аминов и восстановителей, которые имеют различные коэффициенты испарения и конденсации, позволяющие эффективно защитить от коррозии короткие и длинные контуры термической установки благодаря образованию защитной пленки Fe_3O_4.

В определенных случаях применяют аммиачный раствор и фосфат аммония, которые выделяют аммиак в котле, а также полифосфаты и пирофосфаты, которые инжектируются прямо в пар (применяется белый пар).

Реагенты кондиционирования рекуперируют, а затем за счет возврата конденсата рециркулируют в отопительную систему. Кроме того, это позволяет защитить от коррозии резервуары и трубопроводы котельной установки.

Большинство описанных выше ингибиторов коррозии, вводимых с помощью дозирующих насосов, выполняют следующие функции:

— нейтрализуют свободный углекислый газ;

— поддерживают величину pH в диапазоне от 8,5 до 9,2.

Интервал значений pH может быть сокращен при наличии контактных поверхностей из сплавов меди.

2.3. Пример: водоснабжение нефтеперерабатывающего завода

Нефтехимическое производство компании «NPC» («National Petrochemical Company» — «Национальная нефтехимическая компания») в городе Табри использует жесткие и соленые подземные воды. Вода для питания котлов и подпитки технологических линий и градирен проходит декарбонатацию (1200 $м^3$/ч), фильтрацию, обратный осмос (1000 $м^3$/ч), а также деминерализацию (300 $м^3$/ч на катионите-анионите).

Обработка конденсатов, которые могут содержать нефтепродукты, проводится с помощью активированного угля и смешанных слоев смол, что позволяет рециркулировать в котел воду расходом 200 $м^3$/ч. Остаток загрязненных конденсатов поступает в сточные воды предприятия (см. также в гл. 2, п. 4.3, описание технологии обработки сточных вод этого же нефтехимического предприятия).

3. Производственные воды

3.1. Бумажная промышленность

Технологические линии осветления поверхностных вод или декарбонатации в бумажной промышленности аналогичны линиям, используемым при производстве питьевой воды или воды для питания котельных установок, а именно:

— для осветления — установки **Pulsator**, **Turbocirculator** или **Densadeg** и фильтры **Aquazur** или мембраны осветления;

— для декарбонатации — установки **Densadeg** или **Turbocirculator** и фильтры **Aquazur**.

Установка **Densadeg** позволяет получать очень хорошо осветленные воды, которые в определенных случаях (производство упаковочной бумаги, использование в системах охлаждения) не требуют дополнительной фильтрации.

3.2. Аграрно-пищевая промышленность

3.2.1. Производство пива и газированных напитков

Основные технологии обработки воды для производств пива и газированных напитков таковы:

— декарбонатация воды для производства пива и воды, предназначенной для разбавления концентратов (при производстве газированных напитков);
— деферризация, удаление марганца и азота и др. при использовании воды из скважин, загрязненных этими элементами;
— возможная частичная деминерализация воды с помощью нанофильтрации или обратного осмоса, чтобы получить производственную воду, соответствующую действующим стандартам и безупречную по своим органолептическим и бактериологическим показателям (рис. 10).

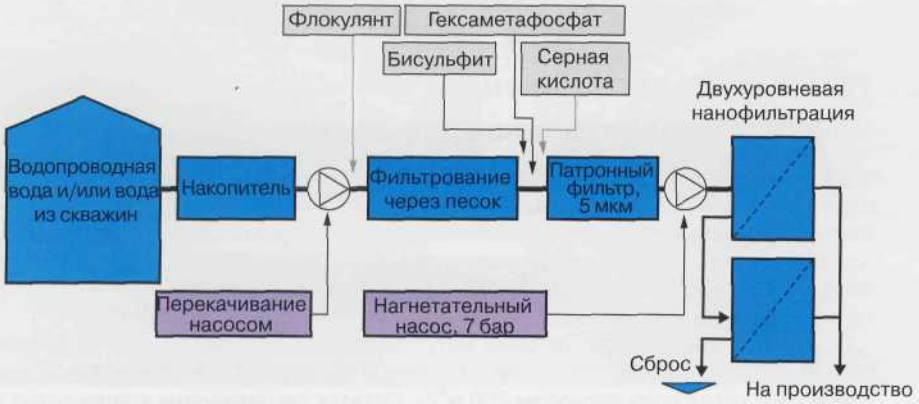


Рис. 10. Нанофильтрация при производстве воды для пивоварения

3.2.2. Минеральные воды и родниковая вода

Минеральные воды обычно имеют высокое содержание железа и магния, поэтому эти элементы необходимо удалять до бутилирования воды. Кроме того, такая вода иногда содержит небольшие количества гидрата окиси аммония. После возможного проведения вакуумной дегазации (для природных насыщенных газом вод) вода очищается от железа путем окисления воздухом, а затем обрабатывается на песчаных фильтрах. С помощью обработки на нитрифицирующем фильтре NH_3 превращается в нитрат NO_3.

Для удаления железа и магния из родниковой и столовой вод можно применять озонирование (рис. 11).

3.2.3. Производство крахмала и глюкозы

Производства крахмала и глюкозы являются водоемкими. В них обычно используются поверхностные воды, которые требуется обрабатывать с помощью технологии глубокой очистки, предназначенной для производства питьевой воды и позволяющей удалять пестициды и микрозагрязнения.

Классическая обработка состоит их следующих стадий:
— осветление или декарбонатация известью;
— озонирование;



Рис. 11. Типовая схема установки деферризации природной, насыщенной газом воды

— фильтрование на песке;
— обработка с помощью активированного угля (удаление пестицидов);
— окончательное хлорирование;
— деминерализация на ионообменниках в целях получения воды для питания котлов.

Более современная и экологически чистая технологическая линия (не загрязняющая к тому же окружающую среду, т. е. не имеющая сбросов солей) включает:
— процеживание речной воды;
— мембранное осветление для получения технологической воды, а также в качестве предварительной обработки для последующего обратного осмоса;
— обработку обратным осмосом для получения котловой воды.

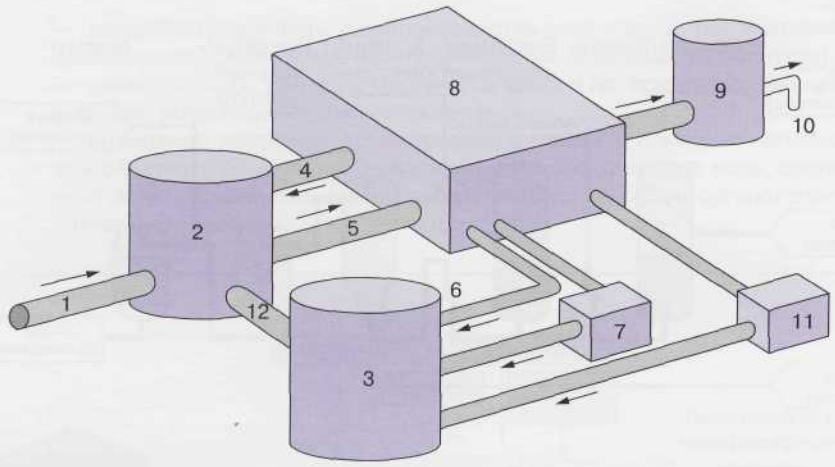
3.3. Текстильные и красильные производства

В технологических линиях производства воды со средней производительностью для текстильных или красильных предприятий часто используют воду из скважин, которая должна быть обработана в соответствии с требованиями, предъявляемыми к воде для питания котлов низкого давления (см. гл. 2, п. 3.2).

Часто необходимо устанавливать блоки деминерализации или обратного осмоса для кондиционирования воздуха ткацких или прядильных цехов.

3.4. Ультрачистая вода для производства полупроводников и фармацевтической промышленности

Ультрачистая вода необходима главным образом для производства полупроводников, а также для некоторых технологических процессов фармацевтической промышленности. Учитывая возрастающую важность систем рециркуляции воды при производстве полупроводников (рис. 12), мы сочли необходимым затронуть



1. Водопроводная вода
2. Производство ультрачистой воды
3. Система рециркуляции
4. Контур ультрачистой воды
5. Контур ультрачистой воды
6. Промывная вода
7. Тонкая химическая и механическая очистки
8. Цех по производству электронных компонентов
9. Обработка сточных вод
10. Сброс
11. Сточные воды, загрязненные ОВ
12. Рециркулируемая, предварительно обработанная вода

Рис. 12. Цех изготовления электронных компонентов: основные элементы контура производства ультрачистой воды и рециркуляции сточных вод

вопрос **обработки сточных вод этого производства, а также их возможное повторное использование**.

3.4.1. Технологическая линия подготовки ультрачистой воды для производства полупроводников

3.4.1.1. Общие положения

Поскольку на разных этапах данного производства вода используется для промывки электронных компонентов, ее качество имеет решающее значение для выпуска продукции (в частности, от этого зависит качество элементов памяти, микропроцессоров и других электронных продуктов).

В данном производстве вода выполняет роль промывающей жидкости, которая расходуется в больших количествах, поэтому затраты на ее производство должны быть разумными. Учитывая тенденцию к миниатюризации электронных компонентов (см. гл. 2, п. 3.4.12, табл. 26), технические требования такого производства становятся все более жесткими по отношению к присутствию в воде растворимых и нерастворимых элементов. Таким образом, проведение необходимой обработки воды становится все более сложной задачей, которую до настоящего времени удавалось успешно решать.

Например, в 2001 г. после появления новых типов кремниевых плат диаметром 300 мм для их производства потребовалось значительно увеличить расход ультрачистой воды: с 4 до 5 $м^3$ на 1 плату. Для получения такого количества ультрачистой воды потребовались установки производительностью 100–300 $м^3/ч$.

3.4.1.2. Технические требования и концепция результативной водоподготовки

Основные подлежащие удалению загрязнения — это ВВ, частицы, бактерии, ООУ, растворенный кислород, а также все ионы, среди которых самыми проблемными считаются кремний и бор. При этом допускаемое присутствие большинства ионов устанавливается уже в ppb (микрограммах на литр) или даже в ppt (нанограммах на литр), как показано в табл. 3.

Таблица 3

Требования по ультрачистой воде для производства электронных компонентов

Характеристики воды	*Единица измерения*	*Память DRAM (от англ. dynamic random access memory — динамическая память)*					
		0,9 мкм	*0,7 мкм*	*0,5 мкм*	*0,35 мкм*	*0,25 мкм*	*0,13 мкм*
		1 Мбайт	*4 Мбайт*	*16 Мбайт*	*64 Мбайт*	*256 Мбайт*	*1 Гбайт*
Удельное сопротивление при 20° С	МОм · см	17,8	18,0	18,2	18,2	18,24	18,24
ООУ	мкг/л	50	10	5	1	1	1
SiO_2	мкг/л	5	3	1	1	0,2	0,1
Ионы	ppt	1000	500	50	20	5–20	1–10
Кислород	мкг/л	500	100	10	10	1	1
Частицы размером < 0,05 мм	ед./л	–	–	5000	5000	1000	1000

Для выполнения требований к производству ультрачистой воды соответствующие технологические линии обработки должны состоять из нескольких стадий, среди которых мембранные технологии имеют ключевое значение.

На рис. 13, 14 и 15 показаны стандартные технологические линии очистки воды, используемые в Малайзии при производстве силиконового блока FAB (от англ. *file access block* — блок доступа к файлу) размером 180×130 нм, в которые входят перечисленные ниже стадии.

■ Предварительная обработка воды

Вода фильтруется через двухслойный фильтр, затем через активированный уголь, после чего подвергается умягчению на катионитной смоле. Такая обработка нацелена на снижение рисков забивания мембран и образования отложений при проведении обратного осмоса первой ступени (рис. 13, фото 5). Предварительная обработка, безусловно, зависит от качества исходной воды (в данном случае — от качества поверхностных вод).

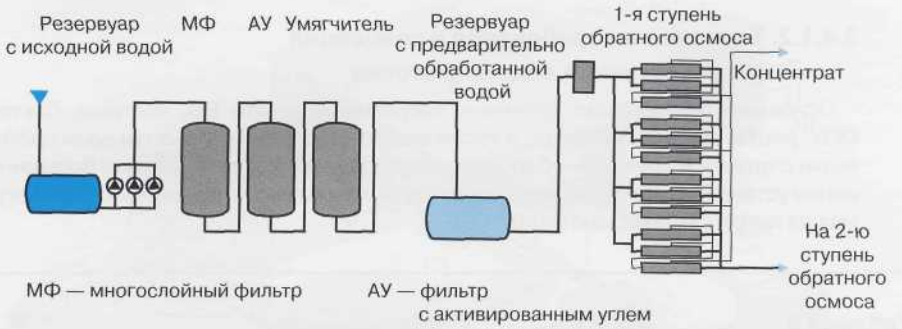


***Рис. 13.** Технологическая линия производства ультрачистой воды: предварительная обработка*



***Фото 5.** Установка двухступенчатого обратного осмоса. Производительность 120 м^3/ч*

■ Обработка подпиточной воды

Обработка подпиточной воды (рис. 14) проводится на осмотической установке, работающей на второй ступени (см. гл. 3, п. 9), что позволяет на этой стадии удалять от 99 до 99,9 % всех ионов, ОВ, частиц и т. д. Пермеат поступает в резервуар, где проходит озонирование (стерилизацию и окисление ОВ), а затем с помощью насосов перекачивается на аппарат ультрафиолетового излучения (УФИ) с длиной

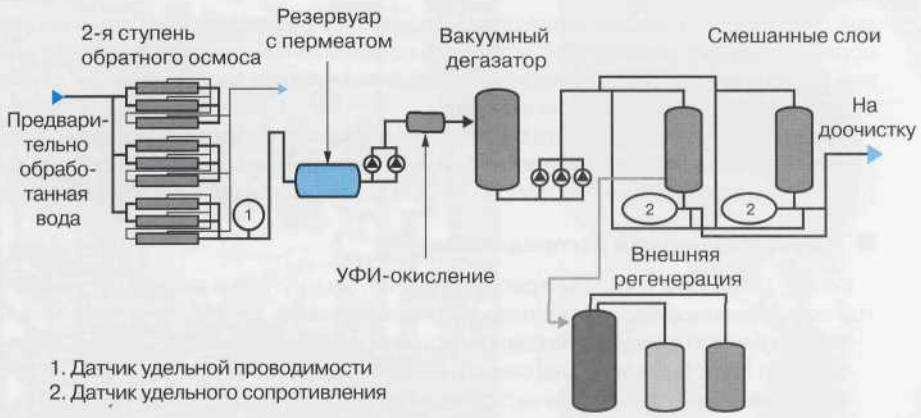


Рис. 14. Технологическая линия производства ультрачистых вод: обработка подпиточной воды

волны 150 нм для разрушения остаточного озона и завершения окисления ООУ (см. гл. 3, п. 12). После этого в вакуумном дегазаторе удаляется основная часть CO_2 и кислорода (остаточное содержание < 10 мкг/л). Остаток ионов, прошедших через

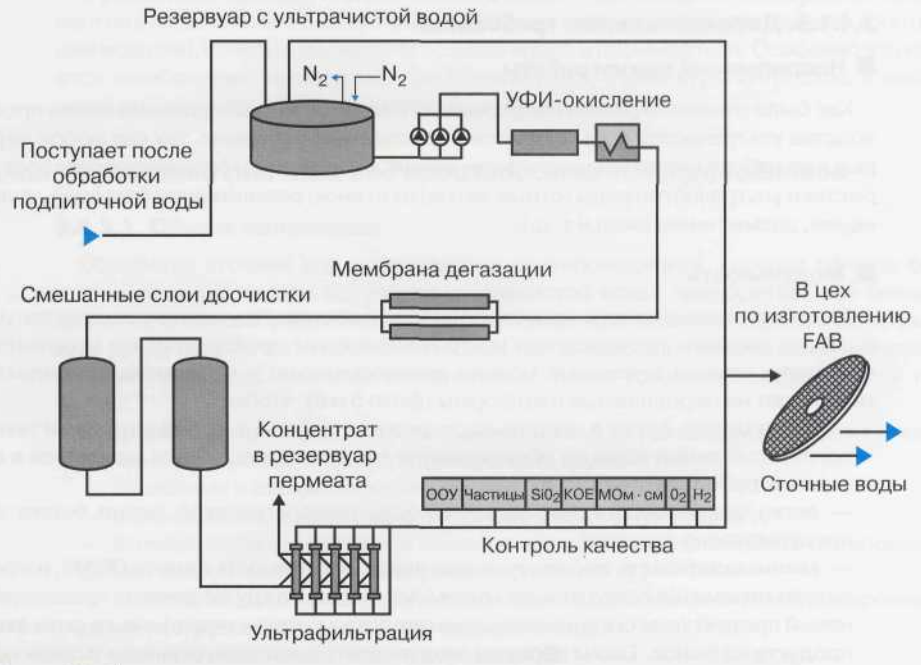


Рис. 15. Технологическая схема производства ультрачистых вод: доочистка и распределение

два осмотических аппарата или образовавшихся в результате окисления озоном и обработкой УФИ, удаляется на установке со смешанными слоями ионитов с внешней их регенерацией, что позволяет проводить глубокое восстановление смол, не загрязняя воду продуктами регенерации.

После прохождения аппарата со смешанными слоями ионитов вода должна иметь значение удельной проводимости, близкое к теоретическому, — 0,055 мкСм/см (удельное сопротивление 18,2 МОм · см при температуре 20 °С).

■ Контур доочистки и распределения

Контур доочистки (рис. 15) и распределения, замкнутый на резервуар ультрачистой воды (в атмосфере азота), позволяет обеспечивать:

— постоянную циркуляцию воды в системе распределения, что препятствует появлению застойных зон (благоприятных для размножения бактерий);

— высокое качество ультрачистой воды за счет повторного УФИ-окисления, дегазации оставшихся следов кислорода O_2 и углекислого газа CO_2 на мембране дегазации, а затем обработки в колонне нерегенерируемых смешанных слоев смол, включенной в этот технологический контур.

Фильтрация на мембранах ультрафильтрации (фото 6) непосредственно перед контролем качества воды обеспечивает окончательное удаление частиц до остаточного содержания менее 1 частицы размером > 0,05 мкм на 1 мл. Контроль качества воды после ультрафильтрации осуществляется по следующим параметрам: ООУ, удельная электропроводность, наличие различных частиц и содержание кремнезема.

3.4.1.3. Дополнительные требования

■ Непрерывный режим работы

Как было отмечено ранее, непрерывный режим функционирования линии производства ультрачистой воды является необходимым условием, так как любой перерыв в ее работе может изменить физические, химические и биологические характеристики ультрачистой воды (отрыв частиц от стенок, размножение бактерий, уплотнение, размягчение смол и т. д.).

■ Модульность

Для обеспечения непрерывности процесса и соответствующего времени запуска в работу системы производства ультрачистой воды проектируют по модульному принципу, причем отдельные модули предварительно и максимально компактно монтируют на передвижные платформы (фото 5 и 6), чтобы:

— легко менять блоки в непрерывном режиме работы, т. е. без остановки технологической линии даже на обслуживание (модуль каждого типа находится в состоянии рабочей готовности);

— легко увеличивать производительность технологической линии (часто это предусмотрено заранее);

— **минимизировать сроки**: учитывая высокую стоимость памяти DRAM, изготовители стремятся сократить до минимума время между решением производить новый продукт (или организовать производство в новом месте) и выпуском этого продукта на рынок. Таким образом, модульность и монтаж установок в цехах производителя становятся непременными условиями успешной работы. Следует отметить необходимость организации специального чистого цеха («белого зала», фото 7) для монтажа модулей, обеспечения доступности ультрачистой воды для



***Фото 6.** Доочистка: мембраны ультрафильтрации. Производительность 60 м³/ч*



***Фото 7.** Сварка в чистом цехе*

промывки всей системы, а также наличия азота для поддержания азотной атмосферы в некоторых устройствах.

С развитием технологии требования к цехам производства электронных компонентов становятся все более строгими, что заставляет совершенствовать конструкции модулей, которые должны легко заменяться и промываться. Особенно это касается мембранных технологий, где практикуется очень строгий подход к выбору мембран, качество которых должно быть безупречно.

3.4.2. Обработка сточных вод производства полупроводников

3.4.2.1. Общие положения

Обработка сточных вод производства полупроводников, которая раньше была в тени решения задачи получения ультрачистой воды, приобретает все большее значение в связи с ужесточением нормативных требований к сбросам в окружающую среду. Кроме того, появление новых типов сбросов, генерируемых инновационными производственными технологиями, также усложняет решение этой проблемы.

Современное производство электронных компонентов генерирует сточные воды, которые можно разделить на следующие пять групп:

— кислотные и щелочные сточные воды;
— сточные воды, содержащие фтористо-водородную кислоту;
— сточные воды от процессов тонкой химической и механической полировки изделий, содержащие ВВ, коллоидные частицы и т. д.;
— сточные воды от процессов тонкой химической и механической полировки изделий, содержащие кроме всего прочего и медь;
— *сточные воды, содержащие аммиак и ОВ.*

В соответствии с требованиями по защите окружающей среды сточные воды всех пяти групп должны подвергаться сначала специальной обработке, а затем направляться на общую нейтрализацию (обезвреживание).

3.4.2.2. Пример обработки производственных сточных вод

Компания «ST Microelectronics» (г. Кролл, Франция) установила у себя новую систему обработки всех вышеуказанных видов сточных вод. На рис. 16 и 17 показаны некоторые технологические линии этой системы.

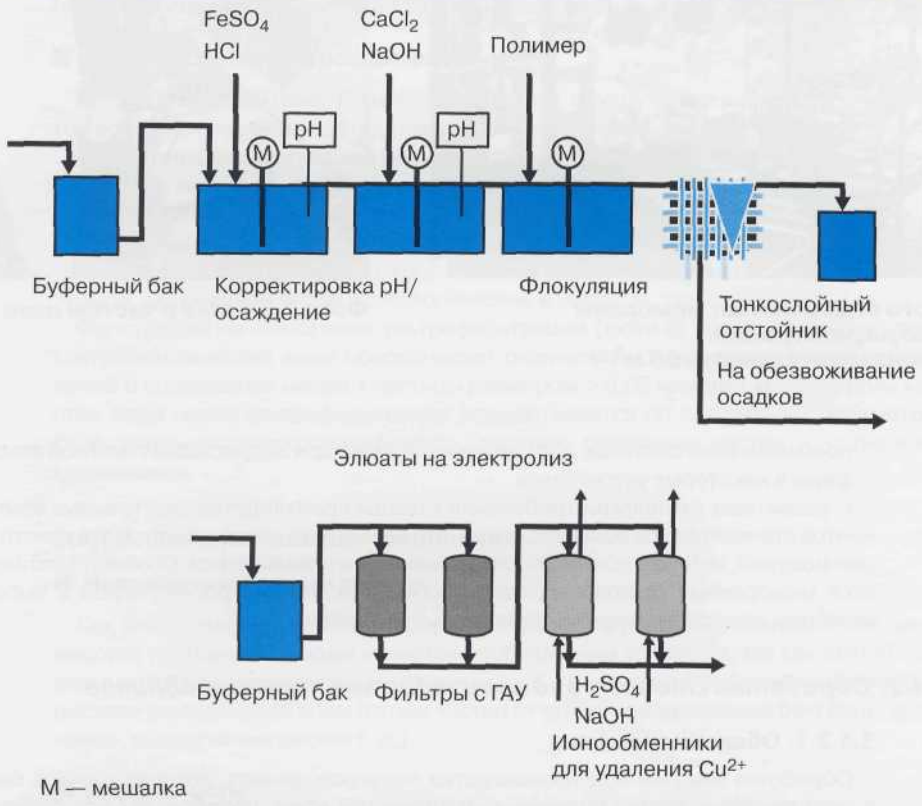


Рис. 16. Линия обработки сточных вод от процессов тонкой химической и механической полировки изделий

■ **Обработка содержащих медь сточных вод от процессов тонкой химической и механической полировки изделий**

Обработка (рис. 16) проводится с помощью коагуляции-флокуляции с последующим разделением фаз в тонкослойном осветлителе, после чего на активированном угле удаляются ОВ, а затем медь на селективном ионообменнике ($Cu < 0{,}1$ мг/л).

Примечание. После этого медь рекуперируют электролизом элюатов от регенерации.

■ **Обработка сточных вод, содержащих фтористо-водородную кислоту**

Обработка (рис. 17) проводится осаждением фтористо-вородной кислоты и фосфатов путем введения $CaCl_2$ и последующего осветления.

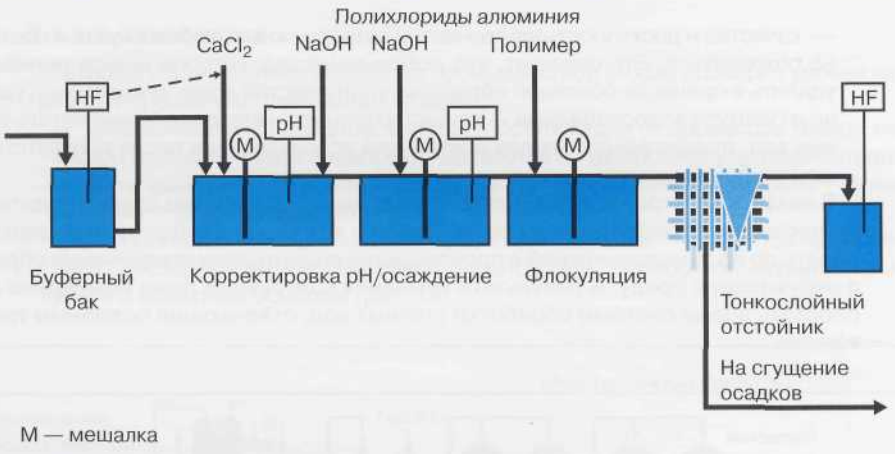


Рис. 17. Линия обработки сточных вод, содержащих фтористо-водородную кислоту

■ **Обработка аммиачных сточных вод**

Обработка проводится биологическим способом: биофильтры **Biofor** позволяют удалять ОВ (в основном биоразлагаемые спирты), затем выполняется нитрификация и денитрификация NH_4^+. Таким образом, процесс происходит в три последовательные стадии обработки, которая основана на использовании прикрепленных (фиксированных) микроорганизмов (см. гл. 4 и 11). После этого сточные воды смешиваются с другими потоками и поступают на нейтрализацию и окончательную фильтрацию перед сбросом в реку.

3.4.3. Повторное использование воды в производстве полупроводников

3.4.3.1. Общие положения

Вопрос повторного использования сточных вод при производстве полупроводников является предметом дискуссии. Действительно, учитывая требуемое качество воды, существуют **риски появления загрязнений**, которые могут поступать со сточными водами, даже если они прошли «хорошую обработку». Но, с другой стороны, очевидно, что в ультрачистой воде после промывки малозагрязненных электронных компонентов содержание загрязняющих веществ значительно ниже, чем в исходной воде, поступающей на предприятие (даже по сравнению с питьевой водой), поэтому отделение этих промывных вод и их **повторная очистка могут быть целесообразными с экономической точки зрения**.

Необходимо отметить, что только использование точных и надежных аналитических датчиков позволяет избежать рисков загрязнения и одновременно обеспечить экономическую целесообразность.

3.4.3.2. Требования

Учитывая вышеизложенные замечания, к обработке повторно используемых вод при производстве полупроводников предъявляются следующие требования:

— применяемые технологии должны быть гибкими и надежными;

— качество и доступность ультрачистой воды должны в любом случае и постоянно сохраняться. Это означает, что любое вещество, которое нельзя полностью удалить в процессе основной обработки ультрачистой воды, должно быть удалено из контура водоснабжения — вещество следует направлять в накопитель сточных вод, предназначенных для повторного использования после соответствующей глубокой очистки.

В некоторых странах в засушливые периоды года недавно стали вводить дополнительные требования, в соответствии с которыми необходимо рециркулировать до 85 % используемой в производстве воды в целях ограничения сбросов в окружающую среду. В результате компания «Дегремон» была вынуждена разработать новые системы обработки сточных вод, отвечающие подобным требованиям.

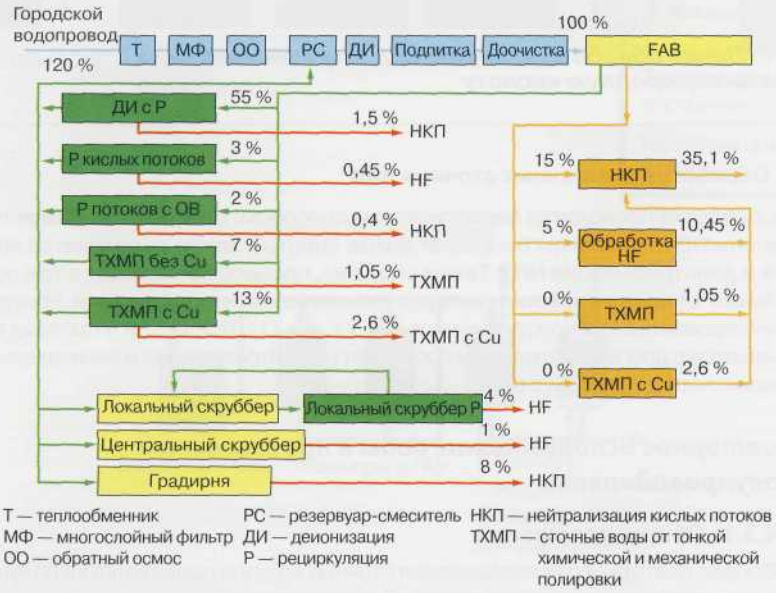


Рис. 18. Блок-схема и водный баланс системы водоснабжения цеха по производству FAB

На рис. 18 показаны блок-схема и водный баланс установки, которая обеспечивает рециркуляцию более 85 % сточных вод от производства FAB. Хорошо видно, что сформулированное требование влияет на всю систему и затрагивает все водные системы. Кроме того, могут быть сделаны следующие важные выводы:

— концентрация сбрасываемых сточных вод явно возрастает;

— для производства ультрачистой воды используется исходная вода другого качества (меньше солей, больше частиц и т. д.);

— любое изменение производственного процесса влечет за собой изменения в обработке сточных вод и, следовательно, в подготовке ультрачистой воды, что требует постоянного контакта между основным производством и системой получения ультрачистой воды.

3.4.3.3. Технология

Технологические линии обработки промывных вод (после проверки уровня их загрязнения) включают следующие стадии:

— взвешенные и коллоидные частицы, поступающие от процессов тонкой химической и механической полировки, удаляются на мембранах ультрафильтрации;

— ионы удаляются на ионообменных смолах (линия: слабый анионит + сильный катионит + сильный анионит);

— изопропиловый спирт — основное загрязняющее ОВ — удаляется на биофильтре с последующей многослойной фильтрацией, обработкой активированным углем и обратным осмосом (рис. 19).

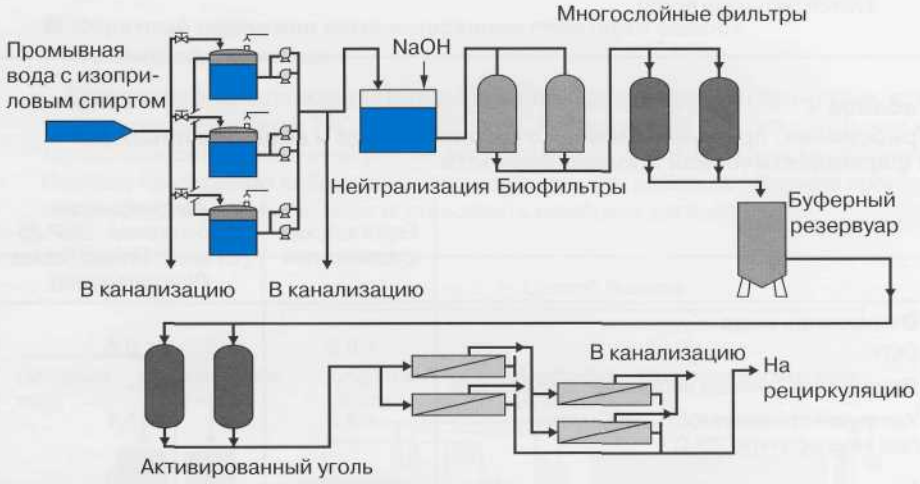


Рис. 19. Линия удаления изопропилового спирта

Обработанную таким образом воду можно подавать на вход в технологическую линию производства подпиточной ультрачистой воды.

3.4.4. Воды для использования в фармацевтической промышленности

3.4.4.1. Общие положения

Требования, касающиеся качества используемой воды, существенно изменяются в зависимости от производственных технологий. Обычно различают:

— очищенную воду (PW — от англ. *purified water*);

— воду для инъекций (WFI — от англ. *water for injection*).

Качество воды для инъекций регулируется нормами GMP (от англ. *Good Manufactured Practice* — Международный стандарт по качеству продукции) в Европе и стандартами FDA (от англ. *Food and Drug Administration* — Администрация по контролю пищевых продуктов и лекарственных препаратов), принятыми в США.

Следует отметить, что потребность в воде самого высокого качества характерна не только для производства электроники и в фармацевтической промышленности может составлять от 5 до 50 $м^3/ч$.

Нормативные требования GMP касаются не только конечного качества получаемой воды, но и способов обеспечения такого качества. Компания «Дегремон» решает эту задачу с помощью предварительно смонтированных компактных систем **мембранного обратного осмоса, дегазации и электрической деионизации** (см. гл. 3, пп. 9.4.2 и 9.5.4). При этом все используемое оборудование — аппараты, датчики, системы управления и автоматического контроля — имеют необходимые сертификаты.

3.4.4.2. Требования

Требования к качеству воды, определенные для фармацевтической промышленности в законодательных документах разных стан, мало отличаются друг от друга, что иллюстрирует табл. 4, в которой сравниваются европейские и американские нормы (необходимо уточнить, что в обоих случаях в качестве исходной воды используется питьевая вода).

Таблица 4
Требования, предъявляемые к очищенной воде и воде для инъекций в фармацевтической промышленности

	Европейская фармакопея	*Американская фармакопея, USP 25 (от англ. United States Pharmacopeia)*
Очищенная вода		
ООУ	< 0,5	< 0,5
Другие окисляемые вещества, мг $KMnO_4$/л	< 3	–
Удельная проводимость, мкСм/см, при температуре 20° С	< 4,3	< 1,1
Микроорганизмы, КОЕ/мл	< 100 (CS-Агар)	< 100 (PC-Агар)
NO_3^-, мг/л	< 0,2	–
Тяжелые металлы, мг/л	< 0,1	–
Вода для инъекций		
Требования такие же, как и для очищенной воды, кроме следующих параметров:		
– удельная проводимость, мкСм/см, при температуре 20 °С	< 1,1	< 1,1
– микроорганизмы, 1 КОЕ в 100 мл	< 0	< 10
– бактериальные эндотоксины, БЕ/мл (БЕ — бактериальные единицы)	< 0,25	< 0,25

3.4.4.3. Применяемые технологии обработки

Чтобы добиться значений удельной электропроводимости ниже 1,1 мкСм/см, необходимо выполнить двухступенчатую осмотическую обработку с дегазацией CO_2. Если питьевая вода содержит большое количество солей, то вторую ступень осмотической обработки нужно заменить электродеионизацией, которая позволяет добиться проводимости 0,5 мкСм/см. Капитальные затраты на комбинированную установку «обратный осмос + электродеионизация» (способ **Rocedis**) немного превышают сто-

имость установки двухступенчатого обратного осмоса, а эксплуатационные расходы примерно одинаковы. Таким образом, комбинированная установка, объединяющая обратный осмос и электродеионизацию и производящая воду с оптимальными значениями электропроводимости, все чаще находит свое применение.

