

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

**Ірина КОСОГІНА**

**Тетяна ДОНЦОВА**

**Світлана КИРІЙ**

# **СВІТОВІ ТЕНДЕНЦІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД**

**Навчальний посібник**

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра  
за освітньо-науковою програмою «Хімічні технології та інженерія»  
за спеціальністю «161 Хімічні технології та інженерія»

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2024

Укладачі: *Косогіна Ірина Володимирівна*, кандидат технічних наук, доцент  
*Донцова Тетяна Анатоліївна*, доктор технічних наук, професор  
*Кирій Світлана Олександрівна*, кандидат технічних наук

Рецензент *Воробйова В.І.*, доктор технічних наук, доц., в.о. зав.кафедри  
фізичної хімії

Відповідальний редактор *Феденко Ю.М.*, кандидат технічних наук, ст. викладач

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № \_\_ від \_\_\_\_\_ р.)  
за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету  
(протокол № \_\_ від \_\_\_\_\_ р.)  
за поданням засідання кафедри технології неорганічних речовин,  
водоочищення та загальної хімічної технології  
(протокол № 12 від 15.01.2024 р.)*

## **СВІТОВІ ТЕНДЕНЦІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД**

У навчальному посібнику розкриваються сучасні світові тенденції, передові методики та технології у галузі очищення стічних вод. В посібнику розглянуто традиційні та сучасні технології очищення стічних вод, зокрема механічне, коагуляційне та адсорбційне очищення, фотокаталітичні і мембранні методи, ультрафлокуляцію тощо. В посібнику наведено традиційні та сучасні технології біологічного очищення води (аеробне та анаеробне очищення, мембранний біореактор). Особливу увагу приділено екологічним та економічним аспектам розглянутих технологій очищення стічних вод, а також питанням сталого розвитку у цій галузі. Крім того, посібник включає численні приклади реальних застосувань технологій очищення стічних вод, що робить його корисним ресурсом для студентів, науковців, інженерів та професіоналів у галузі хімічних технологій, водоочищення та охорони навколишнього середовища.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056  
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів  
і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

©Косогіна І.В., Донцова Т.А., Кирій С.О., 2024  
©КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
Розділ 1 Склад стічних вод та особливості їх каналізування .....	7
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1 .....	11
Розділ 2 Традиційні та сучасні технології очищення стічних вод .....	12
2.1 Традиційні технології механічного очищення стічних вод.....	12
2.1.1 Класифікація механічних фільтрів технології підготовки та водоочищення.....	14
2.1.2 Сучасні схеми та обладнання механічного очищення води .....	16
2.2. Фізико-хімічні технології підготовки та водоочищення .....	21
2.2.1 Традиційні конструкції відстійників.....	39
2.2.2 Сучасні технології коагуляційного очищення води на прикладі системи ActiFlo.....	41
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2 .....	42
Розділ 3 Перспективи адсорбційного очищення стічних вод.....	43
3.1 Основи адсорбційного очищення стічних вод .....	43
3.2 Види адсорбції.....	43
3.2.1 Специфіка адсорбції з водних розчинів.....	45
3.2.2 Межі застосування адсорбційної технології .....	46
3.2 Існуючі промислові та інноваційні адсорбційні матеріали та їх порівняння.....	49
3.2.1 Адсорбція речовини із розчину .....	49
3.2.2 Пориста структура адсорбентів і її вплив на вибірковість адсорбції .....	51
3.2.3 Оцінка основних технологічних параметрів адсорбційного очищення води від органічних речовин.....	53
3.3 Моделювання адсорбційних процесів та особливості моделювання для адсорбції поліютантів зі стічних вод. Кінетичні та адсорбційні моделі і термодинамічний аналіз адсорбції.....	54
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3 .....	64
Розділ 4 Фотокаталітичні методи у водоочищенні.....	65
4.1 Використання фотокаталітичних процесів для очищення стічних вод.....	65

4.2 Що таке фотокаталіз, основи фотокаталітичного методу та його особливості.....	66
4.3 Шляхи збільшення фотокаталітичної активності фотокаталітичних напівпровідникових структур .....	69
4.4 Обладнання для проведення фотокаталітичного очищення стічних вод від органічних речовин та технологічні схеми, де є раціональність для їх застосування .....	70
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4 .....	73
Розділ 5 Ультрафлокуляція .....	74
5.1 Особливості процесів флокуляції.....	74
5.2 Переваги ультра флокуляції для очищення стічних вод.....	74
5.3 Існуюче та проектне обладнання для реалізації ультрафлокуляції .....	77
5.4 Приклади технологічних схем для використання ультрафлокуляційних процесів.....	78
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5 .....	80
Розділ 6 БІОЛОГІЧНІ МЕТОДИ очищення стічних вод .....	81
6.1 Основи біологічних методів очищення стічних вод .....	81
6.1.1 Біоценоз та його функціонування.....	84
6.1.2 Фактори, що впливають на функціонування біоценозу .....	92
6.2 Локальні установки очищення побутових стічних вод.....	94
6.3 Класифікація біологічного очищення стічних вод .....	104
6.4 Мембранний біореактор (MBR process) .....	107
6.5 Біологічне очищення стічних вод від сполук азоту .....	113
6.6 Біологічне очищення стічних вод від сполук фосфору.....	120
6.7 Технології біологічного очищення стічних вод з глибоким видаленням сполук азоту та фосфору .....	123
6.8 Переваги та недоліки очищення стічних вод в анаеробних умовах ....	124
6.9 Принцип роботи сучасних анаеробних біореакторів .....	128
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6 .....	134
Розділ 7 Лабораторний практикум .....	135
7.1 Лабораторна робота 1 Очищення стічних вод від сполук хрому різними методами.....	135
7.2 Лабораторна робота 2 Дослідження впливу параметрів адсорбції на ефективність видалення барвників.....	142

7.3 Лабораторна робота 3 Вилучення барвників зі стічних вод за допомогою фотоокисних методів .....	147
7.4 Лабораторна робота 4 Дослідження впливу основних параметрів на ефективність коагуляції та визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою джар-тесту.....	157
7.5 Лабораторна робота 5 Флокуляційне очищення забрудненої води .....	168
7.6 Лабораторна робота 6 Кислотна регенерація коагулянту з осадів очищення стічних вод .....	174
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 7 .....	182

## ВСТУП

У навчальному посібнику розкриваються сучасні світові тенденції, передові методики та технології у галузі очищення стічних вод. В посібнику розглянуто традиційні та сучасні технології очищення стічних вод, зокрема механічне, коагуляційне та адсорбційне очищення, фотокаталітичні і мембранні методи, ультрафлокуляцію тощо. В посібнику наведено традиційні та сучасні технології біологічного очищення води (аеробне та анаеробне очищення, мембранний біореактор). Особливу увагу приділено екологічним та економічним аспектам розглянутих технологій очищення стічних вод, а також питанням сталого розвитку у цій галузі. Крім того, посібник включає численні приклади реальних застосувань технологій очищення стічних вод, що робить його корисним ресурсом для студентів, науковців, інженерів та професіоналів у галузі хімічних технологій, водоочищення та охорони навколишнього середовища.

## РОЗДІЛ 1 СКЛАД СТІЧНИХ ВОД ТА ОСОБЛИВОСТІ ЇХ КАНАЛІЗУВАННЯ

Стічні води, що утворюються на промислових підприємствах поділяються на:

- виробничі (ВСВ);
- побутові (ПСВ);
- атмосферні.

Виробничі води поділяються на такі категорії:

1. Виробничі стічні води, що включають в себе всі ті сполуки, що використовуються в конкретній технології. Часто при остаточній обробці продукту у виробництві використовують промивку. Коли ж стічні води слабо забруднені, їх називають умовно чисті води, наприклад, у процесах текстильного виробництва.

2. Води від допоміжних операцій та процесів. У більшій мірі — це води, які утворюються від охолодження поверхонь різних агрегатів. Головне забруднення — підвищена температура.

3. Води від підсобних цехів та цехів обслуговування, склади готової продукції, котельні, мийка тари.

Промислові стічні води залежно від забруднюючих речовин та їх концентрацій, а також від кількості СВ, відводять або єдиним загальним потоком, або окремим.

В окремі потоки об'єднують виробничі стічні води, які:

- слабо забрудненні ( 1 або 2 види забруднень) ;
- СВ, які містять токсичні сполуки;
- кислі чи лужні стічні води;
- погано пахучі СВ;
- сильно мінералізовані СВ;
- стічні води, що містять масло, жири, нафтопродукти.

У випадку відсутності цих ознак, всі води об'єднують єдиним потоком. Умовно чисті води або повторно використовують, або об'єднують зі зливопотоками та направляють на очищення.

При з'єднанні стічних вод у один потік, необхідно враховувати можливість взаємодії компонентів стічних вод з утворенням токсичних речовин виділення газу, утворення осаду.

Найчастіше на крупних підприємствах ПСВ об'єднують зі ВСВ, які відводять загальним потоком та направляють на біохімічне очищення.

За типом забруднення виробничі стічні води можна розділити на 3 групи:

1. Забруднені переважно мінеральними домішками (СВ виробництва мінеральних добрив, будівельних матеріалів, добування вугілля та руди).

2. Забруднені переважно органічними речовинами (СВ хімічних та нафтохімічних підприємств, виробництва полімерних матеріалів та синтетичних хімічних речовини).

3. СВ, що містять і мінеральні, і органічні забруднення (нафтопереробка, нафтохімія, харчова та легка промисловість).

За ступенем мінералізації стічні води класифікують на 3 категорії:

- Мінералізація до 3 г/дм<sup>3</sup> (йонний обмін).
- Мінералізація від 3 до 15 г/дм<sup>3</sup> (мембрани).
- Мінералізація і вище 15 г/дм<sup>3</sup> (термічні).

За концентрацією органічних з'єднань стічні води поділяються на:

- З концентрацією органічних сполук до 500 мг О<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>.
- З концентрацією органічних сполук від 500 до 5000 мг О<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>.
- З концентрацією органічних сполук від 5000 до 30000 мг О<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>.
- Більше 30000 мг О<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>.

За ступенем агресивності ВСВ можна розділити на 3 групи:

- неагресивні (рН 6,5...8);
- слабоагресивні (рН 6 ...6,5 або рН 8 ...9);
- сильноагресивні (рН < 6 або рН > 9).

Водопостачання промислових підприємств здійснюється по наступним схемам:

- з прямоточним використанням води;



- з послідовним використанням води, коли воду, використану на 1-ому підприємстві передають на інше підприємство.
- зі зворотнім використанням води. Всю відпрацьовану воду піддають охолодженню на очищують та знову використовують для тих самих цілей, що й раніше
- комбіновані схеми.

В залежності від того, які схеми використовуються на підприємстві, **ефективність використання води** оцінюють за трьома показниками:

1. Відносний об'єм використаної води

$$P_{об.} = \frac{Q_{об.}}{Q_{об.} + Q_{джер.} + Q_{сир.}}$$

2. Коефіцієнт використаної води — визначає раціональність використання води з джерела

$$K_{вик.} = \frac{Q_{вик.} + Q_{сир.} - Q_{сکید.}}{Q_{вик.} + Q_{сир.}}$$

3. Коефіцієнт втрат

$$P_{втрат.} = \frac{Q_{вик.} - Q_{сир.} - Q_{сکید.}}{Q_{сир.} + Q_{втрат.} + Q_{посл.} + Q_{об.}}$$

де  $Q_{джер.}$  — кількість води, що надходить з джерела;

$Q_{сир.}$  — кількість води, що надходить з сировиною;

$Q_{посл.}$  — кількість води в послідовному циклі;

$Q_{об.}$  — кількість води в оборотньому циклі.

Кількість виробничих стічних вод визначається нормою водоспоживання та нормою водовідведення.

**Норма водоспоживання** — та доцільна кількість води, яка необхідна для виробничого процесу і установлюється на основі науково обґрунтованого розрахунку та досвіду.

**Норма водовідведення** — середня кількість стічних вод, яка відводиться від підприємства, в норму водовідведення враховується і норма водоспоживання.

В укрупнену норму водоспоживання входять всі витрати води — виробничі та господарсько - побутові.

Норма водовідведення включає кількість стічних вод, яка випускається у відкриту водойму та не потребує очищення. Крім того, це фільтраційні води із ставків — охолоджувачів, шламонакопичувачів. Для різних галузей промисловості встановлюються конкретні норми водовідведення в розрахунках на 1 т продукції . Наприклад, на 1 т поверхнево-активних речовин (ПАР) потрібно 1м<sup>3</sup> води, на 1т паперу — 37 м<sup>3</sup>, на 1 т цементу — 0,1 м<sup>3</sup> води.

При відсутності норми відведення її приймають розрахунковим шляхом, виходячи із регламенту виробництва.

У загальному випадку, кількість води, яка відводиться дорівнює

$$Q = N \cdot M,$$

де N — норма відведення на 1т продукції;

M — кількість одиниць продукції за добу.

В таблиці 1.1 наведено типовий склад побутових стічних вод.

Таблиця 1.1. Типовий склад побутових стічних вод

Показник	Одиниця виміру	Мінімальне значення	Середнє значення	Максимальне значення
Загальна мінералізація	мг/дм <sup>3</sup>	350	720	1200
Каламутність	мг/дм <sup>3</sup>	100	220	350
Окиснюваність	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	250	500	1000
Загальний органічний вуглець	мг/дм <sup>3</sup>	80	160	290
Хлориди	мг/дм <sup>3</sup>	30	50	100
Лужність (за СаСО <sub>3</sub> )	мг/дм <sup>3</sup>	50	100	200
Перманганатна окиснюваність	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	110	220	400
Сульфати	мг/дм <sup>3</sup>	20	30	50
Жири, масла	мг/дм <sup>3</sup>	50	100	150
Загальний вміст колиформ	10 <sup>6</sup> КУО*/100дм <sup>3</sup>	1–10	10-100	100–1000

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1

1. <http://web.deu.edu.tr/atiksu/toprak/ani4024.html>
2. Новосельцева В. В. Класифікація і характеристика стічних вод / В. В. Новосельцева, Д. І. Ветров // Зб. тез доп. 77-ої наук. конф. викл. акад., Одеса, 18-21 квіт. 2017 р. / Одес. нац. акад. харч. технологій; ред. кол.: Б. В. Єгоров (голова), Н. М. Поварова (заст. голови). - Одеса, 2017. – С. 223–225.
3. <http://www.thewatertreatments.com/wastewater-sewage-treatment/typical-characteristics-wastewater/>
4. Yaseen D. A. and Scholz M. (2019), Textile Dye Wastewater Characteristics and Constituents of Synthetic Effluents: a Critical Review. International Journal of Environmental Science and Technology. 16(2), 1193–1226.
5. [http://www.water-wastewater.com/pages/st\\_desc.html](http://www.water-wastewater.com/pages/st_desc.html)
6. Miklas Scholz. Sustainable Water Treatment: Engineering Solutions for a Variable Climate, 2018, Elsevier, eBook ISBN: 9780128162477
7. Ghangrekar, M. M. (2022). Classification and quantification of major water pollutants. Wastewater to Water, 127–179. [https://doi.org/10.1007/978-981-19-4048-4\\_5](https://doi.org/10.1007/978-981-19-4048-4_5)
8. Шадура В.О., Кравченко Н.В. Водопостачання та водовідведення: навчальний посібник / В.О. Шадура, Н.В. Кравченко. – Вид. 2-ге, перероб. і допов. – Рівне: НУВГП, 2023. – 385 с.
9. Гіроль М.М., Проценко С.Б., Гіроль А.М., Хоружий В.П., Кізеєв М.Д., Грицина О.О., Ковальчук О.В., Мулик В.В. Проектування систем водовідведення, очищення та утилізації стічних вод у малих населених пунктах та сільській місцевості: навчальний посібник / М.М. Гіроль, С.Б. Проценко, А.М. Гіроль, В.П. Хоружий, А.М. Гіроль, М.Д. Кізеєв, О.О. Грицина, О.В. Ковальчук, В.В. Мулик. – Київ: КНУБА, 2015. – 220 с.

## РОЗДІЛ 2 ТРАДИЦІЙНІ ТА СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

### 2.1 Традиційні технології механічного очищення стічних вод

Стічні води являються гетерогенними системами, у яких розмір зважених частинок змінюється від 10 – 50 мкм до 0,001– 0,1 мкм.

На частинку, що знаходиться у воді діє сила  $R_0$

$$R_0 = W \cdot (\rho_T - \rho_p) \cdot g,$$

де  $W$  – об'єм частинки ;  $\rho_T$  – густина твердої фази;  $\rho_p$  – густина рідкої фази;  $g$  – сила прискорення.

Якщо  $R_0 > 0$ , то частинка осідає та система буде седиментаційно нестійка. Найпростіший кількісний опис процесу осадження являється **формула Стокса**. Частинка, що осаджується в реальній воді, зазнає опору:

$$R_c = 3 \cdot \pi \cdot d \cdot \vartheta \cdot \mu,$$

де  $d$  – еквівалентний діаметр частинки;  $\mu$  – в'язкість середовища;

$\vartheta$  – швидкість руху частинки, що обрховується за формулою:

$$\vartheta = \frac{d^2 \cdot W \cdot (\rho_T - \rho_p) \cdot g}{18 \cdot \mu}.$$

У цьому виразі швидкість руху частинки прямопропорційна діаметру.

Для закону Стокса існують деякі обмеження у його застосуванні:

1. Середовище, в якому рухається частинка, повинно являти собою в'язку гідродинамічну рідину, що не стискається.
2. Частинки дисперсної фази повинні бути більшими за частинки дисперсного середовища.
3. Частинки повинні бути гладкими, твердими, шароподібними.
4. Частинки, що осідають, повинні досягти до моменту початку осадження постійної швидкості.
5. Осадження повинно відбуватися у необмеженому просторі.
6. На межі між частинкою, що рухається та середовищем не повинно бути ковзання.

7. Частинки повинні рухатися повільно.

8. Осідання частинок обумовлюється їх густиною, тобто частинки не повинні мати на поверхні багат шарових сольватних шарів.

При осіданні частинок неправильної форми за формулою Стокса, виходячи із швидкості осадження, можна визначити еквівалентний діаметр рівновеликих кулеподібних частин, що осідають з тією ж швидкістю, що і реальні частинки.

З цього рівняння видно, що:

$$v = C \cdot d^2,$$

де  $C$  – константа.

Зі збільшенням розміру частинок, швидкість їх осадження різко зростає. Застосування закону Стокса обмежується системами, діаметр частинок яких не більше 0,1 мм. Крупніші частинки осідають не в ламінарному, а турбулентному режимі. Тоді залежність має інший характер.

При  $d = 0,125 - 0,6$  мм

$$v = C \cdot d.$$

При  $d = 0,6 - 2$  мм

$$v = C \cdot d^{2/3}.$$

При  $d > 2$  мм

$$v = C \cdot d^{1/3}.$$

При підвищенні температури швидкість осадження зростає та пропорційна величині

$$v \sim \frac{t_0 + 23}{23}.$$

Велике значення при осадженні зависі має густина частинок. Оскільки, дисперсна фаза виробничих стічних вод являє собою комплекс різнорідних частинок з різною густиною. Тому, у виразі закону Стокса необхідно враховувати густину всіх присутніх частинок.

$$v = \frac{d^2}{18\mu} \left( \frac{\rho_{T_1} \cdot W_{T_1} + \rho_{T_2} \cdot W_{T_2}}{W_1 + W_2 + \dots} - \rho_{2i} \right) \cdot g$$

На практиці майже завжди приходиться мати діло з полідисперсними зависями. У цьому випадку осадження ускладнюється тим, що осіданні частинок здійснюється з різною швидкістю.

Залежність швидкості осадження від ефективності діаметра частин можна продемонструвати наступними цифрами: при гідравлічній крупності 0,98 —  $d_{\text{СКВ}} = 0,008\text{мм}$ , при гідравлічній крупності 0,154 —  $d_{\text{СКВ}} = 0,01\text{мм}$ .

### **2.1.1 Класифікація механічних фільтрів технології підготовки та водоочищення**

Фільтри за своєю природою поділяють на :

- тканинний або сітчаті;
- каркасні або намивні;
- зернисті (пісок).

Найбільш широко використовується зернове навантаження.

Фільтри із зернистим навантаженням:

1. Зернисті зі швидким фільтрування
  - повільні  $\vartheta = 0.1 - 0.3$  м/год;
  - швидкі  $\vartheta = 5 - 12$  м/год;
  - надшвидкі фільтри  $\vartheta = 36 - 100$  м/год
2. За тиском, під яким працюють
  - відкриті(безнапірні);
  - напірні.
3. За напрямком фільтрування потоку, що фільтрується
  - однопоточні (звичайні швидкі фільтри);
  - двопоточні (фільтри АКХ, фільтри ДДФ);
  - багатопоточні.
4. За крупністю фільтруючого матеріалу
  - дрібно-;
  - середньо-;
  - крупнозернисті.
5. За кількістю фільтруючих шарів
  - одношарові;
  - двошарові;

- багат шарові.

Вимоги до зернистого навантаження:

- Висока механічна міцність.
- Хімічна стійкість.
- Певний фракційний склад, який забезпечує правильний гідравлічний режим роботи фільтра.

Затримання зависей у зернистому матеріалі пояснюється причинами:

- адгезія — «прилипання» зависей на поверхні частин зернистого шару;
- механічне затримання частинок зависей в щілинах.

Адгезія зависей на поверхні обумовлена силами Ван-дер-Ваальса. Також електростатичною взаємодією.

При русі частинок до поверхні зерен фільтруючого шару, на них діють сили — графітаційна та інерційна. Сили інерції збільшуються з підвищенням швидкості течії рідини. Але при малій швидкості більшу роль грають сили тяжіння. Частинки, які прилипли до поверхні задають руху фільтруючої рідини.

Згідно теорії Мінса: при рівності числа частин, що поступають в одиницю часу на поверхню зерен фільтруючого шару і покидаючих її, настає насичення поверхні зерен фільтруючого шару.

Час протягом якого дана загрузка здатна освітлювати воду до заданої ступені називається часом захисної дії.

Класифікація загрузки (фільтруючого матеріалу):

1. Найбільш поширені фільтруючі матеріали це кварц та пісок.
  - Річковий (більш чистий).
  - Кар'єрний.
2. Подрібнений антрацит — використовується у якості верхнього шару завантаження, він хімічно- та міцностійкий.