■ Предварительная обработка

Задача предварительной обработки — защитить установку обратного осмоса, расположенную дальше по технологической линии водоподготовки. Выбор технологии предварительной обработки зависит от качества исходной питьевой воды. Часто рекомендуется применять умягчение воды на ионообменных смолах, чтобы не допустить появления отложений и загрязнения остаточными металлами (Al, Fe, Mn и т. д.). Кроме того, необходимо провести дехлорирование воды.

■ Обратный осмос или комбинирование обратного осмоса и электродеионизации

Электропроводность воды на выходе зависит от двух основных параметров: электропроводности и титра ТАС исходной воды. Растворенный CO_2 (концентрация которого зависит от величины pH) не задерживается осмотическими мембранами. Поэтому необходимо либо работать при повышенном значении pH после проведения глубокого умягчения, либо использовать мембрану дегазации.

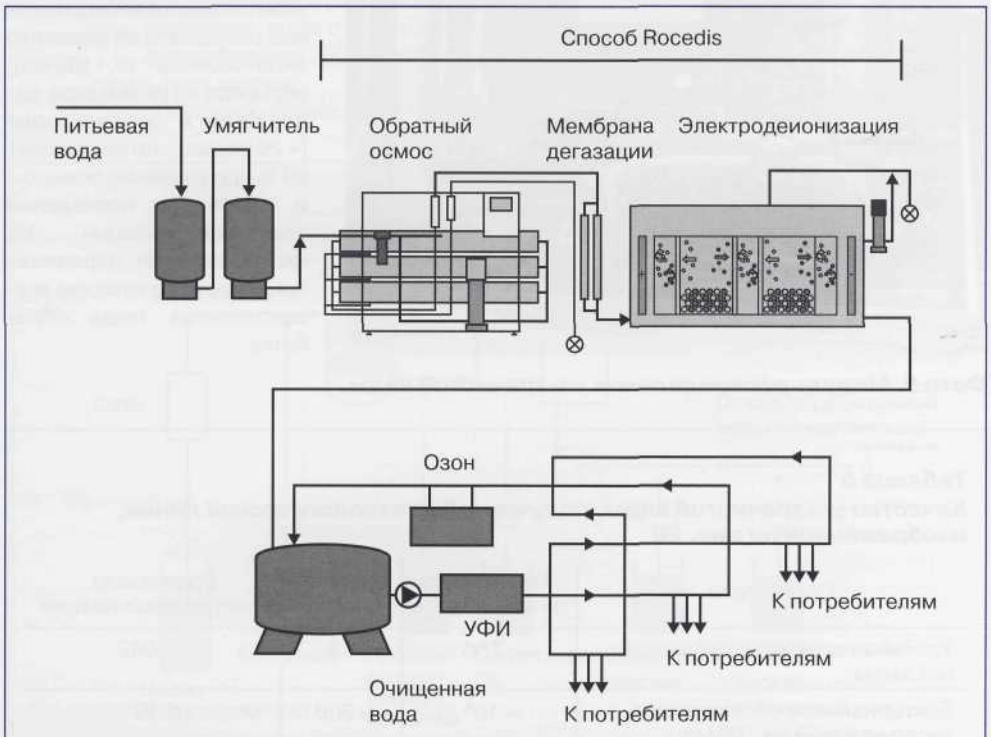


Рис. 20. Производство ультрачистой воды для фармацевтического производства

Затем необходима вторая ступень осмотической обработки или электродеионизация. Во втором варианте (рис. 20) пермеат осмоса (98 % исходного потока) рекуперируется при значениях удельного сопротивления выше 16 МОм · см (или при удельной электропроводности < 0,065 мкСм/см), а оставшийся концентрированный раствор (2 % исходного потока) может быть рециркулирован. Энергия, необходимая для проведения электродеионизации (в аппарате «Contipur»), приблизительно на 20 % меньше энергозатрат, которые требуются для второй ступени обратного осмоса на установке с модулем низкого давления. Поскольку электродеионизация не позволяет полностью удалить CO_2, то пермеат обратного осмоса рекомендуется предварительно обрабатывать с помощью мембранного дегазатора.

Очищенная вода направляется в контур распределения, в котором окисляющее действие УФИ и озона позволяет поддерживать очень незначительное количество ОВ и бактерий.



Фото 8. Модуль распределения ультрачистой воды

3.4.4.4. Пример

Технологическая линия, изображенная на рис. 20, позволяет без проблем гарантировать качество воды, соответствующее действующим нормам (табл. 5). При этом следует отметить отличные результаты по удалению эндотоксинов (0,1 БЕ/мл), несмотря на их высокое содержание в питьевой воде (≈ 20 БЕ/мл), что составляет 99 % при удалении осмосом и > 50 % при проведении электродеионизации. На фото 8 показан передвижной модуль, на котором осуществляется такая обработка.

Таблица 5

Качество ультрачистой воды, полученной в технологической линии, изображенной на рис. 20

Показатели	*Умягченная питьевая вода*	*Пермеат осмоса*	*Вода после электродеионизации*
Удельная электропроводность, мкСм/см	≈ 700	< 5	< 0,062
Бактериальное обсеменение, число колоний на 100 мл	≈ 10^4	≈ 200	< 10
Бактериальные эндотоксины, БЕ/мл	≈ 20	≈ 0,2	< 0,1

4. Производство вод, нагнетаемых для поддержки добычи нефти

Как упоминалось ранее (см. гл. 2, п. 3.4.7.1), технологические линии обработки воды (либо извлеченной с нефтью, либо морской воды на оффшорных платформах, либо пресной воды при добыче на континенте) должны проектироваться таким образом, чтобы возможно было повторное нагнетание воды в нефтяной пласт для поддержания в нем давления и при этом исключался риск забивания пространства (ВВ или другими отложениями, продуктами коррозии трубопроводов, размножения микроорганизмов). На рис. 21 показана технологическая линия **обработки морской воды**, используемой для поддержки нефтедобычи **на морской нефтяной платформе**. Она включает:

— предварительное хлорирование NaClO, получаемым путем электролиза непосредственно на месте из морской воды;
— тонкое процеживание (размер отверстия сита от 100 до 250 мкм);
— флокуляцию в трубопроводе (органическим или минеральным коагулянтом);
— скоростную фильтрацию на компактных фильтрах типа **FECM** (со слоем только песка, см. гл. 13, п. 2.2) или **FECB** (с двойным слоем — антрацит и песок, см. гл. 13, п. 2.3), которые обычно обеспечивают удаление от 92 до 98 % частиц размером, превышающим 2 мкм (см. фото 9);
— дегазацию воды с помощью вакуумного дегазатора или газовой отгонки;
— окончательное удаление кислорода с помощью бисульфата аммония или сульфита натрия;
— обеззараживание;

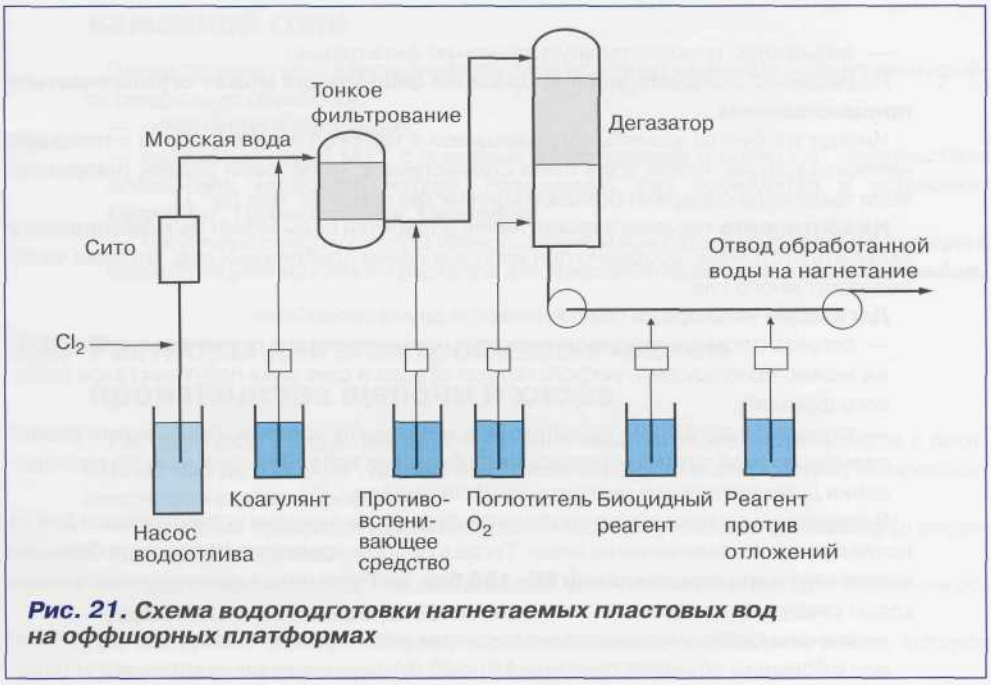


Рис. 21. Схема водоподготовки нагнетаемых пластовых вод на оффшорных платформах



***Фото 9.** Установка фильтрации морской воды в Верхнем Закуме (Абу Даби). Производительность 6000 м^3/ч*

— возможную дополнительную защитную фильтрацию.

По решению эксплуатационной компании **фильтрация может ограничиваться процеживанием**.

Иногда требуется удалять содержащиеся в морской воде сульфаты с помощью нанофильтрации, чтобы вода была совместима с «пластовой водой» (например, если такая вода содержит большое количество ионов Sr^+ или Ba^{2+}).

На континенте технологическая линия обработки воды может быть расширена и включать отстойник, особенно при использовании прибрежных вод, которые часто содержат много ила.

Дегазация кислорода обеспечивается двумя способами:

— отгонка с помощью природного газа [для уничтожения газовых выделений также можно использовать устройство для отвода и сжигания попутных газов (газового факела)];

— вакуумная дегазация на одном или нескольких уровнях. Правильный расчет размеров такой установки позволяет в будущем избежать чрезмерного расходования дорогостоящего реагента-восстановителя.

В некоторых случаях нужно проводить нагревание тяжелых углеводородов для их последующего извлечения из воды. Тогда в породу-коллектор **нагнетают** большое количество **пара при давлении 60–150 бар**, для чего используют нагревательные котлы следующих видов:

— с очень сильным выносом (увлечением воды паром в пароотводную трубку) или с большим объемом слива (от 10 до 25 %), поскольку такие котлы могут рабо-

тать с очень соленой, но хорошо умягченной водой (титр TH < 0,05 °F). В зависимости от состава воды линия ее обработки перед подачей в котлы предусматривает доочистку на карбоксильных смолах с кислотной регенерацией или на специальных смолах умягчения;

— высокого давления, которые требуют деминерализованной воды и, следовательно, применения обратного осмоса и системы доочистки (на смешанных слоях или с помощью электродеионизации).

Для двух рассмотренных случаев необходимо заметить, что если в качестве исходной воды используется вода из нефтяных скважин, то предварительно необходимо провести:

— глубокую очистку от масел по типу API + флотация (API — глубокое извлечение масел в статическом отстойнике по нормам Американского института нефти) с последующей фильтрацией;

— удаление кремния, поскольку такие воды обычно имеют высокое содержание растворенного и/или коллоидного кремния. Удаление кремния (см. гл. 3, п. 2) часто комбинируется с умягчением (известкование или известкование + Na_2CO_3 и др.).

Как обычно, для повторного использования вод необходимо иметь данные о составе исходной воды, так как от этого зависит грамотный выбор технологической линии обработки, что, в свою очередь, обеспечивает бесперебойное производство пара, необходимого для процесса нефтедобычи.

5. Очистка рассолов

5.1. Получение очищенной соли из исходной каменной соли

Перед проведением электролиза раствор исходной каменной соли должен пройти следующую обработку:

— осветление и дегазацию;

— осаждение солей Mg^{2+} с помощью известкования и солей Ca^{2+} посредством добавления карбоната натрия. Разделение фаз проводится в установках **Circulator**, **Turbocirculator**, **Densadeg**;

— частичную очистку от серы известкованием или с помощью хлорида кальция с рециркуляцией маточного раствора для кристаллизации в реакторах **Densadeg**.

5.2. Растворы для электролизных систем производства щелочи и хлора

Раствор NaCl, используемый для питания мембранных электролизеров с плотностью тока до 7000 А/м^2, должен быть очень хорошо очищен, поэтому он проходит следующие стадии обработки:

— удаление сульфатов путем осаждения $BaSO_4$ в установке **Densadeg** (с введением $BaCO_3$ или $BaCl_2$);

— удаление следов Ca^{2+} на специальных умягчающих смолах (для снижения содержания ионов кальция до 50 мкг/л);

— вакуумное дехлорирование, часто проводимое в обводной линии, которое можно дополнить введением бисульфита (рис. 22).



Рис. 22. Схема установки химической очистки солевого раствора, предназначенного для проведения электролиза в мембранных электролизерах (г. Аракруз, Бразилия)

6. Вода для систем охлаждения

Предприятия, использующие системы охлаждения, сталкиваются с тремя основными проблемами, которые мешают работе градирен и теплообменников:

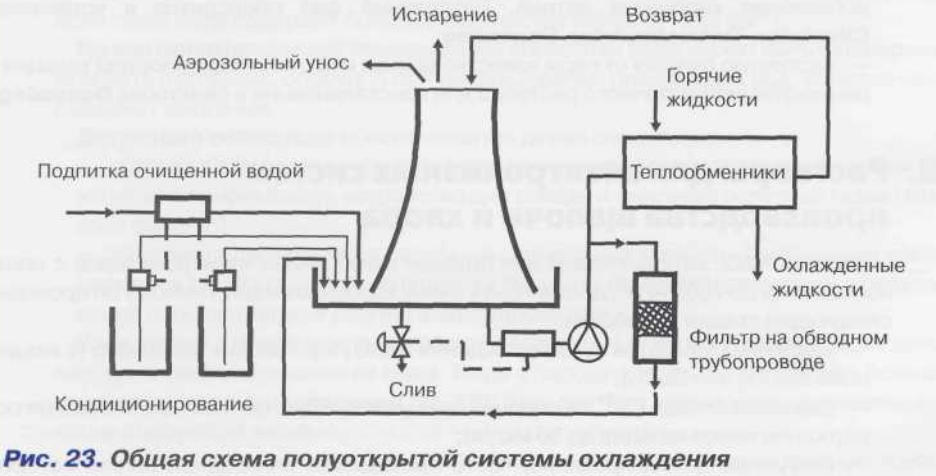


Рис. 23. Общая схема полуоткрытой системы охлаждения

— засорение и биологическое обрастание;
— отложение накипи;
— коррозия.

На рис. 23 показана полуоткрытая система охлаждения с различными установками для обработки воды и устройствами введения реагентов кондиционирования.

6.1. Защита от засорений и биологического обрастания

Проводимые мероприятия по защите систем охлаждения от засорений и биологического обрастания должны носить профилактический характер в целях повышения эффективности работы этих систем, снижения стоимости их эксплуатации, а также обеспечения соответствия экологическим требованиям (см. также гл. 2, п. 3.3).

Коллоидные вещества оказывают очень сильное негативное воздействие на работу системы охлаждения, поскольку они коагулируются на горячих поверхностях, образуя изолирующую пленку, которая служит питательной основой для биологических обрастаний. Эти процессы усиливаются в присутствии ОВ. Кроме того, коллоидные вещества способствуют образованию отложений на всех участках контура охлаждения, где скорость циркуляции воды невелика.

6.1.1. Подготовка подпиточной воды

В зависимости от степени загрязнения исходной воды для удаления из нее ОВ, а также взвешенных и коллоидных частиц можно провести следующие виды обработки:

— отстаивание без фильтрования;
— отстаивание с фильтрованием;
— фильтрование с коагуляцией на фильтре (или без нее);
— возможное окисление (NaClO, O_3 и др.).

Отстаивание с фильтрованием можно успешно заменить осветлением на мембранах.

Декарбонатация известкованием позволяет в одной установке провести отстаивание и снизить уровень жесткости, что является существенным преимуществом (фото 10). Кроме того, такая обработка оказывает бактериостатическое воздействие (за счет повышенного уровня pH), улучшая биологические характеристики воды.



***Фото 10.** Атомная станция в г. Лейбштадте (Швейцария). Декарбонатация в тонкослойном отстойнике воды, поступающей из реки Рона. Производительность установки 36 000 м³/ч*

6.1.2. Подготовка воды для системы охлаждения

6.1.2.1. Фильтрование на обводной линии с возможной коагуляцией на фильтре

Настоятельно рекомендуется отфильтровывать ВВ, содержащиеся в воде, циркулирующей в системе охлаждения. Расход воды, которая может быть подвергнута

фильтрованию на обводной линии, составляет приблизительно от 5 до 10 % всей циркулирующей воды. Очевидно, что если в систему охлаждения попадают загрязнения (переносимый ветром песок, пыль от производственных процессов и др.) и к качеству циркулирующей воды предъявляются особые требования, то процентная доля подлежащей фильтрации воды будет намного выше. Для обработки исходной воды, обладающей высокой забивающей способностью, настоятельно рекомендуется перед фильтрацией вводить в воду органические коагулянты.

6.1.2.2. Применение органических диспергаторов

Роль диспергаторов заключается в том, чтобы поддерживать частицы во взвешенном состоянии и препятствовать образованию отложений в зонах с низкой скоростью циркуляции воды и на стенках теплообменника. Кроме того, эти реагенты помогают упорядочить формирование защитных слоев, образуемых ингибиторами коррозии, которые часто вводят одновременно с диспергаторами (см. гл. 2, п. 5).

6.1.2.3. Применение поверхностно-активных веществ

Необходимо добиваться снижения поверхностного натяжения воды, чтобы облегчить доступ к засорам и их ликвидацию с помощью биоцидных реагентов. Особенно настоятельно рекомендуется использовать эти вещества:

— при подготовке системы охлаждения к работе до начала подачи в нее воды;

— при проведении операции обеззараживания системы с помощью биоцидных реагентов;

— при чистке системы в целях удаления загрязнений (масел, жиров, углеводородов и т. д.).

6.1.2.4. Применение окисляющих реагентов

Чаще всего в качестве окисляющего реагента используется хлор, вводимый в виде гипохлорита; он выполняет роль окислителя и биоцида (реагента, разрушающего живые микроорганизмы). Хлорирование обычно проводят периодически, а частота проведения этой операции может быть различной: от одного раза в сутки до четырех раз в год. Чтобы не ускорять процессы коррозии, следует избегать концентраций свободного остаточного хлора Cl_2 выше 1 мг/л.

Потребление Cl_2 может быть значительным, поскольку высвобождение ОВ, удерживаемых на поверхностях контура охлаждения, может увеличивать в 10–15 раз исходную потребность в хлоре.

Бромсодержащие реагенты имеют преимущество по сравнению с хлором, так как они более активны в щелочной или аммиачной средах.

Наряду с этими окислителями применяются и другие окисляющие реагенты, такие как озон и перекись водорода, в сочетании (или без него) с солями серебра. В связи с коротким сроком их действия по сравнению с бромсодержащими или хлорсодержащими реагентами такие окислители обычно вводят в циркулирующую воду в постоянном режиме. Использование окислителей в качестве биоцидов в контуре охлаждения, содержащем детали из меди или медных сплавов, обычно вызывает необходимость формирования на них усиленного защитного покрытия.

6.1.2.5. Использование биоцидов

Для борьбы с развитием микроорганизмов в системе охлаждения необходимо прежде всего:

— определить прямые и косвенные причины присутствия микроорганизмов (загрязнение, питательная среда, конструкция контура, эксплуатация) и возможные профилактические меры;

— постоянно контролировать развитие микроорганизмов в системе охлаждения с помощью регулярных надежных анализов.

Проведение профилактической обработки циркулирующей воды с использованием вышеуказанных средств часто позволяет сократить применение биоцидов (действие которых направлено против развития водорослей и живых микроорганизмов), а также сохранить биоциды для использования в ударных дозах во время периодов, наиболее благоприятствующих развитию такой микрофлоры (весной, осенью), и при случайных загрязнениях.

■ Действие биоцидов

Химические соединения, используемые для ограничения биологической активности в воде систем охлаждения, действуют согласно двум принципам:

— **воздействие на мембрану клеточной стенки**, которое оказывают следующие вещества:

- аммоний (катион NH_4^+), обладающий поверхностно-активными свойствами;
- некоторые производные аминов;
- некоторые альдегидные соединения;

— **воздействие на метаболизм клетки** (энзиматические ингибиторы), которое оказывают следующие соединения:

- органические соединения серы;
- некоторые производные аминов.

■ Практическое применение

При выборе применяемых биоцидов необходимо учитывать:

— их эффективность по отношению к присутствующим штаммам;

— значение pH воды, так как этот фактор часто имеет большое значение для достижения и поддержания максимальной эффективности действия биоцидов;

— совместимость биоцидов с добавляемыми в ходе обработки реагентами, а также с присутствующими материалами;

— время пребывания воды в системе охлаждения;

— явление привыкания (особенно если ввод биоцидов производится часто);

— окончательное назначение сливов (возможно, понадобится их дезактивация);

Добавление биоцидов и фильтрование на обводной линии позволяют оптимизировать два процесса:

— предохранение фильтрующих масс за счет частых промывок песка;

— предварительную чистку контуров охлаждения перед их запуском.

При введении **биоцидов в ударных дозах** рекомендуется сокращать частоту промывок, чтобы увеличить время контакта с повышенной дозой реагента, тем самым снижая потребление биоцида и количество сбросов в окружающую среду.

Следует отметить, что обработка воды систем охлаждения усложняется ввиду необходимости:

— **предотвращения рисков, связанных с группой бактерий *Legionella*** (группа из 25 бактерий, вызывающая «болезнь легионеров» — болезнь, которая появляется при вдыхании выделяющихся в градирнях аэрозолей); для проведения таких профилактических работ следует использовать специальные бактерицидные препараты;

— **предотвращения рисков, связанных с амебами**, которые могут культивироваться в системах охлаждения, а затем сбрасываться в окружающую среду

вместе со сливами. Для решения этой проблемы проводят бактерицидную или даже дополнительную обработку таких сливов (с использованием O_3, УФИ).

6.2. Защита от образования отложений и коррозии

Способ проведения комбинированной защиты от образования отложений и коррозии зависит от температуры воды и химических процессов, проходящих в воде системы охлаждения, а также от материалов оборудования, которое непосредственно контактирует с водой (теплообменники, насосы, трубопроводы и т. д.). Применяются три основных способа комбинированной защиты.

6.2.1. Способ, называемый естественным равновесием

Способ заключается в регулировании величины pH и титра ТАС циркулирующей воды таким образом, чтобы в воде наблюдалось кальций-углеродное равновесие, характеризующееся величиной индекса Ланжелье, близкой к нулю (см. гл. 3, п. 13.3). Такое регулирование проводится с помощью введения кислотных или щелочных реагентов, а также путем ограничения степени концентрирования.

Данный способ привлекает своей простотой, однако имеет серьезные ограничения, а именно:

— каждому конкретному значению температуры соответствует свое определенное кальций-углеродное равновесие воды, а в системах охлаждения температура воды постоянно изменяется;

— концентрацию солей, растворенных в циркулирующей воде, следует ограничивать, что вызывает необходимость частых сливов из систем охлаждения и, следовательно, увеличивает потребление подпиточной воды;

— вода находится в состоянии нестабильного равновесия: даже охлаждение воды в градирне может вызвать значительное снижение величины pH (за счет избыточной абсорбции CO_2 и др.).

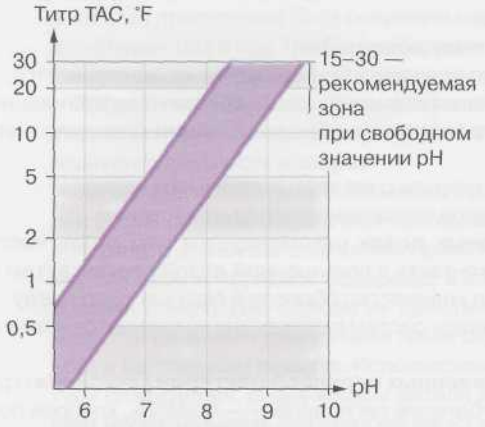


Рис. 24. Величина pH воды, циркулирующей в системах охлаждения

На рис. 24 приведены средние значения pH, которые устанавливаются в зависимости от титра ТАС циркулирующей воды в оборотной полуоткрытой системе охлаждения с градирней.

Способ «естественного равновесия» еще применяется на теплоэлектростанциях, работающих с практически открытой системой охлаждения (при очень низкой степени концентрирования) и с небольшими перепадами температур, в которых предусмотрена чистка с помощью циркулирующих шариков.

Тем не менее нельзя забывать, что даже в состоянии равновесия вода оказывает коррозионное воздействие на сталь, в связи с чем этот способ можно применять только для систем, конструкция которых выполнена из устойчивых материалов (ста-

ли с защитным покрытием, латуни, медно-никелевых сплавов, специальных бетонных смесей и т. д.).

6.2.2. Способы с применением ингибиторов отложений

6.2.2.1. Принцип работы

Способы с применением ингибиторов представляют собой усовершенствованный вариант предыдущего способа и предназначены для воды, склонной к образованию отложений. Технология заключается во введении в воду системы охлаждения химических реагентов, которые препятствуют осаждению карбоната кальция, особенно на горячих теплообменных поверхностях. Для этого необходимо установить величины pH, TH и TAC таким образом, чтобы обрабатываемая вода находилась в состоянии кальций-углеродного равновесия, даже с небольшим сдвигом равновесия в направлении выпадения осадка при низких температурах.

В качестве ингибиторов чаще всего применяются смеси полифосфатов, фосфонаты и особенно органические полимеры, которые обладают хорошей диспергирующей способностью.

Ингибиторы образования накипи и осадка расширяют «зону равновесия» и, следовательно, увеличивают диапазон температур, при которых вода находится в состоянии равновесия, а это позволяет работать при более низких значениях индекса Ризнера, который может даже снижаться до 3 (см. гл. 3, п. 13.3.5).

6.2.2.2. Преимущества и недостатки способов, использующих ингибиторы образования отложений

При **свободном значении pH** в реальности применение ингибиторов возможно при титре TAC циркулирующей воды в диапазоне от 15 до 30 °F, поскольку при значениях pH в интервале от 8,5 до 9,3 возрастает риск коррозии при титре TAC, равном 10 °F, и риск появления отложений при титре TAC, близком к 30 °F. **Таким образом, степень концентрирования циркулирующей воды оказывается ограниченной.**

Введение серной или соляной кислоты может снизить значение титра TAC, но в этом случае величина pH уже не является свободной, а содержание солей сильных кислот возрастает.

Уровень pH воды и образование защитной пленки карбоната кальция ограничивают риск коррозии, но влияние солей сильных кислот остается решающим: хлориды и сульфаты ускоряют разрушение (депассивацию) защитных пленок (см. также гл. 7).

В целом можно сказать, что в режиме управления образованием накипи ожидаемая скорость коррозии стали может составлять:

— меньше 100 мкм в год при содержании солей сильных кислот < 50 °F;
— меньше 150 мкм в год при содержании солей сильных кислот < 75 °F.

6.2.2.3. Применение дополнительных ингибиторов

Для снижения скорости коррозии в смесь ингибиторов, препятствующих отложению накипи и образованию осадка, можно добавлять дополнительные составляющие, а именно:

— **цинк**: является ингибитором катодной коррозии. При обычных дозах противоосадочных ингибиторов, а также при значении pH выше 8,5 содержание цинка в системе охлаждения составляет менее 1 мг/л, а присутствие диспергатора оказывает благотворное воздействие на содержание цинка. В таких условиях наблю-

дается положительная тенденция снижения скорости коррозии на 20–50 %, особенно при невысоком содержании солей сильных кислот. Кроме того, цинк усиливает действие некоторых бактерицидных веществ;

— **ингибиторы коррозии меди** (азотсодержащие органические соединения — см. гл. 7, п. 6.1.6): применение таких ингибиторов рекомендуется при использовании окисляющих биоцидов или при наличии в растворе фосфонатов, так как они катализируют процессы коррозии медьсодержащих сплавов;

— **хроматы**: хроматы эффективны в концентрациях примерно несколько миллиграммов на литр, но их недостатком является токсичность Cr(VI), который нужно переводить в трехвалентный хром Cr(III), а затем удалять из сточных вод перед их сбросом.

6.2.3. Способы с применением ингибиторов коррозии

6.2.3.1. Принцип работы

Принцип действия способов с применением ингибиторов коррозии состоит в следующем:

— ограничение рисков образования отложений при снижении величины pH воды до значений, близких к 7 (управление уровнем pH), или жесткости воды (умягчение или деминерализация);

— дополнительное введение ингибитора, препятствующего коррозии за счет образования защитной пленки, которая должна быть однородной, плотно прилегающей к поверхности, непористой и не препятствовать процессу теплообмена;

— применение комбинированных ингибиторов, препятствующих коррозии и образованию накипи, с возможной кислотной обработкой для воды с низким уровнем кальциевой жесткости (титра ТСа) или с невысоким значением титра ТАС.

Большинство ингибиторов коррозии, применяемых в полуоткрытых системах охлаждения, представляют собой композитные соединения с анодной и катодной защитой (табл. 6), а вводимые дозы таких ингибиторов составляют несколько десятков миллиграммов на литр.

Таблица 6

Сравнительная таблица характеристик четырех основных групп ингибиторов коррозии для полуоткрытой системы охлаждения (с градирней)

Параметр	*Хромат цинка + диспергатор*	*Полифосфат цинка + диспергатор*	*Фосфонат цинка + диспергатор*	*Фосфаты + диспергаторы + органические ингибиторы*
Диапазон pH	6,4–6,8	6–7,5	7–8,5	7–9
Время пребывания в системе, ч	> 100	< 40	< 150	> 100
Эффективность	Отличная	Очень хорошая	Хорошая	Отличная
Скорость коррозии, мкм в год	< 30	< 60	< 100	< 50

6.2.3.2. Достижение оптимального уровня pH

Чтобы значение pH воды в системе охлаждения находилось в требуемых пределах, величина титра TAC подпиточной воды должна быть снижена. Существуют три способа решения этой задачи:

— **добавление кислоты** (но это вызывает увеличение солесодержания);

— **декарбонатация на карбоксильной смоле** (это позволяет одновременно снизить титры TAC и TH подпиточной воды, а следовательно, и ее солесодержание);

— **декарбонатация известкованием** (этот способ целесообразен в том случае, если нужно провести осветление).

6.2.3.3. Поиск оптимальной степени концентрирования

Для экономии воды и кондиционирующих добавок целесообразно добиваться оптимальной степени концентрирования воды в системе. Часто стремятся иметь степени концентрирования от 3 до 6, хотя можно достигнуть значений, превышающих 10 (см. ниже описание обработки в обводной линии), с отсутствием сброса (но это не отменяет необходимость сливов из системы). Степень концентрирования зависит:

— от условий эксплуатации системы (турбулентные зоны, случайные утечки и т. д.);

— от рисков осаждения солей;

— от рекомендуемого времени пребывания выбранного ингибитора в системе.

Если для поддержания нужного уровня pH применяется серная кислота, то высокое содержание ионов SO_4^{2-} вызывает необходимость ограничения степени концентрирования, чтобы не превысить предел растворимости сульфата кальция, а также не вызвать разрушение бетонных поверхностей за счет образования солей Кандлота (Candlot) (см. гл. 7, п. 8.2.4).

При значениях pH < 8 необходимо ограничивать содержание кремнезема до 150 мг/л. При свободном уровне pH это содержание должно быть снижено, особенно в присутствии ионов аммония.

■ Обработка воды в обводной линии

Содержанием ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, SiO_2 и, возможно, SO_4^{2-} управляют двумя способами:

— либо проводят специальную обработку подпиточной воды — декарбонатацию, обескремнивание, обратный осмос или нанофильтрацию;

— либо предусматривают обработку в обводной линии в соответствии со схемой, показанной на рис. 25.

Преимущество такого технологического решения заключается в возможности обрабатывать меньшие объемы воды по сравнению с объемом подпиточной воды, используя массовое осаждение карбонатов и кремнийсодержащих соединений, наличие которых является неизбежным следствием высоких значений титров TH, TAC и содержания SiO_2, поддерживаемых в главном контуре циркуляции воды.

Принцип обработки в обводной линии был разработан специально для засушливых регионов, в частности в США, в целях увеличения степени концентрирования до 10–15 вплоть до исключения сбросов. Для того чтобы достигнуть этого, необходимо предусмотреть систему удаления всех солей, включая NaCl. Такая система должна иметь обработку выпариванием-кристаллизацией (см. гл. 16, п. 5), а в случае необходимости и предварительное концентрирование обратным осмосом (для регионов с достаточно сухим и теплым климатом можно предусмотреть обратный осмос



***Рис. 25.** Технологическая схема обработки воды в обводной линии с умягчением и обескремниванием*

с последующим выпариванием рассола в специальных прудах). Такая система также должна предусматривать добавление в раствор ингибитора коррозии.

6.2.4. Сбросы

Часто сточные воды невозможно полностью ликвидировать из-за значительных капитальных затрат и эксплуатационных расходов. В этом случае необходимо решать проблему их сбросов в соответствии с действующим местным законодательством.



***Фото 11.** Нефтеперерабатывающий завод в г. Тоско (США). Обработка воды в обводной линии контура охлаждения: декарбонатация и обескремнивание. Производительность 37 м^3/ч*

Обычно запрещается сброс сточных вод с концентрацией хрома Cr(VI) выше 0,1 г/м^3. Существуют разнообразные промышленные технологии обработки, позволяющие удалить соединения хрома (см. гл. 3, п. 12.6.2).

Концентрации фосфатов PO_4 (< 20 мг/л) и цинка Zn (< 5 мг/л), содержащихся в воде систем охлаждения, обычно не превышают нормативных требований по сбросам загрязнений, но нормы постоянно меняются.

6.3. Проектирование системы охлаждения

Для успешного проектирования системы охлаждения недостаточно иметь информацию о химическом составе воды, и оптимальное решение может быть получено только с участием специалиста по кондиционированию и обработке воды, а также предприятия, которое будет эксплуатировать эту систему.