Для завантаження фільтрів використовується антрацит з характеристиками

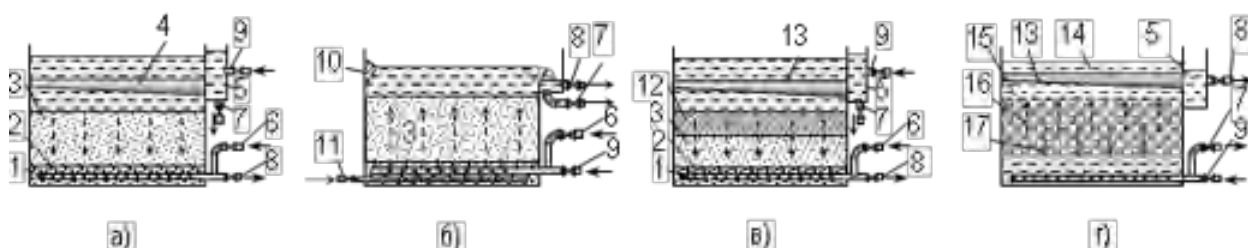
- Зольність до 10%;
- Вміст загальної сірки до 2%;
- Стирання до 1%;
- Здатність до подрібнення до 5%.

3. Використання мармурової крихти, якщо треба вапнувати воду.
4. Керанцит (подрібнений і неподрібнений) — гранульований пористий матеріал, який отримується випалюванням глини. Мають більш розвинену поверхню.
5. Горілі породи — вуглецеві породи, звичайно виникають при підземних пожежах .
6. Вулканічні шлаки — утворюються від скупчення газів у рідкій застиглій лаві.
7. Шунгизит (близький до дрібленого керамзиту).
8. Доменні пічні шлаки (промислові).
9. Полімери для фільтрів з плаваючим завантаженням (пінополістирол).

### 2.1.2 Сучасні схеми та обладнання механічного очищення води

На рисунку 2.1 зображені схеми конструкцій різного типу фільтрів.

В напірному швидкому фільтрі ( рис. 2.1а) подача освітленої води та



1 – дренажна система; 2 – підтримуючий гравійний шар; 3 – фільтруючий шар; 4 – жолоба для подачі води; 5 – розподільний канал; 6 – подача промивної води; 7 – відвід промивної води; 8 – відвід фільтрату; 9 – трубопровід подачі вихідної води; 10 – напрямний уступ; 11 – подача повітря; 12 – антрацит; 13 – жолоб для розподілу вихідної води й відводу промивної води; 14 – надфільтровий простір; 15 – верхня утримуюча система; 16 – напрямок руху фільтраційного потоку; 17 – напрямок руху потоку промивної води

а – схема відкритого швидкого фільтра; б – схема фільтра з висхідним потоком води й водоповітряним промиванням; в – схема двошарового фільтра; г – схема фільтра із плаваючим фільтруючим шаром

Рисунок 2.1 – Схеми конструкцій різного типу фільтрів



відведення промивної води здійснюється через центрально-розподілену воронку (лійку), яка обернена широким кінцем доверху. Так фільтр немає підтримуючих шарів і фільтруючий матеріал розташовується безпосередньо на ковпачковому або щілинному дренажі.

Для покращення промивки, фільтр оснащений розподільною системою для подачі під час промивки зжатого повітря. Ця розподільна система розташовується до фільтруючого навантаження над основним дренажом фільтра.

Основним недоліком швидких фільтрів є порівняно невисока затримуюча здатність («грязеємність»). Причина: при промивці завантаження з меншим діаметром розташовується зверху, а з більшим діаметром знизу. Вода фільтрується у напрямку зменшення крупності зерен, і тому забруднення проникають на значно велику глибину, в результаті чого показник грязеємності збільшується в 2,5 рази у порівнянні зі звичайним швидким фільтром.

Прямоточні відкриті контактні фільтри з тришаровим завантаженням.

Верхній шар (керамзит, полімери), крупність зерен складає 2,3-3,3 мм.

Середній шар (антрацит, керамзит, гірські породи), крупність зерен складає 1,2-2,3мм. Нижній шар (кварцевий пісок), крупність зерен складає 0,8-1,2мм.

Швидкість фільтрування до 20 м/с. Звичайна висота шару 50см. Загальна висота фільтру 1,5м. Інтенсивність промивки  $15 \text{ дм}^3/\text{с}\cdot\text{м}^2$ . Тривалість промивки 6-8 хв.

Фільтри з крупнозернистим завантаженням за конструкцією аналогічні звичайним швидким фільтрам:

- Одношарове фільтруюче завантаження.
- Крупність зерен для піска 0,8-2 мм.
- Висота до 2м.
- Швидкість фільтрування до 2 м/год.
- Інтенсивність та час промивки аналогічні як і у двошаровому.

Контактні освітлювачі

Це різновидність фільтрів, що роблять за принципом фільтрування в напрямку зменшення крупності зерен через шар завантаження великої товщини.

Швидкі фільтри можуть працювати ефективно, якщо вміст завислих частинок у вихідній воді складає 5-15 мг/дм<sup>3</sup>, а контактний освітлювач може працювати ефективно при вмісті завислих частинок до 150 мг/дм<sup>3</sup>.

Принцип фільтрування в такому фільтрі – знизу вгору.

Збільшення тривалості захисної дії завантаження та зменшення темпу приросту втрат напору дозволяє освітлювати на контактному освітлювачі воду з вмістом завислих частинок, що значно перевищують допустимі для звичайних швидких фільтрів.

Фільтри з плаваючим завантаженням (ФПЗ) зображені на рис. 2.1г.

Використовують для видалення домішок органічного та мінерального походження і особливо нафтопродуктів. Принцип ФПЗ полягає в затримці домішок в моно- або полідисперсному шарі фільтруючого завантаження при фільтруванні по прямоточній чи протиточній схемі.

Переваги фільтрів з плаваючим завантаженням:

1. Властивість самочинно фракціонуватися по висоті фільтру у момент заповнення водою. І таким чином створювати багатошаровий фільтр розміром гранул від 0,25мм в нижньому до 10-15мм у верхньому. Мають малу греєємність.

2. Здатність легко та швидко промиватися протитоком будь-якої води. Можна досягнути 100 % відновлення при такій промивці.

Якщо концентрація завислих частинок дорівнює 20мг/дм<sup>3</sup>, то крупність завантаження фільтра 0,7-1,5мм і фільтрування відбувається зі швидкістю 2м/год. Якщо завислі частинки з концентрацією до 200мг/дм<sup>3</sup>, то крупність складає 0,3-2,6мм, швидкість фільтрування 0,6-1 м/год.

В каркасно-засипному фільтрі використовують в якості каркасу гравій чи щебінь. Щілини заповнюють піском чи подрібненим антрацитом. Промивка здійснюється розпушенням піску у зворотному потоці води або водоповітряної суміші.

*Приклад 1.* Шар гравію з діаметром 40 мм та висотою шару 1300 мм, шар піску з діаметром 0,6 мм та висотою шару 700 мм. Швидкість фільтрування 5-7 м/год.

*Приклад 2.* Шар гравію з діаметром 40-60мм та висотою шару 1800мм, шар піску з діаметром 0,8-1мм та висотою шару 900мм. Швидкість фільтрування 10 м/год.

### Намивний фільтр

Особливість намивного фільтру — невеликий діаметр порових каналів фільтруючого завантаження.

У випадку насипних фільтрів еквівалентний діаметр порових каналів який в сотні разів більший поперечного розміру вловлюваних частинок. Поява таких частинок на поверхні фільтруючого шару може виникнути лише внаслідок поступового заповнення лобових пор.

У намивних фільтрах поперечний розмір порових каналів співрозмірний з розміром вловлюваних частинок. Тому при їх роботі на ряду з поступовим накопиченням частинок у порах фільтруючого матеріалу може відбуватися і перекриватися вхідних отворів порових каналів найбільшими крупними частинками.

Для намивних фільтрів основними розрахунковими показниками їх роботи, потрібно рахувати не час до моменту появи заданої концентрації у фільтраті, а час до моменту підвищення перепаду тиску на задане значення.

Промивка протягом 4-6 хв з питомою витратою води  $5\text{м}^3/\text{м}^2$ , швидкість до 20м/год. Для досягнення більш високого ефекту використовується повітря.

Тривалість осадження завислих частинок в залежності від розміру частинок наведено в таблиці 2.1.

Ефективність механічних методів очищення води по відношенню до завислих (нерозчинних частинок, розчинних речовин та поживних елементів (сполуки азоту та фосфору) наведено в таблиці 2.2.

Порівняння ефективності очищення води механічними та хімічними методами вказує на той факт, що застосування механічних методів не є достатнім (табл. 2.3).

Таблиця 2.1 – Тривалість осадження завислих частинок різного розміру

d частинки, мкм	тип частинки	Швидкість осадження, час/м
1000	пісок	10 секунд
100	дрібнодисперсний пісок	2 хвилини
10	глина	2 години
1	бактерія	8 днів
0,1	колоїдна частинка	2 роки
0,01	колоїдна частинка	20 років
0,001	колоїдна частинка	200 років

Таблиця 2.2 - Ефективність механічних методів очищення води

Показники якості води	Ефективність вилучення механічними методами, %
Завислі частинки	60%
окиснюваність	30%
P (загальний)	15%
N (загальний)	15%

Таблиця 2.3 – Порівняння ефективності очищення води механічними та хімічними методами

Показники якості води	Ефективність вилучення механічними методами	Ефективність вилучення хімічними методами
Завислі частинки	60%	(80 – 90)%
окиснюваність	30%	(50 – 70)%
P (загальний)	15%	(70 – 90)%
N (загальний)	15%	(25 – 30)%

Отже, механічні методи очищення стічних вод це тільки попередня стадія. Для підвищення ступеня очищення води необхідно застосовувати комплекс методів.

## **2.2. Фізико-хімічні технології підготовки та водоочищення**

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

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

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

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

Дві групи віднесені до гетерогенних систем, а дві - до гомогенних. Гетерогенні системи - це зважені речовини, колоїди, емульсії, піни, а гомогенні - це речовини, що утворюють у воді молекулярні або іонні розчини.

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

Існує два види стійкості дисперсних систем:

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

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

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

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

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

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

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

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

Окрему групу між гетерогенними та гомогенними системами утворюють водні розчини високомолекулярних систем і поверхнево-активних речовин (ПАР).

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

Важливою характеристикою розчинів є концентрація; найчастіше у воді, що використовують у промислових цілях, сумарна концентрація домішок не перевищує  $0,001$  моль/дм<sup>3</sup>. Характерною особливістю колоїдно-дисперсних систем є велика питома поверхня, що може досягати  $100$ - $1000$  м<sup>2</sup>/г. Це надає дисперсним системам особливі властивості, які проявляються перш за все в поверхневих явищах, що відбуваються на межі розділу фаз в міжфазних поверхневих шарах.

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

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

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

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

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

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

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

Між дисперсними частинками діють такі сили:

1. Молекулярні сили або сили Ван-дер-Ваальса;
2. Електростатичні сили;
3. Сили відштовхування поверхневих, молекулярних, сольватних шарів;
4. Сили взаємодії адсорбованих макромолекул — сили відштовхування.

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

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

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



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

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

Структурні сили і сили відштовхування адсорбованих макромолекул більш специфічні. Залежно від природи сил відштовхування, що переважають в даній системі, виділяють різні механізми стабілізації або фактори стійкості дисперсій: електростатичний, молекулярно-сольватаційний (структурний), стеричний (ентропійно-ентальпійний).

Теорія стійкості, що найбільш повно описує ліофобні системи — теорія ДЛФО. Стійкість ліофобних колоїдів визначається балансом сил молекулярного тяжіння і електростатичного відштовхування між частинками. Електростатичні сили відштовхування обумовлені утворенням ПЕШ (рис. 2.2).

Поверхневі заряди утворюються в результаті одного із процесів:

- Дисоціація поверхневих груп (наприклад, поверхневі ОН-груп кремнезему або інших нерозчинних оксидів);
- Адсорбція потенціалвизначаючих іонів, тобто іонів, що входять до складу кристалічної решітки або схожих з ними (наприклад, на іонних кристалах за рахунок адсорбції  $\text{Ag}^+$  або  $\text{I}^-$  на поверхні йодиду срібла.
- Адсорбція іоногенних ПАР на поверхні частинок (наприклад на диск сажі);

- Ізоморфне заміщення - так формується заряд більшості глин (наприклад, за рахунок заміщення іонів  $\text{Si}^{4+}$  на іон  $\text{Al}^{3+}$  або  $\text{Ca}^{2+}$  з утворенням дефіциту позитивного заряду на частинці).

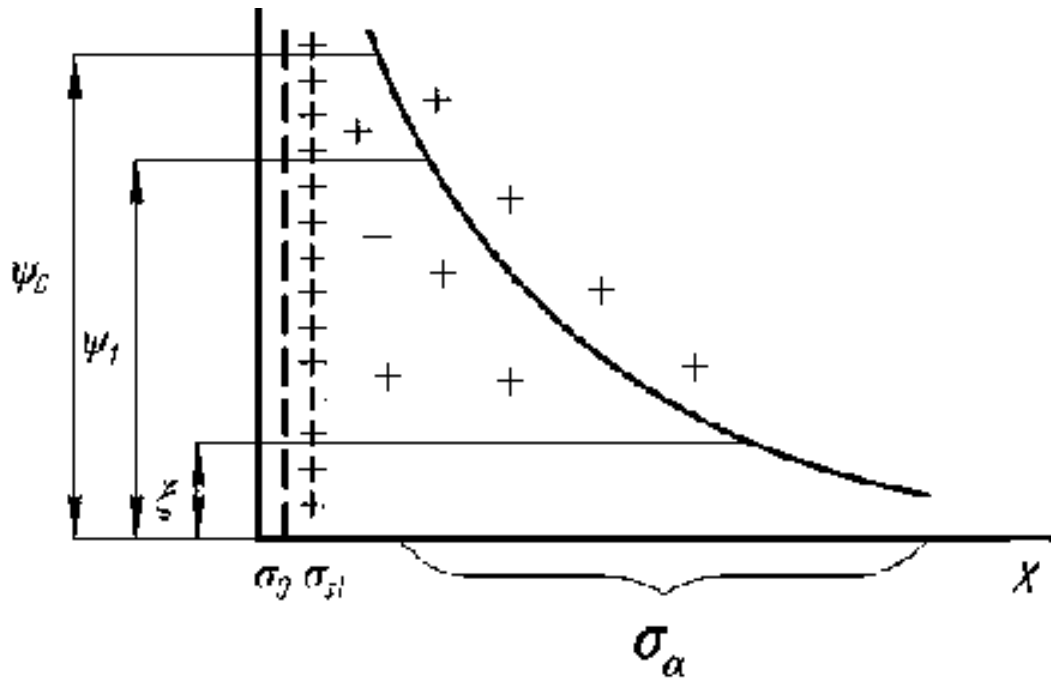


Рисунок 2.2 – ПЕШ на поверхні дисперсних частинок

Заряд поверхні  $\delta_0$  компенсується сумою зарядів, які локалізовані в дифузному  $\delta_d$  і Штернівському  $\delta_{st}$  шарах.

Шари локалізованих на поверхні іонів, що створюють заряд формують внутрішню обкладку подвійного електричного шару. Відповідно до загальноприйнятої в даний час моделі Гуї-Штерна зовнішню обкладку ПЕШ можна умовно розділити на дві області: щільну частину з моно шару прилеглих безпосередньо до поверхні противіонів і дифузійну частину, в якій розподіл іонів визначається конкуренцією між електричним полем сусідньої фази (притягає протилежно заряджені і одночасно відразливим однойменно заряджені) і тепловим рухом (хто прагне рівномірно розподілити іони в просторі). В дифузійної частини протиіони утримуються у поверхні тільки електростатичними силами, в щільній (штерновській) частині до них додаються ще специфічні (адсорбційні) сили. Протяжність штернівського шару невелика через малий радіус дії адсорбційних сил. Заряд поверхні  $\sigma_0$  компенсується сумою зарядів, локалізованих в дифузійної ( $\sigma_d$ ) і щільній ( $\sigma_{st}$ ) частинах ПЕШ.

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

Відповідно до описаного розподілу зарядів розрізняють поверхневий ( $\psi_0$ ), штернівській ( $\psi_i$ ) і електрокінетичний ( $\xi$ ) потенціали подвійного шару (потенціал площини ковзання фаз при їх відносному переміщенні).

Розподіл іонів в дифузійній частини ПЕШ описується теорією Гуї-Чепмена, яка розглядає тільки електростатичні взаємодії. Структура ПЕШ змінюється при додаванні до колоїдного розчину електролітів або ПАР. З підвищенням концентрації електроліту відбувається стиснення ПЕШ. Це стиснення супроводжується зниженням  $\psi_i$  і  $\xi$ -потенціалів при незмінному поверхневому потенціалі. З ростом заряду протийона при одній і тій же концентрації електроліту  $\psi_i$  і  $\xi$ -потенціали зменшуються. Високо зарядні протийони ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ) або складні органічні іони (алкалоїди, ПАР, барвники) внаслідок дії сил Ван-Дер-Ваальса можуть адсорбуватися надеквівалентно, тобто в кількості, що перевищує число зарядів на поверхні, накопичуючись в штернівському шарі. В результаті цього можлива зміна не тільки величини, але і знака електрокінетичного потенціалу (рис.2.3). У цьому випадку роль внутрішньої обкладки ПЕШ виконує шар протилежно заряджених адсорбованих протийонів. При цьому залежність  $\xi$ -потенціалу від концентрації проходить через ізоелектричну точку ( $\xi = 0$ ). З описаними явищами часто зустрічаємося при додаванні коагулянтів і поліелектролітів.

$$U_a = -\frac{A}{12 \cdot \pi \cdot H^2},$$

$$U = U_A + U_R.$$

У фізичної теорії стійкості ліофобних колоїдів система взаємодіючих подвійних шарів в першому наближенні розглядається як рівноважна.

При зближенні однаково заряджених частинок в розчині електроліту відбувається їх відштовхування. Останні не є кулонівськими, так як заряд поверхні частинок повністю компенсований зарядом протийонів.

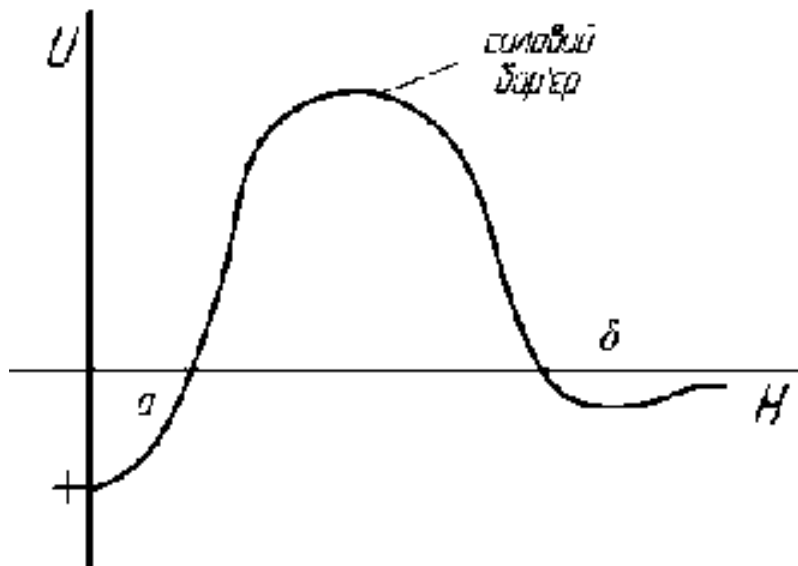


Рисунок 2.3 – Зміна електрокінетичного потенціалу

Сили відштовхування з'являються при перекритті дифузних іонних атмосфер (периферичної частини ПЕШ); при цьому концентрація іонів в зоні перекриття зростає в порівнянні з не взаємодіючими шарами. Надмірна концентрація іонів в цьому шарі створює локальний осмотичний тиск, що прагне розсунути поверхні, тобто призводить до виникнення так званої електростатичного компоненти розклинюючого тиску.

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

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

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

Причому всі вони зменшуються оберотно до сьомої степені (енергія - шоста) відстані, тобто діють на дуже малих відстанях. Однак, як показали Де-

Бур і Гамакер, для макроскопічних тіл, наприклад, колоїдних частинок, що складаються з багатьох тисяч атомів (молекул), ці сили складаються в результаті чого сумарна енергія тяжіння частинок змінюється набагато повільніше - за кубічному або квадратичним законом.

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

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

$$U_a = -\frac{A}{12 \cdot \pi \cdot H^2},$$

де  $A$  - константа молекулярних сил, названа константою Гамакера.

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

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

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

Залежність сумарної енергії взаємодії частинок від відстані схематично зображено на рисунку 2.2. Характер кривої, поява на ній максимуму обумовлено

неоднаковим зміною  $U_A$  і  $U_R$  з відстанню. На малих і великих відстанях між частинками переважає тяжіння, на середніх - відштовхування.

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

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

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

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

недостатня, щоб "вискочити" з відносно глибокої ями. Такі агрегати здійснюють спільне броунівський рух.

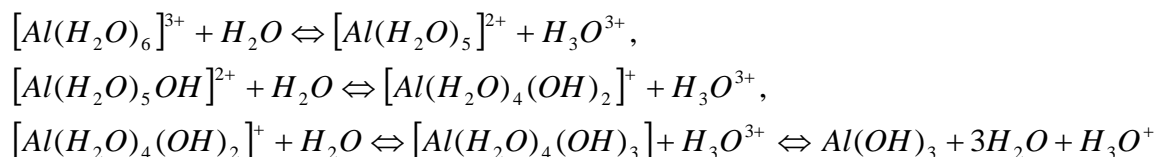
Розглянуті вище закономірності і теоретичні уявлення стосувалися **гомокоагуляції**, тобто взаємодії тотожних за своєю природою і заряду поверхні частинок. Однак, в природі і різних галузях технології набагато частіше зустрічаються дисперсні системи, що містять різнорідні частинки, що відрізняються хімічною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

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

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

Іон  $Al^{3+}$  у воді координує зі 6 атомами води. У процесі гідролізу гідратований іон  $Al^{3+}$  віддає протон в координаційні молекули води і утворює послідовно комплексні іони, що містять воду та гідроксильну групу. Утворюється комплекс,  $Al(H_2O)_3$  і  $Al(OH)_3$  втрачають воду, утворюється погано розчинний  $Al(OH)_3$ . По цій схемі гідролізують і іони феруму, за виключенням того, що на відміну від солей алюмінію, крім  $Al(OH)_3$  можуть утворюватися важкорозчинні гідроксосолі.

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



Гідратовані іони алюмінію в процесі гідролізу віддають протон від координованої молекули води, утворюючи послідовно комплексні іони,  $[Al(H_2O)_5]^{2+}$ ,  $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$ , які залишаються в розчині. Коли останній нейтральний комплекс  $[Al(H_2O)_4(OH)_3]$  втрачає воду, утворюється погано розчинний гідроксид алюмінію. Ступінчасто гідролізуються і солі Fe (III). Але, на відміну від солей алюмінію, крім гідроксиду заліза можуть утворюватися і важкорозчинні гідроксосолі. Які утворилися в процесі гідролізу колоїдні золі гідроксидів алюмінію і заліза коагулюють з утворенням агрегатів і, в кінцевому рахунку, більш-менш великих пластівців. Останні разом з колоїдами, забруднюючими воду, осідають і, таким чином, очищають її.

Агрегація колоїдів може здійснюватися в результаті коагуляції і флокуляції. Раніше обидва ці процеси ототожнювалися, особливо в зарубіжній літературі. Наразі запропоновано **коагуляцією** називати агрегацію частинок під дією простих іонів, а **флокуляцією** - агрегацію під дією неорганічних та органічних високомолекулярних сполук.

Низькомолекулярні органічні або органічні електроліти, що викликають агрегацію частинок, називають коагуляторами. Як коагулятори можна використовувати коагулянти і флокулянти. Коагулянти - солі, які гідролізуються, наприклад, сульфати або галогеніди багатозарядних катіонів (Al, Fe, Ti). Флокулянти - неорганічні і органічні високомолекулярні сполуки, що викликають утворення агрегатів за рахунок об'єднання декількох частинок через



макромолекули адсорбованого або хімічно зв'язаного полімеру. Коагулят утворюється в результаті осадження осаду.

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

$$V_r = k_r [Kt],$$

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



то відповідно до закону діючих мас можна записати:

$$K_r = \frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]}$$

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

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

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

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

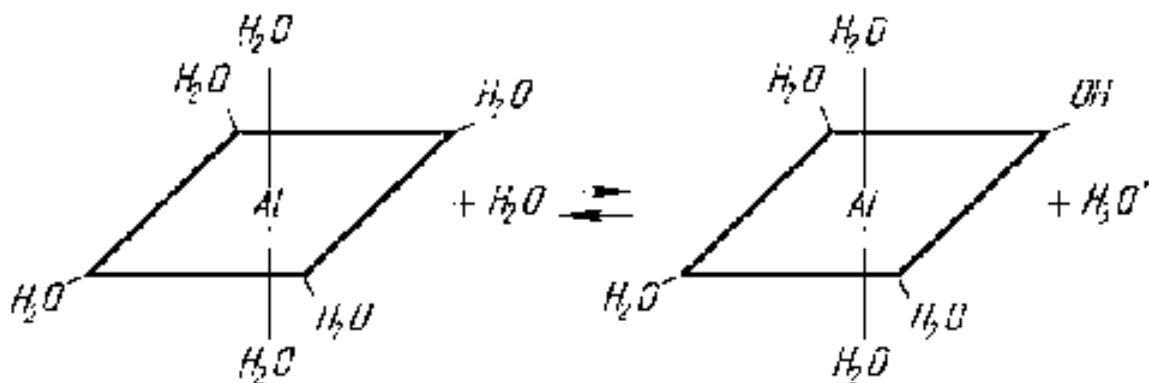
$$[H^+] \cdot [OH^-] - \text{іонний добуток води } K_w, \quad \text{тоді}$$

$$K_r = \frac{K_w}{k_{KtOH}}, \text{ константа гідролізу}$$

Константа гідролізу ( $K_G$ ) прямо пропорційна іонному добутку води ( $K_B$ ) та обернено пропорційна константі дисоціації ( $K_{\text{дис}}$ ) гідроксиду металу.

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

В результаті гідролізу в розчині накопичуються гідратовані іони.



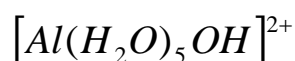
З підвищенням температури та дози коагулянту концентрація іонів  $H^+$  та  $H_3O^+$  підвищується. Якщо іони гідроксонію не зв'язуються в недисоційований стан, то гідроліз припиняється вже за одну ступінь — необхідно підтримувати у воді необхідну кількість лужності, щоб зв'язати іони  $H_3O^+$ .

У природних водах містяться гідрокарбонати та розчинна вугільна кислота — буферна система, що підтримує постійне значення рН, близьке до нейтрального. Це обумовлюється тим, що утворені іони зв'язуються в молекули недисоційованої вугільної кислоти та гідроліз іонів алюмінію чи феруму в присутності карбонатних іонів.

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

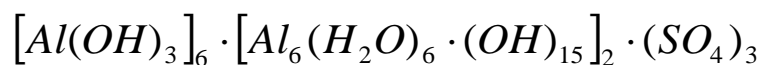
1 мг-екв лужності води відповідає: 57 мг  $Al_2(SO_4)_3$ , 54 мг  $FeCl_3$ , 68 мг  $Fe_2(SO_4)_3$ .

Розглянемо більш докладно процес коагуляційного очищення води сульфатом алюмінію - найбільш поширеним коагулянт. У розбавленому водному розчині при  $pH < 3$  іон алюмінію існує у вигляді аквакомплексу  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  октаедричної структури. Кожна з 6 молекул першої координаційної сфери зв'язана водневими зв'язками з двома молекулами води другої сфери. При підвищенні значень  $pH$  і розчину більше 3 (3,8-4,9) і концентрації іонів алюмінію не більше 10-3 г-іон/дм<sup>3</sup> утворюється мономерні аквагідроксокомплекси за схемою:



Відщеплення протона обумовлює кислу реакцію водних розчинів солей алюмінію. Аквагідроксокомплекси утворюють спочатку димери і тримери. В результаті поліконденсації димерів і тримерів утворюються шестиядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси  $[Al_6(H_2O)_{12}(OH)_{12}]^{6+}$ . Далі взаємодія шестиядерних аквагідроксокомплексів по ребрах октаєдрів призводить до утворення тришарового аквагідроксокомплекса  $[Al_{18}(H_2O)_{12}(OH)_{48}]^{6+}$ , тобто утворюється так звана міцела з гідратної оболонкою і розміром 0,0018-0,0024 мкм. Міцела складається з шести молекул гідроксиду алюмінію внутрішнього шару, зверху і знизу якого розташовані два шестиядерних аквагідроксокомплекси з зарядом 3+.

Міцелу умовно можна представити формулою:



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

Між дисперсними частинками існують сили тяжіння і відштовхування. При введенні коагулянтів при достатньому лужному резерві сили відштовхування слабшають і потім повністю зникають. Міцели застabilізованого золю, перебуваючи на близькій відстані або зближуючись в результаті броунівського руху на досить близьку відстань під дією Ван-дер-

Ваальсовських сил міжмолекулярної взаємодії і подальшої гідролітичної взаємодії злипаються в кулясті агрегати через водневий зв'язок розміром 0,02 мкм.

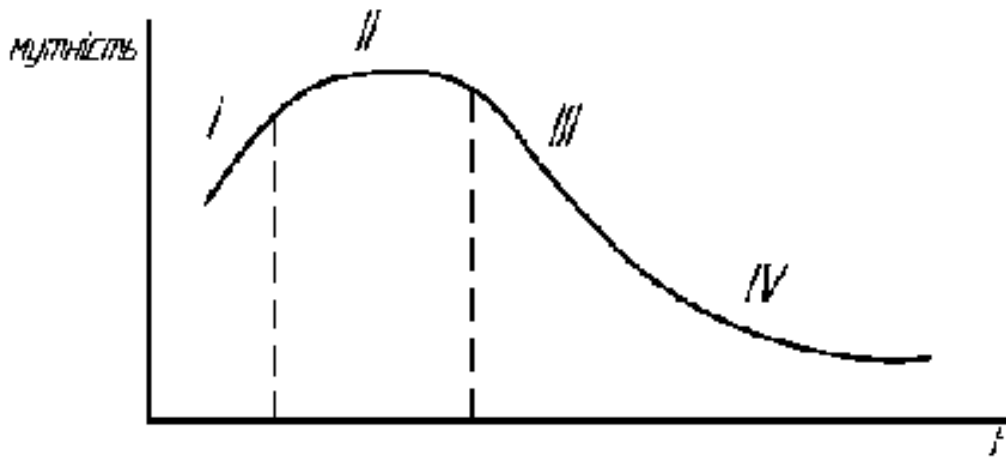
У природній або стічних водах містяться сторонні колоїдні домішки (глинисті домішки) і мінеральні завислі речовини, які мають, як правило, негативний заряд. Утворені в процесі гідролізу коагулянтів позитивно заряджені ядерні аквагідросокомплекси алюмінію - міцели і більші кулясті агрегати золю хемосорбуються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

Внаслідок цього коагулянт містить велику кількість води, яка видаляється в процесі зневоднення з великими труднощами. В результаті утворюються великі пластівці, розміри яких становлять мікрометри, а іноді і кілька міліметрів. Під дією сили тяжіння вони осідають на дно відстійника. Відбувається освітлення води.

Весь процес освітлення води починається з утворення міцел та закінчується утворенням агрегатів, осадження яких можна розбити на етапи, які описуються кривою зміни мутності води при температурі в процесі коагуляції (рис. 2.4).

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

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



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

Рисунок 2.4 – Етапи осадження завислих речовин коагуляцією

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

Отже, розглянемо оптимальні умови для протікання коагуляції. Перш за все це значення рН, при яких з розчинів осідають малорозчинні продукти гідролізу алюмінію і заліза. Природно, що до кінця цього квазірівноважного процесу величина рН повинна відповідати мінімальній розчинності продуктів гідролізу коагулянтів (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Умови осадження малорозчинних сполук алюмінію та заліза

Катіон	Початок осадження	Повне осадження	Початок розчинення
$Al^{3+}$	3,5 – 4,5	5,2 – 7,0	7.8
$Fe^{3+}$	1,5 – 2,3	5,5 – 7,0	8.0
$Fe^{2+}$	6,5 – 7,9	9,5 – 9,7	13.5

Величина рН, яка відповідає мінімальній розчинності продуктів гідролізу, залежить від аніона. Для  $FeCl_3$  величина рН мінімальної розчинності 7, для

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  6,2, для  $\text{FeSO}_4$  9,5. В залежності від випадку мінімальна розчинність продуктів гідролізу відповідає їх ізоелектричному стану — дзета-потенціал = 0.

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

В процесі очищення води особливо від речовин, які надають забарвлення очищується воді (гумус і інші органічні речовини), а також від зважених і особливо, іоннорозчинних мінеральних речовин найважливішу роль відіграють первинні частинки - поліядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси, міцели і більші кулясті частки золю, характеризуються великою поверхневою енергією. Початковим актом очищення води, мабуть, є взаємодія димерів і інших поліядерних аквагідроксокомплексів з іонно і молекулярнорозчинними, а також колоїдними речовинами, оскільки їх чисельна концентрація в очищується воді найбільша. Процес знебарвлення переважно протікає на стадії формування кулькоподібних агрегатів, а освітлення - на стадії побудови ланцюгових структур.

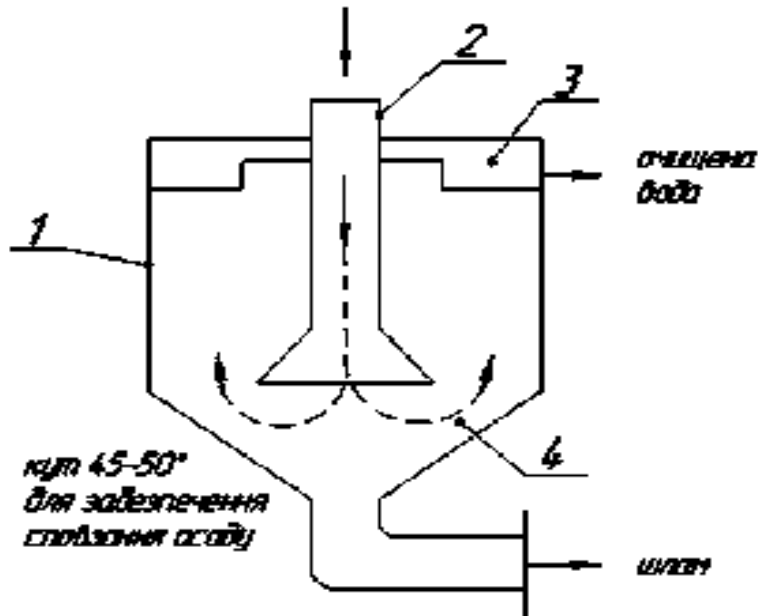
Для швидкого осадження пластівців в відстійниках вони повинні бути розміром близько 0,3 ... 0,7 см і мати велику щільність. Остання залежить від відносного вмісту в їх структурі твердих частин і рідини (води) і може бути визначена за такою формулою:  $\rho_x = \rho_{ж} + \delta(\rho_T - \rho_{ж})$

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

## 2.2.1 Традиційні конструкції відстійників

Відстійники періодичної та безперервної дії, вертикальні (рис. 2.5), горизонтальні (рис. 2.6), радіальні (рис. 2.7).

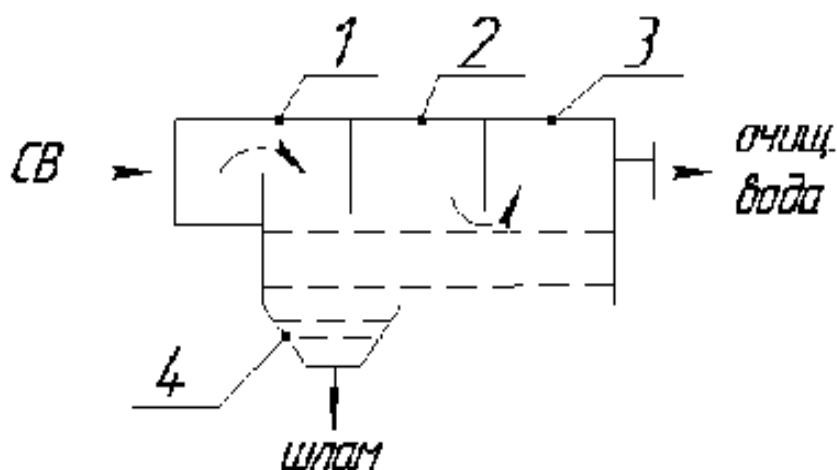
На рисунку 2.5 представлено схему вертикального відстійника.



1 – циліндрична частина; 2 – центральна труба; 3 – жолоб; 4 – конічна частина

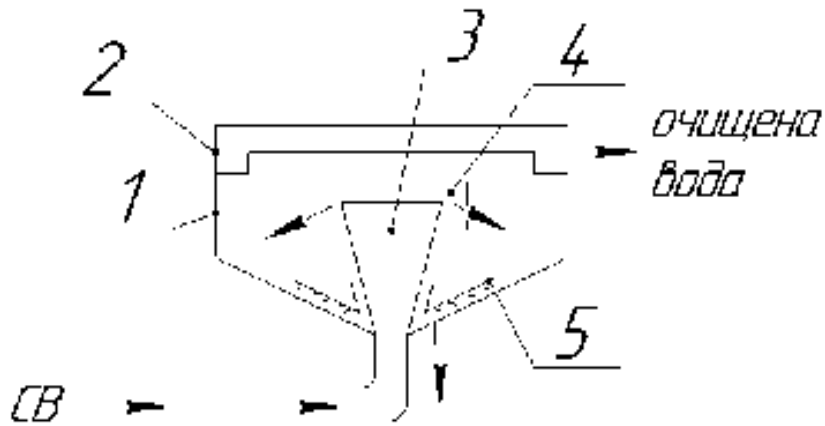
Рисунок 2.5 – Схема вертикального відстійника

На рисунку 2.6 зображено схему горизонтального відстійника.



1 – вхідний лоток; 2 – відстійна камера; 3 – вихідний лоток; 4 – прямолок.

Рисунок 2.6 – Схема горизонтального відстійника



1 – корпус; 2 – жолоб; 3 – розподільчий пристрій; 4 – заспокійлива камера; 5 – скребковий механізм

Рисунок 2.7 – Схема радіального відстійника

**Тонкошарові відстійники (трубчатого та пластинчатого типу):**

- Трубчаті відстійники – діаметр трубок від 2,5 до 5 см, довжина від 60 до 100 см. Переріз трубки – шестикутник або ромб

Пластинчаті відстійники (рис. 2.8):

- Прямоточні відстійники – рух води і осаду співпадає.
- Протиточні відстійники – різний напрям руху води і осаду.
- Перехресні відстійники – коли вода рухається перпендикулярно напрямку руху осаду.



Рисунок 2.8 – Схема тонкошарового пластинчатого відстійника



## 2.2.2 Сучасні технології коагуляційного очищення води на прикладі системи ActiFlo

Високоєфективний відстійник Actiflo<sup>®</sup> (рис. 2.9).

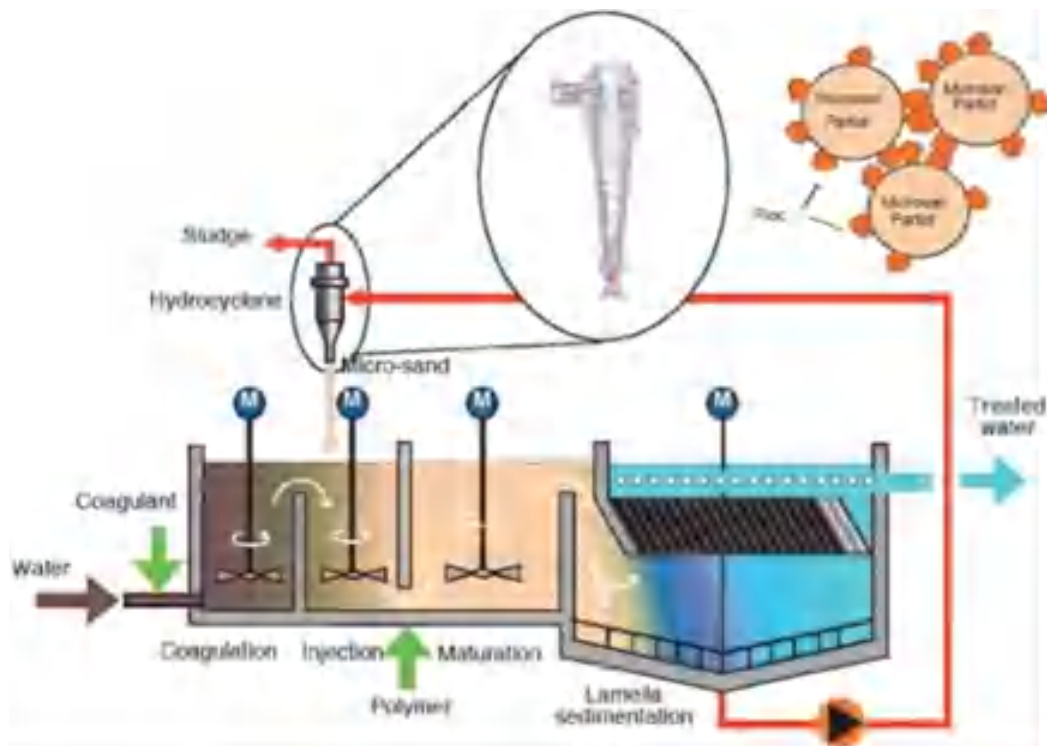


Рисунок 2.9 – Схема відстійника типу Actiflo<sup>®</sup>

Переваги сучасних апаратів для видалення завислих речовин:

- 1. швидкість осадження збільшена у 6...10 разів
- 2. суттєве зменшення габаритів конструкції відстійників
- 3. поєднання декількох процесів в одному апараті
- 85% шламу повертається у рецикл
- Як замутовачі (баласт) використовуються в :
  - Actiflo<sup>®</sup>- мікропісок
  - BioMag<sup>®</sup> , CoMag<sup>®</sup> - магнетит

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами. Під ред. Астреліна І., Ратнавіри Х. Water Harmony Project, 2015. 578 с. ISBN 978-82-999978-3-6
2. Мацієвська О. Водовідвідні очисні споруди: навч. посібник / Оксана Мацієвська. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 220 с. ISBN: 978-617-607-847-0
3. Gray, N. (2017). Water science and technology (Fourth edition). Taylor & Francis, CRC Press.
4. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment" / by S. K. S. Yadav, B. D. Gupta. – Springer, 2020

## РОЗДІЛ 3 ПЕРСПЕКТИВИ АДСОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

### 3.1 Основи адсорбційного очищення стічних вод

Адсорбція – це зміна концентрації речовини на межі розподілу фаз у порівнянні з об'ємом. Цим терміном позначають також і процес поглинання і кількість поглиненої речовини  $\Gamma$ , віднесена до одиниці площі поверхні або маси адсорбенту (ммоль/м<sup>3</sup> або ммоль/г). Адсорбент – речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція. Адсорбат – адсорбуюча речовина.

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

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

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

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

### 3.2 Види адсорбції

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

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

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

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

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

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

Принципова різниця хемосорбції від фізичної адсорбції заключається в тому, що в результаті утворення більш міцних зв'язків хемосорбована речовина важко видаляється з поверхні адсорбента, при чому десорбція може супроводжуватись хімічними перетвореннями. Наприклад, при адсорбції кисню на поверхні вугілля утворюється настільки міцний зв'язок, що при десорбції в газову фазу виділяються оксиди CO і CO<sub>2</sub>. Якщо енергія активації дорівнює нулю, то хемосорбцію називають неактивованою (наприклад, адсорбція багатьох газів на дуже чистих металічних поверхнях). При наявності активаційного енергетичного бар'єру хемосорбцію називають активованою (наприклад, на забрудненій домішками поверхні металу).

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

Хемосорбція специфічна, незворотня, відбувається повільно. З підвищенням температури швидкість адсорбції значно збільшується, і для неї

характерна велика теплота адсорбції – до декількох сотень кілоджоулів на моль адсорбата.