6.3.1. Исходные данные

Исходными данными являются:

— результаты анализов используемых вод;

— концепция системы охлаждения: характеристики аппаратов (скорость течения, материалы, градиенты температур, температуры поверхностей и т. д.);

— требуемая эффективность (коэффициент теплопередачи, скорость коррозии);

— ограничения по эксплуатации;

— возможные операции с применением кислот (H_2SO_4 или HCl);

— ограничения, относящиеся к сбросам в окружающую среду;

— согласованная стоимость эксплуатации.

6.3.2. Эксплуатационный баланс

Для принятия правильного решения часто приходится выбирать между возможными вариантами, составляя несколько эксплуатационных балансов или рассчитывая чистую приведенную стоимость и сравнивая различные способы защиты систем охлаждения. Такой баланс должен учитывать все составляющие эксплуатационных расходов, а именно:

— потребление реагентов;

— стоимость воды, что часто составляет основную статью расходов (превышает в несколько раз стоимость реагентов, особенно если речь идет о питьевой воде);

— оплату труда персонала, ответственного за контроль и техническое обслуживание оборудования;

— стоимость амортизации оборудования;

— расходы на техническое обслуживание системы охлаждения, а также оценку его влияния на производительность системы.

Составление балансов позволяет лучше оценить влияние увеличения степени концентрирования, которая при сокращении эксплуатационных расходов влечет за собой возможность быстрой амортизации очистного оборудования (декарбонатация, фильтрование и т. д.).

6.4. Разработки в целях экономии воды

Повторное использование промышленных или городских сточных вод в качестве подпиточной воды системы охлаждения позволяет ограничить забор при-

родной воды, снизить затраты на подпитку системы и вредные сбросы в окружающую среду.

Чтобы не превратить системы охлаждения в очистные сооружения, а фильтры на обводной линии в орошаемые биофильтры, необходимо строго контролировать характеристики подпиточной воды, а именно содержание ВВ и их способность засорять систему, ХПК, $БПК_5$, отношение ХПК/$БПК_5$, содержание общего и аммиачного азота, содержание масел, углеводородов, жиров, минерального и органического фосфора и т. д.

Наличие ионов аммония в подпиточной воде приводит к необходимости биологической нитрификации воды системы с образованием азотной кислоты. Если щелочность воды недостаточна, то величина pH может снизиться до 6 и, следовательно, биологическая нитрификация будет замедляться, вызывая постепенное увеличение значений pH, но такая нестабильность обычно является неприемлемой.

6.4.1. Рециркуляция конденсатов испарений в аграрно-пищевой промышленности

Конденсаты испарений (образующиеся при производстве сахара, молока, дрожжей, глюкозы и т. д.) имеют невысокий уровень минерализации, но обладают явно выраженным коррозионным характером. Проведение небольшой повторной минерализации (путем разбавления исходной водой или с помощью фильтрации через минеральную загрузку — см. гл. 3, п. 13) позволяет исправить этот недостаток. Конденсаты испарений высокого качества предназначаются для эффективного использования, например, в качестве воды для подпитки котельных установок. Конденсаты испарений, загрязненные ОВ, используются в системах охлаждения, где они могут вызывать развитие интенсивных биологических процессов, с которыми нужно бороться с помощью хлорирования, озонирования или бактерицидной обработки.

6.4.2. Пример рециркуляции сточных вод в нефтепереработке

Используя для подпитки систем охлаждения очищенные маслосодержащие воды (см. рис. 26), нефтеперерабатывающий завод «Total Fina Elf» в г. Гранпюи (Франция) достигает экономии скважинной воды до 500 000 $м^3$ в год.

Основные загрязнения, вносимые подпиточной водой:

— аммиачные и серосодержащие соединения (содержание группы $NH_4 \approx 20$ мг/л);

— соли, особенно хлориды (от 150 до 300 мг/л);

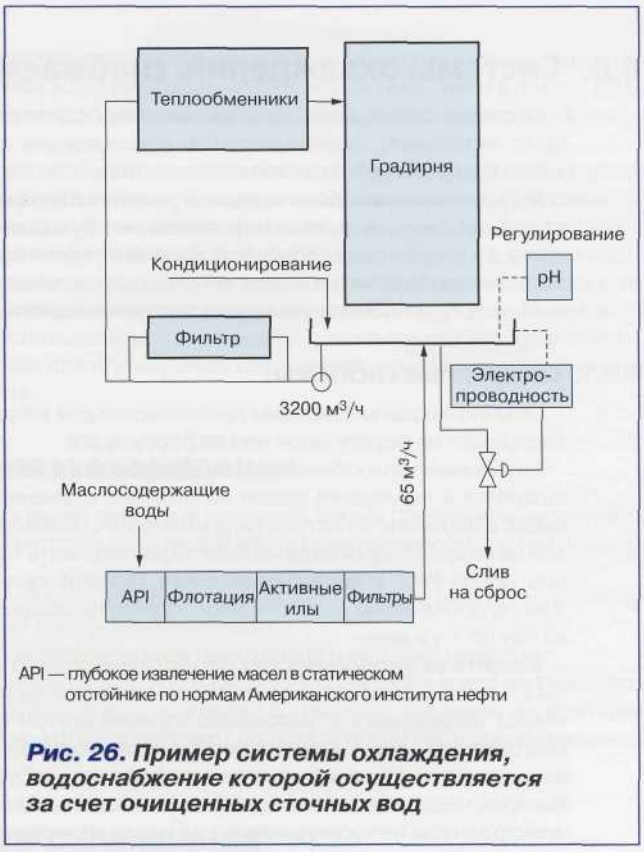
— органические соединения ($БПК_5 < 20$ мг/л, ХПК = 80 мг/л, углеводороды < 1 мг/л);

— ВВ < 10 мг/л.

Испытания, проведенные в лабораторных, а затем и в промышленных условиях, позволили разработать такую технологическую линию кондиционирования воды, которая позволяет снизить скорость коррозии стали до 25 мкм, не ухудшая теплообмен, при этом степень концентрирования поддерживается на уровне 2,5 путем **добавления только сточной воды**. Уровень pH устанавливается примерно 7,5, а концентрация хлоридов не превышает 650 мг/л. По величине электропроводности воды определяется необходимость слива воды из системы. Обычно такая необходимость возникает, когда содержание хлоридов превышает предельно допустимый уровень; после слива запускается система подпитки водой из скважин.

Хлорирование в непрерывном режиме, совмещенное с добавлением биологического диспергатора, дополняет антикоррозионное кондиционирование, предназначенное для защиты поверхностей из различных металлов.

Такие результаты могут быть достигнуты только при строгом соблюдении правил эксплуатации, а также при условии тесного сотрудничества эксплуатирующего предприятия системы со специалистами по обработке и кондиционированию воды (см. также гл. 25, п. 4.3.3, описание системы водоснабжения на заводе «Pemex»).



API — глубокое извлечение масел в статическом отстойнике по нормам Американского института нефти

Рис. 26. Пример системы охлаждения, водоснабжение которой осуществляется за счет очищенных сточных вод

6.5. Открытые прямоточные системы

Открытые прямоточные системы характеризуются большой производительностью и коротким временем пребывания воды в системе. Полная обработка воды в этих условиях является очень дорогостоящей. Продуманный выбор материалов кон- струкции позволяет сократить риски возникновения коррозии, а кондиционирование сводится к использованию диспергаторов, препятствующих возникновению отложений, а также к введению бактерицидных реагентов в ударных дозах (которые обычно содержат окислители).

Чистоту в трубчатых прямоточных теплообменниках поддерживают с помощью устройств чистки, которая выполняется без остановки работы теплообменников и обеспечивается прохождением внутри трубопроводов шариков из пеноматериала («Taprogge», «Technics» и т. д.).

В настоящее время подобные открытые системы применяются редко по причинам:

— ограничений по забору исходной воды;

— борьбы против «термических загрязнений» в сбросах в окружающую среду;

— очень высокой эффективности полуоткрытых систем охлаждения, в которых сведена к минимуму вероятность случайных загрязнений окружающей среды в результате утечек рабочих жидкостей.

6.6. Системы охлаждения, снабжаемые морской водой

Системы охлаждения, снабжаемые морской водой (при наличии соответствующего источника), применяются для охлаждения конденсаторов электростанций и/или батарей трубчатых теплообменников.

Устройства водозабора содержат решетку и механические сита с размером отверстий 4 мм. Такое процеживание выполняет функцию необходимой механической защиты, а также снижает опасность коррозии, препятствуя образованию крупных отложений. К выбору материалов конструкции необходимо подходить осторожно (см. гл. 7, п. 5.7), а также по возможности применять катодную защиту от коррозии.

6.6.1. Открытые системы

Обычно открытые системы применяются для конденсаторов электростанций, находящихся на берегу моря или на борту судов.

Титановые теплообменники **не нуждаются в защите от коррозии** (они устанавливаются в последнее время на атомных станциях). Теплообменники из сплавов меди, а особенно из латуни типа «Amiraute», необходимо покрывать защитной пленкой на основе гидроксида железа. Сформировать такую пленку можно путем введения ионов Fe^{2+} в виде семиводного гидрата сульфата железа с концентрацией 1 мг/л, добавление которого необходимо проводить в течение примерно 300 дней в году по 1 ч в день.

Защита от биологических обрастаний должна учитывать необходимость борьбы с моллюсками, которые, проходя даже сквозь тонкие решетки в виде личинок, имеют тенденцию к образованию колоний внутри трубопроводов и вентилей и таким образом провоцируют засоры, а также коррозию за счет дифференцированной аэрации и т. п. Наличие в системе моллюсков требует **бактерицидной обработки**, которая чаще всего проводится с помощью введения гипохлорита, получаемого электролизом непосредственно на месте из морской воды (требуемая остаточная доза Cl_2 на выходе из конденсаторов составляет 0,2 мг/л).

При температуре воды от 30 °С хлорирование проводится в непрерывном режиме. При более низких температурах хлорирование осуществляется периодически, например в течение 15 мин каждые 6 ч. При температурах ниже 12 °С хлорирование можно не проводить.

Кроме того, все чаще стали применять **механическую чистку труб конденсаторов**, которая проводится с помощью шариков из пенематериала.

6.6.2. Полуоткрытые системы

Несмотря на то что такие системы применяются редко, иногда целесообразно использовать именно их, при этом степень концентрирования не превышает обычно значений 1,2–1,3. Кроме мер предосторожности, которые были описаны для открытых систем, для полуоткрытых систем необходимо проводить кислотную вакцинацию подпиточной воды, что резко снижает титр ТАС. Также рекомендуется использовать ингибитор и/или диспергатор.

6.7. Закрытые системы

Данные системы называют закрытыми из-за практически нулевого потребления подпиточной воды, однако они могут контактировать с воздухом (например, системы с охлажденной водой) или, наоборот, быть герметичными и находиться под давлением инертного газа (например, первичные системы в черной металлургии).

Заполнение и подпитка закрытых систем проводятся за счет очищенной, деминерализованной и умягченной воды (необходимо следить за тем, чтобы в состав воды не входило большое количество сильных электролитов, в частности сульфатов и хлоридов).

Для борьбы с коррозией необходимо использовать анодные ингибиторы в дозах выше 1 г/л во избежание риска локальной коррозии. Основными ингибиторами являются хроматы, нитриты, фосфаты, силикаты, молибдаты, соединения, содержащие азот, бор, органические препараты и т. д. Ингибиторы выбирают с учетом материалов конструкции, возможного насыщения воды в сети кислородом, а также в зависимости от природы охлаждаемых сред (риски утечек). Бактерицидные реагенты (неокисляющие) могут использоваться для борьбы с различными технологическими загрязнениями, а также для ограничения разложения некоторых применяемых в обработке воды веществ.

6.8. Подготовка систем охлаждения

Подготовительный этап имеет ключевое значение, так как при первом же контакте стальных поверхностей конструкции с водой могут начаться необратимые процессы коррозии.

Таким образом, необходимо проводить подготовку системы еще до заполнения ее водой, предусматривая следующие операции:

— чистка с помощью диспергирующих препаратов и моющих средств;

— формирование защитного слоя путем введения повышенных доз ингибиторов.

В дальнейшем защитный слой поддерживают с помощью введения ингибиторов дозирующим устройством, которое работает по показателям расхода подпиточной воды.

6.9. Контроль систем охлаждения

Для того чтобы обеспечить высокую эффективность кондиционирования, необходимо осуществлять все виды строгого контроля. Контролируют главным образом следующее:

— потребление воды и реагентов;

— работу блоков очистки и введения реагентов;

— регулярность отбора проб воды и проведения анализов (особенно воды заполнения и подпитки системы: величины pH и титра TAC, содержание Ca, Cl, ингибиторов);

— размеры коррозии: коррозионную активность, выполнение контрольных тестов, взятие контрольных образцов (см. также гл. 7, п. 7);

— бактериологический состав с помощью бактериологических тестов и/или бактерий группы *Legionella* и др.;

— эффективность теплообмена с измерением (если это возможно) коэффициента теплопередачи одного теплообменника системы, выбранного в качестве контрольного.



Глава 25

1. ПРОЕКТИРОВАНИЕ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ И УСТАНОВОК (ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ) 1617
2. АГРАРНО-ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ..... 1623
3. ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ..... 1631
4. НЕФТЯНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 1639
5. ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИИ..... 1649
6. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 1657
7. ТЕКСТИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ..... 1664
8. ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ..... 1667
9. ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ..... 1674
10. ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ (ОБЕЗЖИРИВАНИЕ И НАНЕСЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ) 1681
11. АВТОМОБИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ И МЕТАЛЛООБРАБОТКА..... 1686
12. ГОРНОДОБЫВАЮЩАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ..... 1690

Глава 25

Производственные процессы и обработка сточных вод

В настоящей главе дается краткий обзор технологических линий, позволяющих обрабатывать сточные воды предприятий различных отраслей промышленности в полном соответствии с экологическими законодательными и нормативными требованиями, а в некоторых случаях обеспечивать частичную или полную рециркуляцию воды в производство.

1. Проектирование очистных сооружений и установок (общие положения)

Ниже определяются общие положения по проектированию установок и сооружений очистки промышленных сточных вод (ПСВ) с учетом известного принципа «длительного устойчивого развития» (см. также гл. 2, п. 3.1) и рассматриваются основные способы обработки для их практического использования (см. также гл. 3 и 4).

1.1. Организация потоков

Стоимость обработки ПСВ в соответствии с возможными технологическими решениями в значительной степени определяется системой водоотведения как в производственных цехах, так и на промышленном предприятии в целом.

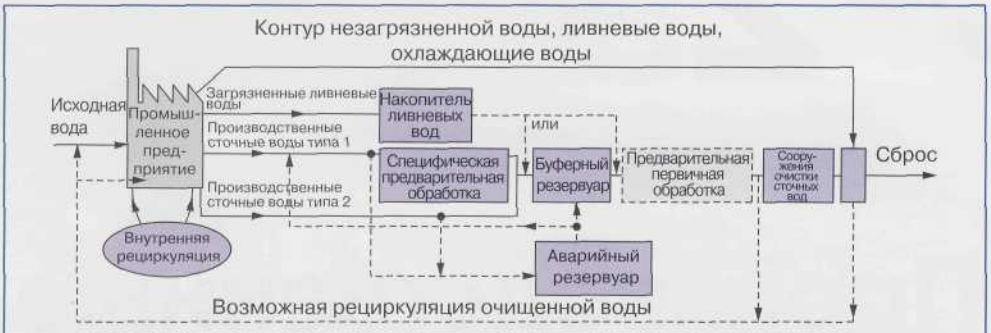


Рис. 1. Общие принципы системы водоотведения промышленного предприятия

Организация выходящих водных потоков должна как можно точнее соответствовать «идеальной» схеме, приведенной на рис. 1, которая в общем случае обеспечивает наилучшую технико-экономическую оптимизацию системы водоотведения промышленного предприятия.

В систему водоотведения входят:

— внутренние системы рециркуляции в производственных цехах, позволяющие:
- по мере возможности осуществлять извлечение (в целях повторного использования) сырьевых материалов;
- уменьшать расход загрязненных потоков, подлежащих обработке;
- снижать потребление свежей воды;

— системы разделения потоков сточных вод; потоки сточных вод бывают:
- **периодические**:
  - загрязненные или незагрязненные ливневые воды;
  - воды от опорожнений, промывок и т. п.;
  - загрязненные или незагрязненные охлаждающие воды;
- **постоянные**:
  - производственные сточные воды, требующие специфической предварительной обработки;
  - производственные сточные воды, не требующие специфической предварительной обработки.

Такое разделение потоков позволяет применять накопительные, буферные усреднительные, а также аварийные резервуары:

— бассейн-накопитель ливневых вод, предназначенный для сбора и хранения загрязненных ливневых потоков и последующей их дозированной подачи на очистные сооружения;

— буферный усреднительный резервуар, который устанавливается в производственных цехах, сточные воды которых требуют специфической предварительной обработки;

— усреднительный резервуар с переменным уровнем заполнения общим потоком сточных вод предприятия, который устанавливается перед очистными сооружениями и позволяет регулировать режим обработки и массовый поток загрязнений, поступающих на очистные сооружения;

— аварийный резервуар (обычно пустой), в который поступают сточные воды в случае непредусмотренного сброса; сточные воды из этого резервуара при контролируемом расходе направляют на очистные сооружения после анализов, подтверждающих, что их поступление не окажет пагубного воздействия на последующие технологические процессы очистки.

1.2. Внутренние системы рециркуляции

Внутренние системы рециркуляции имеют свою специфику в каждой отрасли промышленности и обычно предназначаются для конкретных производственных цехов, а соответствующее технологическое оборудование позволяет извлекать сырьевые материалы (материалы, формирующие специальные покрытия, масла и жиры, волокна) и/или воду для их повторного использования в производстве и даже рекуперировать тепловую энергию.

1.3. Специальная предварительная обработка

Разделение потоков сточных вод по производственным цехам или группам цехов позволяет проводить их специальную обработку, например:

— сточные воды с «жесткой» ХПК (не разлагаемой биологическим путем) — подвергать окислению (O_3, способ **Toccata**, жидкофазное окисление) или адсорбционной обработке (активированный уголь, ионообменные смолы), см. гл. 3, пп. 10, 12, 13;

— сточные воды с токсичными загрязнениями (специфическими соединениями, тяжелыми металлами и т. п.) — подвергать обработке химическим осаждением и с помощью процессов окисления–восстановления, см. гл. 3, пп. 2 и 12;

— сточные воды, содержащие аммоний (коксохимическое производство и др.) — подвергать отдувке, см. гл. 16, п. 1.3.2;

— концентрированные биоокисляемые сточные воды — подвергать биологической обработке с использованием технологий с высокой нагрузкой: метанизация, способ **Ultrafor** (см. гл. 11 и 12); такая обработка является наиболее экономически выгодной;

— загрязненные охлаждающие воды — подвергать обработке обычно в целях возврата в систему охлаждения;

— различные сточные воды сложного состава, например содержащие серу (кожевенных предприятий, отработанные содовые щелоки и т. п.) — подвергать специальной обработке.

1.4. Первичная обработка

На стадии первичной обработки сточных вод могут применяться следующие процессы:

— процеживание на решетках и/или ситах, характерное для большинства отраслей промышленности;

— извлечение твердых частиц и/или жиров из ливневых вод, из сточных вод предприятий черной и цветной металлургии и некоторых производств аграрно-пищевой промышленности (см. гл. 9);

— удаление масел (нефтяная и нефтехимическая промышленность, теплоэлектростанции, черная и цветная металлургия);

— нейтрализация;

— охлаждение (по мере необходимости, например, для последующих этапов обработки);

— коагуляция-флокуляция с последующим разделением фаз на основе традиционных методов, описанных в гл. 10, цель которых состоит:

- в удалении взвешенных и коллоидных частиц;
- в осаждении и отделении металлов и токсичных солей;
- в удалении эмульгированных масел.

1.5. Биологическая обработка

При выборе технологии биологической обработки следует исходить:

— из способности сточных вод к биоразложению (отношение ХПК/БПК, причем особое внимание следует уделять случаям, когда это отношение превышает 3);

— из концентрации загрязнений по таким показателям, как ХПК, БПК, азот по Кьельдалю (NK), содержание фосфора;

— из общего солесодержания, резкие изменения которого могут оказывать влияние на биологические процессы.

Возможно использование любых биотехнологий (см. гл. 11 и 12), но оптимальные области применения той или иной из них иллюстрируются диаграммой на рис. 2.

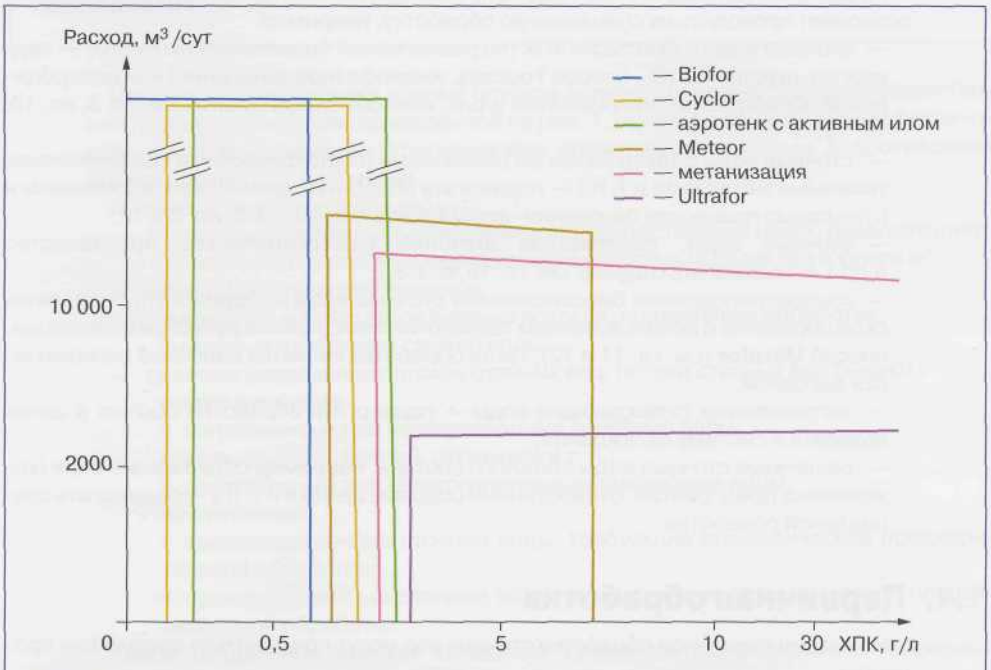


Рис. 2. Области применения различных способов биологической обработки сточных вод

1.6. Третичная очистка

Цели третичной очистки сточных вод, дополняющей рассмотренные выше стадии обработки, могут быть различными. С одной стороны, необходимо повышать качество очищенной сточной воды в целях соблюдения норм по сбросам в окружающую среду путем:

— уменьшения содержания взвешенных веществ (ВВ) и снижения концентрации коллоидной части ХПК;

— удаления фосфора (осаждением солями железа или алюминия, реже — с помощью извести);

— снижения содержания бионеразлагаемой части ХПК;

— снижения цветности, в частности, сточных вод текстильной промышленности;

— удаления специфических соединений, таких как пестициды, фунгициды, металлы, металлоиды, окисляющиеся хлором или его аналогами вещества, поверхностно-активные вещества (ПАВ), растворимые углеводороды, азот- и серосодержащие вещества, различные анионы и т. д.

Заметим, что в трех последних случаях ставятся те же задачи, что и в специальной предварительной обработке. В связи с этим в каждом конкретном случае необходимо определить экономическую целесообразность одного из двух следующих вариантов удаления упомянутых загрязнений:

— в процессе обработки малых расходов сточных вод, что легче ввиду более высокой концентрации загрязнений:

— на стадии третичной очистки, т. е. из общего потока сточных вод промышленного предприятия, прошедших биологическую обработку, которая обычно обеспечивает удаление определенной части этих загрязнений.

Разумеется, такая проблема возникает лишь в тех случаях, когда рассматриваемые загрязнения не оказывают токсического действия на процесс биологической обработки.

С другой стороны, третичная очистка может осуществляться и для последующей рециркуляции (частичной или полной) обработанной воды в производственные

Таблица 1

Способы и технологии, применяемые на стадии третичной очистки сточных вод

Удаляемые вещества и улучшаемые параметры	*Используемые способы и технологии*						
	Технологии окисления		*Мембранные технологии*[1]		*Активированный уголь*	*Ионообменные смолы или специальные абсорбенты*[1]	*Осаждение, коагуляция, флокуляция, разделение*[2]
	Toccata, O_3, H_2O_2, УФИ[3]	*O_3 + биологическая очистка*	*Ультрафильтрация*	*Нанофильтрация / обратный осмос*			
ВВ и коллоидная часть ХПК			x				x
Соединения фосфора				x			x
Биологически неразлагаемая часть ХПК	x	x		x	x		x
Вещества, окисляемые хлором и его аналогами	x	x		x	x		
Обесцвечивание	x	x		x	x		x
Специфические загрязнения	x			x	x	x	
Анионы, катионы				x		x	x
Металлы				x			x

[1] Применение мембранных технологий или ионообменных смол имеет преимущество, состоящее в получении очищенной воды превосходного качества, однако требует проведения соответствующей предварительной обработки и, что особенно важно, предполагает наличие возможности сброса солевого концентрата в природную среду или его переработки.

[2] Традиционные методы разделения фаз описаны в гл. 10.

[3] УФИ — ультрафиолетовое излучение, описание технологий окисления приведено в гл. 17.

цехи или (что случается чаще) в системы охлаждения с градирнями, системы промывки, системы пожаротушения и даже в системы питания котельных установок. В последнем случае может потребоваться дополнительная очистка воды для доведения ее до требуемого качества. Наконец, в некоторых ситуациях применение технологии выпаривания и кристаллизации (см. гл. 16, п. 5) позволяет исключить любые сбросы сточных вод в окружающую среду.

В табл. 1 приводится краткий перечень различных способов и технологий, применяемых на стадии третичной очистки.

1.7. Обработка осадков

Как правило, проект комплекса технологических линий обработки сточных вод и осадков должен являться результатом оптимизации, которая часто приводит к необходимости добиваться снижения объема образующихся осадков, поскольку, как известно, стоимость обработки и вывоза этих отходов часто составляет основную часть эксплуатационных затрат на очистных сооружениях.

Существуют различные способы снижения объема образующихся осадков:

— снижение внутрицеховых и внутризаводских потерь (см. п. 1.2);

— уменьшение использования минеральных реагентов, приводящих к образованию осадков, поскольку точно таких же результатов обработки можно добиться применением полимеров, а также с помощью биологических или окислительных методов обработки;

— по возможности (при наличии современных технологий) использование биологических технологий, приводящих к образованию меньших объемов осадка: метанизация или мембранные биореакторы (**Ultrafor**);

— снижение массы излишнего биологического ила путем анаэробного сбраживания (см. гл. 18) или более радикальным способом **Biolysis** (см. гл. 11), который обеспечивает снижение его массы на 50 и даже на 85 %. Этот способ позволяет получать более минерализованный осадок, который легче обезвоживается и может храниться длительное время.

При обработке ПСВ различных отраслей промышленности формируются осадки, различающиеся по своим характеристикам:

— первичные и третичные осадки, специфичные для каждой отрасли промышленности. Их конечное назначение может различаться, вследствие чего может потребоваться упоминавшееся выше (см. п. 1.1) разделение потоков и оптимизация обработки исходя из различных факторов, например в зависимости от типа захоронения, на которое можно вывозить обработанные осадки, возможности их размещения на сельскохозяйственных угодьях, объемов капитальных вложений и эксплуатационных затрат и т. п.;

— биологические илы: принципы обработки те же, что и в случае обработки биологических илов, образующихся при обработке городских сточных вод (ГСВ). В некоторых случаях (за исключением применения таких технологий, как **Biolysis** или анаэробное сбраживание) илы могут характеризоваться повышенным содержанием летучих соединений в общей массе сухих веществ (СВ), вследствие чего их обезвоживание часто сопряжено с некоторыми трудностями.

1.8. Запахи

Содержание дурнопахнущих веществ в ПСВ зависит от технологического процесса, реализуемого в конкретном цехе или на всем предприятии в целом. Основная масса этих веществ удаляется на стадии предварительной обработки, в которую

при необходимости включают процессы аэрации или отдувки. Технология обработки требует в каждом случае отдельного рассмотрения.

Такие же газы формируются и непосредственно в процессе обработки (особенно при биологической очистке сточных вод и обработке осадков). По своему составу они аналогичны газам, которые образуются на станциях очистки ГСВ, и в силу этого для их удаления могут быть использованы те же самые традиционные технологии (см. гл. 16, п. 2).

2. Аграрно-пищевая промышленность

2.1. Общие положения

Как было показано ранее (см. гл. 2, п. 3), аграрно-пищевая промышленность является крупным потребителем воды [например, при производстве 1 л жидкой продукции (пиво, молоко, газированные напитки, вино и т. п.) образуется от 1 до 5 л сточных вод], причем вода используется на самые различные нужды:

— для промывки и транспортировки продуктов;
— для производства пара;
— в качестве сырьевого продукта (например, при производстве напитков);
— для промывки реакторов, оборудования, трубопроводов и т. п.;
— для охлаждения.

Различие видов использования воды обусловливает разнообразие характеристик формирующихся сточных вод, которые, тем не менее, имеют между собой определенное сходство, заключающееся в следующем:

— содержащиеся в них **загрязнения, преимущественно органического происхождения, легко разлагаются биологическим путем** и характеризуются отношением ХПК/БПК$_5$ < 2;
— они обладают склонностью к кислотообразованию и быстрой ферментации.

Вследствие этого технологические линии обработки обычно основаны на биологических процессах (принципы такой обработки описаны в гл. 4, технологии — в гл. 11), которым, как правило, предшествует специальная предварительная обработка, отвечающая конкретному типу производства.

Одной из особенностей многих предприятий данного сектора промышленности является **сезонный характер** их работы, что связано:

— с необходимостью переработки сельхозпродукции немедленно после сбора урожая (сахарные и винокуренные заводы, фабрики консервирования овощей и фруктов);
— сезонным спросом на продукцию у потребителя (предприятия по производству прохладительных напитков).

В результате количество подлежащих обработке загрязнений изменяется в весьма широких пределах, а длительность периода поступления наибольших объемов сточных вод относительно невелика. Это обстоятельство приводит к необходимости предусматривать уже на этапе проектирования возможность работы в двух режимах: сезонном и внесезонном. В таких случаях целесообразно применять двухступенчатую биологическую обработку (высокая нагрузка + низкая нагрузка).

Отметим также, что в связи с постоянным ужесточением норм на сбросы в окружающую среду во многих случаях после стадии биологической обработки требуется дополнительная очистка (см. п. 1.6). Поэтому соответствующие технологические линии следует проектировать таким образом, чтобы не только обеспечить выполне-

ние норм сброса очищенной воды в окружающую среду, но и особенно возможность возвращать воду (частично или полностью) в производство.

2.2. Предварительная обработка

Сточные воды некоторых предприятий аграрно-пищевой промышленности нуждаются в предварительной обработке перед их биологической очисткой. В табл. 2

Таблица 2
Процессы предварительной обработки сточных вод на предприятиях аграрно-пищевой промышленности

	Тонкое процеживание	*Удаление песка*	*Удаление жиров*	*Отстаивание или флотация с реагентами или без реагентов*
Пивоваренные и солодовенные заводы	x			В зависимости от содержания ВВ
Производство подслащенных прохладительных напитков	x			В зависимости от содержания ВВ
Виноделие	x			
Мясная промышленность	x		x	x
Кожевенные заводы, производство лайковой кожи	x		x	x
Сахарные заводы	x	x		x
Винокуренные и гидролизные заводы	x			
Предприятия молочной промышленности	x		x	x
Крахмальные заводы	x	x		x
Биотехнологические производства	x			
Предприятия консервирования овощей и фруктов	x	x		x
Кондитерская промышленность	x		x	
Предприятия по производству готовых блюд и полуфабрикатов	x	x	x	x
Маслозаводы			x	x

приведен перечень процессов предварительной обработки, используемых обычно на предприятиях этой отрасли.

Помимо предварительной обработки сточных вод необходима также установка буферного резервуара для регулирования расхода сточной воды и потока загрязнений в пределах, допустимых для стадии биологической очистки. Сточные воды в резервуаре необходимо перемешивать или аэрировать в зависимости от их склонности к ферментации.

2.3. Биологическая обработка

Выбор наиболее подходящей технологии биологической обработки зависит от различных факторов:

Таблица 3
Процессы биологической обработки сточных вод на предприятиях аграрно-пищевой промышленности

	Двухступенчатая обработка			*Одноступенчатая обработка*		
	Анаэробная	*Аэробная с высокой нагрузкой*	*Обработка активным илом с низкой нагрузкой*	*Обработка активным илом с нитрификацией–денитрификацией*	*Способ Ultrafor*	*Способ Cyclor*
Пивоваренные/ солодовенные заводы	x		x	x	x	x
Производство подслащенных напитков	x		x		x	x
Виноделие		x	x			x
Мясная промышленность				x	x	
Кожевенное производство				x		
Сахаро-рафинадные заводы	x	x	x	x		
Винокуренные и гидролизные заводы	x		x			
Предприятия молочной промышленности				x	x	x
Крахмальные заводы	x		x	x		
Биотехнологические производства	x	x	x	x	x	
Предприятия консервирования овощей и фруктов	x	x	x			
Кондитерская промышленность	x		x	x		
Предприятия по производству готовых блюд и полуфабрикатов		x	x	x	x	
Маслозаводы				x		x

— действующие нормы сбросов в окружающую среду, которые могут вызвать необходимость двухступенчатой биологической обработки;
— исходная концентрация по ХПК; при значениях ХПК > 2 г/л экономически целесообразно применение таких технологий, как метанизация, способ **Ultrafor** или аэробная технология с высокой нагрузкой;
— сезонная периодичность образования сточных вод, обусловливающая обычно необходимость двухступенчатой обработки (высокая нагрузка + низкая нагрузка);
— необходимость удаления азотсодержащих загрязнений (часто довольно значительных) или ее отсутствие;
— необходимость удаления фосфорсодержащих загрязнений (типичных для молочной и мясной промышленности), причем в подобных случаях по- вышенное содержание легкобиоразлагаемой БПК является аргументом в пользу применения процессов биологической дефосфатации (см. гл. 4, п. 2.1.4);
— отсутствие свободных территорий, что может потребовать применения компактных очистных установок: анаэробные системы, установки **Ultrafor**, **Biofor**;
— конечное назначение образующихся осадков, в связи с которым могут быть применены процессы с низким выходом осадка: метанизация, способ **Ultrafor** или обработка активным илом с уменьшением объема образующегося осадка (способы **Biolysis E** или **O**).