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

### **3.2.1 Специфіка адсорбції з водних розчинів**

Яка характерна особливість адсорбції з водних розчинів? При адсорбції молекул газу або пари ступінь заповнення ними поверхні сорбента залежить від величини рівноважного тиску – тобто від концентрації молекул в газовій фазі. При адсорбції з розчинів поверхня сорбента, зануреного у воду, завжди повністю вкрита молекулами компонентів розчину, тобто відносний ступінь заповнення поверхні розподілу фаз сумою молекул всіх видів ( $\Theta$ ) завжди дорівнює 1 і не залежить від концентрації розчину. В адсорбційному шарі відбувається лише перерозподіл молекул компонентів розчину у відповідності з енергією їх взаємодії з сорбентом. Тому для кожного з компонентів розчину відносна величина заповнення поверхні розподілу фаз ( $\Theta_i$ ) (тобто відношення величини поверхні, яка занята молекулами однієї речовини до загальної величини поверхні розподілу) є функцією відношення рівноважної концентрації молекул органічної речовини в адсорбційному шарі і в рівноважному розчині і характеризує вибірковість адсорбції цієї речовини з водного розчину. При відсутності вибірковості це співвідношення дорівнює 1, тобто концентрація розчину не змінюється, так як всі його компоненти адсорбовані в тих же відношеннях, в яких вони знаходяться в розчині.

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

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

$$\varepsilon_{a,p} = \varepsilon_a - \varepsilon_p - \varepsilon_r,$$

де  $\varepsilon_{a,p}$  – енергія адсорбції молекул органічної речовини із розчину;

$\varepsilon_a$  – енергія адсорбційної взаємодії молекул цієї речовини за відсутності молекул води;

$\varepsilon_p$  – енергія взаємодії молекул води з адсорбентом;

$\varepsilon_r$  – енергія взаємодії молекул розчиненої речовини з молекулами води в розчині.

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

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

### 3.2.2 Межі застосування адсорбційної технології

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

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

$V$  – молярний об'єм речовини у рідкому стані (см<sup>3</sup>/моль);

$V_a$  – питомий адсорбційний об'єм пористого адсорбента (см<sup>3</sup>/моль).

Чим менше відношення концентрації забруднень у воді до їх розчинності ( $C_0/C_s$ ), тим менше відношення  $\frac{a_0V}{V_a}$ .

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

Адсорбції органічної речовини на поверхні адсорбента протидіє взаємодія молекул органічної речовини з молекулами води. Так як енергія взаємодії молекул розчиненої речовини з розчинником опосередковано проявляється в розчинності речовини, то чим більша розчинність органічної речовини, тим слабше вона адсорбується. Так, практично не адсорбуються з водних розчинів метиловий і етиловий спирти, ацетон, гліцерин, нижчі альдегіди і інші необмежено або значно розчинні у воді сполуки, молекули яких утворюють з водою системи водневих зв'язків.

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

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

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

Залежність питомої адсорбції слабких електролітів від рН показано на рисунку. На прикладі адсорбції активованим вугіллям фенолу ( $pK_a = 9,98$ ). При  $pH \geq 8$  (крива 1) ступінь іонізації молекул фенолу у водному розчині не перевищує 1%. Звичайно, що значення  $pH \geq 8$  не відражається на адсорбції фенолу. Але при  $pH$  9,2-9,4 (крива 2) ступінь іонізації фенолу досягає 23% і адсорбція фенолу при цьому значенні рН різко падає. При  $pH = 14$  ступінь іонізації фенолу дорівнює 100% і, як видно на малюнку, іони фенолята з водного розчину активованим вугіллям практично не адсорбуються внаслідок великого вкладу в енергію гідратації.

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

$$C_{ні} = \frac{(100 - \alpha)}{100} \cdot C$$

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

$$C_{ні} = \frac{C}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

Отже, ми розглянули вплив на адсорбцію розчинності. Згадаємо, чим менше відношення концентрації забруднень у воді і їх розчинності ( $C_0/C_s$ ), тим менше відношення  $\frac{a_0V}{V_a}$ , ми згадували вище.

По суті, на величину  $\frac{a_0V}{V_a}$  впливає залежність від концентрації розчину, оскільки питомий адсорбційний об'єм є характеристикою адсорбента. Залежність питомого адсорбційного об'єму речовини  $\alpha V$  (або пропорційна



цьому об'єму маса) від рівноважної концентрації розчину при постійній температурі є ізотермою адсорбції. Отже, вид ізотерми адсорбції перш за все визначає принципову придатність адсорбційної технології для очищення води в кожному конкретному випадку.

Так як із неповністю іонізованих розчинів слабких електролітів адсорбуються тільки неіонізовані молекули, по величині. Ад слабких електролітів залежить не від загальної концентрації речовини у розчині  $C$ , а від вмісту в розчині неіонізованих молекул. На графіку залежності Ад від концентрації неіонізованих молекул рН в розчині всі експериментальні дані накладаються на одну криву.

### **3.2 Існуючі промислові та інноваційні адсорбційні матеріали та їх порівняння**

#### **3.2.1 Адсорбція речовини із розчину**

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

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

Хімічний потенціал компонента  $i$  в розчині виражається рівнянням:

$$\mu_i = \mu_i^0(\tau, \rho, \sigma) + RT \ln a_i^*, \quad (12.1)$$

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

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

$$\mu_i = \mu_i^0(\tau, \rho, \sigma) + RT \ln a_{i,a}^* \quad (12.2)$$

де  $\mu^0$  – стандартна частина хімічного потенціалу, яка залежить від температури, тиску і поверхневого натягу, але не залежить від складу. При постійних  $T, \rho$  і  $\sigma$  величини  $\mu_i^0$  і  $\mu_{i,a}^0$  також постійні. Оскільки при рівновазі фаз їх хімічні потенціали рівні, при настанні адсорбційної рівноваги

$$\mu_i = \mu_{i,a}, \quad (12.3)$$

тобто

$$\mu_i^0 + RT \ln C_i f_i = \mu_{i,a}^0 + RT \ln C_{i,a} f_{i,a}, \quad (12.4)$$

$$-(\mu_{i,a}^0 - \mu_i^0) = RT \ln \frac{C_{i,a} \cdot f_{i,a}}{C_i \cdot f_i} = -\Delta G_i^0 = \text{const} \quad (12.5)$$

Таким чином, стандартне зменшення мольної вільної енергії адсорбції із розчину – стала величина, яка характеризує різницю енергії взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника з адсорбентом і енергії взаємодії розчиненої речовини з оточуючим розчинником. Величина  $\Delta G_i^0$  не залежить від концентрації молекул компонента в кожній із рівноважних фаз і від взаємодії молекули компонента розчину між собою.

Вираз для  $\Delta G_i^0$  являє собою добуток  $RT$  на  $\ln$  співвідношення  $\frac{C_{i,a} \cdot f_{i,a}}{C_i \cdot f_i}$ .

Це вираз константи адсорбційної рівноваги  $K_i$ .

$$-\Delta G_i^0 = RT \ln K_i \quad (12.6)$$

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

Ми вже побачили, що між константою адсорбційної рівноваги и енергетичною характеристикою адсорбції – зменшенням вільної енергії при адсорбції в стандартних умовах існує залежність, яка слідує з другого закону

термодинаміки :  $-\Delta G_i^0 = RT \ln K_a$ . Знак мінус вказує на те, що при адсорбції вільна енергія системи зменшується. Величина  $-\Delta G_i^0$  в літературі зазвичай має розмірність кДж/моль.

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

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

Роль розчинності у використанні адсорбційної ємності активного вугілля при заданій залишковій концентрації речовини в рівноважному розчині  $C=5$  ммоль/л і однакових значеннях  $K$  ілюструється даними іншої таблиці. Дані таблиці показують, що розчинність суттєво впливає на адсорбційну рівновагу, в особливості при адсорбції тих речовин, які у воді розчиняються значно (більше 100 ммоль/дм<sup>3</sup>).

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

### **3.2.2 Пориста структура адсорбентів і її вплив на вибірковість адсорбції**

Пориста структура промислових адсорбентів не тільки визначає граничний об'єм їх адсорбційного простору або максимальну питому кількість адсорбованої речовини, але і впливає в певному степені на вибірковість адсорбції компонентів розчину. Якщо радіус пор наближається до молекулярних розмірів,

то починає посилюватись дисперсійна взаємодія атомів адсорбованих молекул з атомами адсорбента, що оточує молекулу, яка знаходиться в порі. У відповідності з класифікацією Міжнародного союзу чистої та прикладної хімії (IUPAC) пори радіусом до 0,2 нм називаються субмікропорами; 0,2 – 1,0 нм – мікропори; 1 - 25 нм – мезопори; більше 25 нм – макропори.

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

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

Енергія дисперсійної взаємодії молекули з масою адсорбента зменшується зі збільшенням відстані в  $10^3$  разів. Тому ефект збільшення енергії взаємодії молекули з атомами, які обмежують порожнину адсорбента, проявляється тим сильніше, чим менше радіус пори і, відповідно, в найбільшій степені виражений у вузьких мікропорах. Вже у супермікропорах цей ефект настільки слабшає, що стандартне зменшення мольної вільної енергії адсорбції з розчину ( $-\Delta G^0$ ) виявляється практично таким же, як і при адсорбції на непористій вуглеводній поверхні або на поверхні мезо- і макропор.

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

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

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

### **3.2.3 Оцінка основних технологічних параметрів адсорбційного очищення води від органічних речовин**

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

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

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

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

$$\bar{a} = \frac{\Delta C \cdot V}{L \cdot S_a \cdot \gamma}, \quad (12.7)$$

де  $\Delta C = (C_0 - C_{\text{проскоку}})$ , моль/м<sup>3</sup> або кг/м<sup>3</sup>;

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

$L$  – довжина шару адсорбенту, м;

$S_A$  – площа перетину шару адсорбенту в колоні, м<sup>2</sup>;

$\gamma$  - насипна вага адсорбенту, кг/м<sup>3</sup>.

### **3.3 Моделювання адсорбційних процесів та особливості моделювання для адсорбції полютантів зі стічних вод. Кінетичні та адсорбційні моделі і термодинамічний аналіз адсорбції**

Адсорбційне очищення при великому асортименті сорбційних матеріалів та обладнання є універсальним методом для очищення як висококонцентрованих, так і низькоконцентрованих стічних вод. Для визначення особливостей перебігу адсорбції полютантів різного генезису на будь-якому сорбційному матеріалі використовується математичне моделювання.

Математичні моделі кінетики базуються на відповідності швидкості адсорбції швидкості найбільш повільної стадії. Лімітування адсорбції зазвичай визначається інтенсивністю дифузії у зовнішній плівці гранули сорбенту та в середині пористої структури сорбенту. Для опису кінетики адсорбційного

вилучення поллютантів з водних систем використовують моделі псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійну модель Бойда-Адамсона.

В основу моделі псевдо-першого порядку покладено залежність швидкості адсорбції від адсорбційної ємності сорбенту, в основу псевдо-другого порядку – аналогічна залежність від квадрату сорбційної ємності. Модель псевдо-першого порядку адекватно описує адсорбцію, коли вирішальним є вплив на швидкість явища плівкової дифузії. Моделювання кінетики адсорбції за моделлю псевдо-другого порядку є достовірним за умови лімітування процесу взаємодією сорбент-сорбат та міжмолекулярною взаємодією адсорбату. Математичне моделювання згідно кінетичної моделі Бойда-Адамсона дозволяє чітко розмежувати перебіг процесу у зовнішньо дифузійній або внутрішньодифузійній області.

До найбільш достовірних математичних моделей процесу адсорбції належать: рівняння Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича.

Модель адсорбції Ленгмюра кількісно описує формування моношару адсорбату на поверхні пор сорбенту та передбачає рівність енергії усієї поверхні сорбенту. Для опису адсорбції на гетерогенній поверхні застосовувалась модель Френдліха. Згідно з цією моделлю адсорбційні центри володіли різними значенням енергії взаємодії з адсорбатом. Адсорбційна модель Тьомкіна, враховуючи взаємодію між адсорбентом та адсорбатом, передбачала лінійну обернено пропорційну залежність між теплотою адсорбції молекул адсорбату та ступенем заповнення поверхні адсорбенту. Для встановлення механізму адсорбції та розподілу теплоти Гауса на гетерогенній поверхні адсорбенту використовується модель Дубініна-Радушкевича.

Для визначення природи адсорбційної взаємодії вирішальними є значення термодинамічних величин процесу. До основних термодинамічних характеристик процесу адсорбції належить:

– зміна вільної енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) – частина енергетичного ефекту адсорбції, що визначає можливість (імовірність) перебігу ( $\Delta G < 0$ ) процесу самочинно;

- зміна ентальпії ( $\Delta H$ ) – тепловий ефект адсорбційної взаємодії сорбент-сорбат;
- зміна ентропії ( $\Delta S$ ) – міра неупорядкованості молекул адсорбату.

*Модель Ленгмюра.* Ізотерма адсорбції Ленгмюра представлена рівнянням:

$$Q_{t(e)} = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_{t(e)}}{1 + K_L \cdot C_{t(e)}}$$

де  $C_{t(e)}$  – рівноважна концентрація політванту, мг/дм<sup>3</sup>;

$Q_{t(e)}$  – рівноважна адсорбція (кількість політванту адсорбована грамом сорбенту), мг/г;

$K_L$  – константа рівняння Ленгмюра, дм<sup>3</sup>/мг;

$Q_0$  – максимальна ємність моношару, мг/г.

Лінеаризована форма рівняння має вигляд:

$$\frac{C_{t(e)}}{Q_{t(e)}} = \frac{C_{t(e)}}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 \cdot K_L}$$

$$y = ax + b.$$

Для перевірки відповідності адсорбції моделі Ленгмюра будують графік залежності  $C_{t(e)}/Q_{t(e)} = f(C_{t(e)})$ . За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують  $Q_0$ , мг/г:

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{Q_0} \Rightarrow Q_0 = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}$$

Константу ізотерми Ленгмюра  $K_L$  (дм<sup>3</sup>/мг) визначають використовуючи значення  $b$  вільного члена лінійної залежності  $C_{t(e)}/Q_{t(e)} = f(C_{t(e)})$ :

$$b = \frac{1}{Q_0 \cdot K_L} \Rightarrow K_L = \frac{1}{b \cdot Q_0}$$

Результати заносять до табл. 5.

*Модель Фрейндліха.* Рівняння моделі адсорбції Фрейндліха описується рівнянням:



$$Q_{t(e)} = K_f \cdot C_{t(e)}^{\frac{1}{n}},$$

де  $C_{t(e)}$  – рівноважна концентрація поллютанту, мг/дм<sup>3</sup>;

$Q_{t(e)}$  – рівноважна адсорбція (кількість поллютанту адсорбована грамом сорбенту), мг/г;

$K_f$  – константа рівноваги Фрейндліха, мг/г;

$1/n$  – параметр, що вказує на інтенсивність взаємодії адсорбент-адсорбат.

Лінеаризована форма рівняння має вигляд:

$$\ln Q_{t(e)} = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_{t(e)},$$

$$y = ax + b.$$

Відповідність адсорбції до ізотерми Френдліха визначати шляхом побудови лінійної залежності, що відповідає координатам  $\ln(Q_{t(e)})=f(\ln(C_{t(e)}))$ . За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують параметр  $n$ :

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} \Rightarrow n = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} .)$$

Розрахувати константу ізотерми Френдліха  $K_f$  (мг/г), використовуючи значення  $b$  вільного члена лінійної залежності  $\ln(Q_{t(e)})=f(\ln(C_{t(e)}))$ .

$$b = \ln K_f \Rightarrow K_f = e^b .$$

Результати математичного моделювання занести до табл. 5.

*Модель Тьомкіна.* Рівняння адсорбційної моделі Тьомкіна:

$$Q_{t(e)} = B \ln(A_T \cdot C_{t(e)}),$$

$$B = \frac{R \cdot T}{b_T},$$

де  $C_{t(e)}$  – рівноважна концентрація поллютанту, мг/дм<sup>3</sup>;

$Q_{t(e)}$  – рівноважна адсорбція (кількість політанту адсорбована грамом сорбенту), мг/г;

$A_T$  – константи рівноваги ізотерми Тьомкіна,  $\text{дм}^3/\text{г}$ ;

$b_T$  – константа ізотерми Тьомкіна;

$B$  – константа теплоти адсорбції, Дж/моль;

$R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К.

Модель Тьомкіна у лінеаризованій формі виглядає наступним чином:

$$Q_{t(e)} = B \cdot \ln A_T + B \cdot \ln C_{t(e)},$$

$$y = ax + b.$$

Математичне моделювання за даною моделлю проводять наступним чином. Будується лінійна залежність рівняння Тьомкіна у координатах  $Q_{t(e)} = f(\ln(C_{t(e)}))$  і за тангенсом кута нахилу отриманої прямої визначають параметр  $B$ :

$$a = \operatorname{tg} \alpha = B.$$

Розраховують константу рівноваги ізотерми Тьомкіна  $A_T$  ( $\text{дм}^3/\text{г}$ ), використовуючи значення  $b$  вільного члена лінійної залежності  $Q_{t(e)} = f(\ln(C_{t(e)}))$ .

$$b = B \ln A_T \Rightarrow A_T = e^{\frac{b}{B}}.$$

Розраховані параметри вносять до табл. 5.

*Модель Дубініна-Радушкевича.* Модель адсорбції описується рівнянням:

$$Q_{t(e)} = (Q_s) \exp(-K_{ad} \cdot \varepsilon^2),$$

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_{t(e)}}\right),$$

де  $C_{t(e)}$  – рівноважна концентрація політанту, мг/дм<sup>3</sup>;

$Q_{t(\varepsilon)}$  – рівноважна адсорбція (кількість політанту адсорбована грамом сорбенту), мг/г;

$Q_s$  – теоретична ємність насичення сорбенту, мг/г;

$K_{ad}$  – константа рівноваги ізотерми Дубініна-Радускевича, моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>;

$\varepsilon$  – константа ізотерми Дубініна-Радускевича.

Лінеаризована форма рівняння:

$$\ln Q_{t(\varepsilon)} = -K_{ad} \cdot \varepsilon^2 + \ln Q_s.$$

Для моделювання адсорбції відповідно до ізотерми Дубініна-Радускевича необхідно побудувати графік залежності  $\ln Q_{t(\varepsilon)} = f(\varepsilon^2)$ . За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують константу  $K_{ad}$ , моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>:

$$a = \operatorname{tg} \alpha = -K_{ad} \Rightarrow K_{ad} = -\operatorname{tg} \alpha.$$

Визначають теоретичну ємність насичення сорбенту  $Q_s$  (мг/г), використовуючи значення  $b$  вільного члена лінійної залежності  $\ln Q_{t(\varepsilon)} = f(\varepsilon^2)$ :

$$b = \ln Q_s \Rightarrow Q_s = e^b.$$

Розраховують енергію, затрачену на вилучення молекул політанту з сорбційного середовища  $E$ , кДж/моль:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}}.$$

За коефіцієнтом кореляції ( $R^2$ ) визначають моделі, що найкраще описують процес сорбції барвників на певних зразках сорбентів.

#### *Моделювання кінетики*

*Дифузійна модель Бойда-Адамсона.* Дифузійна модель кінетики Бойда-Адамсона описується рівнянням:

$$F = \frac{\theta_t}{\theta_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r^2}\right),$$

де  $\theta_t$  і  $\theta_\infty$  – це ступінь насичення сорбенту після сплину часу  $t$  та при безкінечній тривалості процесу, відповідно;

$F$  – ступінь досягнення рівноваги;

$D$  – дифузійний коефіцієнт дифузії,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;

$r$  – радіус частинок сорбенту,  $\text{мм}$ ;

$n$  – ряд цілих чисел 1, 2, 3, 4, 5.

Критерій Фур'є:

$$\frac{D \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2} = Bt.$$

де  $Bt$  – константа швидкості дифузії, що дорівнює:

$$B = \frac{D \cdot \pi^2}{r^2}.$$

При підстановці вище наведених рівнянь одержуємо:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2),$$

де  $Bt$  – безрозмірна величина, що є рішенням моделі дифузії у твердій частці.

Значення  $Bt$  встановлюють відповідно до експериментально визначеної величини  $F$  за таблицею рішень дифузійної моделі Бойда-Адамсона (табл. 6).

Таблиця 6. Рішення моделі дифузії

$Bt \cdot 10^4$	$F$	$Bt \cdot 10^2$	$F$	$Bt$	$F$
0,1	0,0035	0,2	0,035	0,8	0,720
0,2	0,0050	1,0	0,090	1,0	0,775
0,4	0,0070	2,0	0,125	1,3	0,818
0,6	0,0083	3,0	0,155	1,5	0,865
0,8	0,0095	4,0	0,180	2,0	0,915
1,0	0,0105	5,0	0,205	2,5	0,950
1,5	0,0130	6,0	0,225	3,0	0,970
2,0	0,0153	8,0	0,265	3,5	0,980
3,0	0,0190	10,0	0,300	–	–
4,0	0,0228	15,0	0,365	–	–
5,0	0,0240	20,0	0,420	–	–
6,0	0,0260	25,0	0,462	–	–
8,0	0,0300	30,0	0,497	–	–
10,0	0,0340	40,0	0,555	–	–
15,0	0,0420	50,0	0,605	–	–

20,0	0,0480	60,0	0,650	–	–
30,0	0,0590	70,0	0,690	–	–

Для визначення дифузійного лімітування процесу адсорбції будують графічні залежності  $Vt$  і  $-\ln(1-F)$  від  $t$ . Наявність лінійної залежності  $Vt=f(t)$  свідчить, що лімітуючою стадією адсорбції є внутрішня дифузія поллютанту в частці сорбенту, а лінійної залежності  $-\ln(1-F)=f(t)$  – що швидкість адсорбції визначається стадією зовнішньої дифузії.

За умови лінійності залежності  $Vt = f(t)$ , величина константи  $V$  відповідає тангенсу кута нахилу прямої  $Vt=f(t)$ , розраховують як середнє значення коефіцієнта дифузії за формулою,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ :

$$D = \frac{V \cdot r^2}{\pi^2}.$$

Отримані результати досліджень вносять у табл. 7.

*Модель псевдо-першого порядку.* Модель швидкості псевдо-першого порядку, що запропонована Лагергреном, представлена у вигляді:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \cdot (Q_{t(e)} - Q_t),$$

де  $Q_{t(e)}$  і  $Q_t$  – сорбційна ємність барвників при рівновазі та у деякий момент часу  $t$ , мг/г;

$k_1$  – константа швидкості псевдо-першого порядку,  $\text{хв}^{-1}$ .

Рівняння (32) при інтегруванні з граничними умовами від  $t = 0$  до  $t = t$  та від  $Q_t = 0$  до  $Q_{t(e)} = Q_t$  приймає наступний вигляд:

$$\ln(Q_{t(e)} - Q_t) = \ln(Q_{t(e)}) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t.$$

Моделювання кінетики адсорбції згідно моделі псевдо-першого порядку проводять шляхом побудови лінійної залежності  $\ln(Q_{t(e)} - Q_t) = f(t)$ . За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують константу швидкості псевдо-першого порядку,  $\text{хв}^{-1}$ :

$$a = \text{tg} \alpha = -\frac{k_1}{2,303} \Rightarrow k_1 = -2,303 \cdot \text{tg} \alpha.$$

Визначають значення величини рівноважної сорбційної ємності  $Q_{t(e)}$  (мг/г), використовуючи значення  $b$  у лінійній залежності  $\ln(Q_{t(e)} - Q_t) = f(t)$ :

$$b = \ln Q_{t(e)} \Rightarrow Q_{t(e)} = e^b.$$

Результати розрахунків занести у табл. 7.

*Модель псевдо-другого порядку.* Для опису процесу сорбції у водних розчинах також використовується модель швидкості псевдо-другого порядку:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 \cdot (Q_{t(e)} - Q_t)^2,$$

де  $Q_{t(e)}$  і  $Q_t$  – сорбційна ємність барвників при рівновазі та у деякий момент часу  $t$ , мг/г;

$k_2$  – константа швидкості псевдо-другого порядку,  $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ .

Інтегральна форма класичного рівняння швидкості псевдо-другого порядку має вигляд:

$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot Q_{t(e)}^2} + \frac{t}{Q_{t(e)}}}.$$

Дане рівняння можна представити як:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_{t(e)}^2} + \frac{t}{Q_{t(e)}}.$$

Моделювання кінетики адсорбції за моделлю псевдо-другого порядку проводять наступним чином. Будують лінійну залежність, що відповідає даному рівнянню у координатах  $t/Q_t = f(t)$ . За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують значення величини рівноважної сорбційної ємності  $Q_{t(e)}$  (мг/г):

$$a = \text{tg} \alpha = \frac{1}{Q_{t(e)}} \Rightarrow Q_{t(e)} = \frac{1}{\text{tg} \alpha}.$$

Розраховують константу швидкості використовуючи значення  $b$  у лінійній залежності  $t/Q_t = f(t)$ :

$$b = \frac{1}{k_2 \cdot Q_{i(e)}^2} \Rightarrow k_2 = \frac{1}{b \cdot Q_{i(e)}^2}.$$

*Визначення термодинамічних параметрів адсорбції*

За допомогою наступного рівняння можна обчислити зміну вільної енергії Гіббса для процесу адсорбції при різних температурах:

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

де  $R$  – газова постійна, Дж/(моль·К);

$K$  – константа рівноваги;

$T$  – температура, К.

Розрахувати значення константи рівноваги:

$$K = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}},$$

де  $C_{Be}$  і  $C_{Ae}$  – рівноважні концентрації політанту в адсорбенті і в розчині, відповідно.

Зміну вільної енергії Гіббса можна записати за допомогою величин зміни ентальпії ( $\Delta H^\circ$ ) і зміни ентропії ( $\Delta S^\circ$ ):

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ.$$

Комбінування рівнянь (41) і (43) приводить к такому виразу:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT},$$

$$y = ax + b.$$

Будують залежності логарифму константи рівноваги адсорбції від оберненої до температури величини  $\ln K = f(1/T)$ . За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують зміни ентальпії  $\Delta H^\circ$ :

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \Rightarrow \Delta H^{\circ} = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Зміну ентропії  $\Delta S^{\circ}$  розраховують згідно формули:

$$b = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \Rightarrow \Delta S^{\circ} = b \cdot R.$$

З визначених  $\Delta H^{\circ}$  та  $\Delta S^{\circ}$  розраховують значення зміни вільної енергії Гіббса за температур 293, 323 та 343 K.

### **СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3**

1. Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., & Haghdoost, S. (2021). Fundamentals of Adsorption Technology. *Interface Science and Technology*, 1–70. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818805-7.00001-1>
2. Azizian, S., & Eris, S. (2021). Adsorption isotherms and kinetics. *Interface Science and Technology*, 445–509. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818805-7.00011-4>
3. Brazesh, B., Mousavi, S. M., Zarei, M., Ghaedi, M., Bahrani, S., & Hashemi, S. A. (2021). Biosorption. *Interface Science and Technology*, 587–628. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818805-7.00003-5>



## РОЗДІЛ 4 ФОТОКАТАЛІТИЧНІ МЕТОДИ У ВОДООЧИЩЕННІ

### 4.1 Використання фотокаталітичних процесів для очищення стічних вод

Фотокаталіз відноситься до процесів прискорення хімічних реакцій (окиснення або відновлення), викликане активацією каталізатора (напівпровідника), зазвичай оксиду металу, ультрафіолетовим або видимим випромінюванням. Він останнім часом становиться досить розповсюдженим методом для очищення води і повітря від органічних, а, в деяких випадках, і від неорганічних сполук. Як фотокаталізатори, у першу чергу, розглядають такі напівпровідникові матеріали як  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{WO}_3$ .

В 1972 році японські вчені Фудзісіма й Хонда винайшли, що на електроді з  $\text{TiO}_2$  під дією УФ вода може окиснюватися до кисню. Це відкриття поклало початок дослідженням щодо фотоіндукованих окислювально-відновних реакцій на поверхнях напівпровідників.

Фотокаталітичні властивості каталізаторів характеризуються такими параметрами як активність та ефективність. Активність фотокаталізатору залежить від здатності каталізатору створювати пари електрон-дірка; останні здатні генерувати вільні радикали, що вступають у вторинні фотокаталітичні реакції. Ефективність фотокаталізатору визначається квантовим виходом фотокаталітичної реакції і спектром дії фотокаталізатору.

Квантовий вихід фотореакції – це відношення числа молекул продукту, що утворюються у результаті фотокаталітичної реакції, до числа квантів світла, що поглинені каталізатором. Квантовий вихід можна представити як:

$$\Phi = \eta_i \cdot \eta_r,$$

де  $\eta_i$  – частка носіїв заряду, що досягла поверхні;

$\eta_r$  – частка носіїв заряду, що вступила у корисну реакцію (тобто ті носії, які уникнули рекомбінації<sup>1</sup>).

---

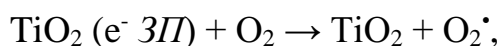
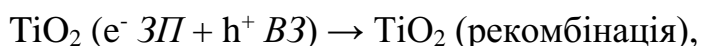
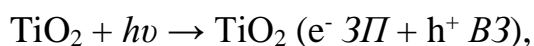
<sup>1</sup> Рекомбінація – це процес, що характеризується зменшенням носіїв заряду за рахунок зіткнення з зарядами протилежного знаку і який є зворотній процесу іонізації.

## 4.2 Що таке фотокаталіз, основи фотокаталітичного методу та його особливості

Для напівпровідникових частинок як фотокаталізаторів розрізняють наступні стадії процесу фотореакції.

- 1) Поглинання світла фотокаталізатором і створення у ньому електрон-дірочної пари;
- 2) Дифузія електронів і дірок до поверхні фотокаталізатору;
- 3) Об'ємна рекомбінація електронів і дірок;
- 4) Поверхнева рекомбінація електронів і дірок ;
- 5) Перебіг фотокаталітичних реакцій електронів і дірок з адсорбованими на фотокаталізаторі молекулами.

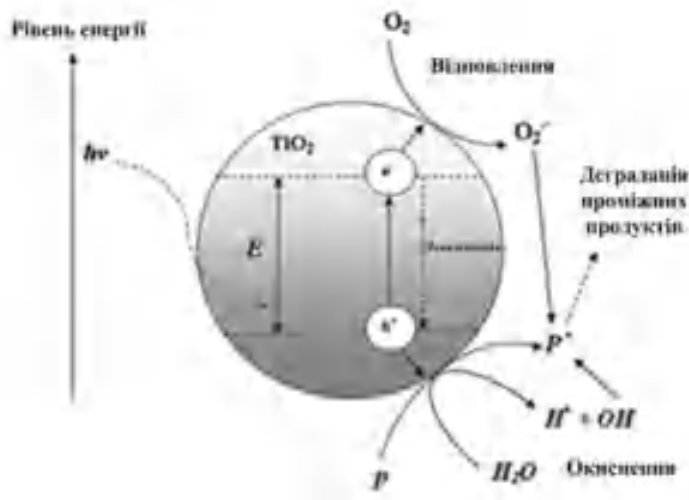
Механізм утворення фотоактивної поверхні каталізатору включає утворення дірок у валентній зоні ( $h^+_{VB}$ ) і електронів у зоні провідності ( $e^-_{CB}$ ) за рахунок поглинання фотону енергії, яка більше або дорівнює ширині забороненої зони ( $h\nu \geq E_{BG}$ ) напівпровідника (для  $TiO_2$  ширина забороненої зони дорівнює: для рутилу – 3,0 eV, для анатазу – 3,2 eV). При цьому, дірки сприяють утворенню гідроксидних радикалів і окисненню органічних сполук, а електрони – супероксидних радикалів і реакціям розкладання та окиснення. Отже, фотокаталітична активність напівпровідникових структур (зокрема,  $TiO_2$ ) характеризується гідроксидними і супероксидними радикалами, які отримуються за реакціями:



де ЗП – зона провідності,

ВЗ – валентна зона.

Схематично механізм фотоактивації напівпровідникової частинки ультрафіолетовим випромінюванням зображено на рис. 4.8.



**Рис. 4.1.** Схематичне зображення механізму фотоактивації і фотокаталізу на поверхні  $\text{TiO}_2$  [30]:  $P$  – полютанти,  $E$  – ширина забороненої зони

Розрахувати довжину хвилі кванту світла, що має потрібну енергію можливо за відомою формулою:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda,$$

де  $h$  – постійна Планка,  $\text{eV} \cdot \text{с}$  ( $\text{Дж} \cdot \text{с}$ );

$\nu$  – частота,  $1/\text{с}$  ( $\text{Гц}$ );

$c$  – швидкість світла,  $\text{м}/\text{с}$ ;

$\lambda$  – довжина хвилі,  $\text{м}$ .

Підстановлюючи значення енергії в вище наведену формулу, знаходимо, що для створення вільних електронів і дірок у частинці  $\text{TiO}_2$ , довжина хвилі кванта світла для опромінення повинна бути не менше  $390 \text{ нм}$ .

Отже, при опроміненні фотокаталізаторів з енергією більше, ніж  $3,2 \text{ eV}$  утворюються вільні електрон і дірка. Захоплені поверхнею електрон і дірка є цілком конкретними хімічними частинками. Наприклад, електрон – це  $\text{Ti}^{3+}$  на поверхні  $\text{TiO}_2$ , а дірка (електронна вакансія) локалізується на поверхневому оксигені, утворюючи  $\text{O}^-$  (див. рис. 4.9). Вони є реакційно здатними з відповідними потенціалами: електрону  $\sim -0,1\text{В}$ , а дірки  $\sim +3\text{В}$  (відносно нормального водневого електроду).

Електрон, який досяг поверхні частинки напівпровідника під дією випромінювання, здатен реагувати з адсорбованим на ньому киснем, у результаті можуть перебувати наступні реакції:



при цьому утворюються такі сильні окисники, як окисник ( $O^{\cdot-}$ ), так і супероксидний ( $O_2^{\cdot-}$ ) і гідроксидний ( $OH^{\cdot-}$ ) радикали.

Утворенні гідроксидні і супероксидні радикали вступають у реакції з органічними поллютантами і відбувається окиснення останніх. Загальну схему фотокаталітичної деградації органічних полютантів можна представити як:

$TiO_2/h\nu$



Таким чином, перебіг фотокаталітичного окиснення органічних полютантів відбувається за наступними стадіями:

1. Перенесення маси органічного полютанту з рідкої фази до поверхні  $TiO_2$ .
2. Адсорбція органічного полютанта на фотоактивовану поверхню  $TiO_2$ ;
3. Фотокаталітичні реакції на поверхні  $TiO_2$ .
4. Десорбція продуктів (в тому числі, і проміжних) з поверхні  $TiO_2$ .
5. Масоперенос продуктів у водне середовище.

Згідно представленого механізму, вочевидь, що для ефективного проведення фотокаталітичного процесу у видимому діапазоні світла  $TiO_2$  повинен мати високу питому площу поверхні (з метою підвищення ефективності адсорбції органічних сполук), малі розміри частинок (для зменшення рекомбінації електронів і дірок), а також меншу ширину забороненої зони. Останнє впливає з наступних міркувань. Довжина хвилі світла, яка необхідна для фотоактивації поверхні титану (IV) оксиду, повинна бути меншою за 390 нм. Виходячи з цього,  $TiO_2$  буде поглинати тільки УФ-випромінювання. Частка останнього у видимому діапазоні світла близько 4%. Отже, такий

фотокаталізатор не буде ефективним у видимому діапазоні світла. До того ж, забезпечення УФ-випромінювання для перебігу фотокаталітичного процесу буде викликати додаткові енергозатрати. У той же час, частка видимого природного випромінювання у спектрі становить до 43 %. Таким чином, створення каталізатору на основі титану (IV) оксиду, який б працював у видимому діапазоні випромінювання, є дуже важливою науково-практичною задачею, для рішення якої необхідне зменшувати ширину забороненої зони каталізатору на основі  $\text{TiO}_2$ .

### **4.3 Шляхи збільшення фотокаталітичної активності фотокаталітичних напівпровідникових структур**

На сьогодні, на жаль, дуже маленький квантовий вихід у такої системи. Необхідне враховувати, що для отримання 1 молекули кисню необхідно розкласти 2 молекули води. Для цього необхідно затратити 113,4 ккал/моль. Ультрафіолетове світло (252 нм) практично відсутнє у сонячному випромінюванні (0,3-1мкм), яке падає на поверхню Землі. За для збільшення квантового виходу у процесі фотолізу воду науковці в усьому світі синтезують високоактивних фотокаталізаторів, які б до того ж працювали у видимому діапазоні світла.

До методів інтенсифікації фотокаталітичної активності (як у процесах ФТО, так і при фотолізі води) та збільшення її у видимому діапазоні випромінювання належить метод нанесення металів на поверхню  $\text{TiO}_2$  або створення на основі останнього нанокмполітів.

Нанесення металевих допантів (зазвичай, благородних металів, а в останній час – і d-металів) на поверхню напівпровідника істотно змінює фізико-хімічні властивості поверхні, завдяки чому змінюються й фотокаталітичні властивості. Наявність металу на поверхні  $\text{TiO}_2$  може змінювати кінцевий склад продуктів і/або швидкість фотокаталітичної реакції [32]. Фотокаталітичний процес на таких нанесених системах можливий за умови незначного покриття напівпровідника металом. При цьому на контакті метал-напівпровідник виникає

бар'єр Шоттки, де метал грає роль власне каталізатора за рахунок зміни електронної структури напівпровідника. Після збудження електрон мігрує до металу, яким він і захоплюється, а електрон-діркова рекомбінація пригнічується. Дірки дифундують до поверхні напівпровідника, де вступають у фотокаталітичні реакції. Зменшення електронної густини в напівпровіднику веде до збільшення кислотності гідроксидних груп на поверхні, що також впливає на фотокаталітичні властивості напівпровідника. На практиці особливо часто використовується система Pt/TiO<sub>2</sub>. Нанесення платини на поверхню TiO<sub>2</sub> виявляється особливо ефективним для фотокаталітичних реакцій, в яких виділяється газ.

Створення композитів (зокрема, гетероструктур) на основі двох напівпровідників представляє перспективний напрямок для збільшення ефективності фотокаталітичного процесу, завдяки кращому розподілу зарядів і розширенню діапазону діючого світла [33]. Так, наприклад, для композиційного фотокаталізатора CdS-TiO<sub>2</sub> при використанні кванту світла менше 3,2 eV (ширина забороненої зони TiO<sub>2</sub>), але більше 2,5 (ширина забороненої зони CdS), його енергії не вистачає для прямого збудження TiO<sub>2</sub>, але цілком достатньо для перенесення електрона з валентної зони CdS у зону провідності. Відповідно до цієї схеми дірки, що утворилися у валентній зоні CdS в результаті збудження, залишаються у частинці CdS, тоді як електрон переноситься у зону провідності TiO<sub>2</sub>, завдяки чому і збільшується ефективність фотокаталітичного процесу. Розділені електрони і дірки потім можуть брати участь у процесі електронного переносу на поверхні за участю адсорбата.

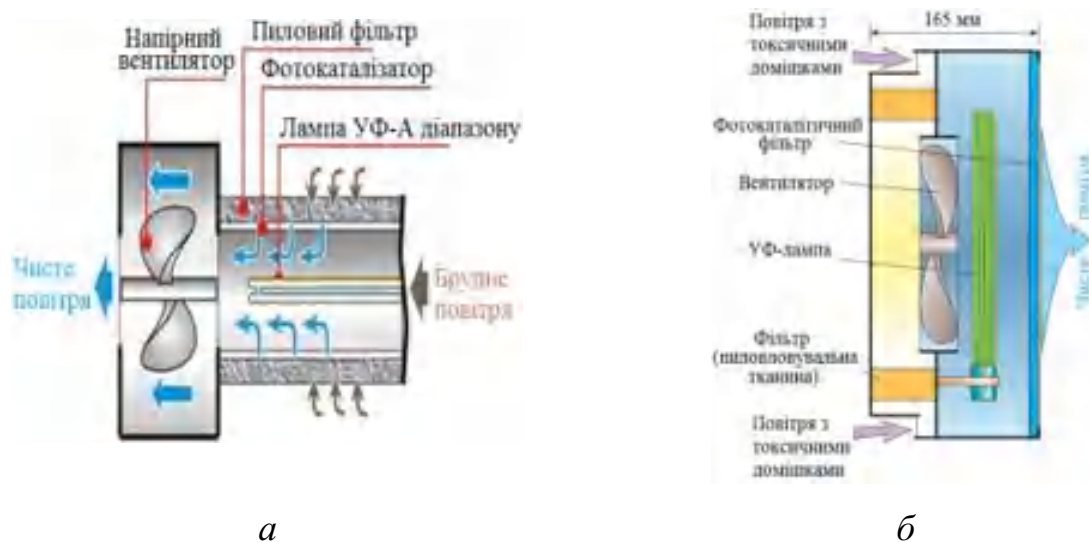
#### **4.4 Обладнання для проведення фотокаталітичного очищення стічних вод від органічних речовин та технологічні схеми, де є раціональність для їх застосування**

Фотокаталітичне очищення може використовуватись для очищення від органічних сполук як із повітря, так і водних розчинів.

До переваг технологій очищення повітря і стічних вод (СВ) від шкідливих сполук можна віднести те, що органічні речовини або повністю деградуються

(мінералізуються), або руйнуються до нешкідливих. До недоліків ФТО повітря відноситься низька ефективність ФТО вологого повітря за рахунок незмочуваності поверхні  $TiO_2$ . До недоліків ФТО стічних вод – проточні реактори малоефективні із-за повільної дифузії у воді органічних сполук до поверхні  $TiO_2$ , а використання суспензії  $TiO_2$  не технологічно у результаті складності видалення тонкодисперсних частинок  $TiO_2$ . До того ж, як при очищенні повітря, так і СВ застосовуються УФ-лампи, що також привносить деякі недоліки ФТО-технології, а саме: необхідність їх періодичної заміни, значні енергозатрати, необхідність утилізації у випадку використання ртутних ламп.

Типові пристрої для фотокаталітичного очищення повітря зображено на рис. 4.9. Даний пристрій складається з пористого носія (звичайне пористе скло), на якому нанесений  $TiO_2$ , і який опромінюється УФ-світлом. При пропусканні забрудненого органічними речовинами повітря органічні молекули сорбуються на поверхні  $TiO_2$  і під дією УФ-опромінення розкладаються (в ідеальному випадку органічні молекули окислюються до  $CO_2$  і води). Таким чином, повітря очищується і виводиться з пристрою вентилятором. Такі пристрої ФТО повітря виробляються такими виробниками, як «Toshiba», «Sharp», «TOTO».



**Рис. 4.9.** Пристрої для ФТО повітря: а – лабораторний фотореактор, б – промисловий фотореактор

Аналогічно перебігають фотокаталітичні реакції й у водних розчинах. Причому, згідно літературних даних [31] сьогодні майже всі органічні сполуки можуть бути окиснені на фотокаталізаторах під дією УФ-світла.

На рис. 4.10 зображені пристрої, що використовують для дослідження фотокаталітичних реакцій у водних розчинах та проведення ФТО води у промислових масштабах.

Як лабораторна комірка (рис. 4.10, а), так і промислові реактори (рис. 4.10, б) містять такі основні елементи, як занурювальна УФ-лампа, шар  $\text{TiO}_2$  нанесений на поверхню реактора, рубашка охолоджувальна. Окрім цього, у промисловому реакторі міститься патрубок з тангенціальним вводом стічної води. У результаті останнього забезпечується турбулентний режим у реакторі, який сприяє збільшенню швидкості фотокаталітичного розкладання органічних речовин.