В табл. 3 приведен перечень процессов биологической обработки, наиболее часто используемых на предприятиях аграрно-пищевой промышленности.

2.4. Третичная очистка

В соответствии с действующими нормами сброса в окружающую среду третичная очистка все чаще оказывается необходимой стадией обработки ПСВ предприятий аграрно-пищевой промышленности для удаления следующих основных загрязнений:
— биологически неразлагаемая часть ХПК;
— цветность;
— фосфор;
— ВВ.

С этой целью можно с успехом применять любые технологии, описанные в п. 1.6.

2.5. Обработка осадков

Поскольку аграрно-пищевая промышленность является неотъемлемой частью агропромышленного комплекса, начиная от производства сырьевых материалов и заканчивая выпуском готовой продукции, традиционным способом утилизации осадков, образующихся при очистке ПСВ, остается их внесение в почву сельскохозяйственных угодий. Уровень содержания тяжелых металлов и опасных загрязнений в этих осадках обычно намного ниже предельных значений, определяемых соответствующими нормами.

Осадки, образующиеся преимущественно в форме биологических илов, обычно подвергают предварительному обезвоживанию традиционными методами (см. гл. 18 и 19).

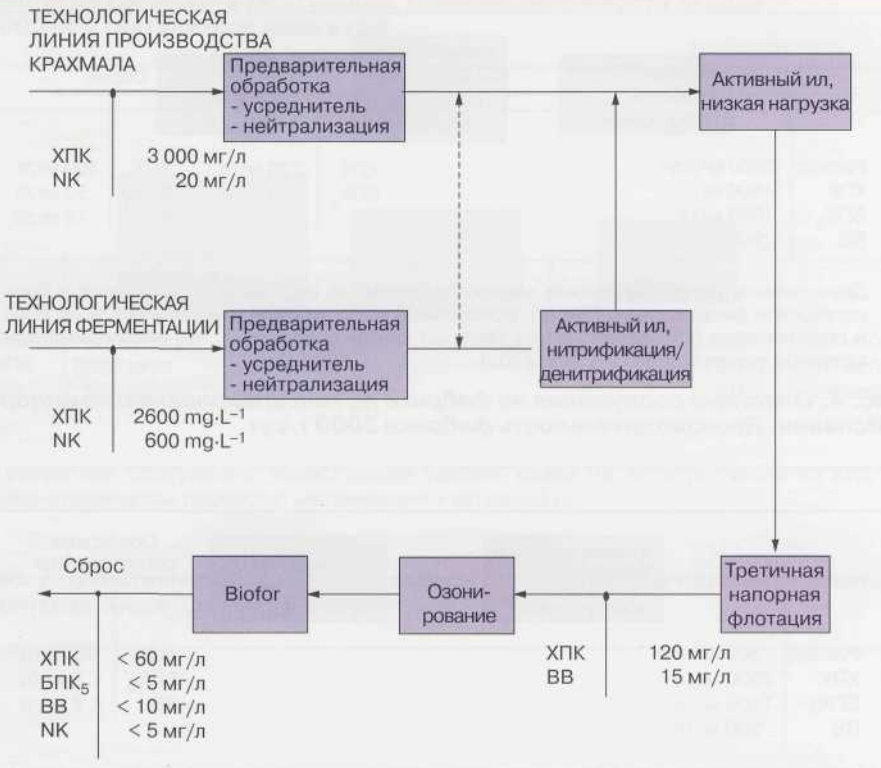
2.6. Удаление запахов

Поскольку сточные воды предприятий аграрно-пищевой промышленности обычно склонны к брожению, необходимо принимать простейшие меры, предупреждающие появление запахов (устранение застойных зон, аэрирование буферных резервуаров, ограничение времени хранения осадков и т. п.).

В случае размещения очистных сооружений в городской черте или в зонах с жесткой санитарной регламентацией может потребоваться частичное укрытие соответствующего оборудования и дезодорирование загрязненного воздуха.

2.7. Примеры

На рис. 3–9 приведены примеры технологических линий очистки сточных вод, разработанных и внедренных компанией «Дегремон» на предприятиях аграрно-пищевой промышленности, и их основные эксплуатационные характеристики.



Биологическая обработка с доочисткой (озон + Biofor), обеспечивающая очень высокую очистку по ХПК (включая около 50 % биологически неразлагаемой части ХПК) и азотсодержащим соединениям

Рис. 3. Очистные сооружения на крахмально-паточном заводе. Производительность 300 м³/ч



***Фото 1.** Очистные сооружения дрожжевого крахмального завода «SI Lesaffre» в Маркетт-лез-Иль (Франция). Производительность 4100 м^3/сут*



Двухступенчатая биологическая обработка: активный ил с высокой нагрузкой и биологическое фильтрование (Biofor), обеспечивающая глубокую очистку (> 93 % по ХПК) и позволяющая осуществить очень быстрый запуск сооружений, что необходимо при сезонной эксплуатации (2–3 мес в год)

***Рис. 4.** Очистные сооружения на фабрике по консервированию помидоров в Испании. Производительность фабрики 3000 т/сут*



Исключительно высокоэффективные очистные сооружения с использованием технологии мембранного биореактора. Качество обработанной воды столь высоко, что позволяет возвращать воду во внутризаводской цикл [ХПК < 25 мг/л, отсутствие ВВ, обеззараженная вода (удаление бактерий, вирусов и др.)]

***Рис. 5.** Очистные сооружения на молочном заводе «Unigat — LLO», Франция (40 000 т в год йогуртов и десертов на молочной основе)*



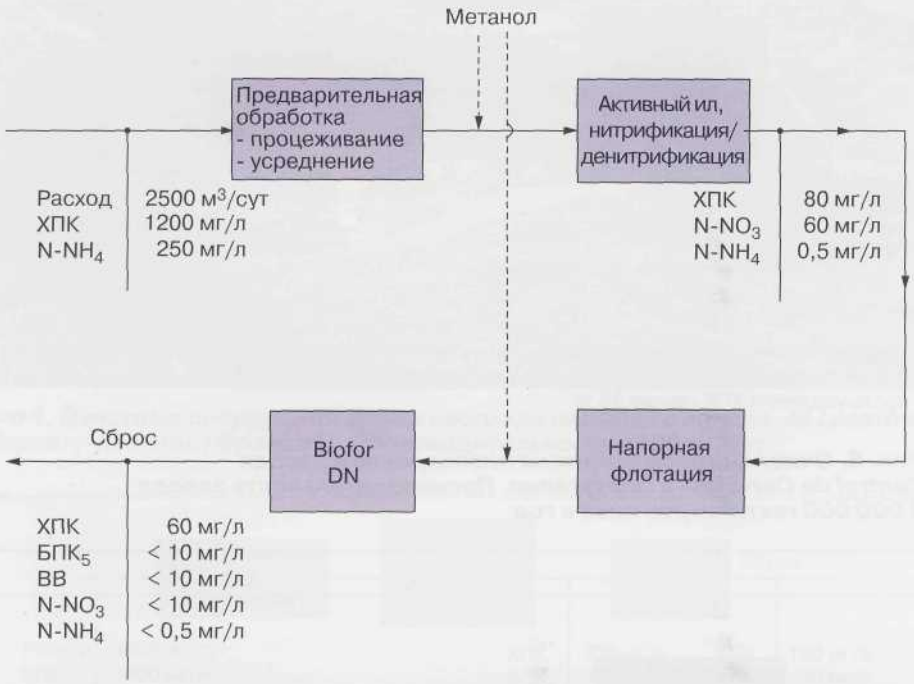
Традиционная обработка сточных вод пивоваренного завода с использованием технологии метанизации и активного ила; при меньшей себестоимости обеспечивает эффективность удаления ХПК свыше 98 %

Рис. 6. Очистные сооружения на пивоваренном заводе «Central de Cervejas» в Португалии. Производительность завода 3 000 000 гекталитров пива в год



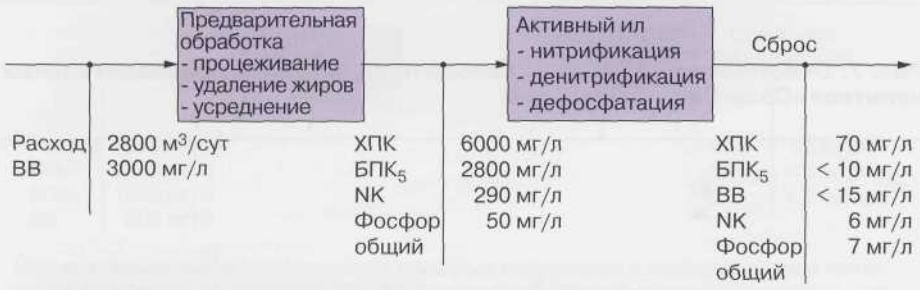
Компактное сооружение, позволяющее удалять более 98 % загрязнений по ХПК в двух-ступенчатом процессе: метанизация + активный ил

Рис. 7. Очистные сооружения на заводе подслащенных прохладительных напитков «Coca-Cola» во Франции



Биологическая обработка активным илом с невысокой нагрузкой, с предварительной денитрификацией и последующей денитрификацией на биофильтре Biofor позволяет удалять более 96 % азотсодержащих загрязнений (на каждой из двух ступеней обработки добавка метанола позволяет поддерживать на достаточном уровне величину отношения C/N)

Рис. 8. Очистные сооружения на биотехнологическом заводе «Biotalia» по производству лизина в Италии. Производительность завода 22 000 т в год



Эффективное очистное сооружение, обеспечивающее особо высокую степень очистки: от 98 до 99,8 % по ХПК, $БПК_5$, ВВ, NK и 85 % по фосфору

Рис. 9. Очистные сооружения скотобойни «Bigard». Производительность по ХПК 17 т/сут, по NK — 810 кг/сут

3. Целлюлозно-бумажная промышленность

3.1. Производство химической и полухимической бумажной массы

В п. 3.1 рассматривается только производство химической и полухимической бумажной массы (*проблемам очистки сточных вод, образующихся при производстве* механической и термомеханической бумажной массы, посвящен п. 3.2).

Состав сточных вод, сбрасываемых соответствующими предприятиями, находится в сильной зависимости:

— от типа используемого сырьевого материала (лиственные или хвойные породы деревьев, однолетние растения и др.);

— от типа изготавливаемой бумажной массы (крафт-, би- и моносульфитная или щелочная бумажная масса) и индекса Каппа;

— от последовательности операций отбеливания.

Общая блок-схема обработки сточных вод данного производства приведена на рис. 10



Рис. 10. Общая блок-схема обработки сточных вод

3.1.1. Специфические процессы предварительной обработки

Сточные воды от некоторых производственных циклов могут нуждаться в специальной предварительной обработке, например:

— воды от увлажнения сырьевого лесоматериала должны подвергаться процеживанию, удалению песка с последующей рециркуляцией очищенной воды;

— конденсаты от процессов упаривания подлежат обработке метанизацией;

— щелочные воды с высоким содержанием ВВ подлежат отстаиванию;

— кислые сточные воды с низким содержанием ВВ должны подвергаться нейтрализации.

3.1.2. Биологическая обработка

Смесь потоков сточных вод после предварительной обработки охлаждают до 30–35 °С и подвергают биологической обработке обычно активным илом со средней нагрузкой.

В зависимости от технологии производства и в первую очередь от последовательности операций отбеливания эффективность биологической обработки составляет 95 % по $БПК_5$ и 50–80 % по ХПК (при величине отношения $ХПК/БПК_5$ в исходной сточной воде от 2,5 до 4).

Примечание. На предприятиях, выпускающих продукцию качества TCF или ECF (см. гл. 2, п. 5.6.1), которая полностью или частично лишена хлора, образуются легкобиоразлагаемые сточные воды, поскольку они не содержат хлорпроизводных соединений лигнина.

В настоящее время в цикле отбеливания все чаще применяют чистый кислород, поэтому представляется целесообразным предусмотреть обработку сточных вод активным илом также с использованием чистого O_2, что придает процессу очистки следующие преимущества:

— улучшение эффективности (по снижению ХПК, содержания загрязнений, окисляемых хлором и его аналогами, и т. п.);
— повышение отстаиваемости осадков при осветлении сточных вод;
— компактность сооружений (за счет более высоких нагрузок).

3.1.3. Третичная очистка

На заводах по производству химической и полухимической бумажной массы, так же как и на предприятиях по производству бумаги и картона, может потребоваться дополнительная обработка сточных вод, направленная, в частности, на снижение:

— содержания ВВ;
— величины ХПК по коллоидным и бионеразлагаемым загрязнениям;
— цветности;
— содержания загрязнений, окисляемых хлором и его аналогами.

В данном случае применимы все технологии, описанные в п. 1.6, причем выбор оптимального по технико-экономическим показателям варианта определяется поставленной целью.

3.1.4. Обработка осадков

В тех случаях, когда на заводе установлена печь для сжигания коры, в ней можно также сжигать обезвоженные осадки, формирующиеся на очистных сооружениях.

При отсутствии такого оборудования можно применять любую технологию обработки осадков, рассматривавшуюся в гл. 19, причем выбор конкретного процесса зависит от состава осадка и от его возможного конечного назначения.

3.1.5. Удаление запаха

В случае жесткой регламентации по санитарным нормам может потребоваться частичное укрытие очистных сооружений и установка системы дезодорирования.

3.2. Производство бумаги и картона

На предприятиях по производству бумаги и картона, включая бумажные комбинаты, изготавливающие механическую и/или очищенную от типографской краски бумажную массу, используются разнообразные сырьевые материалы и производится

различная конечная продукция (разные типы бумаги и картонов). Это требует четкого знания всех производственных линий для того, чтобы по мере возможности реализовать принципы организации системы водоснабжения (рис. 11), изложенные в п. 1:

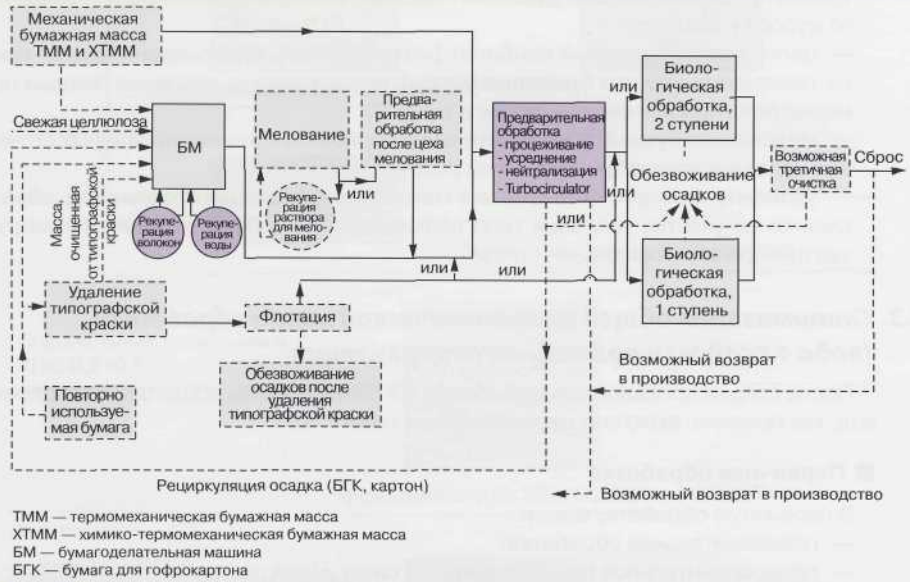


Рис. 11. Общая блок-схема обработки сточных вод бумажной фабрики (автономной или входящей в состав комбината)

— обработка сточных вод и внутренняя рециркуляция (сокращенная схема);
— специфические виды предварительной обработки сточных вод;
— оптимизация заключительной стадии обработки (вода + осадок), включая возможную рециркуляцию воды (полная схема).

3.2.1. Обработка и внутренняя рециркуляция (сокращенная схема)

Предприятия бумажной промышленности являются крупными потребителями воды и энергии, что с учетом высокой стоимости сырьевых материалов обусловливает необходимость внутренних систем рециркуляции, а именно:

— рекуперации волокон (флотация, отстаивание и др.) для их повторного использования в бумагоделательной машине и иногда рекуперации растворов мелования с помощью ультрафильтрации;

— рециркуляции воды (экономия воды и, главным образом, тепловой энергии) на различных участках бумагоделательной машины или технологического процесса производства бумаги; степень рециркуляции воды и ее качество зависят от типа изготавливаемой бумаги.

3.2.2. Специфические процессы предварительной обработки

В зависимости от типа бумажного производства (бумажная фабрика или целлюлозно-бумажный комбинат), природы используемого сырьевого материала (све-

жая или вторичная целлюлоза) и типа изготавливаемой бумаги (газетная, журнальная, писчая, мелованная, тисненая и др.) следует предусматривать различную специальную предварительную обработку:

— изготовление бумаги для гофрированного картона и картона из макулатуры: тонкое процеживание для удаления пластика, металлических скрепок, различного мусора и др.;

— целлюлозно-бумажный комбинат [механическая, термомеханическая, химико-термомеханическая бумажные массы]: процеживание, удаление твердых примесей (частицы древесины, песок и т. п.);

— мелованная бумага: предварительная обработка концентрированных сточных вод цеха мелования бумаги в целях разрушения эмульсии;

— удаление типографской краски с макулатуры: флотация сточных вод, образующихся на участке удаления типографской краски, обезвоживание формирующегося при этом осадка.

3.2.3. *Оптимизация общей технологической линии обработки (вода + осадок) и возможная рециркуляция*

После стадии предварительной обработки линия очистки общего потока сточных вод, как правило, включает перечисленные ниже стадии.

■ Первичная обработка

В первичную обработку входят:

— предварительная обработка;

— предохранительное процеживание на ситах и/или решетках;

— усреднение в буферном резервуаре (сглаживание пиковых нагрузок, связанных с опорожнением водных контуров, сменой типа продукции и т. п.);

— нейтрализация (потоков от химической промывки полотен);

— отстаивание (на установке **Turbocirculator**, флотацией и т. п.);

— охлаждение (по мере надобности).

■ Биологическая обработка

Возможно применение всех технологий, описанных в гл. 11 и 12; при выборе конкретного способа обработки следует учитывать последствия возможного присутствия тех или иных примесей:

— волокон, способных забивать трубы и оборудование;

— кальция, повышенное содержание которого вызывает опасность накипеобразования;

— необработанного латекса;

— абразивных материалов (TiO_2, $CaCO_3$, каолина и т. п.);

— солей, влияющих на коррозионную активность воды.

В зависимости от типа производства, планируемого уровня очистки сточных вод и размеров очистных сооружений биологическую обработку можно проводить в одну или две ступени. На рис. 12 показаны различные линии обработки с указанием обеспечиваемого при этом конечного уровня ХПК.

■ Третичная очистка

На стадии третичной очистки может потребоваться дополнительная обработка, направленная на снижение концентрации некоторых специфических загрязнений, таких как ВВ, бионеразлагаемая часть ХПК, цветность и т. д. Применимы любые тех-

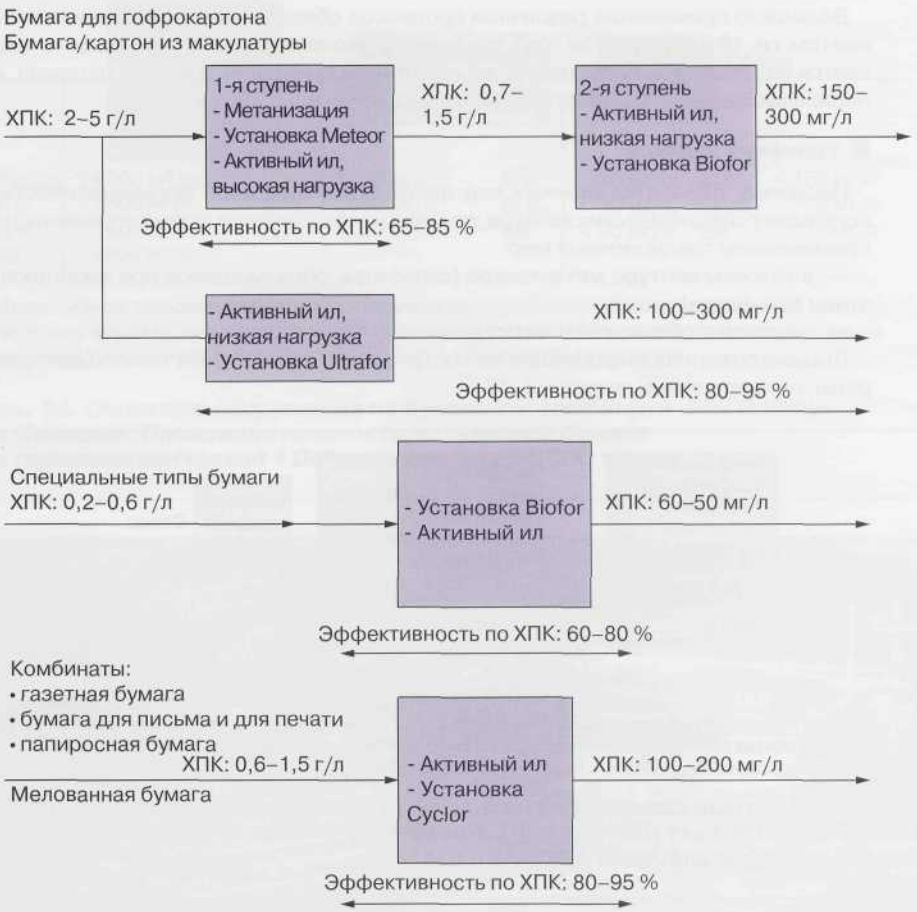


Рис. 12. Одно- или двухступенчатая биологическая обработка сточных вод на предприятиях по производству бумаги и картона

нологии, рассмотренные в п. 1.6, при этом для оптимального выбора каждый случай следует рассматривать в отдельности.

■ Обработка осадков

Первичные осадки содержат волокна и минеральные вещества (связанные с использованием макулатуры или добавляемые в процессе производства). Их соотношение в осадках меняется в зависимости от типа производства и от уровня внутренней рекуперации.

Образующиеся первичные осадки:

— либо возвращаются в производственный цикл (например, в производстве бумаги для гофрирования);

— либо обезвоживаются взятые отдельно или в смеси с биологическим илом (ил чаще всего составляет не более 5–15 % от общего количества осадка).

Возможно применение различных процессов обезвоживания, сушки или сжигания (см. гл. 18 и 19) с учетом того, что технико-экономическая оптимизация определяется не только конечной целью, но и составом смешанного осадка (волокна, минеральные вещества, биологический и третичный илы).

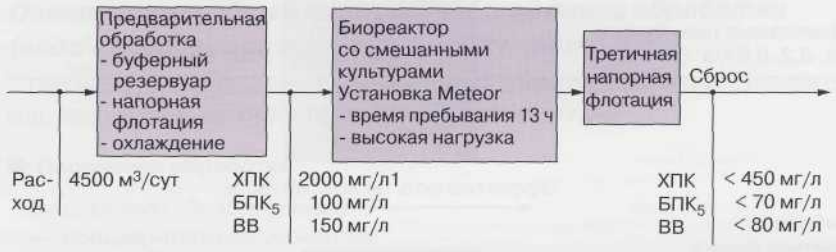
■ Удаление запахов

Поскольку обработка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности не порождает специфических запахов, по мере необходимости можно ограничиваться применением традиционных мер:

— в газовом контуре метантенков (сульфиды, образующиеся при восстановлении сульфатов);

— на участке обезвоживания осадков.

Вышеизложенная информация иллюстрируется несколькими типичными примерами, приведенными на рис. 13–17.



Биологическая обработка с высокой нагрузкой с использованием способа Meteor обеспечивает эффективность очистки свыше 75 % по ХПК, что позволяет сбрасывать сточную воду в городской коллектор

Рис. 13. Очистные сооружения на бумажной фабрике «Holmen Peninsular» в Мадриде [Испания (см. фото 2)]. Производительность по газетной бумаге из DIP-целлюлозы 17 000 т в год



Фото 2. Очистные сооружения на заводе «Holmen Peninsular» в Мадриде (Испания)



Интенсивная одноступенчатая биологическая обработка позволяет добиться исключительно высоких для данного типа сточных вод результатов, удовлетворяющих самым жестким требованиям: менее 1,6 кг ХПК на 1 т бумажной продукции

Рис. 14. Очистные сооружения на бумажном комбинате «NSI Golbey» во Франции. Производительность по газетной бумаге из термомеханической + DIP-целлюлозы 550 000 т в год



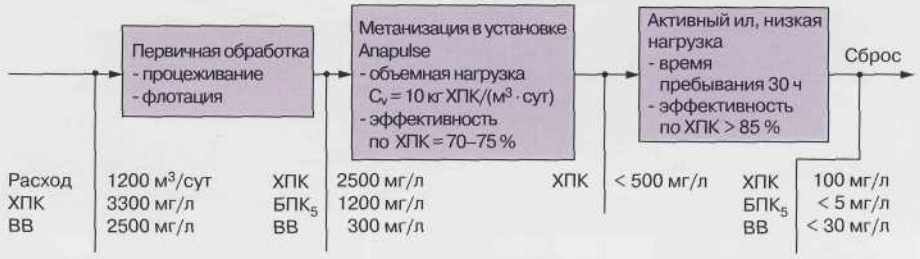
Фото 3. Очистные сооружения на бумажной фабрике «Corbehem» компании «Stora Enso» в Па-де-Кале (Франция). Производительность 72 000 м^3/сут



ad_2 — после двух часов отстаивания

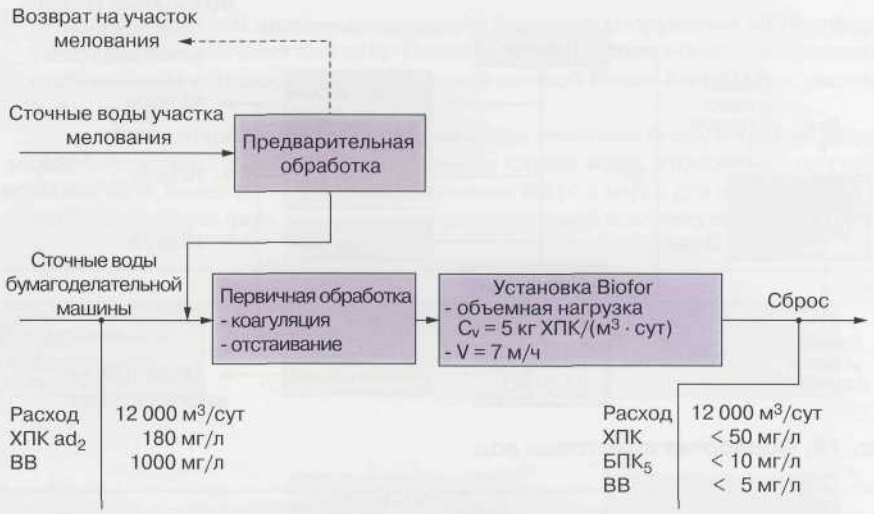
Очистные сооружения, осуществляющие раздельную обработку сточных вод целлюлозного производства и бумагоделательных машин с использованием высокоэффективных технологий, оптимальных для каждого из двух потоков сточных вод (активный ил с введением чистого кислорода и биологическая фильтрация на установке Biofor)

Рис. 15. Очистные сооружения на целлюлозно-бумажном комбинате «M Real» в Германии: химическая бумажная масса + бумага для письма и типографской печати. Производительность комбината 360 000 т в год



Компактные очистные сооружения с двухступенчатой биологической обработкой (анаэробная + аэробная), позволяющие добиваться высокого качества сбросов (в частности, менее 1 кг ХПК на 1 т бумажной продукции)

Рис. 16. Очистные сооружения завода по переработке макулатуры «Smurfit Vernon» во Франции. Производительность завода 50 000 т бумаги для гофрокартона в год



Разделение потоков сточных вод позволяет осуществить предварительную обработку концентрированных сточных вод участка мелования бумаги (с возможным возвращением в производство) и высокоэффективную конечную очистку на биологическом фильтре с высокой нагрузкой (получение на сбросе менее 0,7 кг ХПК на 1 т бумажной продукции)

Рис. 17. Очистные сооружения на бумажной фабрике в Италии. Производительность 280 000 т мелованной бумаги в год

4. Нефтяная промышленность

4.1. Добыча нефти

4.1.1. Очистка пластовой воды

Пластовую, или «добываемую», воду, часто извлекаемую из месторождений в виде эмульсии в сырой нефти, отделяют с помощью трехфазных сепараторов, после чего подвергают предварительной обработке в целях удаления углеводородов (в циклоне или пластинчатом сепараторе) и, наконец, доочистке, определяемой в зависимости от назначения очищенной воды (рис. 18) и местных норм на сбросы в окружающую среду:

— **сброс в открытое море** возможен после механической флотации (содержание углеводородов < 40 мг/л), напорной флотации или коалесценции (содержание углеводородов < 10 мг/л); заметим, что коалесценцию следует применять лишь при очень низком содержании взвешенных частиц (минеральные вещества, нефтяной воск, отвердевшие тяжелые углеводороды и т. п.);

— **повторное использование путем закачки в пласт** допустимо после дегазации (при необходимости) и фильтрования на песчаной загрузке.

Повторная закачка в пласт представляет особый интерес, поскольку это не только исключает любые сбросы в море, но также предотвращает заселение «формации» (нефтяного пласта) бактериями, в частности сульфатредуцирующими, и химиче-

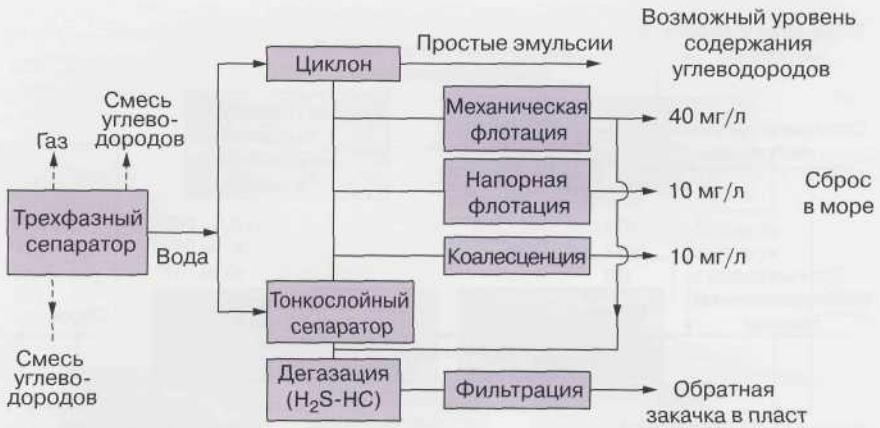


Рис. 18. Обработка пластовых вод

скую несовместимость с водой, хранящейся в резервуарах, чего часто не удается избежать при закачке в пласт морской воды. Как правило, повторная закачка не требует удаления кислорода из пластовой воды, однако предполагает достаточно глубокую очистку от нефтяных загрязнений (1–2 мг/л) путем ее фильтрования.

4.1.2. Обработка морской воды в целях ее использования для закачки в пласт

Критерии требуемого уровня осветления воды различаются в зависимости от проницаемости пласта, например:

— удаление 98 % частиц, имеющих размеры > 2 мкм;
— мутность < 0,5 и даже < 0,2 NTU;
— индекс забивания < 3 (подробнее см. гл. 5, п. 4.2.1).

Нужно помнить, что используемая для закачки морская вода может забираться как в прибрежных зонах вблизи эстуария, обогащенных ВВ, так и в открытом море, где содержание ВВ невысоко (< 1 мг/л).

Возможно применение двух достаточно похожих технологических линий обработки:



Рис. 19. Обработка морской воды в целях закачки в пласт (прибрежная вода)

— для прибрежной воды — размещение очистных сооружений на платформах или в прибрежной зоне (рис. 19). Первичное осветление может осуществляться отстаиванием или скоростной флотацией (способ **Rictor AquaDAF** — см. гл. 10, п. 4);

— для воды открытого моря — размещение очистных сооружений на буровой платформе (рис. 20). Поскольку в данном случае вода, отбираемая на глубине 20 или 30 м, имеет очень низкое содержание ВВ (< 2 мг/л), для ее обработки достаточно простого фильтрования с предшествующей коагуляцией или без нее.



Рис. 20. Обработка морской воды в целях закачки в пласт (вода открытого моря)

4.2. Транспортировка и слив балластных вод

Балластные воды перекачивают с большим расходом в оборудованные на берегу буферные бассейны-накопители, откуда их со средним расходом направляют на очистные сооружения, после чего, как правило, сбрасывают в море, иногда предварительно смешав с очищенными сточными водами первичной нефтепереработки.

В результате хранения в течение нескольких суток балластные воды хорошо отстаиваются, так что технологическая линия обработки включает лишь:

— предварительное защитное отделение масел, сглаживающее пиковые нагрузки по углеводородам;

— напорную флотацию с добавкой органического коагулянта, обеспечивающую хорошее отделение нефтяных веществ.

4.3. Нефтепереработка

Система отведения сточных вод нефтеперерабатывающего предприятия различна в зависимости от его типа, срока эксплуатации и мощности. На рис. 21 показана рекомендуемая (и все чаще используемая) схема разделения сточных вод по меньшей мере на три отдельных потока:

— загрязненные ливневые воды;

— технологические воды от процессов переработки нефти;

— балластные воды.

Такое разделение становится необходимым в случаях, когда стремятся к рециркуляции (предпочтительно после очистки) сточных вод, не содержащих солей,

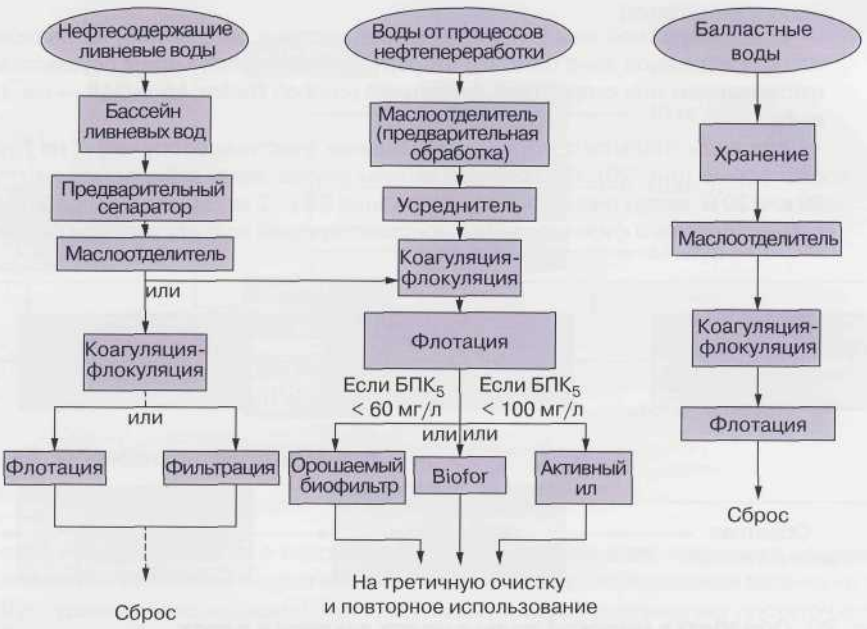


Рис. 21. Традиционные линии обработки сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий для сброса в природную среду или повторного использования

в систему охлаждения, пожаротушения, а также их возврата в технологический процесс и даже на питание котлов низкого давления или среднего и высокого давления.