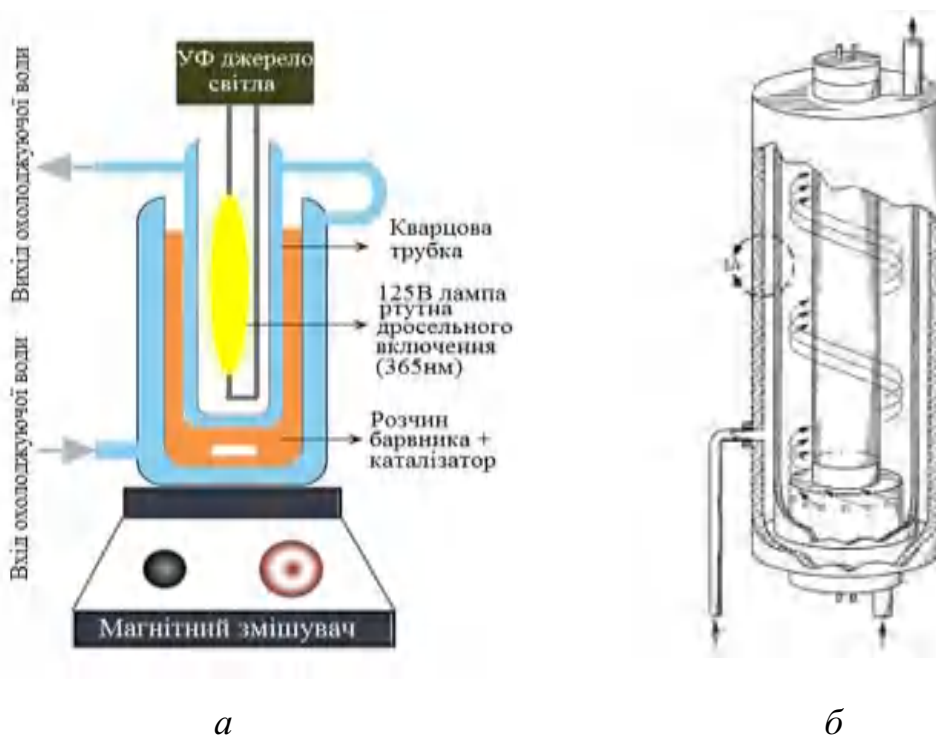
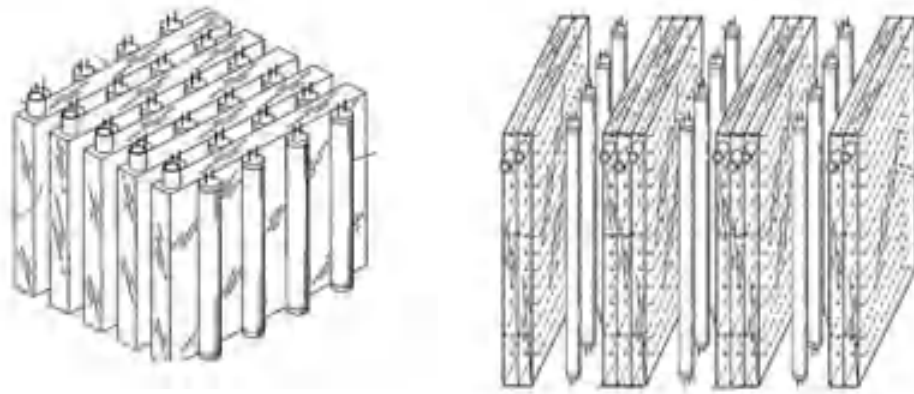


Рис. 4.10. Пристрої для ФТО води: а – лабораторна комірка, б – промисловий реактор

З метою інтенсифікації роботи проточних реакторів (для збільшення швидкості дифузії) розроблені блокові фотореактори, конструкції яких зображено на рис. 4.11.





**Рис. 4.11.** Приклади блокових фотореакторів, виконаних по типу «бутерброд»

Ці фотореактори містять блоки з панелями реакторів пов'язаних між собою панелями УФ-ламп, що виконані по типу «бутерброд». Між собою панелі реакторів зв'язані каналами з метою збільшення часу перебування у реакторі. Така конструкція фотореактору забезпечує досить високу ефективність фотокаталітичного розкладання органічних речовин.

При використанні досить фотоактивних каталізаторів можливо очищувати водні розчини від барвників, фенольних сполук, пестицидів, фармацевтичних препаратів, знищувати мікроорганізми тощо.

#### **СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4**

1. Photocatalysis in Water Treatment: From Fundamentals to Applications / by Mohammed S. A. S. K. Al-Duaij. – Elsevier, 2021.
2. Photocatalytic Water Treatment: Principles and Applications / by D. F. Lima, M. R. R. de Oliveira, J. A. M. Lima. – CRC Press, 2017.
3. Nanomaterials for Water Treatment" / by T. V. Choudhury, M. A. Bhuiyan, S. D. Ghosh. – Springer, 2020.

## РОЗДІЛ 5 УЛЬТРАФЛОКУЛЯЦІЯ

### 5.1 Особливості процесів флокуляції

Ультрафлокуляція та флокуляція — це два різних процеси, пов'язаних з об'єднанням частинок в скупчення, але вони відрізняються за інтенсивністю та механізмами дії.

Флокуляція — це процес, під час якого частинки об'єднуються в більші агломерати або флоки. Це зазвичай відбувається за допомогою додаткових речовин, які називають флокулянтами чи коагулянтами.

Ультрафлокуляція — це більш інтенсивний процес, де частинки об'єднуються в надвеликі скупчення. Вона зазвичай виникає без додаткових хімічних допоміжних речовин, і відбувається під впливом фізичних чи електростатичних сил. Цей процес є більш ефективним та інтенсивним методом об'єднання частинок, порівняно з традиційною флокуляцією.

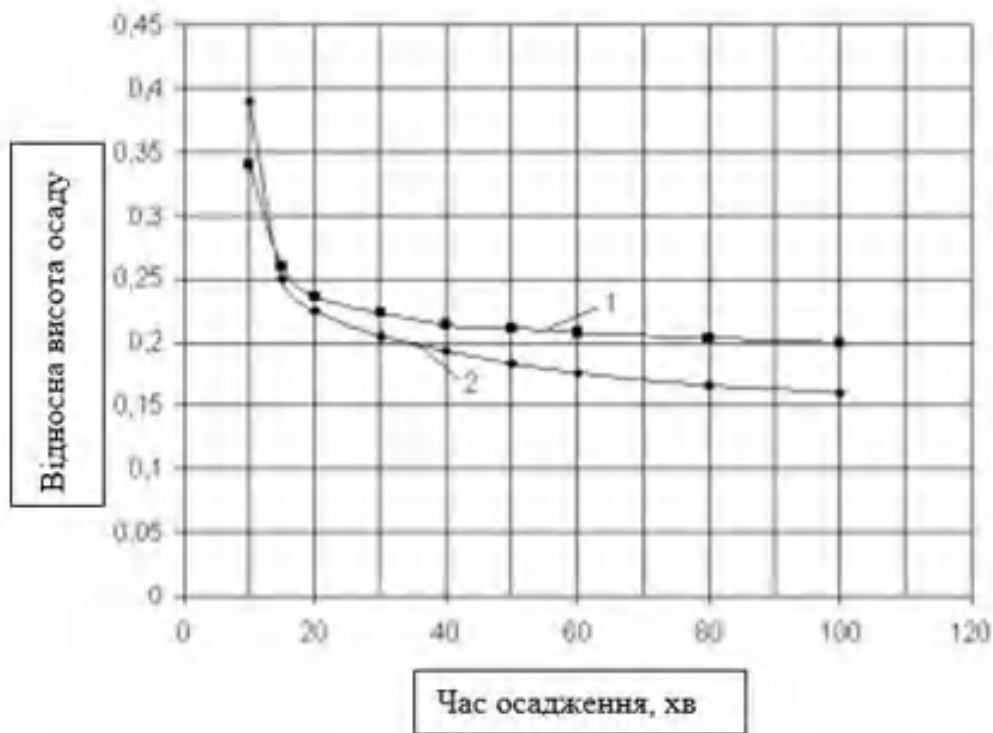
Ультрафлокуляцію визначають як: флокуляцію, що виконується в дуже неоднорідному гідродинамічному полі ( $\epsilon > 1$  [Дж/кг с],  $G > 10^3$  [с<sup>-1</sup>]), який використовується в основному для флокуляції диспергованих, розведених суспензій ( $\varphi < 10^{-3}$ ) [2]. Цей процес може відбуватися за різних умов, таких як зміна концентрації та температури. Ультрафлокуляція використовується в технологіях очищення води та інших процесах для видалення частинок з розчинів.

### 5.2 Переваги ультра флокуляції для очищення стічних вод

Ультрафлокуляція має кілька переваг, особливо в контексті обробки води та інших дисперсних систем:

#### 1. Ефективність очищення води

Ультрафлокуляція сприяє утворенню великих і стабільних скупчень частинок (флокул), що полегшує їх вилучення з розчину. Це може значно покращити якість води. Цей процес робить його особливо корисним у вирішенні проблем, пов'язаних із суспендованими та колоїдними речовинами в воді.



1 – флокуляція без гідродинамічної обробки, 2 – ультрафлокуляція з гідродинамічною обробкою.

Рисунок 5.1 – Залежність відносної висоти осаду від часу осадження

Результати експерименту, подані на рисунку 5.1 свідчать про те, що в початкові моменти седиментації швидкість опускання межі осаду суспензії, не підданої УФ-гідродинамічної обробки, вище, ніж у суспензії, обробленої в ультрафлокуляторі. Однак, через 15 хвилин, оброблена в ультрафлокуляторі суспензія починає осідати швидше і після 100 хв. обсяг її осаду стає на 25 відсотків меншим, ніж у не обробленої в УФ суспензії. Слід особливо відзначити, що шар освітленої води над УФ-гідродинамічно обробленим осадом набагато чистіше, ніж над осадом не підданим УФ-обробці.

Таким чином, з поданих даних випливає, що УФ-обробка дозволяє не лише суттєво підвищити якість освітленої води, а й на 25% збільшити ущільнення осаду, що автоматично збільшує продуктивність вертикального згущувача за твердим осадом.

## 2. Економія реагентів

Зазвичай для ультрафлокуляції потрібно менше флокулюючих речовин, таких як ультрафлокулянти (коагулянти та полімери), порівняно з іншими методами обробки води, що може зменшити витрати на реагенти.

Ультрафлокулянтами називають хімічні речовини, які використовуються для підвищення ефективності ультрафлокуляції, тобто процесу об'єднання частинок великими флокулами. Ці речовини сприяють формуванню стійких та великих агломератів, які легко можна відокремити від розчину.

Основні типи ультрафлокулянтів включають:

- В якості катіонного полімеру використовують поліакриламід з катіонними групами (СРАМ) у водній обробці та стічних водах;

- Аніонні поліакриламід (АРАМ) можуть бути ефективні для деяких систем, де необхідно взаємодіяти з позитивно зарядженими частинками;

- Неіоногенні полімери використовуються у випадках, коли не потрібна заряджена взаємодія, але важлива стабілізація флокул.

- Коагулянти — це речовини, які сприяють зведенню частинок у великі флоки шляхом їхньої агломерації. Солі алюмінію та заліза: хлорид алюмінію або сульфат заліза використовуються як коагулянти, допомагаючи утворювати великі флокули.

- Деякі ультрафлокулянти можуть бути комбінацією полімерів, коагулянтів та інших хімічних речовин для максимальної ефективності.

### 3. Швидкість процесу

Завдяки високому рівню взаємодії між частинками та швидкому утворенню флокул, ультрафлокуляція може працювати ефективно в режимі реального часу.

### 4. Менший обсяг відходів

Формування великих флокул дозволяє ефективніше відокремлювати відходи від води, зменшуючи кількість відходів, що потребують обробки та видалення.

### 5. Застосування в різних галузях:

Ультрафлокуляцію можна успішно використовувати в різних секторах, таких як обробка води для пиття, стічних вод, а також в промислових процесах, що робить її універсальним методом обробки різноманітних дисперсних систем.

Призначення ультрафлокуляції у різних галузях:

- Використовується для видалення суспендованих та колоїдних частинок з води, забезпечуючи високу якість питної води;
- Ефективно видаляє забруднення зі стічних вод;
- В промисловості може бути використана для обробки води, використовуваної в різних технологічних процесах;
- Використовують в басейнах та ставках для покращення якості води та зменшення утворення водоростей;
- Використовують в системах обробки води, які застосовуються для поливу та відновлення ґрунту в сільському господарстві.

### **5.3 Існуюче та проектне обладнання для реалізації ультрафлокуляції**

Проектні рішення для процесу ультрафлокуляції включають в себе:

1. Вибір апаратів для ультрафлокуляції необхідні для забезпечення ефективного перемішування для сприяння утворенню великих флокул.
2. Використання систем автоматизації та контролю для оптимізації параметрів процесу, таких як температура, час та концентрація флокулюючих речовин.
3. Впровадження систем вимірювання та моніторингу для контролю за якістю води, розмірами флокул та іншими параметрами.
4. Вибір флокулюючих речовин та їх оптимальних концентрацій.
5. Врахування особливостей конкретного водного джерела чи промислового процесу при розробці системи ультрафлокуляції.

Прикладом проектної реалізації є технологічна установка ультрафлокуляції зображена на рисунку 3.1.

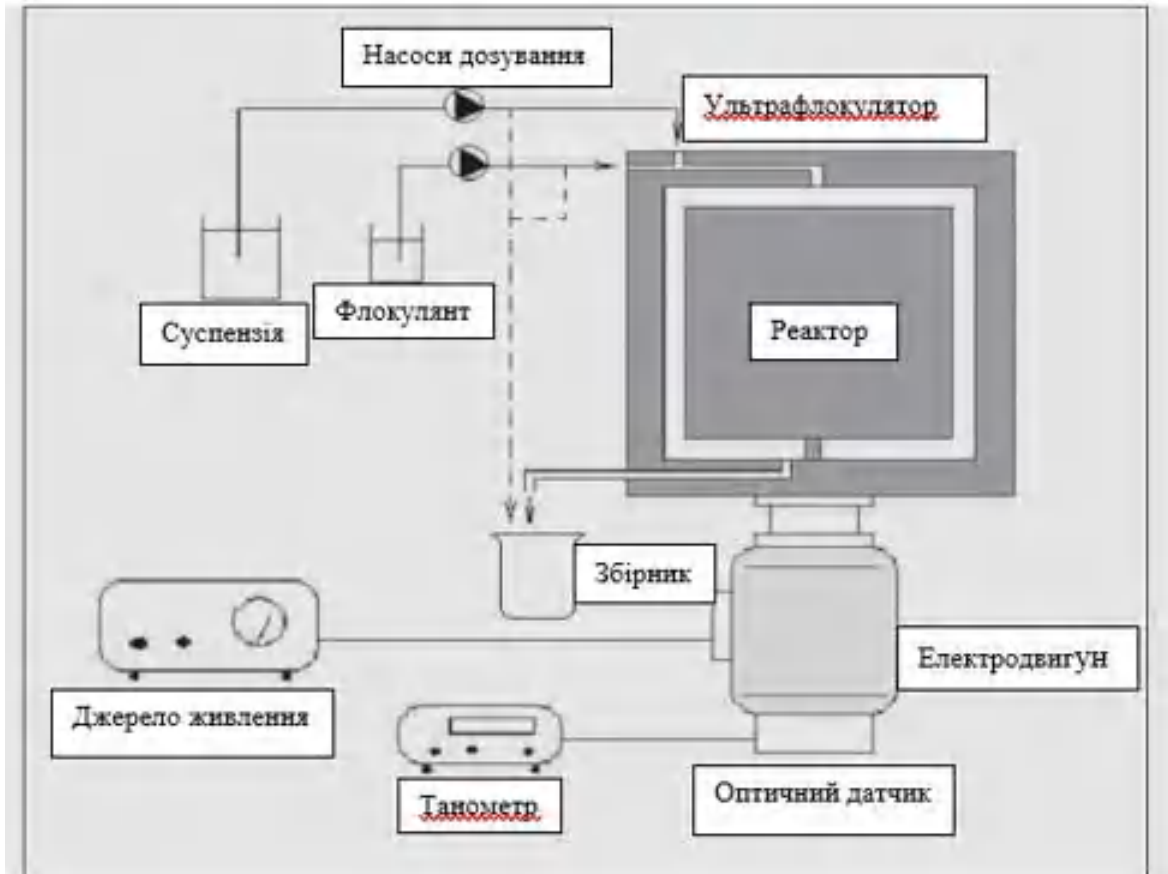


Рисунок 5.2 – Технологічна установка для ультрафлокуляції

Процес реалізується установкою продуктивністю 3,5 л/год, зображеної на рисунку 5.2. В процесі обробки досліджувана суспензія та 0,1% розчин ультрафлокулянта за допомогою насосів дозування безперервно подавались до реактору проточного циліндричного ультрафлокулятора. Концентрацію реагента в суспензії коригували шляхом зміни подачі відповідного насосу дозування. Загальний час обробки суспензії в УФ склад, приблизно, 6 секунд.

#### 5.4 Приклади технологічних схем для використання ультрафлокуляційних процесів

Високоєфективні ультрафлокулятори або реактори, спроектовані для ефективного змішування та взаємодії відповідних реагентів з водою.

Ультрафлокуляційні реактори – використовуються для поліпшення утворення та стабілізації флокул в цьому процесі. Забезпечують додаткове змішування та розподіл флокул, покращуючи ефективність процесу.

Зазвичай встановлюються після флокуляції та перед фільтрацією або іншими процесами очищення води.

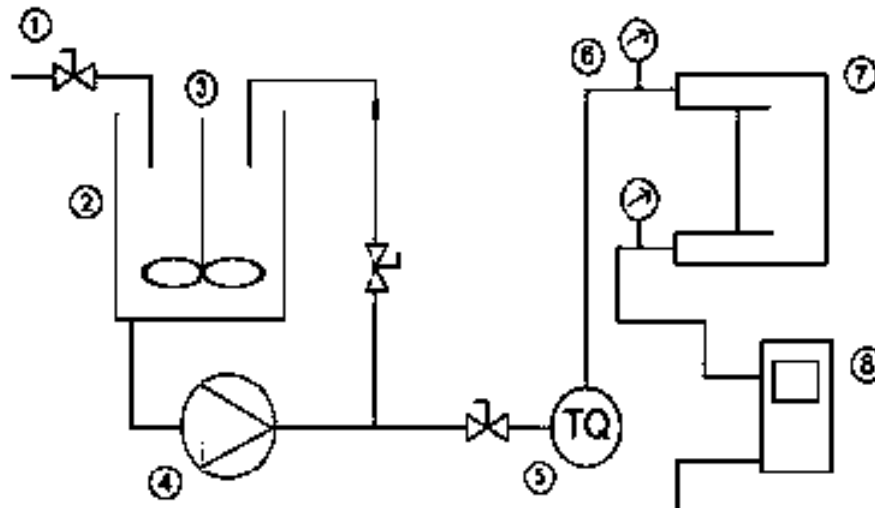
Приклад ультрафлокуляційного реактору зображений на рисунку 5.3.



Рисунок 5.3 – УФ – реактор

Зображений на рисунку 5.3 реактор складається з порожнистого циліндра зі звуженим вхідним отвором. Приклад реалізації наведеного реактору в технологічній схемі зображений на рисунку 5.4.

Ультрафлокуляція є ефективним методом для досягнення високого ступеня очищення води, забезпечуючи видалення навіть дуже малих часток та мікроорганізмів. Там, де присутні різні типи забруднення, включаючи суспендовані частки, колоїди та інші забруднення, ультрафлокуляція може бути вигідною для комплексного очищення.



1 – Лінія подачі води; 2 – Резервуар змішування суспензії; 3 – Змішувач з приводом від електричного двигуна; 4 – Насос; 5 – Витратомір; 6 – Диференціальний манометр; 7 – УФ – реактор; 8 – Камера спостереження флоків;

Рисунок 5.4 Технологічна схема з УФ – реактором

Перед фільтрацією ультрафлокуляція може покращити ефективність фільтраційних процесів, запобігаючи забрудненню та забезпечуючи тривалу роботу фільтрів. В промисловості та інших комплексних системах, де існують унікальні вимоги та складність забруднення, ультрафлокуляція може бути вигідною оскільки потребує меншого використання хімічних реагентів порівняно з іншими видами очищення.

Ультрафлокуляція може доповнювати або оптимізувати процеси коагуляції та флокуляції, але в багатьох випадках вона не повністю замінює ці етапи. Кожен з цих процесів виконує конкретні завдання, і їх оптимальне поєднання може залежати від властивостей води та конкретних потреб системи очищення.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Технології очищення води: основи та процеси / В. В. Бобров, В. М. Бойко, В. М. Ляхович. – Київ: НТУУ «КПІ», 2016.
2. Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological / by Shun Dar Lin. – CRC Press, 2013.



## РОЗДІЛ 6 БІОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

### 6.1 Основи біологічних методів очищення стічних вод

При біологічному очищенні має місце біодеструкція, при якій органічні речовини, що містять вуглець, руйнуються до більш простих хімічних сполук, а неорганічні окислюються до більш високого ступеня окислення.

Першим ступенем біодегазації процесу являється неповне руйнування речовин, що призводить до утворення проміжних продуктів — метаболітів. Це попередня стадія біодегазації.

Наступна дія бактерій може призвести до подальшого розкладання метаболітів та отриманню  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та мінеральних солей. Таке повне руйнування називається кінцевою або повною біодеструкцією (біодегазацією).

В біохімічних процесах беруть участь велика кількість мікроорганізмів, які відрізняються побудовою, формою, розмірами.

Такі мікроорганізми поділяють на 4 групи:

- бактерії (бацилус, протобактерії);
- актиноміцети;
- мікроскопічні гриби;
- дріжджі.

Бактерії, в тому числі актиноміцети, відносяться до прокаріотів — в їх клітинах немає диференційного ядра. Гриби та дріжджі — до еукаріотів — мають ядро. Більшість мікроорганізмів, що беруть участь у процесах очищення стічних вод — гетеротрофи, за виключення синьо-зелених водоростей. Вони здатні засвоювати  $\text{CO}_2$  та сонячну енергію.

Бактерії — одноклітинні мікроорганізми. Вони можуть бути кулеподібної (коки) або циліндричної (палички — прямі, зігнуті) форми. Бактерії розмножуються шляхом бінарного ділення з утворенням двох однакових клітин. Часто актиноміцети теж відносять до бактерій через відсутність ядра. Однак, актиноміцети, на відмінну від бактерій, утворюють міцелій та розмножуються вегетативно. І бактерії, і актиноміцети бувають аеробними та анаеробними.

Мікроскопічні гриби являють собою організми, які ростуть у вигляді довгих гіф (щупальця). Гіфи можуть бути розділені перегородками. Ці перегородки називаються септами. Септи ділять гіфи на окремі клітини. При рості грибів гіфи переплітаються і утворюють розгалужений міцелій. Товщина гіфа і міцелію у грибів більша, ніж у актиноміцетів. Розмножують гриби вегетативно. За типом живлення — гетеротрофи, по відношенню до повітря — аероби.

Дріжджі — одноклітинні мікроорганізми, що відносяться до найпростіших сумчастих грибів — аскоміцетів. Форма клітин — овальна, кулеподібна або витягнута і може змінюватися залежно від умов навколишнього середовища. Дріжджові клітини крупніші за бактеріальні. Розмножуються дріжджі брунькуванням. Більшість дріжджів анаероби.

Мікроби різноманітні за своїми фізіологічними властивостями та необхідності різних умов, в яких вони можуть жити, живитися і розмножуватися. Тому застосування біохімічних методів дає можливість видаляти зі стічних вод різноманітні, навіть токсичні, органічні сполуки.

У живій клітині при біохімічному очищенні одночасно протікають різні багатостадійні процеси:

- окиснення та відновлення;
- синтез та розпад;
- перенесення метильних радикалів ;
- гліколіз.

Гліколіз — це процес розпаду однієї молекули глюкози з виділенням енергії, достатньої для утворення двох молекул АТФ (аденозинтрифосфат). Гліколіз протікає під дією 10 ферментів. Гліколіз може перебігати без використання кисню — анаеробний процес або з киснем — аеробний процес. Розпад молекули глюкози по аеробному дає енергію для відновлення 38-ми молекул АТФ та протікає інтенсивніше у 19 разів у порівнянні з анаеробним.

Деякі мікроорганізми володіють здатністю брати участь у ряді етапів розкладу речовини. Наприклад, вони можуть використовувати білки, вуглеводи, окислювати спирти та кислоти, а потім альдегіди; споживати елементарний

азот і азотоорганічні молекули ( зв'язаний азот). Але є такі мікроорганізми, які здатні споживати лише певні вуглеводи та амінокислоти, не використовуючи інших. Одні види мікроорганізмів можуть проводити розклад органічних речовин до кінця, а інші — тільки до утворення метаболітів.

Мікроорганізми не мають спеціальних органів живлення. Живильні речовини поступають в клітину через всю поверхню тіла і лише при умові розчинення цих речовин у воді або ліпідах. Речовини, нерозчинні у воді, або ті, що утворюють колоїдні розчини ( білки, жири, клітковина), попередньо переводять у водорозчинний стан у результаті дії на них ферментів-каталізаторів. Ферменти викликають гідроліз речовин до більш простих і розчинних у воді речовин. Характерною особливістю ферментів є їх висока специфічність — кожний фермент діє на строго визначену речовину. Тому мікроорганізми виробляють в собі комплекс різноманітних ферментів, що відповідає встановленим його функціональним потребам.

Процес ферментизації протікає з великою інтенсивністю, що забезпечує швидкий обмін між клітиною та навколишнім середовищем. Велике значення має здатність різних речовин проникати всередину клітини.

Поживні речовини, що поступили в клітини служать для синтезу. Багато речовин, які присутні в промислових стічних водах можуть порушувати нормальну життєдіяльність мікроорганізмів.. Механізм дії зводиться до порушення складових частин клітин.

Спирт, ефір, ацетон — плазмолітики — руйнують ліпідну оболонку клітини. Однак існує вихід. Зазвичай ядовиті речовини проявляються при збільшенні концентрацій. До клітини можна прилучити вплив таких ядовитих речовин шляхом поступового збільшення концентрації у воді, що поступає на очищення.

Деякі мікроорганізми мають період адаптації декілька суток (аероби), а інші — декілька місяців (анаероби). Величина рН впливає на хід ферментативних процесів. Для кожного ферменту свій інтервал оптимального рН.

Температура забезпечує не лише інтенсивність, але і можливість розвитку мікроорганізмів. Для кожного мікроорганізму є мінімальна, оптимальна та максимальна температури.

Оптимальна — температура, при якій життєдіяльність протікає найінтенсивніше.

Максимальна — температура, при якій мікроорганізми ще розвиваються.

Мінімальна — температура, при якій життя даного мікроорганізму не можливе.

По відношенню до оптимальної температури всі мікроорганізми ділять на 3 групи:

1. Психрофільні — розвиваються при температурі 0...30°C. Оптимальна температури складає 20 °C;

2. Мезофільні — розвиваються при температурі 3...40-45°C. Оптимальна температури складає 20-25 °C;

3. Термофільні — розвиваються при температурі до 80°C. Оптимальна температури складає 30-60 °C. Їх використовують в основному при анаеробному очищенні стічних вод.

Є організми, які добре розчиняються при низьких і порівняно високих температурах — психротолерантні та термотолерантні. Адаптація мікроорганізмів до температури більше 30 °C відбувається значно важче, ніж для хімічних сполук і потребує більш тривалого часу. Їх проводять поступово, збільшуючи температуру на 1 – 2 °C.

### **6.1.1 Біоценоз та його функціонування**

Біоценоз являє собою сукупність рослин, тварин, грибів та мікроорганізмів, які сумісно посилюють певний простір. Стан біоценозу характеризується визначенням співвідношенням його компонентів одне з одним і наявності супутніх існуванню біоценозу абіотичних факторів.

Складовими частинами біоценозу являються :

- фітоценоз ( сукупність рослин );

- зооценоз ( сукупність тварин );
- мікрценоз ( сукупність грибів );
- мікробіоценоз ( сукупність мікроорганізмів).

Найбільш важливими кількісними показниками біоценозу є:

- біорізноманітність (сукупна кількість видів);
- біомаса

Структури біоценозу:

- видові (по видам);
- просторові (визначається порядок в просторі);
- трофічні.

В очищенні стічних вод використовується 5 видів біоценозу:

- біопліка;
- активний мул;
- анаеробні мікроорганізми;
- Спеціальні селекціоновані мікроорганізми;
- Гідробіоценози, що утворюються просторову секцією живих організмів (кожний наступний вид поглинає попередній).

Принципова технологічна схема очищення стічних вод включає три стадії:

1. Первинне очищення.
2. Вторинне очищення (біологічне).
3. Третинне (фізики-хімічне).

Під час механічного очищення стічні води (3) проходять через решітки, потім пісковловлювачі і попадають в первинний відстійник. В ньому відбувається розділення суспензії, легке спливання відділяє домішки із первинного відстійника — на мулові майданчики. Біологічне очищення води відбувається практично на всіх етапах її проходу. Але основна стадія здійснюється в так званих аеротенках (7). Біомаса мікроорганізмів, які нарастають в процесі очищення відділяють у вторинному відстійнику (8). Біомасу яку відділили, подають або в метантенки або на мулові майданчики. Частина мулу повертається назад в аеротенк. Третинне очищення води закладається або у використанні фізико-хімічних методів, що доцільно у випадку

повного використання стічних вод, або лише для знезараження води. Для цього використовують хлорування, випромінювання УФ, озонування.

У випадку обробки СВ хлором, мул витримують на протязі 20-30 хв., перед викидом у відкриті водойми. Хлорована вода вміщує хлорорганічні токсичні продукти.

В основному більшість мікроорганізмів живе у біоплівках. Планктон розглядають лише як фазу, що переносить мікроорганізми від одної поверхні до іншої. Біоплівки у природі існують в основному у виді складних багатовидових спільнот мікроорганізмів, в яких кожний вид займає свою екологічну нішу.

При очистці СВ використовують 2 типи біоплівок:

1. Біоплівка, що росте на підкладках (АУ, пісок і т.д.)
2. Які формуються в результаті утворення флаків і агрегатів (анаеробні)

На підкладках біомаса росте навколо частинок носія і розмір частинок з часом збільшується .

При другому типі біоплівки клітини формують гранули і флокули, розмір яких з часом зростає. Такі клітини називаються гранулярними, а реактори — гранулярні біоплівкові реактори. Формування гранул може займати від кількох днів до декількох місяців.

Клітини продукують позаклітинні полімерні речовини (ППР), які щільно їх зв'язують і утримують, формуючи як феоли і гранули, і плівки для підкладки.

Плівки — структуровані спілки клітин, які поглинені в продуктованих або створений полімерний матрикс, що прикріплений до поверхні (живої чи - неживої). Біоплівка плівка складається на 75-80% із води. Вода формується високо гідратованих позаклітинних полімерів — екзополісахарид — гліконоліс. Шар цього слизу забезпечує визначений рівень захисту вмонтованих клітин від дії неблагодійних факторів зовнішнього середовища.

Виділяють 3 основні стадії розвитку біоплівки:

1. Первинне — первинне прикріплення за допомогою продукції ППР;
2. Незворотне прикріплення — за рахунок росту матриксу (екзополісахаридів);
3. Утворення зрілої архітектури біоплівки.

На всіх етапах формування біоплівки значний вплив на її вказують такі фактори:

- Тип поверхні до якої кріпиться біоплівка;
- Наявності шорховатості та нерівності (розвиток поверхні)
- Утворення пор (пори являють собою захищене середовище для приєднання клітини і для дифузії поживних речовин).
- Підвищення гідрофобності покращує формування біоплівки.

Морфологія біоплівки залежить від гідродинамічних умов середовища.

Біоплівки, що вирости слабкому ламінарному русі води мають вигляд башень або грибоподібних колоній. При високому тангенційному тиску(турбулентний режим) біоплівки більш гладкі, пружні, щільні та орієнтовані до руху потоку.

Найбільш поширене застосування біофільтрів - очищення за допомогою біоплівки. Типовий класичний біофільтр — це кругла, прямокутна чи багатогранна залізобетонна ємність зі складним дном в яку засипано завантаження. На поверхні завантаження розвиваються різні складові біоценозу, що і формують біоплівку. СВ поступають зверху і розбрискується. Вона стікає донизу омиваючи все завантаження і збирається у піддоні. Далі насосом воду ре циркулюють через біофільтр. Для забезпечення плівки киснем передбачені вентиляційні вікна. Для запобігання замерзанню води біофільтри споруджуються і приміщеннях або вентиляційна вікна оснащують калориферами. Сучасні невеликі біофільтри вкопують в землю, герметизують, оснащують вентиляторами для подачі повітря.

За типом завантаження біофільтри ділять на 2 категорії:

- З об'ємним завантаженням;
- З плоским завантаженням.

З об'ємним завантаженням використовують гравій , пісок, керамзит, шлак, кільця Рашига. Питома поверхня об'ємного завантаження складає 70 – 300 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> завантаження.

Плоске завантаження — переважно блочні вироби із шифера, пластмаси, тканини, ниток, волокон. Питома поверхня плоского завантаження складає до  $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$  завантаження.

Одним із видів біофільтра є також нові споруди wetland.

Ветланд — імперерна споруда в землі — лежачий біофільтр, що завантажений гравієм та висотою до 1 м. Вона лежить на надійній гідроізоляції із синтетичної плівки. СВ після ретельного механічного очищення розподіляється по ширині фільтра перфорованою трубою і дуже повільно просочується протягом від 1 до 3 діб через гравійне завантаження. На цьому завантаженні щільно ростуть водяні рослини — осока, череда. Ці рослини сприяють аерації води, видаляють з води біогенні елементи (P, K, N). Можуть акумулювати важкі метали.

Після проходження через вестланд очищена вода збирається перфорованими трубами і відводиться у водойму.

Обертаючі біологічні контактори — це напівзавантаженні в СВ металічні чи пластмасові диски чи барабани, що виготовлені із різних синтетичних матеріалів — шифер, волокна. Ці диски чи барабани прикріплені до валу, що повільно обертається зі швидкість 1-1.5 об/хв. Біоплівка наростає на поверхні та занурюється у СВ, перемішуючи їх і сорбуючи забруднені сполуки, то піднімається у повітря та добре аерується і окислює поглинені забруднення. Частина біоплівки зривається водою і суспендується у воді і також приймає участь у очищенні. Біоконтактори використовуються як правило при невеликих витратах СВ.

Переваги біоплівки:

- дуже стійка проти змін у складі та кількості забруднень;
- не боїться залпових скидів;
- витримує коротку дію токсичних речовин;
- швидко відновлює очисні функції.

Недоліки біоплівки:

- якщо плівка формується на інертній поверхні — спостерігається недостатнє очищення води;



- утворення токсичних метаболітів;
- невелика швидкість фільтрування.

Активний мул - це осад, що утворюється при біологічному очищенні СВ і містить велику кількість мікроорганізмів, що інтенсивно окислюють органічні речовини. Основна складова — бактерії, які, або незалежно беруть участь у процесі метаболізму, або — у процесі співокислення.

Для аеробної мікробної групи активного мулу характерно виключно велика біорізноманітність. На сьогодні ідентифіковано не більше 5 % мікроорганізмів, що виробляються, та які беруть участь в антропоному процесі очистки СВ.

Активний мул — це аеробні мікроорганізми, але при визначених умовах багато аеробних мікроорганізмів можуть бути факультативним анаеробами. Можуть рости без  $O_2$  за рахунок інших акцепторів-електронів. Продуктами життєдіяльності активного мулу є вуглекислота, водень, органічні кислоти та спирти.

Всі організми, що мешкають в аеротенках, потрапляють в нього з зовнішніх джерел: разом зі стічними водами, в яких їх чисельність сягає  $10^6$  од./см<sup>3</sup>, з ґрунту і повітря, заносяться комахами. В умовах аеротенка відбувається селекція мікроорганізмів, тобто переважний розвиток одних видів, які знаходять для себе сприятливі умови, і придушення інших. Факторами, що визначають напрямок селекції, є аерація, склад забруднень, температура, швидкість росту, седиментаційні і флокуляційні характеристики і ін. Крім того, відбувається адаптація ряду організмів до умов в аеротенках. Кількість бактеріальних клітин в нормально функціонуючому аеротенку складає  $(2,0-2,5) 10^9$  од./см<sup>3</sup>, загальна кількість організмів —  $10^{10}-10^{11}$  од./см<sup>3</sup>.

У процесі формування біоценозу активного мулу спостерігається зміна популяцій в певній послідовності: дисперговані бактерії → нитчасті форми бактерій → зооглійні скупчення → безбарвні джгутикові → дрібні голі амеби → дрібні раковинні амеби → крупні раковинні амеби → вільноплаваючі інфузорії → черевовійчасті інфузорії → коловратки → нематоди → прикріплені інфузорії

→ малоцетинкові та черевовійчасті черви → сисні інфузорії та інші хижачи (тихоходки, коловертки, гриби).

Переваги аеробного очищення СВ:

- Висока швидкість.
- Використання органічних речовин з низькими концентраціями.

Недоліки:

- При обробці концентрованих СВ потрібні високі енергозатрати на операції.
- Обробка та утилізація надлишкового активного мулу.

Аеробний процес використовують з ХПК не вище 2000 мг(О)/дм<sup>3</sup>.

Здійснюється в аеротенках . Це залізобетонний канал глибиною 4-5 м., шириною від 3-11 м. та довжиною від 50-150 м.

СВ подають від одного чи декількох місць, вона контактує з регенованим активним мулом, переміщуючись вздовж каналу і аерується повітрям, що подається знизу каналу. Після біологічної очистки (4-48 годин) вода переливається у інший відстійник, де активний мул осідає та більша його частина — повернений активний мул подається в голову аеротенка (*регенератор*). Регенерація відбувається шляхом інтенсивної аерації поверненого активного мулу, де він «переварює» сорбуючі забруднення, далі активний мул поступає із регенератора в аеротенк. Частина активного мулу, що називається *надлишковим активним мулом* попадає на стабілізацію, ущільнення, зброджування, зневоднення або на мулові майданчики.

Існує декілька конструкційних модифікацій аеротенків.

1. За конструкційними особливостями:

- прямокутні;
- овальні;
- басейні;
- шахтні;
- фільтротенки;
- флототенки.

2. По структурі потоку:

- витиснювачі;
  - змішувачі;
  - комбіновані.
3. За способом відділення активного мулу:
- аеротенки з відстійниками чи регенераторами, які розміщені окремо чи разом в одній споруді.
4. За навантаженням на активний мул:
- велике;
  - середнє;
  - низьке.
5. За кількістю ступенів:
- одноступінчаті;
  - двоступінчаті;
  - багатоступінчаті.
6. За типом аерації:
- пневматична;
  - механічна;
  - поверхнева;
  - поглиблена;
  - пневмомеханічна;
  - комбінована;
  - звичайні аеротенки ( з аерацією повітря);
  - окситенки.

У системі аерації аератор забезпечує дві функції:

1. Забезпечення киснем для біохімічного очищення органічних речовин.

2. Змішування або диспергування повітря у водному середовищі для забезпечення контактування кисню з водою і мікроорганізмами.

Типові аеротенки виробляють кисень, кількістю від 1,8 до 2,7 кг O<sub>2</sub> / (кВт·год)

### 6.1.2 Фактори, що впливають на функціонування біоценозу

Для стабільного функціонування організмів активного мулу, перш за все окислюють органічні сполуки, при експлуатації очисних споруд повинні забезпечуватися оптимальні технологічні режими. До факторів, що впливає на біологічну очистку стічних вод, відносяться температура, значення рН, вміст розчиненого кисню, наявність біогенних елементів, макро- і мікроелементів, присутність токсикантів.

Мікроорганізми, що забезпечують видалення сполук азоту та фосфору (нітріфікатори, денітрифікатори, фосфоракумулюючі бактерії ін.), крім перерахованих вище вимагають своїх, специфічних умов.

**Температура.** Споруди біологічної очистки стічних вод можуть експлуатуватися в мезо-, термо- і психрофільних умовах. За умови, що інші умови також сприятливі, біоценоз очисних споруд представлений найбільш різноманітними і добре розвиненими мікроорганізмами при температурі 20–30°C.

Якщо температурний режим не відповідає оптимальному, то швидкість обмінних процесів в клітинах і швидкість росту мікроорганізмів нижче максимального значення для даної культури, отже, не досягається висока швидкість окислення органічних сполук. При цьому найбільш несприятливий вплив на розвиток активного мулу надає різку зміну температури. При аеробному очищенні вплив підвищення температури посилюється відповідним зниженням розчинності кисню.

**рН середовища.** Більшість гетеротрофних мікроорганізмів активного мулу, що беруть участь в аеробних процесах окислення органічних сполук, краще розвивається в середовищі з нейтральним або близьким до нього значенням рН (6,5–7,5). В кислому середовищі (рН 4,0–6,0) можуть розвиватись гриби та дріжджі, в слабколужному – актиноміцети.

В ході розкладання забруднень в середовищі можуть накопичуватися кислоти або відбуватись підлугування через виділення аміаку.

**Подача повітря в аеробних зонах.** подача повітря повинна забезпечувати постійну наявність в воді, що проходить очистку, розчиненого кисню не менше 1,5 мг/дм<sup>3</sup> для окиснення органічних сполук та 2–2,5 мг/дм<sup>3</sup> для перебігу процесу нітрифікації.

Крім забезпечення аеробних організмів киснем, подача повітря забезпечує перемішування мулової суміші, видалення продуктів метаболізму, хімічне окислення забруднюючих речовин. Перемішування призводить до розпаду пластівців активного мулу на більш дрібні, збільшується поверхня їх контакту з навколишнім середовищем, інтенсивніше поглинаються забруднення, відводяться продукти метаболізму. Швидкість очищення підвищується.

В анаеробних і аноксидних умовах перемішування забезпечується зануреними мішалками.

**Біогенні елементи, макро- та мікроелементи.** Для нормального процесу синтезу клітинної речовини і, отже, для ефективного процесу очищення стічних вод в середовищі повинна бути достатня концентрація біогенних елементів, макро- і мікроелементів.

Потреба в основних біогенних елементах зазвичай оцінюється співвідношенням БПК : N : P, яке для аеробного очищення повинно складати 100 : 5 : 1. Враховується азот в амонійних солях і білковий азот, фосфор - у вигляді розчинних фосфатів. У побутових стічних водах, що пройшли механічну очистку і надходять на біологічну, це співвідношення становить приблизно 100 : 20 : 2,5. Такі води доцільно очищати спільно з виробничими, в яких вміст сполук азоту та фосфору невеликий.

**Токсичні речовини.** Щоб попередити погіршення життєдіяльності активного мулу токсичними речовинами, встановлюють гранично допустимі концентрації (ГДК) індивідуальних токсичних речовин, а також виявляють потенційний вплив суміші речовин, одночасно присутніх в стічних водах, що проходять очистку. Існують такі забруднення, які, не впливаючи на окислювальні процеси, негативно впливають на функціонування очисних споруд: викликають піноутворення, змінюють розчинність кисню і т.д. Для таких з'єднань (ПАР, барвники та ін.) також встановлюється ГДК.

## 6.2 Локальні установки очищення побутових стічних вод

Господарсько-побутові стічні води – забруднена вода, яка утворюється при використанні води питної якості в господарських цілях. Місця походження господарсько-побутових стічних вод – кухні, туалети, душові, лазні, пральні, АЗС, мийки, засоби громадського харчування, лікарні.

Стічні води здебільшого мають дуже складний та неоднорідний склад, який залежить від джерела їх походження. Тому сучасні очисні пристрої та споруди розраховані на те, щоб видаляти з них усі домішки, доводячи стічні води до стану, при якому їх, згідно з діючими санітарними нормами та правилами, можна скидати у навколишнє середовище.

У побуті утворюється два види стічних вод, які серед фахівців прийнято називати «сірими» та «чорними». Вони вимагають різного підходу до очищення та утилізації.

«Сірі» стічні води - побутові стічні води, що утворюються в результаті прання, миття підлог, посуду і т.п.. Вони містять у собі домішки біологічного (жири, олії) та хімічного (миючі засоби) походження, а також деяку кількість механічних забруднень. Якщо розібратися в тому, які стоки включає термін «чорні», то виявиться, що це фекальні води, які надходять до централізованих або автономних каналізаційних систем від унітазів. Чорними є води від унітазів і кухонних мийок, вони мають найбільшу концентрацію забруднень за такими речовинами як БПК, азот і фосфор - що містяться у фекаліях, сечі, залишках їжі та миючих засобах.

Найчастіше стічні вод, відповідно до їх класифікації, прагнуть розділити, відправляючи «чорні» стоки відразу ж у спеціальну ємність, звідки вони потім вивозяться в цистерні асенізаторської машини. «Сірі» ж прямують у порожнину септика, де проводиться їх очищення, після чого вони вирушають в ґрунт або водойми.

Проблему збирання та утилізації побутових стічних вод власникам особистого житла або приватного бізнесу доводиться вирішувати самостійно. Виходом із становища є локальні системи каналізації або локальні очисні

споруди, які допомагають позбутися стічних вод, а в деяких випадках принести господарям певну практичну користь. Що таке локальна каналізаційна система, що вона в себе включає і на які види поділяється?