4.3.1. Нефтесодержащие ливневые воды

Нефтесодержащие ливневые воды, расход которых колеблется в весьма широких пределах и часто может быть очень большим, собирают в бассейны-накопители и подвергают предварительному отделению нефти с использованием установок предварительного горизонтального отстаивания по нормам Американского института нефти (установок API) и последующего фильтрования или флотации. Иногда после такой обработки эти воды подлежат сбросу.

В зависимости от концентрации по $БПК_5$ или фенолам предварительно обработанная вода может подвергаться перед сбросом дополнительной биологической обработке, часто в таких случаях ее направляют с установленным расходом на сооружения очистки производственных сточных вод (рис. 21).

В противном случае для возможного повторного использования предварительно обработанной воды, например в качестве подпиточной воды для систем охлаждения, требуется осуществить ее доочистку в целях удаления ВВ и (иногда) остаточных фенолов. Такую обработку могут обеспечить биофильтры (орошаемые или **Biofor**).

4.3.2. Производственные сточные воды

Производственные сточные воды поступают с различных установок предприятия нефтепереработки (атмосферной дистилляции, вакуумной дистилляции, жидкого ка-

талитического крекинга, водородной десульфурации и других видов крекинга, легкого крекинга и т. п.). Сточные воды от установок обессоливания и жидкого каталитического крекинга содержат наибольшее количество солей, часто загрязнены сульфидами и в силу этого нуждаются в предварительной обработке путем их отдувки и/или окисления (рис. 22) перед стадиями отделения масел и биологической обработки.

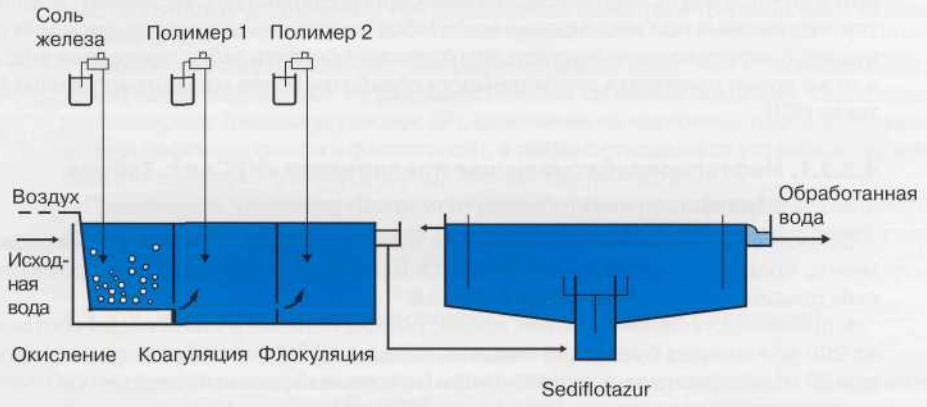


Рис. 22. Окислительный процесс, разработанный компанией «Дегремон» для удаления нефти из сточных вод нефтеперерабатывающего предприятия

Отделение таких сточных вод от всех остальных потоков позволяет более эффективно обработать сульфиды, а в случае необходимости — при слишком высоком содержании солей — их можно затем объединить с балластными водами.

На рис. 23 показана технологическая линия полной обработки, обеспечивающая рециркуляцию очищенных производственных сточных вод в систему подпитки кот-

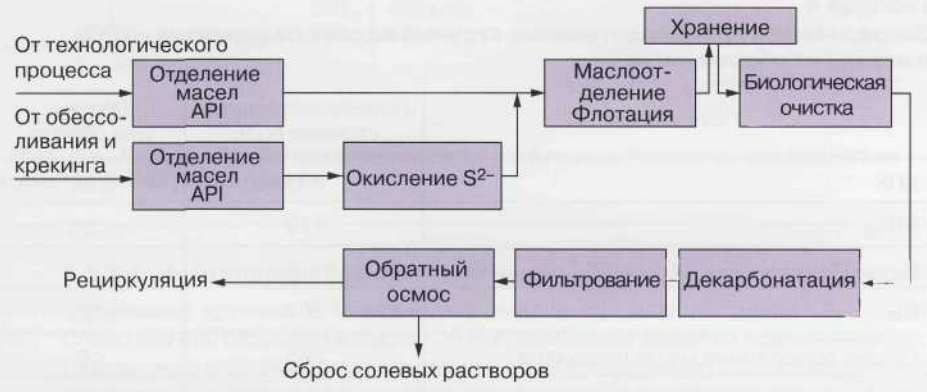


Рис. 23. Обработка сточных вод нефтеперерабатывающего предприятия в целях их повторного использования

лов. Отметим, что в данном случае **балластные воды** (часто морская вода) должны обрабатываться и сбрасываться отдельно, поскольку их солесодержание препятствует какому-либо повторному использованию.

4.3.3. Три примера типовых линий обработки сточных вод

Нижеследующие примеры иллюстрируют варианты технологических линий обработки сточных вод от нефтеперерабатывающих предприятий с указанием результатов, получаемых при расширении масштабов внутренней рециркуляции и/или повторного использования этих вод, что позволяет снизить забор природных вод, но в то же время приводит к необходимости обработки более концентрированных потоков ПСВ.

4.3.3.1. Нефтеперерабатывающее предприятие «NPC» в г. Тебриз (Иран)

Относительно несложное предприятие «NPC» имеет цех каталитического реформинга, продукция которого направляется на установку производства ароматических соединений и синтетического каучука.

К производственным сточным водам, расход которых в сухой сезон составляет 200 $м^3$/ч, через буферный бассейн объемом 6000 $м^3$ добавляются с расходом 30 $м^3$/ч загрязненные ливневые воды (мгновенный расход последних при поступлении составляет примерно 833 л/с, или 3000 $м^3$/ч).

В табл. 4 приведены концентрации загрязнений (в миллиграммах на литр) в производственных сточных водах предприятия «NPC» и соответствующие нормы их сброса.

Это относительно новое (1996–1998) предприятие характеризуется удачной оптимизацией водопотребления, вследствие чего его сточные воды достаточно концентрированы.

Отметим, что хозяйственно-бытовые сточные воды выделены в отдельный поток и очищаются отдельно на биологических сооружениях, аналогичных сооружениям обработки ГСВ.

Таблица 4

Загрязнения в производственных сточных водах предприятия «NPC» и нормы их сброса, мг/л

Показатель	*Производственные сточные воды*	*Нормы для сброса*
ХПК	965	≤ 50
$БПК_5$	470	≤ 20
S^-	< 2	–
ВВ	200	≤ 30
Общее содержание маслопродуктов	225	≤ 5
Фенол	1	1
Общее содержание растворенных солей	< 500	–

В состав линии обработки производственных сточных вод входит установка типа API для отделения масел, бассейн-усреднитель, флотатор, аэротенк с низкой нагрузкой и вторичный осветлитель.

В силу необходимости гарантировать степень очистки, позволяющую повторно использовать в производстве обработанную воду (содержание по ХПК около 50 мг/л, что соответствует его снижению примерно на 95 %), в технологическую линию потребовалось включить стадию третичной очистки, которая включает отстойник, за которым установлены три двухслойных фильтра и три фильтра с активированным углем.

Обработка осадков включает центрифугирование избыточного активного ила, который затем направляют на сжигание в смеси со всеми осадками, содержащими углеводороды (осадки установок API, отложения на наклонных плоскостях, донные осадки нефтяных танков и флотаторов), а также с отходами от установок производства синтетического каучука (бутадиеновый каучук и др.).

Примечание. Компания «Дегремон» разработала и поставила весь комплекс оборудования для очистки питающей воды и сточных вод этого нефтеперерабатывающего предприятия (см. также гл. 25, п. 2.3).

4.3.3.2. Нефтехимический комплекс «Shell Chimie» (Франция)

На рис. 24 показана традиционная линия обработки сточных вод, используемая на нефтехимическом комплексе «Shell Chimie» и ему подобных предприятиях. Основной проблемой этой линии остается низкая способность активного ила к осаждению (из-за влияния ПАВ), поэтому необходима стадия третичной флотации для обеспечения низкого содержания ВВ и соответственно БПК и ХПК в осветленной воде.

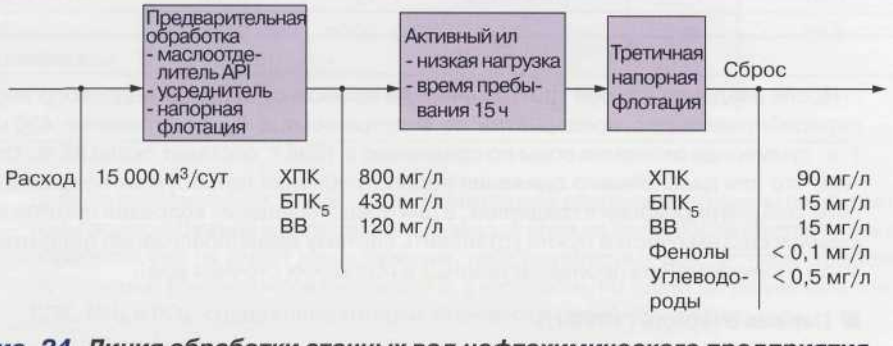


Рис. 24. Линия обработки сточных вод нефтехимического предприятия «Shell Chimie» (Франция)

4.3.3.3. Нефтеперерабатывающий завод «Pemex Salina Cruz» (Мексика)

Наиболее крупный в Мексике нефтеперерабатывающий завод «Pemex Salina Cruz» (330 000 баррелей в год) до 1998 г. снабжался водой из водохранилища, образованного плотиной, тогда как сточные воды предприятия после отделения нефтепродуктов и не всегда эффективной обработки в неаэрируемых лагунах сбрасывались в море. Вынужденная уменьшить забор воды на производственные нужды в пользу приоритетного использования водохранилища для питьевого водоснабжения, компания «Pemex» разработала программу развития системы водоснабжения и во-

доотведения, реализация которой была предусмотрена по инвестиционной схеме ВОТ (от англ. *Build–Operate–Transfer* — строительство–эксплуатация–передача) в три очереди. Полученные и ожидаемые результаты в отношении водозабора из природной среды приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты преобразования системы водоснабжения и водоотведения на нефтеперерабатывающем заводе «Pemex Salina Cruz»

Использование воды из водохранилища	*Расход до 1998 г., $м^3/ч$*	*Экономия воды, $м^3/ч$*			*Расход после реализации всей программы развития, $м^3/ч$*
		I очередь	*II очередь*	*III очередь*	
На подпитку котлов	500	500	–	–	–
На подпитку систем охлаждения	1750	350	330	870	200
В качестве рабочей воды различного назначения	230	–	–	–	230
Всего по предприятию (экономия на водозаборе)	**2480**	**850 (35 %)**	**330**	**870**	**430 (85 %)**
Прочее использование (питьевая вода, сельское хозяйство, больница и т. п.)	440	–	–	–	440
	2920				**870**

После введения в строй третьей очереди проекта суммарный водозабор нефтеперерабатывающего предприятия из водохранилища будет ограничен 430 $м^3/ч$, т. е. суммарная экономия воды по сравнению с 1998 г. составит около 85 %. Отметим, что для дальнейшего снижения водопотребления потребуется повысить степень концентрирования в градирнях, а для предотвращения коррозии помимо имеющихся систем очистки нужно установить систему деминерализации подпиточной воды (получаемой из производственных и городских сточных вод).

■ Первая очередь (1999 г.)

В первую очередь программы развития вошли системы:

— **опреснения морской воды** обратным осмосом производительностью 560 $м^3/ч$ для питания котлов через уже существующие ионообменные установки;

— **полной рециркуляции производственных сточных вод** (350 $м^3/ч$), перекачиваемых из существующих лагун через установку флотации и блок биологической обработки с нитрификацией, за которым следует декарбонатация известью в установке **Densadeg** и однослойное фильтрование на песке. Очищенная вода повторно используется в системах пожаротушения и для подпитки в градирни.

В табл. 6 приведены характеристики производственных сточных вод (расчетные и фактические) и рециркулируемой обработанной воды.

Можно видеть, что именно из-за недостаточной эффективности очистки сточных вод в лагунах повторное использование обработанной таким образом воды на заво-

Таблица 6

Параметр	Единица измерения	Проектные данные (при строительстве завода)	Фактические данные (усредненные) после I очереди		
		Исходная вода	Обработанная вода (в лагунах)	Исходная вода	Обработанная вода
Средний расход	$м^3/ч$	360	356	360	356
pH	–	7,5	7,6 макс.	7,8	7,2
БПК	мг/л	39–110	23	37,6	12,7
ХПК	мг/л	100–310	91	87,2	30,1
ВВ	мг/л	48,5	1	15,7	1,1
Масла и жиры	мг/л	3–10	0	6,5	0,1
$N\text{-}NH_4$	мг/л	33–69	< 0,4	47,6	0,1
PO_4^{3-}	мг/л	0–3	< 0,5	0,4	0
Фенолы	мг/л	0,14	0	0	0
Щелочность	мг/л $CaCO_3$	100–200	< 150	180	49,2
Ca^{2+}	мг/л $CaCO_3$	60–280	< 100	261,5	40,7
Mg^{2+}	мг/л	40–120	55	91,1	29,2
SiO_2	мг/л	1–7	< 15	23,1	16,1
Фекальные колиформы	КОЕ в 100 мл	1000–5000	–	320	38,5
S^{2-}	мг/л	8–64	1	0	0

де было невозможным. После реализации первой очереди программы развития системы водоснабжения и водоотведения завода вода из лагун после соответствующей обработки уже не имеет характеристик, неблагоприятных для системы охлаждения со степенью концентрирования около 3, в частности, по таким загрязнениям, как ВВ, БПК, NH_4 и PO_4, содержание которых становится очень незначительным.

■ **Вторая очередь (2002 г.)**

В целях дальнейшего снижения объема водозабора в г. Салина Крус были построены **сооружения очистки ГСВ**. После традиционной биологической обработки с малой нагрузкой, обеспечивающей нитрификацию и денитрификацию, эти сточные воды проходят третичное фильтрование и присоединяются к обработанным производственным сточным водам.

■ **Третья очередь**

Для дальнейшей экономии природной воды было предложено **увеличить степень рециркуляции воды в градирнях** с нынешнего значения, равного 3, до 8. Однако это предполагает принятие следующих мер:

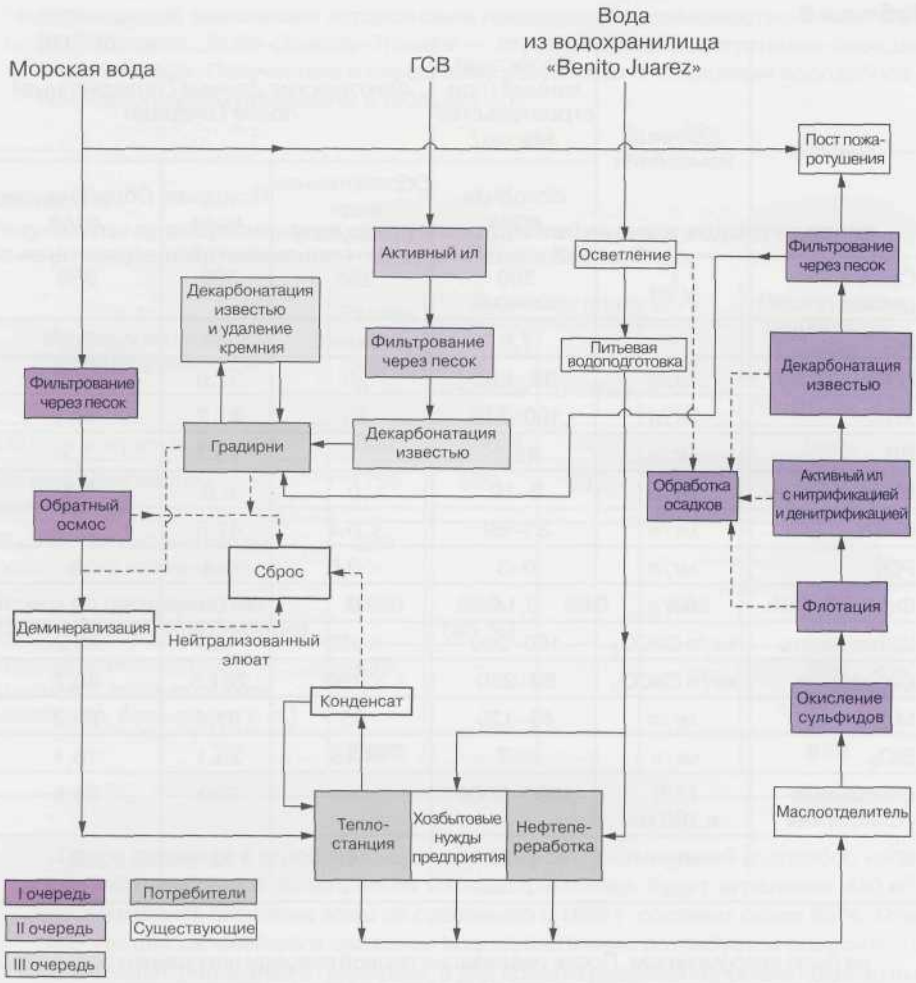


Рис. 25. Принцип повторного использования воды на нефтеперерабатывающем заводе компании «Pemex» в Салина Крус (Мексика)

— **улучшение показателей жесткости подпиточной воды**; поскольку основным источником такой воды являются ГСВ, их следует подвергать декарбонатации;

— поддержание качества воды, возвращаемой в системы охлаждения, путем снижения ее жесткости и содержания в ней диоксида кремния обработкой **в обводной линии** с установкой **Densadeg**, которая работает в режиме декарбонатации и удаления кремния с помощью введения извести и магнезии.

На рис. 25 показана схема конечной организации всей системы сооружений с тремя последовательными очередями проекта (выделены различным цветом).

4.4. Осадки и отходы

Донные осадки установок API для отделения масел (песок, глина и нефтепродукты, приносимые главным образом ливневыми водами) извлекаются и чаще всего обрабатываются при нагревании в трехфазном сепараторе, при этом:

— отделенные углеводороды возвращаются на вход нефтепереработки;

— отмытый песок отправляется на свалку;

— вода подается на вход установки API.

В тех случаях, когда кондиционирование воды осуществляют только с помощью органических полимеров, **плавающие нефтепродукты** совместно с флотационным шламом направляют в резервуары с наклонным днищем.

Биологические илы обезвоживают и при необходимости стабилизируют известью; перед вывозом на захоронение их можно смешивать с осадками, образующимися при третичной очистке (декарбонатация, фильтрование и т. п.), а в случае утилизации илов в сельском хозяйстве проводится их предварительное компостирование.

4.5. Отработанные содовые растворы

Отработанные содовые растворы весьма небольшого объема содержат значительные количества серы (от 2 до 5 г/л) и иногда фенолов, что обусловливает необходимость специальной их обработки для удаления серы, а в случае надобности — и фенолов.

Удаление серы можно осуществить путем подкисления воды до значения pH = 3–3,5 и отдувки образующегося H_2S нейтральным газом. После такой обработки сточные воды направляют в резервуар-накопитель, откуда их очень низким расходом подают на основные очистные сооружения (на участок удаления серы, если он имеется, в противном случае — в поток перед установкой напорной флотации). Удаление фенолов происходит в процессе биологической обработки общего потока сточных вод.

5. Теплоэлектростанции

Мы рассмотрим только две основные проблемы, возникающие при эксплуатации теплоэлектростанций, а именно:

— обработка сточных вод от локальных систем удаления серы и даже оксидов азота (NO_x), известных также под названием систем удаления серы (десульфуризации) из дымовых газов (англ. *Flue gas desulphurisation* — FGD);

— создание технологических линий обработки сточных вод, обеспечивающих их повторное использование для водоснабжения станций в целях снижения забора природных вод (засушливые зоны, мощное давление со стороны служб охраны окружающей среды).

Заметим также, что на теплоэлектростанциях существуют и другие проблемы, связанные с извлечением ряда характерных загрязнений, перечисленных в гл. 2, п. 5.12, табл. 65, из сточных вод от локальных хранилищ топлива (традиционные способы отделения масел); из вод, транспортирующих летучую золу (на станциях, работающих на твердом топливе); из сточных вод от чистки рекуператоров тепла. Они сугубо специфичны для каждой конкретной станции. Так, например, в случае обработки воды, содержащей золу, загрязнения (а следовательно, и способ их

удаления) в значительной степени определяются химическим характером транспортируемой золы (щелочная или кислая).

5.1. Обработка серосодержащих сточных вод от процессов очистки дымовых газов теплоэлектростанций

5.1.1. Происхождение серосодержащих сточных вод и их свойства

При использовании ископаемого жидкого или твердого топлива, обогащенного серой, образуются газообразные отходы в виде дыма, содержащего значительные количества SO_2. Этот дым следует промывать, чтобы удалить из него источник загрязнений, приводящий к возникновению кислотных дождей, которые оказывают весьма неблагоприятное действие на окружающую среду.

Отметим, что теплоэлектростанция мощностью 750 МВт вырабатывает в среднем около 2,5 млн $Нм^3$/ч дымов, из которых следует удалять от 4 до 5 т SO_2 ежечасно.

Классический способ удаления серы состоит в двухступенчатой очистке дымовых газов мокрым способом:

— охлаждение дымов до температуры 50 °С в полузакрытой системе при величине pH, равной 0,5; часть получаемого раствора сливают на сооружения очистки сточных вод;

— промывка газов суспензией $CaCO_3$ или $Ca(OH)_2$ в полузакрытой системе при величине pH, равной примерно 4; часть получаемого раствора сливают на сооружения очистки сточных вод.

Эти сливы необходимо подвергнуть обработке, чтобы привести их в соответствие требованиям действующих норм на сброс загрязнений в водоемы. Они представляют собой кислые рассолы, содержащие суспензию гипса и, в зависимости от конкретного случая, SO_2 или смесь $SO_2 + NO_x$. В них можно также обнаружить разнообразные металлы, концентрация которых относительно невелика, однако превышает обычные нормы сброса (различные в разных странах — см. табл. 7). Соответствующую обработку обычно называют обезвреживанием дымовых газов, хотя фактически речь идет, разумеется, об обработке сточных вод от установок по удалению серы из дымовых газов.

5.1.2. Сооружение для очистки сточных вод от установок очистки дымовых газов

Следует отметить, что иногда на некоторых промышленных предприятиях предусматривается централизованная очистка всего комплекса сточных вод теплоэлектростанции:

— сливов систем охлаждения;

— вод, содержащих золу;

— сточных вод от процесса очистки дымовых газов;

— регенерационных растворов (элюатов) от процессов деминерализации;

— различных дренажных вод.

Обработка общего потока возможна, но приводит к разбавлению в нем сульфатов и металлов, вызывает необходимость увеличения габаритов требующегося оборудования и, что самое важное, приводит к возрастанию общего количества сбрасываемых загрязнений (по меньшей мере на килограммы в сутки). По этой причине часто более целесообразной является раздельная обработка сточных вод от очист-

Таблица 7

Примерный состав сточных вод от установок по обезвреживанию дымовых газов

Характеристика	*Единица измерения*	*Значение/ концентрация*	*Характеристика*	*Единица измерения*	*Значение/ концентрация*
pH	–	3–4	Cr	мг/л	0,5
Температура	°C	40–50	Cd	мг/л	0,05–0,10
ВВ	г/л	10–20	Pb	мг/л	0,5–1,5
Углеводороды	мг/л	2–10	Hg	мг/л	0,008–0,050
ХПК	мг/л	250–500	Cu	мг/л	0,2–0,8
Cl	г/л	15–30	Zn	мг/л	0,5–1,0
SO_4 растворенные	г/л	2–3	As	мг/л	0,3–0,8
F	мг/л	40–100	V	мг/л	2–15
Mg	мг/л	50–4000	Se	мг/л	1–4
Ca	мг/л	300–5000	Be	мг/л	1–2
N	мг/л	5–600	Sb	мг/л	0,1–0,4
CN	мг/л	0,1–0,5	B	мг/л	1–10

ки дымовых газов, расход которых относительно невелик (от 10 до 60 $м^3$/ч), на отдельных установках. Обработка именно такого типа и рассматривается нами далее.

В зависимости от требуемых гарантированных показателей качества очищенных вод и характеристик подлежащих обработке сточных вод (только SO_2 или $SO_2 + NO_x$) возможны несколько вариантов обработки. Следует отметить, что окисление воздухом не является необходимым, поскольку оно уже имело место при контакте воды с избытком кислорода в колоннах мокрой газоочистки.

Наиболее распространенная из используемых технологических линий обработки, на которую подаются сливы колонн мокрой газоочистки, поток общих сточных вод, вода из резервуаров полной продувки промывных колонн, а также осадки, включает следующие процессы:

— нейтрализация, снижение концентрации гипса (добавление извести и осаждение гипса);

— коагуляция и осаждение металлов (добавление осадителей на основе восстановленной серы);

— флокуляция;

— осветление в тонкослойном отстойнике типа **Densadeg** (вся оснастка этого аппарата должна иметь специальную конструкцию, предотвращающую его засорение);

— обработка осадков (сгущение и обезвоживание).

При наличии оксидов NO_x к этой линии потребуется добавить биологическую нитрификацию–денитрификацию на биофильтре **Biofor** после обязательной предварительной проверки возможности осуществления этого процесса. Дело в том, что небольшие количества металлов и в особенности резкие изменения общего солесодержания могут нарушить нормальное течение биологического процесса.

В любом случае подобная обработка позволит обеспечивать на выходе гарантированные показатели по содержанию металлов и фтора. В то же время гарантии по содержанию SO_4^{2-} на уровне значительно более низком, чем 2000 мг/л, соблюсти невозможно (слишком высокая растворимость гипса), и это приводит к попытке смешивания сточных вод от очистки дымовых газов с другими потоками, формирующимися на предприятии. Для соблюдения требуемых гарантий на содержание таких трудноудаляемых элементов, как бор, бериллий, ванадий, может понадобиться добавление по меньшей мере еще одной дополнительной стадии очистки на селективной ионообменной смоле. Наконец, в случае присутствия в сточных водах значительных концентраций магния следует принимать во внимание его осаждение

Таблица 8

Результаты работы очистных сооружений сточных вод на теплоэлектростанции компании «EDF» в Кордемэ; ХПК снижается от 200 до 400 мг/л на входе и от 90 до 150 мг/л на выходе

Характеристика	*Единица измерения*	*Требуемые гарантируемые показатели*	*Получаемые результаты*
pH	–	6,5–8,5 (возможно до 9)	8,3
Температура	°C	–	40
ВВ	мг/л	< 30 (часто < 15)	7
ХПК	мг/л	150	130
Углеводороды	мг/л	5	0,05
Сульфаты SO_4 растворенные	мг/л	2000	1720
F	мг/л	15 (часто < 5)	15
Mg^{2+}	мг/л	–	
Ca	мг/л	–	
CN	мг/л	< 0,1	< 0,05
Al	мг/л	< 2	< 0,1
Cr общий	мг/л	< 0,1	< 0,05
Cd	мг/л	< 0,003	0,01
Fe	мг/л	< 0,5	0,15
Pb	мг/л	< 0,01	< 0,01
Hg	мг/л	0,002	< 0,001
Cu	мг/л	< 0,05	0,04
Zn	мг/л	< 0,05	0,04
As	мг/л	< 0,005	< 0,001
V	мг/л	–	0,03
Se	мг/л	–	0,03
Be	мг/л	< 0,0015 (только в США)	–
B	мг/л	< 1 (редко)	–

в форме гидроксида, который значительно снижает поток твердых веществ при сгущении и тем самым уменьшает скорость отстаивания.

В табл. 8 приведены обычно требуемые гарантированные показатели и фактические результаты, полученные на одном из эксплуатируемых в настоящее время очистном сооружении.

Следует также отметить, что в настоящее время все чаще требуется гарантированное обеспечение величины ХПК < 150 мг/л. При ХПК на входе от 250 до 500 мг/л для достижения такого результата часто требуется третичная очистка (обычно биологическая, но при повышенном солесодержании и невысоких расходах — на активированном угле).

Отметим, что, поскольку значительная часть исходной ХПК зачастую обусловлена ВВ, присутствующими в сточных водах, удаление последних позволяет снизить ХПК на выходе сооружения до < 150 мг/л.

В заключение укажем, что для фтора гарантированный показатель < 15 мг/л может быть обеспечен путем соосаждения CF_2 с гипсом, тогда как гарантия на остаточное содержание < 5 мг/л может быть обеспечена лишь в том случае, если уже в исходной воде содержание фтора не превышает 5 мг/л. Для наиболее типичных ситуаций, когда содержание фтора превышает это значение, необходима третичная обработка, например, с использованием сульфата алюминия.

5.2. Повторное использование сточных вод в качестве источника подпиточной воды

В засушливых зонах земного шара промышленники все чаще склонны (скорее, вынуждены) ограничивать и даже избегать любого забора природных пресных вод. Для этого им приходится использовать сточные воды — чаще всего городские (как на предприятии «Pemex Salina Cruz» — см. п. 4), однако можно также использовать и сточные воды других отраслей промышленности. Именно такой случай имеет место на электростанциях нового типа, осуществляющих **когенерацию, т. е. комбинированное производство тепловой и электрической энергии**, которые часто имеют крупного потребителя своей продукции (пара и электричества), поставляющего им в обмен свои собственные ПСВ, прошедшие более или менее интенсивную обработку.

Типичным примером такого предприятия служит электростанция компании «Gregory Power Partners» (Корпус-Кристи, шт. Техас, США), сотрудничающая на подобных описанным условиях с глиноземной фабрикой. Фабрика сбрасывает конденсаты, имеющие невысокое содержание солей при высокой концентрации ОВ, которая меняется в весьма широких пределах. Содержание ООУ в этих конденсатах, обычно составляющее 30 мг/л и при пиковых значениях достигающее 60 мг/л, необходимо снизить до уровня 0,5 мг/л, что отвечает требованиям к подпиточной воде для оборудования электростанции. Поскольку расхода образующегося конденсата часто оказывается недостаточно для удовлетворения всех потребностей, предусматривается забор воды из р. Сан-Патрисио для систем охлаждения (384 $м^3$/ч) и подпитки котлов (830 $м^3$/ч) электростанции.

В табл. 9 и 10 приведены прогнозируемые результаты анализа обрабатываемой воды и гарантированные показатели очистки; на практике же установлено, что в течение более 98 % времени работы после выхода в устойчивый режим фактическое общее содержание углерода в воде, поступающей из двух источников конденсата (варочные котлы боксита и выпарные аппараты), оказалось ниже 25 и 45 мг/л соответственно.

Таблица 9
Результаты анализа обрабатываемой воды

Характеристика	*Единица измерения*	*Варочный котел*	*Выпарной аппарат*	*Речная вода (р. Сан-Патрисио)*
Кальций	мг/л по $CaCO_3$	2	2	2
Магний	мг/л по $CaCO_3$	0,5	0,5	0,5
Натрий	мг/л по $CaCO_3$	40	20	32
Калий	мг/л по $CaCO_3$	1	1	1
Аммоний	мг/л по $CaCO_3$	150	75	120
Алюминий	мг/л по $CaCO_3$	45	23	36,2
Сумма катионов	мг/л по $CaCO_3$	238,5	121,5	191,7
Титр ТА	мг/л по $CaCO_3$	175	70	133
Титр ТАС	мг/л по $CaCO_3$	195	98	156,2
Сульфаты	мг/л по $CaCO_3$	2	2	2
Хлориды	мг/л по $CaCO_3$	40	20	32
Нитраты	мг/л по $CaCO_3$	0,5	0,5	0,5
Фосфаты	мг/л по $CaCO_3$	0,5	0,5	0,5
Фториды	мг/л по $CaCO_3$	0,5	0,5	0,5
Сумма анионов	мг/л по $CaCO_3$	238,5	121,5	191,7
pH	–	10,5	10,4	10,46
Удельная проводимость	мкСм/см	120	80	104
Железо	мг/л по Fe	1,5	0,05	0,92
Марганец	мг/л по Mn	0,03	0,03	0,03
Барий	мг/л по Ba	0,01	0,01	0,01
Стронций	мг/л по Sr	0,01	0,01	0,01
Кремний (общий)	мг/л по SiO_2	1	0,1	40
ООУ	мг/л по C	75	30	58
БПК	мг/л	124	63	100
ХПК	мг/л	356	129	265
ВВ	мг/л	20	20	20
Масла и жиры	мг/л	30	10	22

Таблица 10
Гарантированные показатели обработки

Удельная проводимость	0,1 мкСм/см при 25 °С
Диоксид кремния	10 мкг/л по SiO_2
ООУ	0,5 мг/л
Железо	< 10 мкг/л
Медь	10 мкг/л
Масла и жиры	0,02 мг/л

На рис. 26 показана блок-схема обработки, которая после проверки на пилотной установке была реализована в полном масштабе и с 2000 г. эксплуатируется в непрерывном режиме.

На очистных сооружениях когенерационной электростанции компании «Gregory Power Partners» осуществляется:

— **биологическая обработка** конденсатов глиноземного производства **на биофильтрах Biofor**. Преимущественно биоразлагаемая природа ОВ, содержащихся в конденсатах, позволяет обеспечить постоянное удаление 70–80 % ООУ на шести установках **Biofor**;

— **осветление в двух отстойниках Densadeg** смеси очищенной воды, прошедшей через **Biofor**, с речной водой; состав этой смеси (по объему) может изме-

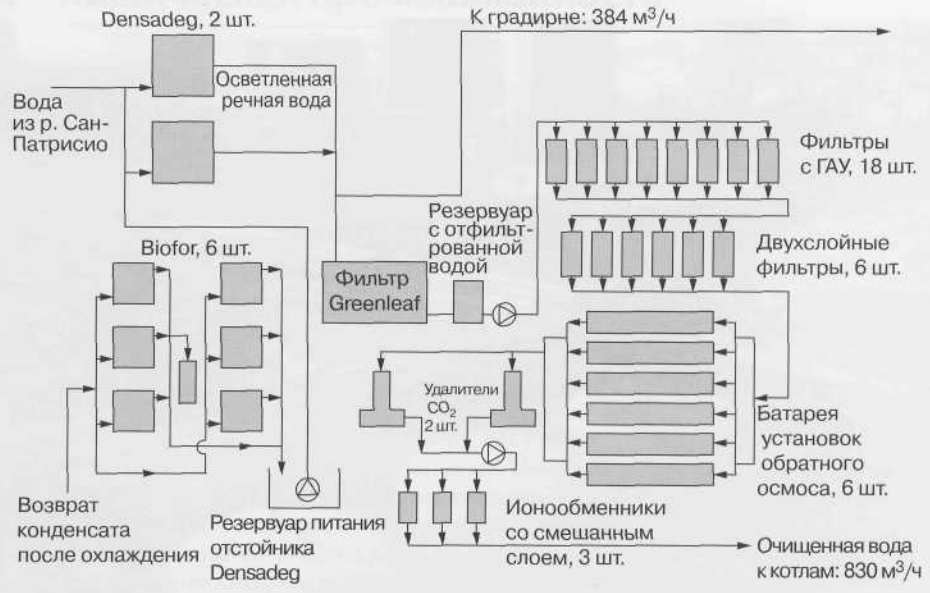


Рис. 26. Обработка сточных вод на когенерационной электростанции компании «Gregory Powers Partners» в Корпус-Кристи (Техас, США)



Рис. 27. Средние показатели снижения ООУ, полученные на пилотной установке, реализующей линию обработки сточных вод в соответствии с блок-схемой на рис. 26

няться в пределах от 0 до 100 %, но, как правило, отношение обработанной воды к речной составляет 80 : 20.

Предусмотрена система доочистки и деминерализации этого смешанного потока с расходом до 830 $м^3$/ч для завершения глубокого удаления ООУ и получения воды с удельным сопротивлением больше 10 МОм · см. В эту систему (рис. 27) входят следующие стадии обработки:

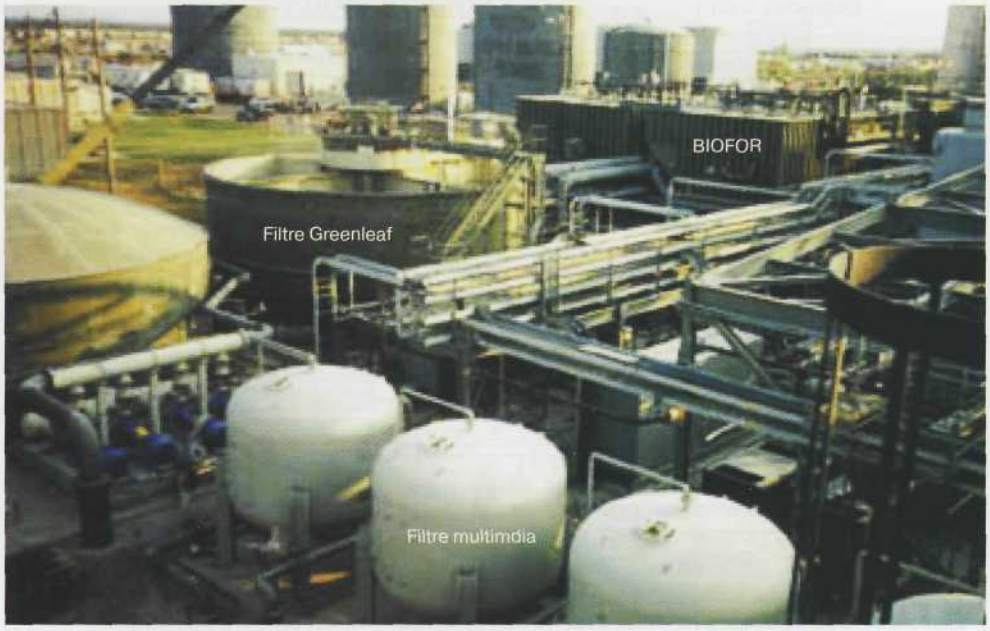


Фото 4. Когенерационная электростанция компании «Gregory Powers Partners» в Корпус-Кристи (Техас, США)

— **третичное фильтрование** на фильтре **Greenleaf**;
— **адсорбция на активированном угле** (защита от биообрастания путем регулярной очистки острым паром ежемесячно или один раз в 2 мес.);
— дополнительное **фильтрование** на двухслойной загрузке, обеспечивающее удаление угольных микрочастиц и достижение индекса забивания (см. гл. 5, п. 4.2.1), совместимого с процессом обратного осмоса;
— **обратный осмос** и обработка на смешанном слое ионитов завершают удаление ООУ (см. табл. 10) и обеспечивают необходимую деминерализацию.

Отметим, что после полуторагодичной эксплуатации было принято решение исключить из технологической линии очистных сооружений когенерационной электростанции обработку на активированном угле, применение которого (сопряженное к тому же со значительными эксплуатационными трудностями) оказалось нецелесообразным вследствие почти полного отсутствия пиковых значений содержания ООУ в исходных сточных водах.

Несмотря на определенную сложность примененной технологической линии, первые годы эксплуатации очистных сооружений доказали надежность и простоту функционирования системы, что обусловило финансовую целесообразность проекта комплексной когенерационной электростанции.

На фото 4 показана часть очистных сооружений: биофильтр **Biofor**, фильтр **Greenleaf** и многослойный фильтр. Отметим, что все установки (в том числе и отстойник **Densadeg**) установлены над уровнем земли и изготовлены из стали, что было обусловлено необходимостью реализации проекта когенерационной электростанции в короткие сроки (18 мес).

6. Химическая промышленность

6.1. Общие положения

Производства химической промышленности очень разнообразны, и обычно их относят к одной из следующих отраслей:
— нефтехимия;
— неорганическая химия;
— специальная химия;
— тонкая химия;
— фармацевтика.

Столь обширное разнообразие видов производства не позволяет установить типовую схему обработки или хотя бы сформулировать простые рекомендации общего характера, которые были бы более детальны, чем общие принципы организации технологической линии обработки ПСВ, рассмотренные в п. 1.

Кроме того, на каждом предприятии, как правило, производится широкий ассортимент продукции (соединения более или менее сложного молекулярного состава), который ежегодно может претерпевать значительные качественные и количественные изменения, что неизбежно влечет за собой необходимость регулярной ревизии схемы образования сточных вод и технологии их обработки.

При этом необходимо еще раз подчеркнуть, что химическая промышленность, как никакая другая, требует неукоснительного соблюдения следующих принципов:
— разделение потоков сточных вод разного характера:
  • загрязненные/незагрязненные ливневые воды;
  • загрязненные/незагрязненные охлаждающие воды;

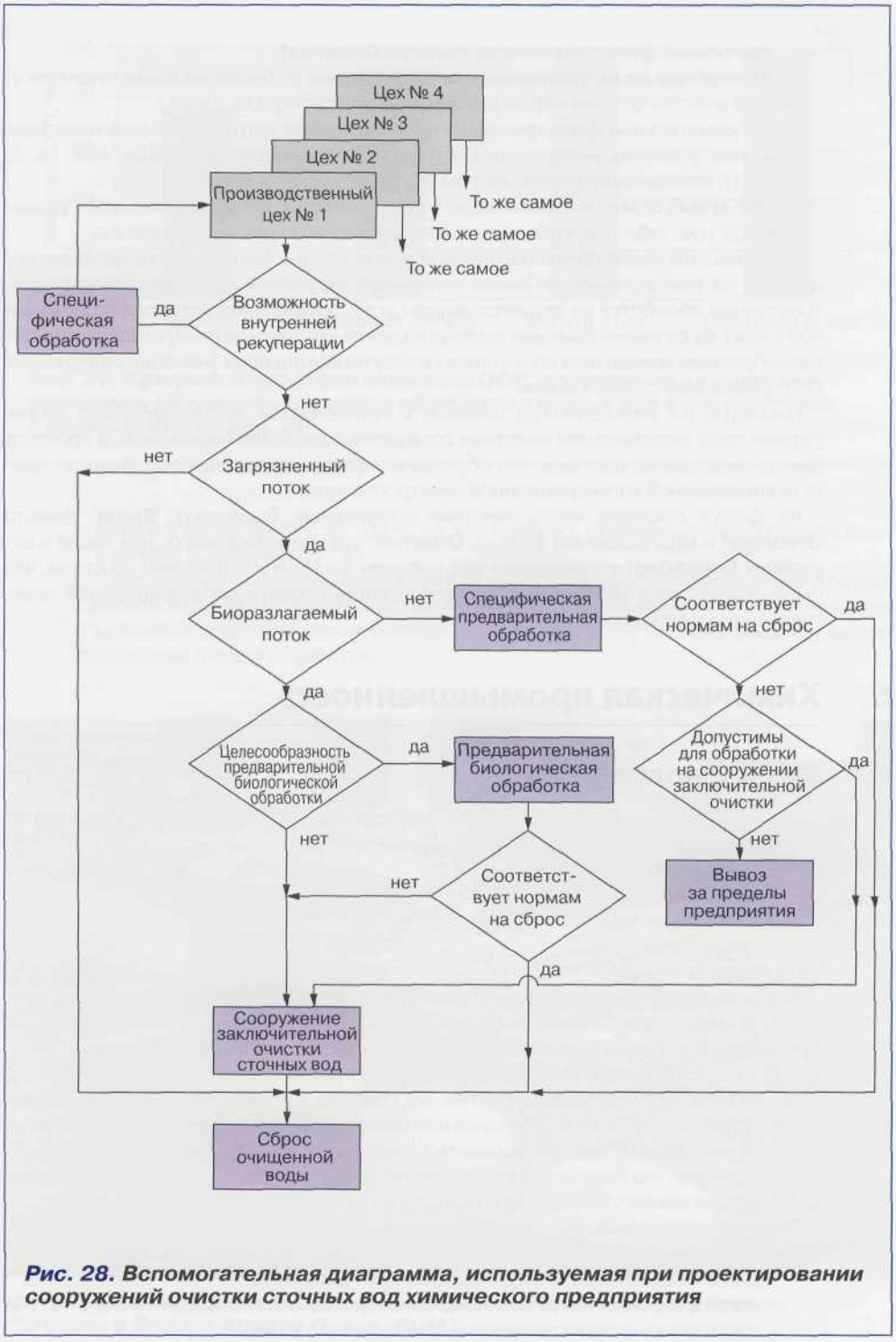


Рис. 28. Вспомогательная диаграмма, используемая при проектировании сооружений очистки сточных вод химического предприятия

- санитарно-бытовые сточные воды;
- воды, содержащие неорганические загрязнения, допускающие непосредственный сброс;
- технологические (производственные) сточные воды в соответствии с их происхождением;
- опасные сточные воды;

— разработка (после упомянутого выше разделения потоков) картограммы потоков различных сточных вод в целях:

- недопущения смешения несовместимых продуктов;
- обеспечения специфической обработки биоразлагаемых загрязнений;
- обработки сточных вод на месте их формирования, а именно:
  - в целях их внутренней рециркуляции;
  - для удаления из них загрязнений, мешающих стадии общей заключительной очистки, с помощью специфической обработки (сжигание, адсорбция);
  - для отдельной обработки более концентрированных потоков, что позволит повысить экономическую эффективность стадии общей заключительной очистки;
- отдельная биологическая обработка некоторых легкобиоразлагаемых концентрированных потоков (метанизация, **Ultrafor** и т. п.), что облегчает биологическую обработку на заключительной стадии очистки.

В результате осуществления внутренней рециркуляции или специфической первичной обработки некоторых потоков сточных вод, а также предварительной обработки концентрированных потоков на долю сооружений заключительной очистки остается обработка меньших объемов сточных вод при существенно более низких нагрузках по загрязнениям.

Этапы разработки проекта в рамках такого подхода проиллюстрированы схемой, показанной на рис. 28.

6.2. Внутренняя, или специфическая предварительная, обработка

В табл. 11 перечислены некоторые технологии, которые можно использовать для обработки сточных вод предприятий химической промышленности в зависимости от типа загрязнений, требующих удаления.

Таблица 11

Технология	*Тяжелые металлы*	*ХПК биоразлагаемая*	*АОХ*	*Углеводороды*	*NH_3*	*Фенолы*	*Анионы и катионы*	*ВВ*	*БПК*	*Примечание*
Отстаивание или флотация или фильтрование		x		x				x		После коагуляции-флокуляции
Химическое осаждение	x						x			
Микрофильтрация или ультрафильтрация								x		Концентрированные загрязнения в концентрате

Таблица 11 (окончание)

Технология	*Тяжелые металлы*	*ХПК биоразлагаемая*	*АОХ*	*Углеводороды*	*NH_3*	*Фенолы*	*Анионы и катионы*	*ВВ*	*БПК*	*Примечание*
Нанофильтрация или обратный осмос	x	x	x				x			Концентрированные загрязнения в концентрате
Окисление (O_3, способ Toccata)		x	x			x				
Жидкофазное окисление[1]		x	x			x				
Адсорбция		x	x			x				
Ионный обмен	x				x		x			Концентрированные загрязнения в элюатах
Отдувка			x		x					Перенос загрязнения в газовую фазу
Выпаривание[1]	x	x								Концентрированные загрязнения в рассоле от выпаривания
Сжигание[1]		x	x	x	x	x				Качество дымов
Анаэробная биологическая обработка						x			x	При достаточной концентрированности стоков
Аэробная биологическая обработка или способ Ultrafor					x	x			x	

[1] Технологии, применимые только в отношении высококонцентрированных сточных вод (содержание загрязнений 100 г/л).
Примечание 1. Токсичные вещества, в зависимости от их природы, удаляют с помощью одной из указанных технологий.
Примечание 2. Применение технологий порождает формирование специфических отходов (см. столбец «Примечание»), способ обработки и оптимальный режим вывоза которых необходимо рассматривать отдельно в каждом конкретном случае.

6.3. Сооружения заключительной обработки сточных вод

Проект сооружений заключительной обработки сточных вод предприятия химической промышленности (рис. 29) должен отвечать следующим требованиям:

— должны быть заложены возможности развития с учетом прогнозируемых изменений процессов производства;

— должен предусматривать максимально возможную полифункциональность сооружений по тем же причинам;

— следует предусматривать устройство усреднителей и аварийного резервуара больших объемов;

— необходимые контрольно-измерительные приборы (анализаторы, датчики, токсикометры и т. п.) должны быть размещены таким образом, чтобы предотвра-

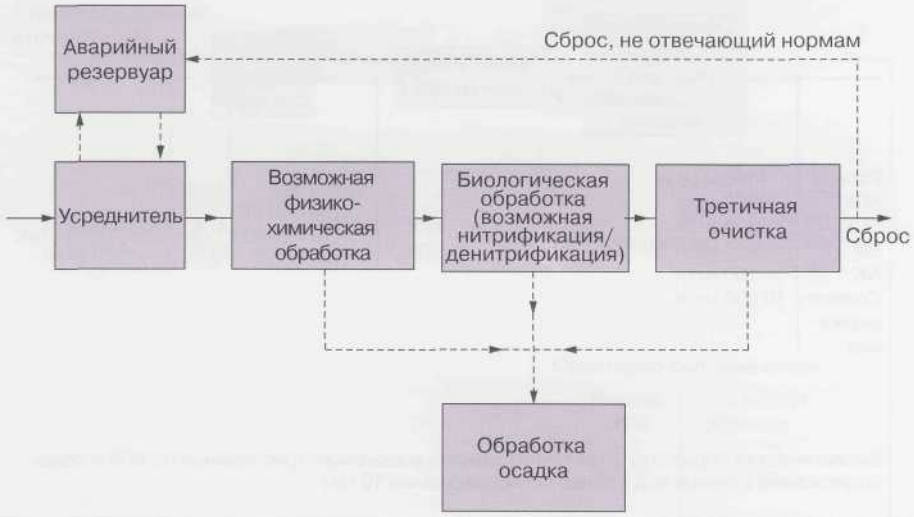


Рис. 29. Общая схема сооружений заключительной обработки сточных вод

тить вероятность любого аварийного сброса, недопустимого для подобного рода очистных сооружений и для окружающей среды;

— в идеале должен предусматривать средства контроля потоков загрязнений на выходе из каждого цеха в целях повышения ответственности операторов производственных процессов.

Примечания:

1. Усреднитель может быть разделен на камеры, которые могут работать в периодическом режиме.

2. Физико-химическая обработка не является обязательной, но она может оказаться необходимой в случае присутствия ВВ, осаждаемых металлов, масел и т. п.

3. Необходимость **третичной очистки** тесно связана с действующими нормами на сбросы, поэтому можно использовать любые технологии, описанные в п. 1.6.

4. Обработка осадков, образующихся на этих очистных сооружениях, должна включать, как правило, следующие процессы:

– сгущение, обезвоживание;

– сушка и/или сжигание.

Вследствие специфичности компонентов осадка, что в общем случае не позволяет утилизировать его в сельском хозяйстве, особый интерес представляет применение технологии **Biolysis** (см. гл. 11), поскольку стоимость обработки и вывоза осадка все чаще составляет наибольшую долю эксплуатационных затрат предприятий химической промышленности.

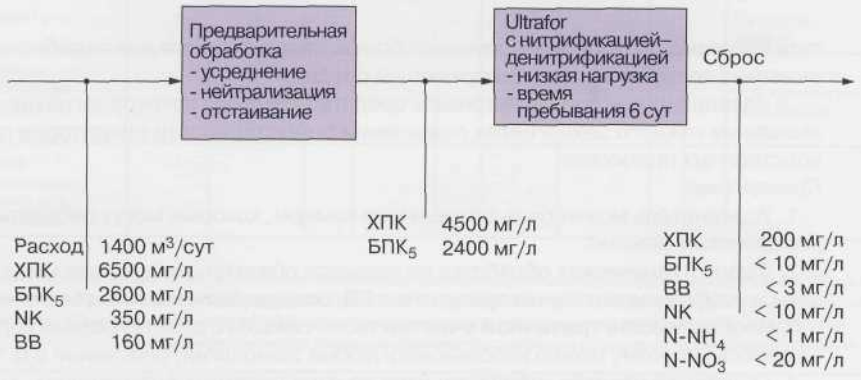
6.4. Примеры

На рис. 30–32 приведены три типичные линии обработки сточных вод и получаемые результаты (к ним можно также присоединить пример предприятия «Shell-Chimie», приведенный в п. 4.3).



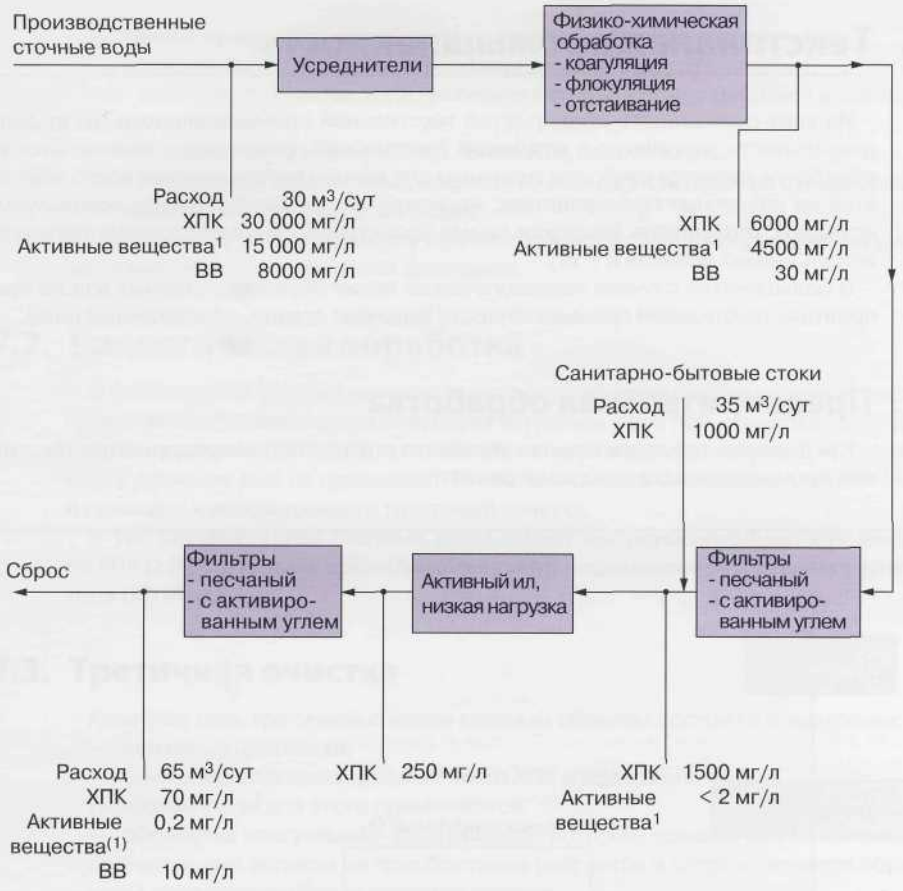
Биологическая обработка + третичная очистка высоконцентрированных по ХПК и солесодержанию сточных вод (общее солесодержание 10 г/л)

Рис. 30. Линия обработки сточных вод на заводе компании «Aventis» во Франции (фармацевтическая промышленность)



Биологическая обработка (нитрификация–денитрификация) на установке Ultrafor, позво- ляющая достигать превосходной эффективности: > 97 % по ХПК, > 90 % по общему азоту

Рис. 31. Линия обработки сточных вод на заводе компании «Sanofi» в Арамоне во Франции (фармацевтическая промышленность)



Исключительно глубокая очистка, включающая четыре стадии обработки, в том числе две стадии фильтрования на активированном угле (одна для защиты процесса биологической обработки, а вторая для доочистки), и позволяющая получать превосходные результаты: эффективность очистки по ХПК свыше 99,8 %, содержание активных веществ < 0,2 мг/л (эффективность свыше 99,998 %)

[1] Активные вещества конечной продукции

Рис. 32. Линия обработки сточных вод на заводе «Syngenta» во Франции (тонкая химия). Производительность завода 12 500 т в год (пестициды, фунгициды, гербициды)

7. Текстильная промышленность

Из всех производств предприятий текстильной промышленности мы выделим деятельность, связанную с **отделкой** текстильной продукции — именно этот вид обработки является наиболее типичным для данной отрасли и чаще всего повторяется на различных производствах, несмотря на все многообразие используемых исходных материалов (широкая гамма красителей, вспомогательных продуктов, используемых волокон и т. п.).

В большинстве случаев технологическая линия обработки сточных вод на предприятиях текстильной промышленности включает стадии, описываемые ниже.

7.1. Предварительная обработка

Как правило, предварительная обработка сточных вод на предприятиях текстильной промышленности предусматривает:

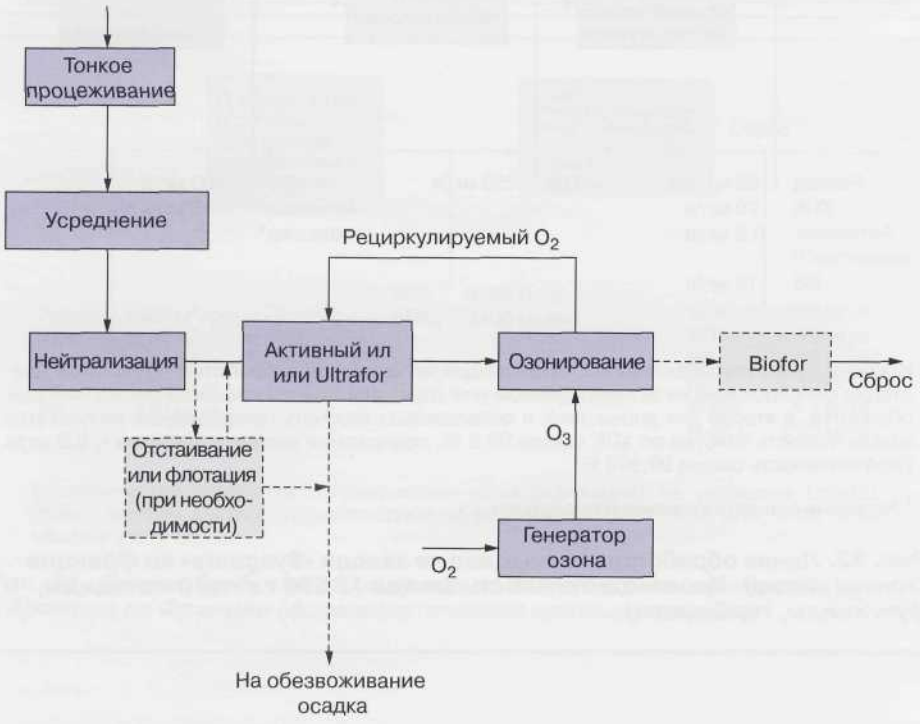


Рис. 33. Общая схема обработки сточных вод текстильной промышленности с глубоким снижением цветности

— тонкое процеживание для удаления волокон (пуха, очесов и т. п.);
— усреднение в специальном резервуаре, роль которого состоит:
  • в регулировании расхода, величина которого может меняться в очень широких пределах;
  • в сглаживании значительных колебаний величины pH;
  • в предварительном аэрировании сточных вод и окислении сульфидов;
— заключительную нейтрализацию.

Примечание. В некоторых случаях может потребоваться первичное разделение загрязнений (отстаивание или флотация).

7.2. Биологическая обработка

В большинстве случаев для максимального удаления биоразлагаемой части ХПК применяется биологическая обработка активным илом при невысокой нагрузке.

Если отношение ХПК/БПК в исходной сточной воде составляет 2–4, эффективность удаления ХПК не превышает 70–90 %, что часто оказывается недостаточным и приводит к необходимости третичной очистки.

В тех случаях, когда сточные воды имеют высокую исходную концентрацию по ХПК (≥ 2 г/л), весьма эффективным является применение мембранного биореактора **Ultrafor**.

7.3. Третичная очистка

Конечная цель третичной очистки главным образом состоит в следующем:
— снижение цветности;
— снижение бионеразлагаемой части ХПК и содержания ВВ.

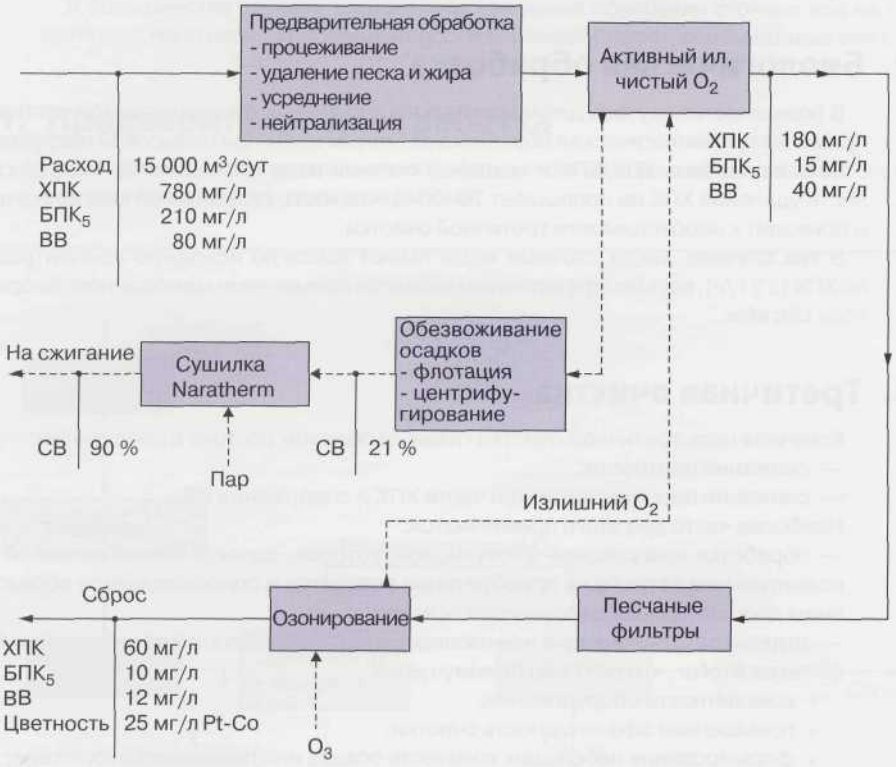
Наиболее часто для этого применяются:
— обработка коагуляцией-флокуляцией, которая, однако, влечет за собой дополнительные затраты на приобретение реагентов и сопровождается образованием дополнительного количества осадка;
— отдельное озонирование или озонирование с последующей обработкой на биофильтре **Biofor**, что дает ряд преимуществ:
  • компактность оборудования;
  • повышенная эффективность очистки;
  • формирование небольших количеств осадка или полное его отсутствие;
  • при производстве озона из чистого кислорода — улавливание и использование в аэротенке избыточного кислорода, что позволяет снизить потребление электроэнергии, связанное с аэрированием.

7.4. Обработка осадков — удаление запахов

Поскольку формирующиеся осадки имеют преимущественно биологическую природу, для обработки можно применять традиционные технологии. Отметим, что содержание тяжелых металлов в красителях, используемых в текстильной промышленности, неуклонно снижается, и на сегодняшний день эти осадки могут даже утилизироваться в сельском хозяйстве.

При обработке осадков, образующихся в ходе очистки сточных вод текстильной промышленности, не возникает каких-либо специфических проблем, связанных с запахом.

7.5. Пример: очистные сооружения ассоциации текстильных предприятий в регионе Haute Vallée de La Touyre во Франции



Это мощные централизованные очистные сооружения, обрабатывающие сточные воды двенадцати текстильных предприятий и бытовые сточные воды (г. Лавеланет и близлежащие коммуны). На них применяются высокоэффективные технологии:
— обработка активным илом с использованием чистого O_2;
— озонирование обработанной воды (снижение бионеразлагаемой ХПК и в особенности остаточной цветности до уровня < 25 мг/л Pt-Co);
— термическая сушка осадков, направляемых на захоронение, для максимального уменьшения их объема

Рис. 34. Очистка сточных вод от группы текстильных фабрик в регионе Haute Vallée de La Touyre (Франция)



Фото 5. ***Очистные сооружения ассоциации в регионе Haute Vallée de La Touyre в г. Лавланете (Арьеж, Франция). Производительность 15 000 м^3/ч***

8. Черная металлургия

В состав комбината черной металлургии входят следующие производства:

— агломерационная фабрика: подготовка руды и шихты для доменных печей — сырьевых материалов для производства чугуна (практически без сточных вод);

— коксохимический завод: производство металлургического кокса, предназначаемого для восстановления руды;

— доменные печи: выработка чугуна;

— сталелитейный цех: производство стали различных сортов (в зависимости от добавляемых присадок);

— цех по производству электростали: производство специальной стали и переработка металлолома;

— цех непрерывной разливки стали: формование слябов, блюмов, болванок, являющихся заготовками для выработки конечной продукции;

— цех горячей прокатки: производство листа, бруса, проволоки и т. п.;

— цех холодной прокатки: производство готовой продукции (тонкий лист различных сортов, сталь торгового качества и т. п.).

В комплексе этих производств организована раздельная система водоотведения ПСВ, включающая:

— полузакрытые системы мокрой очистки газов или орошения вальцов стана горячей прокатки и установки для обработки соответствующих сливов этих систем перед сбросом (обычно такие сточные воды мало загрязнены);

— установки для обработки специфических сточных вод, образующихся на коксохимическом производстве и в цехе холодной прокатки: травление, прокатка и окончательная обработка готовой продукции (эти потоки сильно загрязнены).

8.1. Полуоткрытые системы

8.1.1. Коксохимическая фабрика

В составе коксохимической фабрики имеются:

— система обеспыливания при тушении кокса, оборудованная прямоугольными отстойниками со скребками; верхний слой осветленной жидкости частично рециркулируется. Следует отметить, что:

- при тушении кокса испаряется 50 % воды;
- существуют жесткие требования по содержанию солей в используемой воде: ограничение концентрации различных солей и, в частности, хлоридов;

— система обеспыливания на загрузке печей и/или мокрой очистки газов, образующихся при предварительном нагреве угля, оснащенная отстойником, верхний слой жидкости из которого частично возвращают в систему подпитки контура пожаротушения.

8.1.2. Доменные печи

На предприятиях по производству чугуна преимущественно используют систему мокрой очистки газов.

В большинстве случаев сначала производится сухая очистка газов в целях удаления частиц размером свыше 75 мкм, за которой следует мокрая очистка для задер-

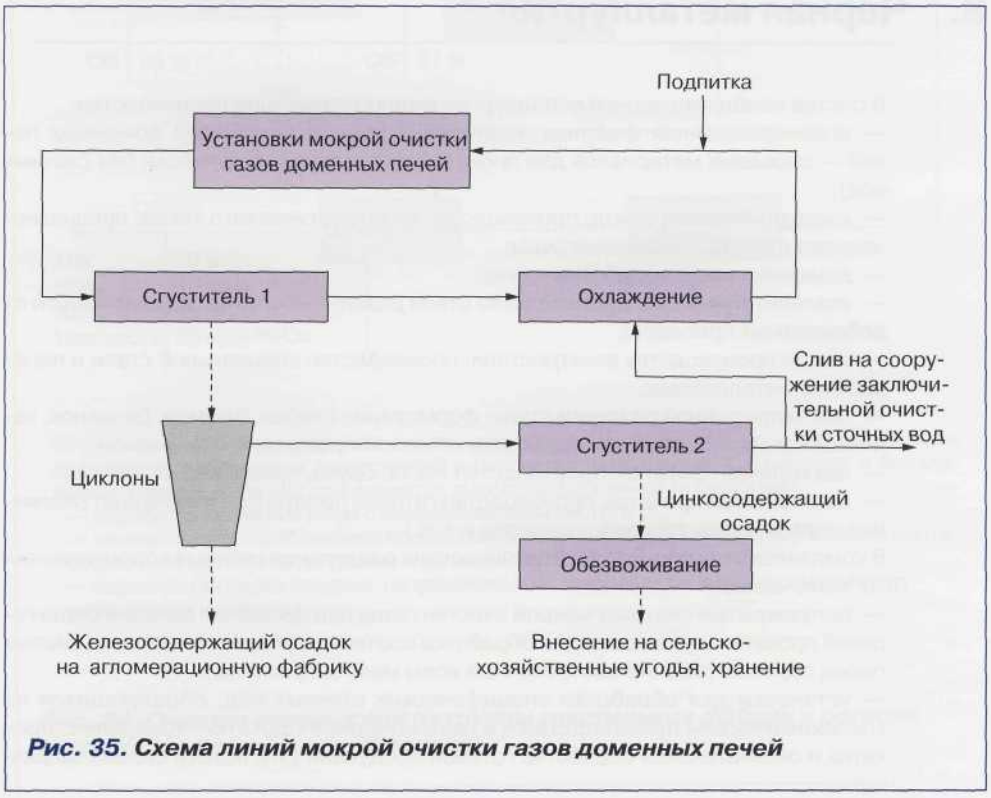


Рис. 35. Схема линий мокрой очистки газов доменных печей

жания оставшихся загрязнений (примерно 3 г/л). Основной стадией возможной линии обработки сточных вод (рис. 35) является отделение твердых частиц в сгустителях с коррекцией (при необходимости) жесткости путем частичной декарбонатации известью; после охлаждения верхний слой жидкости направляют на установки мокрой очистки газов.

При обработке сточных вод от производства чугуна иногда возникают проблемы пенообразования, с которыми легко справляются с помощью пеногасителей.

Иногда осадок подвергают обработке в циклоне, чтобы отделить цинк от железа. Полученный осадок с содержанием СВ около 80 % возвращают на участок агломерации (цинк является вредной примесью для доменных печей, поскольку он испаряется в горячей зоне и конденсируется на колошниках печи, приводя к серьезным повреждениям). Перелив из циклонов направляют в специальный сгуститель, причем отстоявшуюся жидкость возвращают в систему мокрой очистки газов, а осадок, содержащий цинк, обезвоживают и складируют. Такая схема обработки осадков обеспечивает удаление 90 % цинка и возвращение в цикл 60 % твердых продуктов. Сливы из установок системы мокрой очистки газов иногда могут содержать цианиды, которые следует окислять перед направлением сточных вод на сооружения общей обработки.

8.1.3. Цех конвертерной стали

В цехах конвертерной стали преимущественно устанавливают системы мокрой очистки газов.

На схеме, приведенной на рис. 36, указаны основные возможные процессы обработки образующихся сточных вод:

— предварительное отстаивание с удалением осадка с помощью шнека или «вибросита»;

— отстаивание в сгустителе (после флокуляции, необходимой в большинстве случаев);



Рис. 36. Схема линий мокрой очистки газов кислородного конвертера

— корректировка щелочности путем добавления Na_2CO_3 (на входе в отстойник).

Воду, обработанную таким образом, охлаждают и возвращают на колонны промывки газов; осадок из отстойника возвращают в конвертер (эти осадки содержат значительное количество извести, магнезии и карбоната кальция), осадок из сгустителя обезвоживают и вывозят на захоронение. В настоящее время проводятся исследования по изучению возможности возврата осадков из сгустителя на агломерационную фабрику или непосредственно в конвертер (при этом требуется контроль концентрации различных компонентов).

8.1.4. Непрерывная разливка и горячая прокатка

Цехи непрерывной разливки и горячей прокатки (например, см. фото 6) оснащаются замкнутыми системами охлаждения изложниц и печей с соответствующей контрольно-измерительной аппаратурой, функционирующими в условиях кондиционирования и не производящими сточных вод, требующих обработки. Вместе с тем в них есть также системы орошения и охлаждения, сточные воды которых подвергают обработке и направляют на повторное использование, при этом основными загрязнениями воды являются масла, жироподобные вещества и окалина.

Общая технологическая линия наиболее употребительной системы обработки сточных вод для комплекса цехов непрерывной разливки и горячей прокатки включает:

— цилиндрический отделитель окалины с тангенциальным вводом воды (обычно называемый гидроциклоном), удерживающий наиболее крупнозернистые частицы (> 200–250 мкм), а также часть масел, поступающих из систем смазки и прокатки. Поток с маслами затем направляют в поверхностные маслоловушки плавающего типа («Nénuphar», «Diskoil», «Liftoil» и др.), тогда как окалину извлекают с помощью грейфера и возвращают в производственный цикл;

— прямоугольный отстойник (только для цеха горячей прокатки) типа API с донными скребками и поверхностными сгонными устройствами; он позволяет удалять мелкую окалину и масло, которое извлекается в поверхностных устройствах вывода масел. Окалину извлекают черпаком и помещают на площадке естественного обезвоживания, после чего ее возвращают в производство (в зависимости от количества оставшегося в окалине масла);

— группу песчаных фильтров, осуществляющих весьма эффективное удаление масел и мелкой окалины. Воду от промывки этих фильтров подвергают отстаиванию, а затем совместно с фильтратом возвращают в систему орошения после охлаждения в градирне.



Фото 6. Цех горячей прокатки на металлургическом заводе «Gerdau» в Акос Финосе (Бразилия). Расход воды 48 000 м³/ч

Следует отметить, что сточные воды от разливки и прокатки различаются по концентрации масел и крупности частиц окалины.

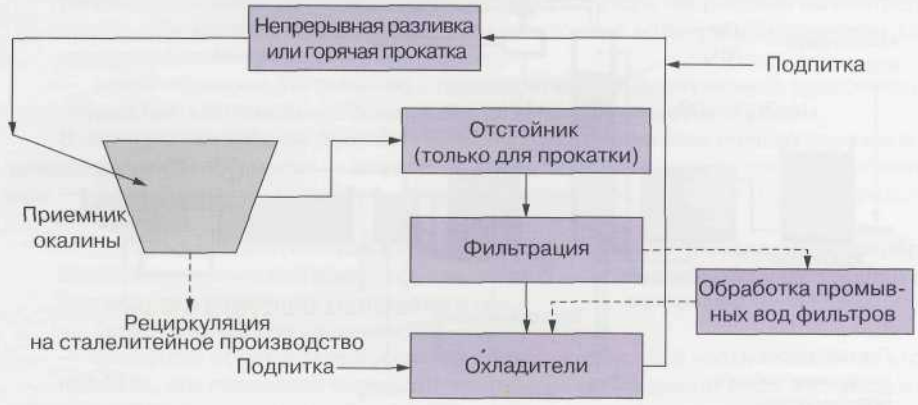


Рис. 37. Схема линий обработки сточных вод цехов непрерывной разливки и горячей прокатки

Особое внимание необходимо также уделять системам рекуперации на участках кислородной резки в конце технологической линии разлива стали (ввиду периодически возникающих проблем закупоривания систем сбора отходов). Эти системы опорожняют относительно редко, причем сливаемая вода не требует специальной обработки перед направлением на станцию очистки общего потока сточных вод.

На рис. 37 показана общая схема обработки сточных вод цехов непрерывной разливки и горячей прокатки.

8.2. Потоки специфических сточных вод

8.2.1. Аммиачные воды коксохимического производства

Наиболее широко применяемая линия обработки аммиачных сточных вод коксохимического производства включает следующие стадии:

— глубокое удаление смолы и дегтя путем отстаивания и фильтрования после введения органического коагулянта;

— отдувка паром летучих соединений аммония и — после корректировки величины pH каустической содой — удаление фиксированного аммония (часто производится в две ступени на одной колонне);

— биологическая обработка активным илом для удаления БПК, фенолов, сульфоцианидов. При условии соблюдения некоторых предосторожностей, выявленных в предварительных тестах (при отсутствии ингибитора), возможна обработка путем нитрификации–денитрификации;

— третичная физико-химическая очистка (по мере надобности) для снижения остаточной части ХПК, присутствующей в виде коллоидных частиц.

Необходимо отметить, что отдувка может также обеспечить снижение концентрации свободного аммония в закрытой системе мокрой очистки газов.

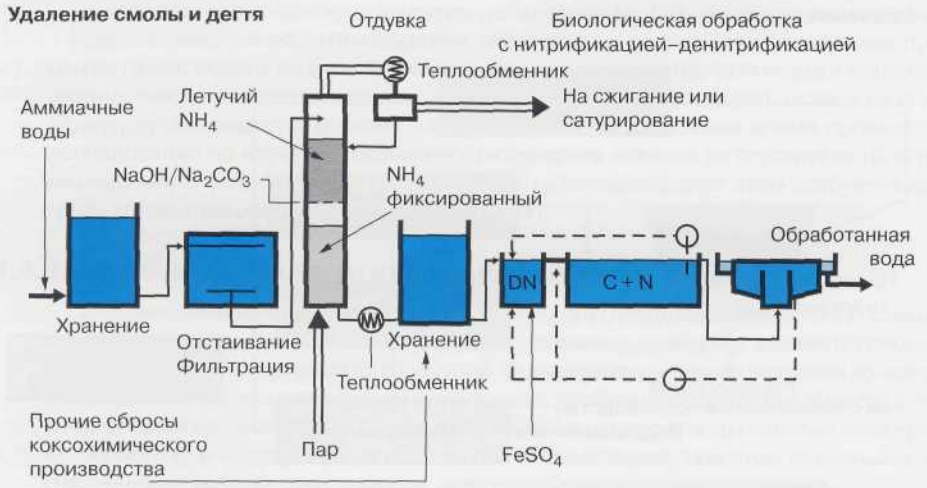


Рис. 38. Линия обработки аммиачных вод коксохимического производства

На рис. 38 показана типовая линия обработки аммиачных вод со стадией глубокой очистки от азота.

8.2.2. Сточные воды цеха холодной прокатки

Цех холодной прокатки, в котором из рулонной стали, получаемой в цехе горячей прокатки, изготавливают тонкий лист для автомобильной и строительной промышленности, жесть для консервных банок, листовой металл для электробытовой техники и т. п., состоит обычно из участков:

— травления (чаще всего соляной кислотой);

— холодной прокатки;

— заключительной обработки (электроцинкования, нанесения органических и гальванопокрытий).

Основными загрязнениями сточных вод цеха холодной прокатки являются травильные кислоты, растворенные металлы, смазочные масла, сильнощелочные обезжиривающие составы. Потоки этих сточных вод следует разделять на месте их образования, обеспечивая в случае необходимости их предварительную специфическую обработку.

При обработке сточных вод цеха холодной прокатки, как правило, осуществляются следующие процессы:

— извлечение отработанной соляной кислоты для ее регенерации методом прокаливания и возврата в технологический процесс;

— извлечение тех концентрированных эмульсий стана холодной прокатки, которые могут быть очищены выпариванием или химическим разрушением (в зависимости от природы эмульсий) или утилизированы за пределами предприятия (например, на цементном заводе). Остаток от выпаривания может сжигаться, а конденсаты направляют на сооружения заключительной очистки общего потока сточных вод на установке флотации щелочных стоков;

— рекуперация отработанных обезжиривающих растворов для хранения и последующего разбавления ими с малым расходом промывных сточных вод;

— разделение кислых и щелочных потоков, позволяющее применять флотацию для обработки щелочных сточных вод (промывные воды и возвращаемые отработанные травильные растворы), причем слив флотатора направляют на нейтрализацию, для которой используются кислые сточные воды (за исключением концентрированных травильных растворов);

— заключительное отстаивание с предварительной флокуляцией, позволяющее осуществить оптимальное осветление сточных вод перед их сбросом.

В целях более глубокой очистки и полной рециркуляции осветленных сточных вод, выходящих из отстойника, к приведенной технологической линии следует добавить:

— биологическую обработку фиксированными культурами (на биофильтре типа **Biofor**);

— декарбонатацию (которая в большинстве случаев уже производится при обработке технологической воды), причем именно на этой стадии получают подпиточную воду для различных систем этого цеха;

— фильтрование для удаления ВВ;

— обработку обратным осмосом для удаления основной части солей и остаточной ХПК, что позволяет осуществлять возврат очищенной воды на заводские ионообменники или на любые другие участки, потребляющие чистую воду.

На рис. 39 показана общая схема линий обработки сточных вод комплексного цеха холодной прокатки.

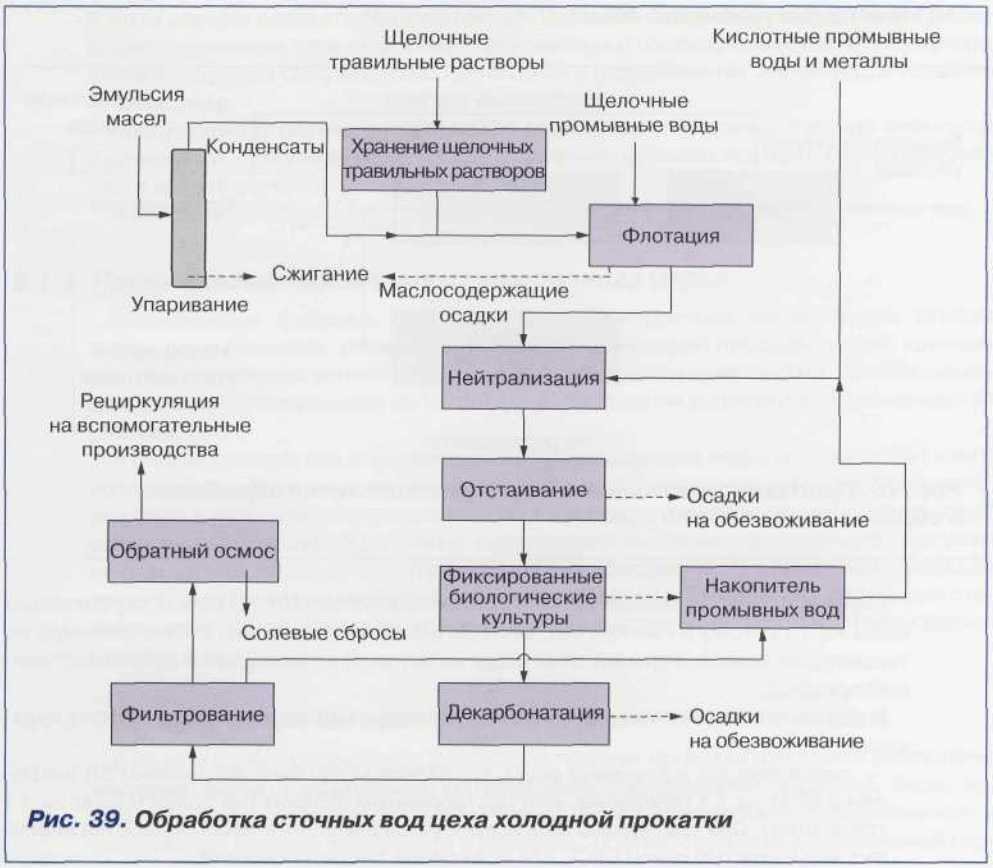


Рис. 39. Обработка сточных вод цеха холодной прокатки

Такая технология позволяет значительно экономить воду: суммарное потребление воды (если остановиться на стадии нейтрализации–отстаивания включительно) снижается с 1,6 до 0,5 м^3/т. Сбросами этой технологической линии являются лишь концентрат обратного осмоса (с исключительно высоким солесодержанием, но слабым загрязнением) и осадки, формирующиеся на различных стадиях обработки, причем некоторые из них горючи и могут сжигаться.

9. Цветная металлургия и гидрометаллургия

9.1. Производство алюминия

9.1.1. Производство глинозема

При производстве глинозема (оксид алюминия) путем выщелачивания бокситов (процесс Байера) образуются растворы алюмината натрия, содержащие суспензию примесей, извлеченных из руды. Эти растворы отстаивают в сгустителях, оснащенных скребковым механизмом; донный осадок (красный шлам) подвергают последовательной противоточной промывке осветленной водой в нескольких промывателях; обезвоживание истощенного осадка осуществляется на ленточных фильтрах под вакуумом (рис. 40).

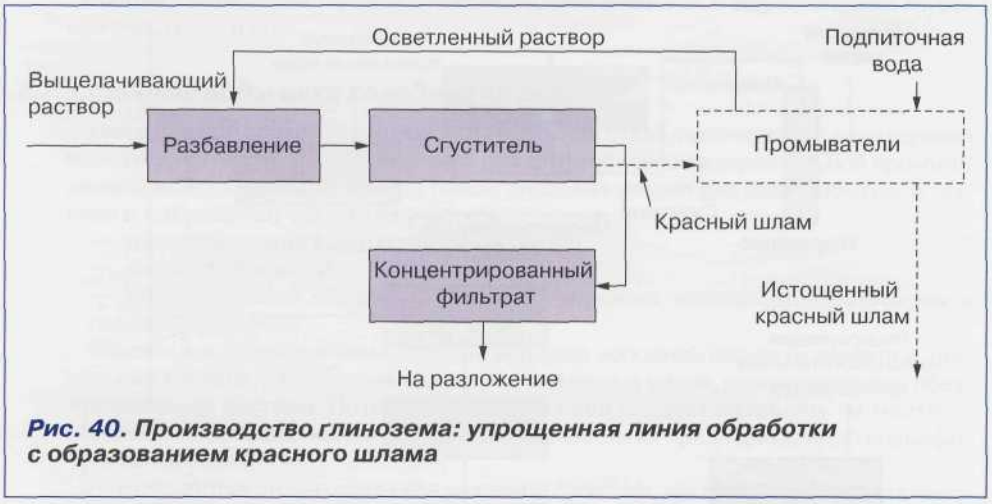


Рис. 40. Производство глинозема: упрощенная линия обработки с образованием красного шлама

Однако, поскольку осадок остается сильнощелочным (от 1,5 до 6 кг каустической соды на 1 т готового глинозема), его обычно подают в лагуну, расположенную на территории завода, верхний слой воды из которой возвращают в производственный процесс.

В результате единственными жидкими отходами производства глинозема являются:

— охлаждающие и ливневые воды; последние могут быть загрязнены ВВ (не более 0,03 кг на 1 т глинозема) или растворенным фтором (не более 0,02 кг на 1 т глинозема). Для удаления фтора потребуется дополнительная обработка ливневых вод известью и/или $CaCl_2$ для осаждения фторида кальция;

— конденсаты, в большей или меньшей степени загрязненные летучими ОВ (см. также п. 5.2, табл. 9 и10, электростанция «Gregory»).

9.1.2. Фторсодержащие сточные воды, образующиеся при электролизе глинозема

Газы, выделяющиеся в электролизерах, загрязнены CO, HF, SO_2, парами металлов, пылью и ароматическими полициклическими углеводородами. Поэтому электролитические ячейки закрывают крышками, а очистку газов выполняют сухим способом на оксиде алюминия.

Вместе с тем производится мокрая очистка газа водой после его отвода из-под крышки. Вторичный контур отводит около 10 % воды общего потока и направляет ее на дефторирование известью и отстаивание в установке **Densadeg**.

9.1.3. Сточные воды от производства предварительно спекаемых анодов

На производствах, создаваемых по современным проектам, сточные воды образуются только от систем охлаждения; отводимые газы очищают с помощью рукавных фильтров и/или электростатическим осаждением.

На существующих заводах еще применяется очистка газов мокрым способом. В таких случаях следует предусматривать удаление смолы и дегтя флотацией с кондиционированием органическими коагулянтами и последующим удалением фтора путем осаждения CaF_2 известью и/или $CaCl_2$ и отстаиванием, например, в установке **Densadeg**.

Необходимо отметить, что катодные рамки и другие сопутствующие элементы (проводники, огнеупоры и т. д.) после отделения подлежат повторному использованию в ходе пирометаллургической обработки.

Электролитический аффинаж алюминия не порождает каких-либо сточных вод.

9.1.4. Производство алюминия из вторичного сырья

Алюминиевые фабрики, перерабатывающие вторичное сырье (банки, отходы экструзии и разливки, рекуперированный алюминиевый профиль и даже крупные частицы производственной пыли), оснащены плавильными печами; вырабатываемый алюминий направляют на установки непрерывной разливки или производства слитков.

В состав сточных вод этих цехов входят охлаждающие воды, которые чаще всего возвращают в производство; ливневые воды, часто загрязненные сырьевыми материалами в результате просачивания на площадках складирования; сточные воды установки непрерывной разливки, содержащие эмульсии, подлежащие разрушению (см. п. 10), после которого они могут быть присоединены к ливневым водам для дальнейшего извлечения масел и осветления. На рис. 41 показаны различные стадии производства алюминия и необходимые процессы обработки образующихся сточных вод.

9.1.5. Разливка и горячая прокатка алюминия

Сточные воды от процессов разливки и горячей прокатки алюминия обогащены маслами, пылью и различными материалами, подлежащими удалению. Вода, используемая для питания, должна быть умягченной или слабоминерализованной, и значение pH следует удерживать в пределах, соответствующих минимальной кор-



Рис. 41. Упрощенная схема производства алюминия из вторичного сырья

розии. Перед возвращением в производственный процесс воду необходимо подвергнуть обработке для удаления масла и ВВ.

Поскольку при горячей прокатке сточные воды, как правило, представлены истинными эмульсиями, сливы контура сточных вод следует подвергать обработке, обеспечивающей ее разрушение (см., например, гл. 3, п. 1.4).

На рис. 42 показана схема традиционной организации системы обработки сточных вод цеха разливки алюминия.



Рис. 42. Схема линии обработки сточных вод цеха разливки алюминия

9.2. Производство цинка и свинца

9.2.1. Сточные воды участка обжига «цинковой обманки»

Более 80 % мирового производства цинка осуществляется гидрометаллургическими методами.

Сульфидную, оксидную, карбонатную и силикатную руду после обжига растворяют в серной кислоте, и рафинирование полученных растворов производят с помощью электролиза.

После извлечения (в случае необходимости) селена, ртути и в особенности кадмия сточные воды от участка обжига «цинковой обманки» направляют на двухступенчатую нейтрализацию известью на установке, на которую поступают также кислые растворы и воды от гидроскрубберов. В этом случае для обеспечения осаждения фторидов и сульфатов кальция необходимо осуществить отстаивание сточных вод с рециркуляцией осадка. Верхний слой отстоявшейся жидкости направляют в линию обработки общего потока сточных вод предприятия.

Следует также упомянуть о том, что существует и пирометаллургическая технология производства цинка, при которой вода потребляется только для охлаждения.

9.2.2. Общий поток сточных вод

На заводах производства цинка, где процесс производства базируется на кислотном выщелачивании, основная доля сточных вод подвергается предварительной обработке непосредственно в цехах. Отводимые общие сточные воды имеют невы-



Фото 7. Общих вид двух установок Densadeg на предприятии «Métaleurop» в Нойель-Годо (Па-де-Кале, Франция). Очистка сточных вод, загрязненных Pb, Zn и Cd. Производительность 2000 м^3/ч

сокую концентрацию загрязнений, однако их расход обычно довольно значителен. Для обработки общего потока применяют нейтрализацию и одностадийное отстаивание на установках **Densadeg** (фото 7), что обеспечивает повышенную эффективность удаления тяжелых металлов (типичное содержание загрязнений на выходе отстойника **Densadeg**: Pb < 0,2 мг/л; Zn < 0,5 мг/л; Cd < 0,25 мг/л).

Вполне возможно повторное использование таких сточных вод без дополнительной обработки для различных операций промывки, а также в процессах, допускающих применение воды с относительно высоким солесодержанием; для более полной рециркуляции следует производить обработку с помощью мембранных технологий.

9.2.3. Производство свинца

Производство свинца также может осуществляться двумя методами: пирометаллургическим, потребляющим небольшие количества воды и требующим мокрой очистки газов, содержащих SO_2, или гидрометаллургическим, состоящим в выщелачивании сульфидной руды (PbS) с последующим аффинажем методом электролиза.

Кислые воды, сливы гидроскрубберов и сточные воды, образующиеся при щелочном дехлорировании, подвергают отстаиванию без дополнительной обработки, причем осадок возвращают на этап обжига, а верхний слой осветленной жидкости направляют в систему очистки общего потока сточных вод предприятия.

9.2.4. Производство свинца путем переработки использованных автомобильных аккумуляторов

Получаемый таким образом свинец составляет значительную часть общего производства этого металла.

Таблица 12
Средний состав автомобильного аккумулятора, %

Свинец	25–30
Электродная паста (мелкие фракции оксида свинца)	35–45
Серная кислота	10–15
Полипропилен	4–8
Различные другие пластики	2–7
Эбонит	1–3

Средний состав автомобильного аккумулятора (в процентах) приведен в табл. 12.

Из аккумуляторов сливают кислоту, после чего их разрушают и сортируют полученные фрагменты. Свинец проходит обработку в ходе различных процессов, затем его расплавляют и рафинируют.

При этом образуются следующие сточные воды:

— сильнокислые, содержащие значительное количество сульфатов; они образуются на участке слива аккумуляторов и при мытье полов;

— сильнощелочные; они формируются в незначительном объеме при обсушивании свинцовой пасты перед ее направлением на участок извлечения свинца и имеют высокое загрязнение по сульфатам и ХПК.

Указанные виды сточных вод обрабатывают путем нейтрализации известью с рециркуляцией осадка, позволяющей осаждать сульфат кальция, после чего подвергают отстаиванию в традиционных отстойниках или на установках **Densadeg** (в за-

висимости от ситуации). Поскольку на предприятии регулярно проводится предварительная нейтрализация сточных вод карбонатом натрия, то для более эффективного осаждения гипса при нейтрализации известью может потребоваться добавление хлорида кальция (см. гл. 3, п. 2).

Если сточные воды не содержат слишком большого количества солей, можно рассматривать возможность их повторного использования после очистки обратным осмосом.

9.3. Производство меди

На горнодобывающих предприятиях руду обычно предварительно концентрируют флотацией с добавлением химических реагентов; очистка сливов и сбросов цеха также осуществляется непосредственно на месте (см. п. 12); **полученные концентраты обрабатывают для извлечения металла одним из двух способов.**

9.3.1. Пирометаллургический способ

При пирометаллургической технологии производства меди потребляется мало воды; в основном вода расходуется на охлаждение, а также для мокрой очистки газов и дымов, содержащих значительное количество SO_2, которая обычно связана с производством серной кислоты.

При производстве меди руду обжигают, затем металл расплавляют и разливают. Полученные слитки металла устанавливают на аноде электролитической ячейки; в ходе электролиза на катоде выделяется рафинированная медь высокой чистоты (потребление энергии около 250 кВт · ч на 1 т Cu). Количество сбросов на этом участке невелико, в основном они образованы анодным шламом, донным осадком и сточными водами от мытья полов.

9.3.2. Гидрометаллургический способ

При использовании гидрометаллургической технологии рудный концентрат подвергают кислотному или кислотно-окислительному выщелачиванию. Раствор рекуперируют либо непосредственно, либо путем каскадной промывки и отстаивания.

Обработку раствора (концентрирование) в большинстве случаев производят селективным осаждением примесей, также ее можно производить методом жидкофазной экстракции. На этой стадии извлекают примеси, направляемые на повторное использование.

Металлическую медь получают методом электролиза с инертным анодом (Pb или Ti) и катодом из чистой меди. Процесс потребляет от 2500 до 3000 кВт · ч на 1 т изготовленной меди. Медь осаждается на катоде, а газы, выделяющиеся на аноде (O_2, Cl_2), селективно улавливают и возвращают в процесс.

В результате получают медь очень высокой чистоты. Для коммерческой реализации ее можно прокатывать (горячей или холодной прокаткой), обрабатывать волочением через фильеры или экструдировать в виде труб.

На предприятиях производства меди по этой технологии осуществляется достаточно разнообразная обработка сточных вод. Она касается:

— ливневых вод, собираемых с крыш, мощеных дорожных покрытий и отвалов пустой породы;

— сточных вод от мокрой очистки кислых газов, содержащих большие количества SO_2;

— остаточных сильнокислых отходов выщелачивания;

— производственных сточных вод предприятия (гранулирование, различные виды травления, электролизный шлам и т. п.).

Очистка сточных вод может производиться различными способами (рис. 43): сточные воды от мокрой очистки газов обрабатывают непосредственно на предприятии с одновременным производством серной кислоты, используемой для выщелачивания. Кислые отходы нейтрализуют известью для осаждения в форме гипса (имеющего определенную коммерческую ценность) и подвергают отстаиванию традиционными методами. Частично очищенные и ливневые сточные воды нейтрализуют известью, к ним также добавляют верхний слой из отстойников обработанных кислых вод. Для извлечения различных тяжелых металлов эту смесь сточных вод вновь подвергают отстаиванию при оптимальном значении pH в отстойниках с уплотнением осадка типа **Densadeg**.

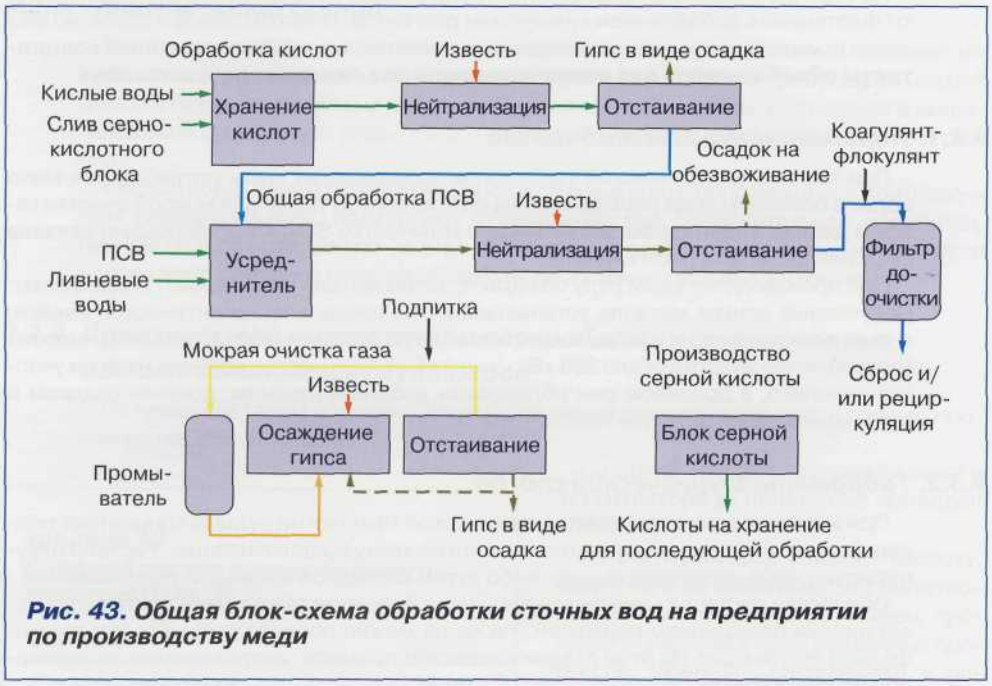


Рис. 43. Общая блок-схема обработки сточных вод на предприятии по производству меди

Для удаления ВВ и остаточных количеств металлов может понадобиться заключительное фильтрование с добавкой флокулирующего полимера.

Вполне возможна рециркуляция этих сточных вод (25–30 %) на заводские производства, имеющие отношение к менее благородным элементам; для повышения степени возврата сточных вод в процесс производства можно предусмотреть этап третичной очистки.

9.4. Общие гидрометаллургические технологии производства

Гидрометаллургическими методами могут также обрабатываться руды многих других металлов: урана, золота, серебра и т. д.

На рис. 44 показана схема формирования жидких потоков с выделением отдельных стадий технологий их обработки, которые могут быть реализованы с использо-

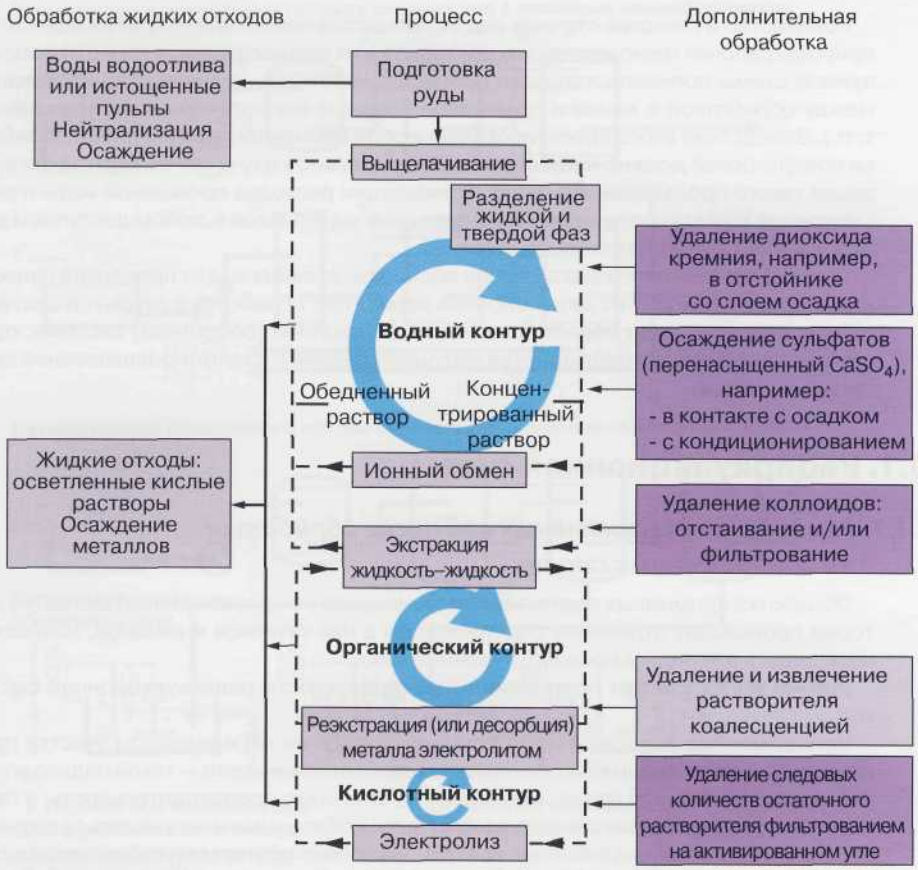


Рис. 44. Технологии гидрометаллургических процессов и возможные технологии обработки водных потоков

ванием рассмотренных ранее технологий компании «Дегремон» (более темные элементы схемы).

10. Обработка поверхностей (обезжиривание и нанесение металлических покрытий)

Нанесение металлических покрытий на поверхности различных материалов (металлических, пластиковых и т. п.) осуществляется в многочисленных цехах (обычно называемых гальваническими), имеющих самую различную мощность и срок эксплуатации. Загрязненные сточные воды образуются:

— водами от промывки изделий с нанесенными металлическими покрытиями;

— отработанными металлсодержащими технологическими растворами (ставшими непригодными для их употребления по назначению).

Количество и качество сточных вод от процессов нанесения покрытий зависят от природы рабочих технологических растворов и их концентрации, а также от используемой схемы производственного процесса (например, наличие стадии стекания между обработкой в ванне и промывкой, наличие непроточных ванн промывки и т. п.). Вследствие этого проектированию любой производственной линии обработки поверхностей должно предшествовать тщательное изучение вариантов организации такого производства в целях оптимизации расходов промывной воды и рассмотрения возможности извлечения сырьевых материалов в любом доступном для этого звене технологической цепочки.

При выборе технологической линии обработки сточных вод от процессов нанесения покрытий исходят из двух основных вариантов: обработка в открытой системе (обезвреживание) или обработка в рециркуляционной (оборотной) системе, причем на практике часто наблюдается сосуществование и взаимопроникновение систем обоих типов.

10.1. Рециркуляционная система

10.1.1. Рециркуляция промывных вод после обработки на ионообменных смолах

Обработка промывных вод гальванических цехов на ионообменных смолах, на которых происходит отделение содержащихся в них катионов и анионов, позволяет возвращать эти воды в производственный цикл.

Рис. 45 иллюстрирует принципиальные возможности рециркуляционной системы.

Ионообменные аппараты могут устанавливаться на определенном участке производства с регенерацией ионитов непосредственно на месте — такой подход вполне целесообразен для цехов, имеющих значительную производительность; в противном случае колонны с ионитами могут быть мобильными и направляться на регенерацию в специализированные центры, имеющие соответствующую аккредитацию. Этот подход разумен для установок небольшой мощности (максимальный объем смолы 200 л), при этом он требует постоянного присутствия запасного комплекта колонн с регенерированными ионитами.

Какова бы ни была схема водоснабжения гальванического цеха, рециркуляция сточных вод выполняет двойную роль: она обеспечивает рекуперацию (и повторное использование) воды и концентрирование загрязнений, вследствие чего такая схема требует дополнительного обезвреживания (детоксикации) образующихся отходов.

Рециркуляция сточных вод с применением обработки на ионообменных смолах имеет следующие преимущества:

— значительное снижение потребления свежей воды;

— подготовка воды высокой чистоты при меньших затратах и с повышением качества промывки изделий;

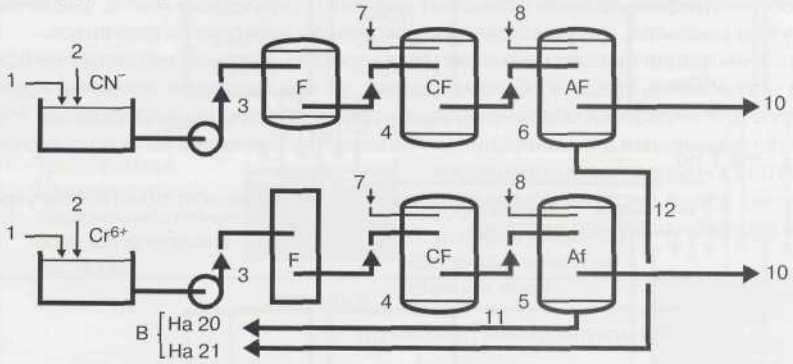
— концентрирование загрязнений (и, следовательно, обработка сточных вод с меньшим расходом на последующих стадиях);

— извлечение некоторых ценных продуктов (золота, серебра, хроматов);

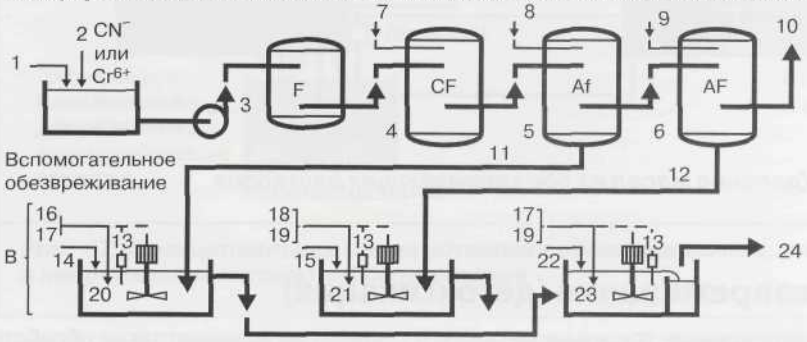
— стабилизация рабочих растворов в ваннах хромирования.

Извлечение благородных или высокотоксичных металлов можно также осуществить путем **электролиза** вод из непроточных промывных ванн, осуществляемого в непрерывном режиме. Этот способ может быть рекомендован в первую очередь для рекуперации золота, серебра, кадмия, меди, никеля.

Рециркуляция раздельных потоков сточных вод с помощью ионообменников



Рециркуляция смешанного потока сточных вод с помощью ионообменников



1. Подпиточная исходная вода
2. Загрязненная сточная вода для обработки на ионообменник
3. Фильтрация (F)
4. Сильнокислотный катионит (CF)
5. Среднеосновный анионит (Af)
6. Сильноосновный анионит (AF)
7. Кислый регенерационный раствор
8, 9. Щелочной регенерационный раствор
10. Распределение рециркулируемой деминерализованной воды
11. Элюаты от регенерации сильнокислотного катионита + слабоосновного анионита (токсичные)
12. Элюаты от регенерации сильноосновного анионита (токсичные)
13. Регулирование значений pH и/или rH
14. Подача отработанных кислых растворов и растворов хроматирования
15. Подача отработанных щелочных растворов и цианосодержащих растворов
16. Ввод восстановителя
17. Ввод кислоты
18. Ввод окислителя
19. Ввод подщелачивающих реагентов
20. Удаление хроматов
21. Удаление цианидов
22. Щелочные и кислые нерециркулированные сточные воды
23. Автоматизированный пост нейтрализации
24. На флокуляцию и отстаивание

Рис. 45. Обработка сточных вод гальванических цехов в рециркуляционной (оборотной) системе

10.1.2. Меры сохранения активности обезжиривающих растворов

Обезжиривающие растворы быстро загрязняются маслами, попадающими в них с поверхности обрабатываемых изделий. При содержании масла, превышающем несколько процентов, качество обезжиривания становится неудовлетворительным и требуется обновление раствора.

Способ **ультрафильтрации** позволяет извлекать свободные масла, увеличивая срок службы раствора, что обусловливает экономию химических реагентов.

Ультрафильтрация широко применяется, например, в черной металлургии (крупнейший потребитель средств обезжиривания), на предприятиях холодной прокатки, а также для обработки обезжиривающих растворов перед непрерывным отжигом или перед ваннами для нанесения металлических покрытий; ее используют также и в автомобильной промышленности.

Установка одной системы ультрафильтрации (рис. 46) может обеспечить утроение срока службы рабочего раствора.



Рис. 46. Удаление масел из обезжиривающих растворов

10.2. Обезвреживание (детоксикация)

Обезвреживание токсичных металлов и соединений называют также обработкой в открытом цикле или обработкой с потерей воды.

Не имея возможности рассматривать все схемы подобного типа, отметим, что все они направлены на выполнение некоторого числа элементарных функций (рис. 47), реализуемых с помощью реакций окисления, восстановления, нейтрализации с последующим осаждением гидроксидов металлов и различных токсичных загрязнителей (см. также гл. 3, пп. 1 и 2).

В зависимости от расхода сточных вод и наличия свободного места для размещения оборудования можно рассматривать:

— применение установки **Turbactor** — быстрого реактора-смесителя в герметичном корпусе, работающего под давлением, что позволяет уменьшить длительность реакций по сравнению с традиционными системами;

— использование простых статических или тонкослойных статических отстойников (см. гл. 10, п. 3.1) для отделения различных взвесей гидроксидов, а также фильтр-прессов для обезвоживания полученных осадков.

10.3. Выпаривание

Выпаривание может оказаться полезным в тех случаях, когда речь идет о концентрированных сточных водах, которые трудно (или невозможно) обрабатывать по традиционной технологии. Примерами таких сточных вод могут служить отработанные охлаждающие эмульсии на металлообрабатывающих предприятиях или эмульсионные растворы с участков холодной прокатки.

Выпаривание (рис. 48) позволяет извлекать пастообразный концентрат, который затем направляют на переработку в аккредитованные центры или на совместное

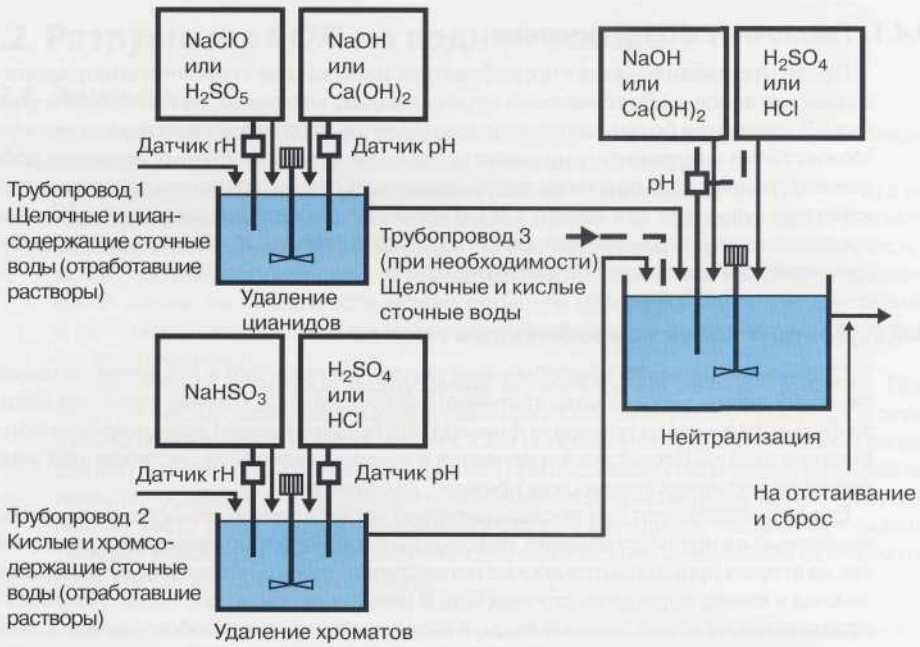


Рис. 47. Принципиальная схема установки обезвреживания, работающей в непрерывном автоматическом режиме

сжигание с отходами; образующийся конденсат может обрабатываться на общих очистных сооружениях, а в некоторых случаях и возвращаться в производственный цикл.



Рис. 48. Обработка выпариванием отработанных растворов

10.4. Доочистка сточных вод

Отметим два способа, позволяющих снизить концентрацию металлов в сбрасываемых сточных водах: третичное фильтрование и доочистка на ионообменных смолах.

10.4.1. Третичное фильтрование

После отстаивания может потребоваться дальнейшее снижение содержания тяжелых металлов в сбрасываемых сточных водах, например, путем полного удаления ВВ, которые в большинстве случаев представляют собой гидроксиды металлов. Можно также предварительно снижать содержание растворенных металлов добавлением химического реагента, переводящего их в нерастворимое состояние (органические сульфиды, фосфаты и т. п.). В таких случаях хорошие результаты дает фильтрование на открытых или напорных песчаных фильтрах. Иногда для этого требуется контактная коагуляция на фильтре (контактные осветлители).

10.4.2. Доочистка на ионообменных смолах

Стадию доочистки на ионообменных смолах располагают в той же части технологической линии, что и стадию третичного фильтрования, причем часто она следует за фильтрованием на песчаном фильтре, что предотвращает преждевременное забивание смолы. Доочистка заключается в улавливании ионов растворенных металлов на селективных смолах (как правило, катионитах).

Обычно используют два последовательно установленных ионообменных аппарата: первый из них обеспечивает максимальное концентрирование металлов, тогда как на втором производится доочистка раствора. Элюаты регенерации возвращают на вход в линию обработки сточных вод. В результате такой доочистки получают направляемые на сброс сточные воды, в которых содержание любого металла снижено до нескольких микрограммов на литр.

11. Автомобильная промышленность и металлообработка

В гл. 2, п. 5.9, рассматривались производственные процессы, сопровождающиеся формированием сточных вод в цехах металлообработки, а также на кузовных участках и в сборочном цехе. Кроме того, подобные предприятия и их субподрядчики имеют цехи, выполняющие работы по обработке поверхностей (см. п. 10). Рассмотрим лишь три специфических аспекта проблемы:

— обработка смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ);
— обработка сточных вод линии фосфатирования;
— обработка сточных вод лакокрасочных участков.

11.1. Обработка смазочно-охлаждающих жидкостей

Для большинства металлообрабатывающих операций обработка СОЖ заключается в удалении твердых примесей и тонком фильтровании на непрерывном бумажном фильтре под давлением или под вакуумом.

К СОЖ, используемым при шлифовании, предъявляются более высокие требования по качеству, которое можно обеспечить тонким фильтрованием с использованием фильтрующих патронов или свечей либо (реже) методом флокуляции или напорной флотации.

После всех операций обработки СОЖ масло, всплывающее на поверхность в баках-хранилищах, содержит мелкие металлические частицы, которые можно удалять с помощью барабанных магнитных сепараторов.

11.2. Разрушение СОЖ на водной основе

11.2.1. Эмульсии

Для обработки СОЖ, содержащих углеводороды или иные вещества, не смешивающиеся с водой, можно использовать несколько способов:

— химическое **тепловое разрушение** (65–80 °С) в кислой среде (pH = 1–2) с использованием неорганического коагулянта (Al или Fe). После контакта, длительность которого определяют опытным путем, масло всплывает на поверхность и может быть отделено путем естественного отстаивания или центрифугированием. В случае необходимости можно провести доочистку напорной флотацией. В противном случае сточные воды следует направить на сооружения общей обработки сточных вод;

— химическое **холодное разрушение** органическими деэмульгаторами. Проведение тестов позволяет оценить работоспособность такого процесса и определить необходимое время контакта. Оба способа (тепловое и холодное разрушение) дают сходные результаты, однако при последнем образуется меньшее количество осадка, поэтому холодное разрушение эмульсий (в случае его применимости) часто оказывается экономически более выгодным. На рис. 49 показана технологическая линия, используемая для химического разрушения СОЖ (эмульсий) любым из этих двух способов;

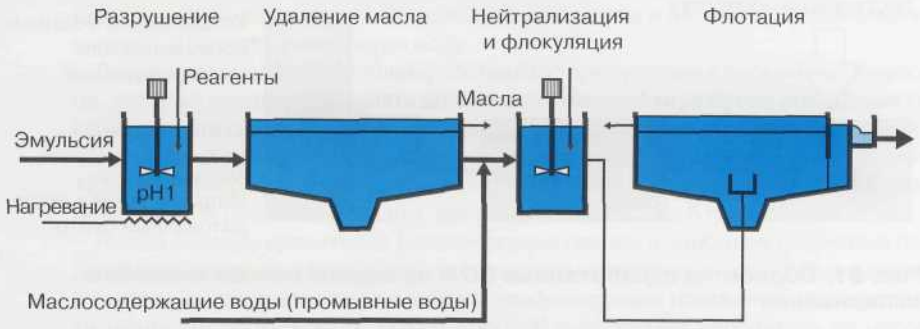


Рис. 49. Обработка СОЖ способом химического разрушения

— **ультрафильтрация**. Этот способ (рис. 50) не требует применения реагентов и позволяет получать чистую воду наилучшего качества. До внедрения ультрафильтрации следует провести пилотные испытания для оценки ее эффективности и опасности забивания мембран. Полученный концентрат, содержащий от 30 до 50 % масел, направляют на сжигание или в аккредитованный центр утилизации;

— **выпаривание**. Этот способ (рис. 51) позволяет получать конденсат, не содержащий ВВ (маслосодержащих или иных); однако в конденсате могут оставаться продукты, имеющие низкую температуру кипения и определяющие величину ХПК, вследствие чего конденсат следует направлять на сооружения заключительной обработки общего потока сточных вод. Пастообразный остаток от выпаривания, содержащий масло (иногда более 80 %) направляют на сжигание. Выпаривание обеспечивает эффективную очистку, однако его можно применять лишь при относительно низких расходах сточных вод (не более 5 $м^3$/ч).

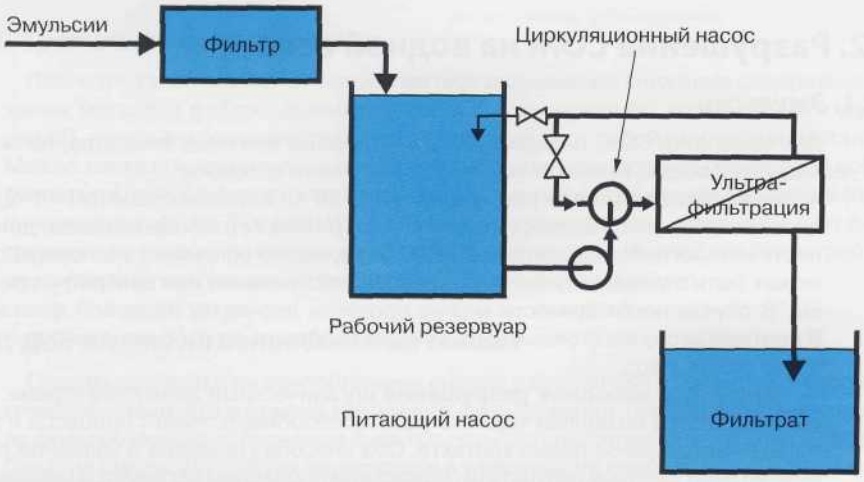


Рис. 50. Обработка эмульсий способом ультрафильтрации



Рис. 51. Обработка отработанных СОЖ на водной основе способом выпаривания

Примечание. В любом случае предварительное удаление плавающих масел является обязательным.

11.2.2. Полусинтетические СОЖ

Хотя полусинтетические СОЖ содержат меньшее количество углеводородов, все предшествующие положения остаются в силе; отметим, что снижение ХПК в этом случае менее выражено, чем для эмульсий.

После обработки следует предусмотреть стадию дополнительной биологической очистки (после разбавления растворов в случае их токсичности).

11.2.3. Синтетические СОЖ

Единственно возможными методами разрушения синтетических СОЖ остаются выпаривание и/или сжигание. Однако лишь **ультрафильтрация** позволяет удалять все посторонние масла (утечки из системы смазки металлообрабатывающих стан-

ков, масло, привнесенное обрабатываемыми изделиями) и тем самым значительно продлить срок службы СОЖ, снижая частоту их замены.

11.3. Фосфатирование

В настоящее время для фосфатирования применяют составы, содержащие Mg, Fe, Zn и PO_4. Обработку сточных вод от различных промывных операций осуществляют традиционными способами (нейтрализацией, коагуляцией, отстаиванием), причем обработка может производиться после их смешивания со сточными водами других производств, например из цехов обработки поверхности изделий (гальванических цехов).

Хромовую пассивацию, которая следовала за фосфатированием, в настоящее время не применяют. Вместо этого наносят органическое покрытие способом, позволяющим без повреждений сваривать листы металла, несущего такие покрытия. Таким образом устраняется источник образования высокотоксичных сточных вод, содержащих шестивалентный хром.

11.4. Окрасочные камеры

11.4.1. Окраска методом катофореза

Независимо от способа окраски технология ультрафильтрации позволяет извлекать из промывных вод от окрасочных камер смолы и пигменты красителей и возвращать в процесс очищенную воду.

В прошлом основную проблему составляло присутствие в промывных водах свинца, который следовало удалять до значения менее 1 мг/л путем осаждения гидроксикарбоната свинца. Отделение осадка производилось напорной флотацией, причем содержание сухого продукта в зависимости от типа краски составляло от 6 до 12 %; после обработки даже хорошо осветленная вода имела значительные загрязнения по ХПК (главным образом, растворители): от 2 до 5 г/л.

Новые составы красителей (исключающие свинец и наиболее токсичные растворители) позволяют оптимизировать извлечение загрязнений из промывных вод, а усовершенствование технологии ультрафильтрации (снижение частоты промывки мембран) ограничивает объем сбросов и позволяет направлять их непосредственно на сооружения обработки общего потока сточных вод предприятия.

11.4.2. Чистовое лакокрасочное покрытие

В прошлом обработку воды от «водяных завес» лакокрасочных камер производили путем разрушения красящих материалов щелочными продуктами непосредственно в приямке для сбора сточных вод камеры; верхний слой жидкости обрабатывали напорной флотацией после предварительной коагуляции минеральными или органическими реагентами.

Флотопродукт, образующийся при флотации, имеет липкую консистенцию при содержании СВ около 6 %; верхний слой воды достаточно прозрачен, но содержит еще загрязнения по ХПК (несколько граммов на литр).

Современные разработки направлены на создание водорастворимых красок и эмалей; растворители остаются необходимыми лишь для разведения лаков. Физико-химическая обработка уступила место биологической, которую осуществляют непосредственно под окрасочными камерами; концентрированный осадок регулярно извлекают и направляют на переработку в специализированные технические

центры захоронения первой категории (CET 1, по французской классификации). После извлечения осадка сливы можно направлять на сооружения заключительной обработки совместно с другими сточными водами предприятия.

На любом лакокрасочном участке, к какой бы отрасли ни относилось соответствующее предприятие, необходимо следовать базовым принципам, изложенным в п. 1:

— сокращение поступления в отводимые сточные воды загрязняющих и токсичных продуктов непосредственно на месте их появления;

— рециркуляция сточных вод везде, где это возможно;

— минимально возможное применение химических реагентов.

12. Горнодобывающая промышленность

В горнодобывающей промышленности могут встретиться три типа проблем, связанных со сточными водами:

— откачиваемые шахтные воды (отвод кислотных шахтных вод): речь идет об отводе грунтовых и инфильтрационных вод, которые необходимо постоянно откачивать, чтобы не допустить затопления шахты во время ее эксплуатации;

— сточные воды обогатительных цехов и предприятий, расположенных на территории рудника (ПСВ этапов первичного концентрирования руды и извлечения металлов);

— инфильтрационные воды, затопляющие заброшенную шахту: они могут выходить наружу и загрязнять окружающую среду, поэтому после вывода шахты из эксплуатации должен осуществляться соответствующий контроль.

Управление охраной окружающей среды вблизи объектов горнодобывающей промышленности повсеместно является стратегическим направлением, причем проблемы, связанные с охраной водных ресурсов, имеют первостепенную важность, поскольку они касаются значительных объемов этого ценного природного продукта. Компания «Дегремон» накопила достаточный опыт решения всех трех перечисленных проблем.

12.1. Откачиваемые шахтные воды

Поскольку сброс откачиваемых шахтных вод без предварительной очистки может вызвать серьезное загрязнение природной среды, необходимо предусматривать их обработку, технология которой должна определяться в каждом конкретном случае.

В зависимости от мощности рудника объемы откачиваемых вод могут достигать более 100 000 $м^3$/сут.

В большинстве случаев речь идет о кислых водах, требующих нейтрализации и удаления металлов, что может вызывать бóльшие или меньшие трудности в зависимости от набора растворенных металлов и пределов допустимого их содержания, устанавливаемых нормами сброса.

Как правило, нейтрализация в установке **Densadeg** позволяет обеспечивать качество обработанных шахтных вод, отвечающее нормам сброса в окружающую среду.

Часто откачиваемые шахтные воды содержат:

— значительные концентрации сульфатов, что вызывает необходимость их осаждения в виде гипса (сульфат кальция) при нейтрализации известью (см. гл. 3, п. 2.4);

— значительные концентрации двухвалентного железа (от 10 до 500 мг/л), что вызывает необходимость его окисления с последующим осаждением. Отметим, что

часто для окисления вполне достаточно растворенного в воде кислорода, если это позволяют величины pH и окислительно-восстановительного потенциала;

— иногда содержание железа может достигать 1–2 г/л; в этом случае значительные количества SO_4 и/или CO_2 позволяют повышать скорость отстаивания благодаря утяжелению хлопьев. В подобных ситуациях, учитывая значительные количества образующегося осадка, при расчете установки **Densadeg** следует рассматривать ее как сгуститель.

Другим способом решения проблемы является глубокая очистка откачиваемых шахтных вод в целях последующего использования для орошения полей, а в засушливых зонах — и в качестве питьевой воды. Качество воды при этом должно соответствовать рекомендациям ВОЗ и местных нормативных документов.



***Фото 8.** Пилотная установка «Amanzi» (площадка 2) по производству питьевой воды из шахтных вод*

Технологическая линия в таких случаях усложняется и включает, например, следующие стадии обработки:

— нейтрализация (с последующим осаждением гипса и различных металлов). На этой стадии необходимо обращать внимание на присутствие металлов, вредных для окружающей среды [(марганца, селена, ванадия, кобальта), а также таких радиоактивных элементов, как уран и радий (перечень можно дополнить)]. Для защиты мембран установок обратного осмоса следует также контролировать содержание стронция и бария;

— отстаивание в установках **Densadeg** или в традиционных отстойниках в зависимости от концентрации сфлокулированных веществ;

— фильтрование на песчаных фильтрах (две ступени);

— мембранная обработка (обратный осмос или нанофильтрация);

— реминерализация (по мере необходимости).

Для снижения потерь воды можно также предусмотреть обработку концентратов обратного осмоса. В этом случае уровень рекуперации воды из шахтных вод, поступающих на обработку, достигает 90–95 %.

Следует, однако, отметить, что во всех рассмотренных случаях образуются значительные объемы осадка. При осаждении гипса концентрация сухих веществ в осадках может достигать 300 г/л; в присутствии одних только металлов (без осадка гипса) содержание сухих веществ в осадках не превышает 80 г/л.

Эффективное обезвоживание обеспечивает обработка на фильтр-прессе, а возврат фильтрата позволяет рекуперировать воду при необходимости ее повторного использования.

12.2. Сточные воды рудообогатительных предприятий

Ограничимся рассмотрением цехов, расположенных непосредственно на территории горнодобывающего предприятия и не занимающихся обработкой шахтных вод.

В данном случае проблемы обработки сточных вод более сложны и требуют внимательного изучения в каждой конкретной ситуации: все зависит от состава добываемой руды и от обработки, которой она подвергается.

Большей частью речь идет об удалении тяжелых металлов в сильнокислой среде способами осаждения и отстаивания с получением воды, качество которой соответствует нормам сброса в природную среду или, при необходимости, требованиям для возврата в технологический процесс. Последний случай, в частности, наблюдается на медных, никелевых и урановых рудниках.

В каждой конкретной ситуации следует определить оптимальные условия обработки воды (величину pH и условия осаждения), в особенности если речь идет о специфических загрязнениях окружающей среды (мышьяком, сурьмой, селеном и т. п.) или об особо жестких нормативных требованиях по содержанию металлов в сбросах или по их радиоактивности. В ряде случаев (США) удавалось удовлетворить исключительно жесткие требования на содержание металлов: от 1 до 20 мкг/л по Cu, Zn, Pb (и даже до 1–20 нг/л по таким токсичным металлам, как Hg или Ag), что позволило сбрасывать очищенную воду в реки и озера, **имеющие рекреационный статус**.

Иногда могут возникать проблемы, связанные с ХПК сточных вод, которая обусловлена различными реагентами, используемыми в производственном процессе и способными выполнять роль ингибиторов осаждения и/или флокуляции.

В большинстве случаев кислотность сточных вод связана с присутствием серной кислоты, что вызывает необходимость осаждения гипса. Добавление значительных

количеств требующейся для этого извести увеличивает величину pH раствора до значений, превышающих 10, что позволяет осуществить сопутствующее удаление таких тяжелых металлов, как Mn, U и Ra.

К особо сложным ситуациям можно отнести, например, одновременное присутствие значительных количеств марганца, требующего для своего окисления и осаждения повышенных значений pH, и таких амфотерных металлов, как алюминий, который нерастворим при нейтральных значениях pH и переходит в раствор при значениях pH, оптимальных для удаления марганца. Все сказанное проиллюстрировано на графике на рис. 52, из которого видно, что даже в присутствии железа для эффективного удаления марганца требуется pH > 9, тогда как алюминий следует удалять при pH < 7,5. Для удовлетворения этих требований необходимо двухступенчатое осветление, как, например, на очистных сооружениях «Pinal Creek» (фото 9), где весьма удовлетворительные результаты получены при использовании двух установок **Densadeg** (одной при pH = 6,5, а второй при pH = 9,2), за которыми следуют фильтры **Greenleaf**.

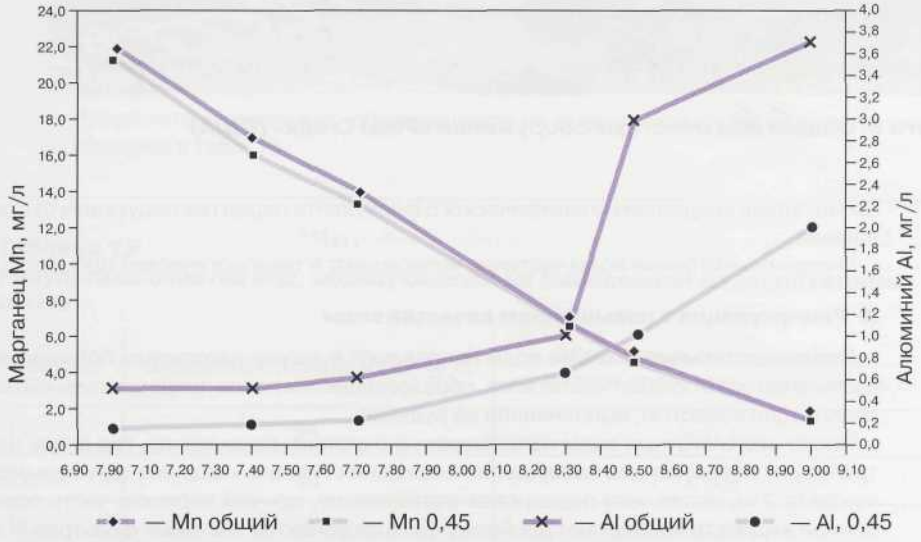


Рис. 52. Кривые зависимости растворимости алюминия и марганца от величины pH шахтных вод

На практике каждая конкретная шахта и каждый конкретный цех требуют специального рассмотрения, исходя из применяемой технологии и действующих требований нормативных документов.

Остановимся на двух примерах рециркуляции сточных вод в **цехе аффинажа меди**.

■ Простая рециркуляция

Очистная установка осуществляет нейтрализацию кислых сточных вод с осаждением гипса и отстаиванием. Верхний слой осветленной воды направляют на вторую нейтрализацию общего потока технологических сточных вод с осаждени-



Фото 9. Общий вид очистных сооружений «Pinal Creek» (США)

ем металлов введением специфического флокулянта перед последующим отстаиванием.

Очищенные сточные воды частично возвращают в технологический процесс.

■ Рециркуляция с повышением качества воды

Производственные сточные воды направляют в лагуну-накопитель большой емкости, в которой оседает часть гипса, образовавшегося после предварительной нейтрализации известью, выполненной на руднике.

После этого сточные воды направляют на очистные сооружения, где вновь нейтрализуют известью для завершения осаждения гипса и металлов (длительность контакта 2 ч), после чего подвергают отстаиванию, причем верхнюю часть осветленной жидкости подвергают двойному фильтрованию на песчаных фильтрах, а затем направляют на установку обратного осмоса.

В подобных случаях эффективность технологической линии обработки сточных вод следует предварительно проверять на пилотной установке (т. е. изучать влияние присутствия ингибиторов осаждения на этапе нейтрализации или дозирования антинакипеобразователей на стадии обратного осмоса в целях предотвращения осаждения гипса при его концентрировании на мембранах).

Такая обработка позволяет получать воду превосходного качества, практически не содержащую минеральных примесей, которую можно использовать на любых технологических участках предприятия.

12.3. Контроль шахт после их вывода из эксплуатации

После истощения запасов добываемых руд или снижения рентабельности эксплуатации шахты закрывают, оставляя покинутые рудничные территории, пред-

ставляющие определенную опасность для окружающей среды (загрязнение воды, опасность смещения горных пород и грунта, выделение рудничных газов).

Заброшенные шахты, из которых не откачиваются шахтные воды, постепенно заполняются инфильтрационной водой и грунтовыми водами, содержащими различные металлы. Вышедшая из шахты вода, попадая в водоносные слои и поверхностные воды, загрязняет их вынесенными примесями. Типичным источником подобных загрязнений являются сульфидные руды металлов (Fe, Pb, Zn и т. д.). Дело в том, что постепенно под действием бактерий эти руды окисляются с образованием серной кислоты, переводящей соответствующие металлы в растворимое состояние.

В таких случаях приходится очищать воду из загрязненных источников в целях удаления кислоты и металлов (проблема аналогична той, которая решается при обработке кислотных шахтных вод).

Компания «Дегремон» разработала технологическую линию для обработки сточных вод, образующихся на выведенной из эксплуатации шахте, в которой добывались руды Pb, Zn и Ag. Эта линия включала:

— окисление кислородом воздуха двухвалентного железа в трехвалентное;
— нейтрализацию и осаждение гидроксидов металлов;
— отстаивание;
— заключительное фильтрование для удаления следов ВВ (гидроксидов металлов).

Результаты очистки вод, образующихся на выведенной из эксплуатации шахте, приведены в табл. 13.

Таблица 13
Результаты очистки вод, образующихся на выведенной из эксплуатации шахте

Металл	*Входящие сточные воды, мг/л*	*Обработанные сточные воды на выходе после фильтрования, мг/л*
Fe	25	< 0,1
Zn	40	< 0,5
Pb	1	< 0,04
Ag	< 0,1	< 0,1
Cd	< 0,1	< 0,01

Проектом было предусмотрено осуществление этой обработки в течение 20 лет, после чего в результате постепенного уменьшения содержания металлов в сточных водах они по своему составу могли бы стать совместимыми с природной средой.

В проект не было заложено применение установки **Densadeg** на этапе отстаивания, поскольку в момент разработки проекта расход шахтных вод был относительно мал (100 $м^3$/ч), тем не менее по остальным показателям это было бы наилучшим техническим решением.

В табл. 14 приведены результаты обработки подземных вод тоннеля «Argo» в Айдахо-Спрингс (США). Можно видеть, что применение идентичной системы при

Таблица 14
Обработка кислых шахтных вод тоннеля «Argo» в Айдахо-Спрингс (шт. Колорадо, США)

Характеристика	*Гарантированные показатели*		*Исходные шахтные воды*		*Обработанная вода*	
	Всего	*Растворимый*	*Всего*	*Растворимый*	*Всего*	*Растворимый*
pH	6,5–9,0	Не нормируется	2,8		7,7	
Al, мг/л	Не нормируется	1,0	21,4	21,3	0,342	0,290
As, мг/л	Не нормируется	0,050	0,093	0,013	< 0,010	< 0,010
Cd, мг/л	Не нормируется	0,003	0,120	0,119	0,004	< 0,003
Cr, мг/л	Не нормируется	0,011	0,025	0,025	< 0,005	< 0,005
Cu, мг/л	Не нормируется	0,017	6,07	5,98	0,074	0,035
Fe, мг/л	1,0	0,30	144	109	0,144	0,033
Mn, мг/л	1,0	0,2	99,4	99,1	0,072	0,051
Ni, мг/л	Не нормируется	0,059	0,197	0,197	< 0,005	< 0,005
Pb, мг/л	Не нормируется	0,002	0,059	0,056	0,003	< 0,002
Zn, мг/л	Не нормируется	0,125	50,2	50,1	0,078	0,040

гораздо более высоких расходах подлежащих обработке вод с использованием установки **Densadeg** и фильтра **Greenleaf** привело к столь же впечатляющим результатам, что и в первом случае.

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
– TA , 487, 493. *См. также* TA
– TAC, 487, 493, 520, 527. *См. также* TAC
– TH, 487, 493. *См. также* TH
– 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 TH, общая жесткость, 487, 493. *См. также* TH
– 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 TAC, 487, 493, 520, 527. *См. также* TAC
– полярография, 498
– пробоотбор, 478, 1548
– сводная таблица методов и стандартов, 486
– сера, 486, 520
– спектрофотометрия, 495
– титр TA, 487, 493. *См. также* TA
– титр TAC, 487, 493, 520, 527. *См. также* TAC
– тяжелые металлы, 486, 520
– углеводороды, 519
– флуоресценция, 497
– фосфор, 486, 520
– французский градус, 666
– ХПК, 518
– хроматография, 497
– *цветность*, 486, 651
– щелочной титр TA, 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* Дефферризация, 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.* Дефферризация
– 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_B, 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 ТСа *см.* ТСа
Кальций-углеродное равновесие, 59, 366, 1507
– pH, титр ТАС, 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 электростанций, 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* Аэраторы

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* Деферризация
– 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