- Господарсько-побутові стічні води заміського будинку - це стоки раковин, унітазів, ванн, душових та інших джерел, пов'язаних із життєдіяльністю людини.
- Відсутність можливості підключення до центральної каналізації викликає необхідність встановлення локальних очисних споруд побутових стоків (автономної каналізації). Це рішення особливо актуальне для приватних житлових будинків, котеджів, заміських будинків та дач.
- Основний принцип роботи станції очищення побутових стічних вод - глибоке біологічне очищення завдяки корисним мікроорганізмам (аеробним і анаеробним бактеріям). Інакше кажучи - природний процес розкладання органічних речовин під впливом різних бактерій на прості – вода, вуглекислий газ, азот, нітроти та інших.

Облаштувати локальне водовідведення та очищення стічних вод можна різними способами, витрачаючи на це різні суми. Проте ефект при використанні різних установок буває неоднаковим.

Вибір способу очищення стічних вод за власником. Але перед тим як вибрати систему очищення, важливо враховувати різні параметри, щоб не помилитись у виборі та забезпечити вискоелективне очищення стічних вод.

#### **Варіанти системи відведення стічних вод у приватному будинку:**

- Облаштування звичайної вигрібної ями, що викопується у відкритому ґрунті. Для чого використовуються діжки без дна або бетонні кільця. Це простий і недорогий спосіб збирати стічні води, що йдуть у землю, а накопичений осад викачується за допомогою асенізаторської машини.
- Установка накопичувальної ємності, з якої потім стічні води вивозяться асенізаторською машиною.
- Установка механічного септика із полями фільтрації. Для монтажу такої системи потрібно, щоб ґрунтові води залягали глибоко, а ґрунт полів

фільтрації мав високу фільтраційну здатність. При такому способі потрібно періодично змінювати ґрунт полів фільтрації.

- Застосування станцій біологічної очистки стічних вод будинку, що передбачають постійну подачу повітряних потоків в аеротенк. Цей спосіб дозволяє максимально очищати та знезаражувати стічні води, але найбільш затратний. На виході виходить технічна вода, очищена на 98%.
- Використання станцій біологічної очистки стоків за допомогою анаеробних бактерій, які розмножуються в безкисневому середовищі. Удосконалені септики з біозавантаженням припускають періодичну подачу штучно вирощених мікроорганізмів.

Будівництво каналізації має досить специфічний характер. Тут доводиться вибирати серед кількох варіантів облаштування каналізаційної системи. Каналізація в приватному будинку може бути досить простою у вигляді вигрібної ями. Іноді встановлюються цілі системи, які не тільки контролюватимуть вихід відходів, але навіть спрямовують стічні води, наприклад, на полив поряд розташованого городу.

Септик (відстійник), на відміну від звичайних накопичувальних ємностей, не просто збирає забруднені стічні води, а й очищає їх до дозволених параметрів для викиду в ґрунт.

Септик є моноблочним двох або трьох-секційним герметичним склопластиковим резервуаром, що має внутрішні перегородки з переливними отворами.

Принцип роботи септика заснований на гравітаційному відстоюванні та біологічному очищенні стічних вод за допомогою бактерій (анаеробів), що забезпечують ефективне очищення стоку в умовах дефіциту кисню.

Переваги використання септиків:

- повна енергонезалежність
- невисока вартість
- сезонність проживання та залпові скиди не впливають на ефективність очищення септика (ідеальний варіант для дачі)



- не вимагає проведення спеціальних заходів щодо технічного обслуговування

Недоліки використання септиків:

- порівняно невисокий ступінь очищення стічних вод (60-70%)
- невелика продуктивність при більшому розмірі установки

Для розрахунку пропускної спроможності септика враховується кількість людей, що постійно проживають в будинку. Це число множиться на 200 (середня витрата води на одного споживача). Отриманий показник слід потроїти, оскільки біопереробка стоків триває три дні. Отримане число і буде обсягом септика, купівля та монтаж якого задовольнить потреби у повноцінному очищенні рідких побутових відходів.

Наприклад, якщо в будинку передбачено проживання 5 осіб, в день вони витрачають на різні потреби близько  $1\text{ м}^3$  води, яка потрапить каналізаційними трубами в перший резервуар очисної споруди. З огляду на період біологічного розпаду органічних забруднювачів перший резервуар септика знадобиться обсягом щонайменше  $3\text{ м}^3$ .

На відміну від септика біологічну очистку в таких станціях забезпечують аеробні бактерії (мікроорганізми, що потребують синтезу енергії в кисні), концентрація яких в активній камері постійно підтримується за рахунок примусового та повного змішування кисню зі стічною водою за допомогою компресора (аератора) (рис. 6.1).

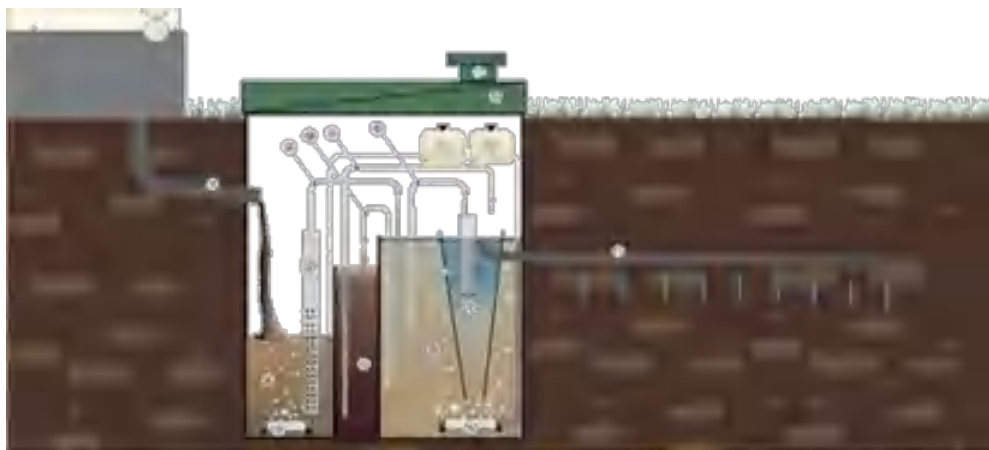


Рисунок 6.1 – Автономні станції біологічного очищення побутових стічних вод

Переваги автономних станцій біологічного очищення побутових стічних вод:

- високий рівень очищення стічних вод (до 98%)
- висока продуктивність за відносної компактності станції
- не вимагає проведення спеціальних заходів щодо технічного обслуговування.

Недоліки автономних станцій біологічного очищення побутових стічних вод:

- необхідність електроживлення для роботи компресорного та насосного обладнання
- залпове (одноразове скидання) обмежене технічними характеристиками конкретної моделі станції
- сезонність проживання (використання) негативно впливає ефективність роботи станції.

Після того, як стічні води пройшли біологічне очищення, виникає необхідність відведення очищеної води. Залежно від особливостей топографії та рівня ґрунтових вод на ділянці вибираються відповідні способи відведення очищених стічних вод:

- На поле фільтрації або дренаж
- У дренажний колодязь
- Через накопичувальний резервуар у зливову канаву
- У канаву самопливом
- У канаву примусовим викидом
- У водоймище (можливий тільки через блок доочищення)
- В накопичувальний резервуар для повторного використання

**Відведення очищених стоків на поле фільтрації або дренаж -**  
Відведення очищених стічних вод у полі фільтрації можливе в піщаних ґрунтах з низьким рівнем ґрунтових вод (нижче 3 м).

Перфорована труба укладається в траншею на щебінь та накривається геотканиною. Глибина залягання такої труби – від 120 см.

**Відведення очищених стоків у дренажний колодязь** - Пристрій дренажного або розсмоктуючого колодязя переважно передбачати в піщаних і супіщаних ґрунтах з низьким рівнем ґрунтових вод (нижче 3 м).

Відведення очищених стоків через накопичувальний резервуар у зливову канаву - Очищені стічні води самопливом потрапляють у накопичувальний резервуар (пластикова ємність або з/б колодязь) і далі дренажним насосом з поплавцем відводяться в дощову канаву.

**Відведення очищених стоків через накопичувальний резервуар у зливову канаву** - Очищені стічні води самопливом потрапляють у накопичувальний резервуар (пластикова ємність або з/б колодязь) і далі дренажним насосом з поплавцем відводяться в дощову канаву.

**Відведення очищених стоків у канаву самопливом** - самопливом зі станції каналізації скидання очищених стоків у канаву (на рельєф місцевості).

Відведення очищених стоків У канаву примусовим викидом - Якщо станція укомплектована вбудованою ємністю та дренажним насосом, то можливий безпосередній примусовий викид очищених стоків у канаву (на рельєф місцевості).

**Відведення очищених стоків у водоймище** - при відведенні стічних вод у водоймища необхідно проводити її доочищення.

Керамзитний фільтр та ультрафіолетова лампа, необхідні для доочищення, монтуються безпосередньо у корпус станції.

**Відведення очищених стоків у накопичувальний резервуар для повторного використання** - очищені стічні води можна повторно використовувати для поливу газону та чагарників.

#### **Установки спеціального призначення**

У деяких випадках існує необхідність доочищення стічних вод з високим вмістом жирів та нафтопродуктів. Септики та установки глибокого біологічного очищення, призначені для очищення господарсько-побутових стоків, із цим завданням не справляються. Тому були розроблені спеціальні системи - так звані нафтовловлювачі та жировловлювачі.

Нафтовловлювачі використовуються для очищення стоків на автозаправках, великих стоянках (торгові та розважальні центри, супермаркети, ін.), в гаражах та на нафтобазах. Вони дозволяють видаляти з води домішки масел, нафти та продуктів паливного згоряння.

Стічні води, що подаються на очищення, не повинні містити понад 200 мг/дм<sup>3</sup> завислих речовин та 80 мг/дм<sup>3</sup> нафтопродуктів.

Жировловлювачі, або сепаратори, за принципом дії схожі на нафтовловлювачі, але значно простіше з точки зору конструкції та експлуатації. Установки даного типу призначені для видалення жиру та олій зі стічних вод кафе, ресторанів, фастфудів та їдалень. Високий вміст жиру в стічних водах цих закладів з часом призводить до засмічення каналізації та утворення сильного неприємного запаху.

Влаштування сепараторів гранично просте. На відміну від нафтовловлювачів, вони працюють виключно за гравітаційним принципом і не вимагають застосування жодних додаткових фільтрів та обладнання. Стандартний жируловлювач являє собою камеру, розділену перегородками наскільки відсіків. Перегородки по черзі розміщуються вгорі та внизу корпусу. Таким чином, верхні перегородки затримують домішки жиру, що спливають, а нижні - осілі механічно домішки. Очищена вода відводиться безпосередньо в каналізацію.

Для виробництва сучасних жировловлювачів використовується пластик, склопластик або нержавіюча сталь. Вибір матеріалу залежить від розташування пристрою. Так, системи мають невелику потужність (0,1-2 л/с), можуть бути встановлені безпосередньо під мийками ресторану або у підсобному приміщенні. Найчастіше у цих випадках використовують пластикові сепаратори з ручним очищенням. Установки з більшою продуктивністю – від 2 до 10 л/с та вище розміщуються поза приміщенням на спеціальних бетонованих підкладках або закопуються в ґрунт.

Фізико-хімічні властивості стічних вод лікарень мають свої особливості.

По-перше, у лікарнях загального профілю фізико-хімічний склад стічних вод прийнято вважати ідентичним господарсько-побутовим стічним водам, які утворюються в населеному пункті.

По-друге, стічні води, які відводяться з лікарень, можуть містити специфічні компоненти – лікарські та діагностичні препарати, дезінфікуючі засоби.

По-третє, особливо небезпечні стічні води спеціалізованих лікарень та спеціалізованих відділень соматичних клінік. Насамперед, це стічні води інфекційних лікарень та відділень, які можуть містити збудників кишкових інфекцій. Крім того, стічні води радіологічних відділень та лабораторій містять радіоактивні ізотопи.

Стічні води лікарень кваліфікуються як специфічна категорія. До очищення та знезараження їх перед спуском до загальноміської каналізаційної мережі пред'являються особливі вимоги.

1. Через велику епідемічну небезпеку лікарняних стічних вод вкрай необхідно правильно проектувати споруди для їх очищення та знезараження. Обов'язковою умовою при відведенні стічних вод лікарень до каналізаційної мережі населеного пункту є відсутність у стічних водах збудників інфекційних захворювань.

2. Обов'язковою вимогою є попереднє очищення та знезараження стічних вод на локальних очисних спорудах з подальшим спуском знезаражених стічних вод у каналізаційну мережу населеного пункту.

3. Надходження стічних вод з протитуберкульозних лікарень у каналізаційну мережу населеного пункту допустиме лише після попереднього повного біологічного очищення та знезараження на локальних спорудах.

4. Якщо у стічних водах лікарні містяться радіоактивні речовини, їх прийом у систему каналізації населеного пункту, очищення, знезараження, дезактивація повинні здійснюватися відповідно до Правил, чинних норм радіаційної безпеки, санітарних правил роботи з радіоактивними речовинами та іншими джерелами іонізуючих випромінювань.

Сучасними моделями каналізаційної системи можуть бути септики, проста вигрібна яма або навіть система біологічної очистки. Як правило, всі системи відрізняються одна від одної не лише конструкцією, а й додатковими цілями призначення у вигляді зрошення городів переробленою водою.

При виборі локальної каналізації слід звертати увагу на тип відходів, які перероблятимуться. Найчастіше в заміських будинках використовують прості біотуалети, які працюють за принципом змішування відходів із торфом або подібними матеріалами (рис. 6.2).



Рисунок 6.2 – Очисні споруди bioseptik.com.ua

Далі продукти біологічних відходів просто компостуються і можуть використовуватися для добрива полів, які знаходяться недалеко від каналізаційної системи. Біотуалети можуть справлятися лише з відходами (людського) органічного походження. Всі інші типи локальних каналізацій легко справляються з складнішою структурою відходів.

Останній фактор, на який варто звертати увагу, - це розташування каналізаційної системи. Вона може бути двох видів, а точніше, вертикальна та горизонтальна. Як правило, другий варіант за ціною трохи перевершує вертикальну модель.

Вертикальна каналізація в заміському будинку відрізняється тим, що для її встановлення не потрібна велика кількість території та матеріалів. Як правило, вертикаль дозволяє позбутися спливання відходів при їх відкачуванні, відчистці труб або підвищенні ґрунтових вод, але такий спосіб не завжди зручний. Навіть

якщо брати сезонне очищення труб, то з вертикальною моделлю каналізації можуть виникнути проблеми (рис. 6.3).



Рисунок 6.3 – Сучасні моделі каналізаційної системи BuildingWork.net

Горизонтальна модель потребує більшої кількості матеріалів для встановлення. Також потрібні великі території. Саме цими факторами і обумовлюється завищена ціна при виборі такого варіанта каналізації, але при цьому легко прочистити систему. Досить просто поставити потрібну кількість люків або пробок на перетині або поворотах труб. Випливання відходів при використанні горизонтальної моделі — досить часта проблема, але легко можна позбутися, якщо робити постійні прочистки системи.

На сьогоднішній день установки локальної очистки стічних вод не рідкісне явище. Можливо, не так широко, як установки питної водопідготовки, але вони все ж таки достатньо представлені на сучасному ринку України. Багато компаній - як вітчизняні, так і закордонні - пропонують установки різних конструкцій і потужності, а також повноцінний їх монтаж і обслуговування. З найбільш відомих слід відзначити такі компанії, як:

- ВІОТАЛ (Україна, Чехія)
- Топол-Еко (Україна)
- Green Rock (Україна, Фінляндія)
- Екопласт Штанцл (Україна)
- Еколайн (Україна, Польща)

### 6.3 Класифікація біологічного очищення стічних вод

Біологічне очищення стічних вод можна класифікувати за двома аспектами:

**Аеробний процес:** мікроорганізми, життєдіяльність яких підтримується у присутності кисню сприяють деградації органічних речовин та інших забруднюючих речовин, таких як азот та фосфор. Органічний вуглець перетворюється у вуглекислий газ та нові біомаси.

**Анаеробний процес** - це енергоефективний метод очищення концентрованих стічних вод, таких як промислові стічні води. В процесі очищення використовуються анаеробні мікороранізми, що здатні перетворювати органічні забруднюючі речовини у біогаз у безкисневому середовищі. Анаеробні мікроорганізми обирають за здатністю до руйнування органічної речовини, що знаходиться в концентрованих, а іноді навіть токсичних стоках, перетворюючи органічні забруднювачі в біогаз (метан + вуглекислий газ) та невелику кількість біотвердих речовин.

**Аноксидні процеси** широко використовуються для денітрифікації та відрізняються від анаеробних процесів присутністю таких оксигенвмісних забруднюючих речовин, як нітрити та нітрати, але за відсутності молекулярного кисню.

Друга класифікація базується на структурних умовах:

**Suspended growth system (зависла система росту):** мікроорганізми знаходяться в суспензії і реагують з забруднюючими (поживними) речовинами у стічних водах. Процеси активованого мулу - найпоширеніший у світі процес біологічної очистки стічних вод, що щойно відсвяткував свій 100-річний ювілей. У цьому процесі є кілька альтернативних варіантів, такі як газовані лагуни. Мікроорганізми після деградації забруднюючих речовин утворюватимуть біологічні флоки, які будуть видалятися під час наступних процесів поділу.

**Attached growth system (приєднана система росту):** мікроорганізми прикріплюються до різних поверхонь, таких як каміння, пластикові середовища тощо, створюючи тонку біологічну плівку. Дані процеси відомі як процеси



біоплівки. Найпоширеніші структури називаються фільтрами прокручування та обертовими біологічними контакторами (RBC). Фільтри для прокручування також називають біофільтрами. Системи біоплівки генерують менше шламу і зазвичай не вимагають багато стадій поділу мулу. Наприкінці 1980-х років замість загальної статичної біоплівки було введено нове покоління процесів біоплівки - рухоме місце. Біологічний реактор з рухомим шаром (MBBR) має значно більшу ефективність очисних можливостей завдяки поліпшенню контакту з біоплівкою, тим самим додатково зменшуючи об'єм та поверхню.

**IFAS- Integrated Fixed Film Activated Sludge (Інтегрований мул з фіксованою плівкою)** - це гібридний процес, який об'єднує переваги як процесів очищення з фіксованою плівкою, так і звичайних процесів очищення з активованим суспендованим ростом. Це надзвичайно гнучкий процес очищення, який включає в себе повернення активованого шламу (RAS) для підтримки контролю біомаси. Інтегрований процес дає можливість системам з активованим мулом збільшити пропускну здатність та покращити продуктивність установки. Як носії біомаси можуть використовуватися нерухомі та вільно плаваючі носії.

Очищення стічних вод в природних умовах має більш тривалу історію, ніж в штучно створених спорудах. Основна перевага природних способів очищення - дешевизна будівництва та експлуатації таких споруд. Однак інтенсивність окислювальних процесів в них нижча, ніж в штучних спорудах. Очищення стічних вод в природних умовах здійснюється або за принципом самоочищення води (в біологічних ставках), або - за принципом самоочищення ґрунту (на полях зрошення і фільтрації).

В даний час біологічні ставки застосовують як самостійні споруди біологічної очистки або для глибокого очищення стічних вод після споруд штучної біологічної очистки. Біологічні ставки можуть бути з природною і штучною аерацією або анаеробні, можуть бути контактні, проточні або серійні (що складаються з каскаду ставків).

Біопруди розташовують на ґрунтах, що слабо фільтрують, та представлені у вигляді котлованів глибиною 0,5-1,0 м при природній аерації і до 3,0-4,5 м при

штучній. Біопруди мають прямокутну форму і повинні бути витягнуті по ходу руху води, при цьому рідина повинна рухатися перпендикулярно напрямку переважаючих вітрів. Ширина санітарно-захисної зони не менше 200 м.

**Окисні (з природною аерацією) біологічні ставки.** У таких ставках відбувається анаеробне розкладання забруднень в придонних шарах, окиснення розчинених органічних речовин в середній зоні і розвиток водоростей на поверхні. Водорості споживають продукти життєдіяльності мікроорганізмів (діоксид вуглецю, нітрати, фосфати) і виробляють кисень. Такі біопруди ефективні при ясній і теплій погоді, а в холодну пору року працюють як ємнісні споруди для збору домішок, що осідають.

**Біоставки, що аеруються.** Застосовуються більш широко, ніж окисні, ефективність очищення в них може досягати 80–95%.

**Анаеробні біоставки.** Призначені для очищення стічних вод і напіврідких відходів при високих навантаженнях за органічними забрудненнями. Застосовуються в умовах теплого клімату для переробки відходів виробництва м'яса, відходів переробки овочів, гною та ін. Для отримання стічних вод, придатних для скидання у водоймище, після анаеробних біоставків передбачають аеробне очищення.

**Біоставки з вищою водною рослинністю.** Набули поширення останнім часом. У цих ставках за певною схемою висаджують такі водні культури, як очерет, рогіз, водний гіацинт, телорез і ін. Рослини інтенсифікують процес очищення, видаляють біогенні елементи, акумулюють важкі метали, радіоактивні ізотопи і інші специфічні забруднення. Вищі рослини легше видалити з біоставків, ніж дрібні водорості, що запобігає вторинному забрудненню водойми продуктами розкладання рослинної біомаси, що відмирає.

Поля фільтрації призначені тільки для очищення стічних вод, поля зрошення - для очищення стічних вод і вирощування сільськогосподарських (в основному, технічних) культур. Для зрошення найбільш придатними є стічні води харчової, хімічної, легкої промисловості, а також підприємств з виробництва мінеральних добрив, азотної кислоти і ін.

Поля зрошення і фільтрації являють собою спеціально сплановані і підготовлені ділянки для поливу їх стічними водами напуском, по борознах або методом дощування. Оптимальні ґрунти для облаштування полів зрошення піщані і супіщані. По відношенню до населених пунктів поля зрошення і фільтрації рекомендується розміщувати з підвітряного боку, ширина санітарно-захисної зони не менше 300 м для полів фільтрації та 200 м для полів зрошення.

Очищення стічних вод на полях зрошення і фільтрації здійснюється за рахунок протікання ряду процесів:

- біологічне окислення забруднень в аеробних умовах на глибині до 0,4 м, де забезпечується задовільна аерація;
- анаеробне розкладання забруднень, що надійшли на більш глибокі рівні;
- сорбція, іонний обмін, комплексоутворення з частинками ґрунту;
- асиміляція рослинами, ґрунтовими тваринами.

До негативних наслідків застосування ґрунтового методу очищення стічних вод на полях відносяться можливість накопичення в ґрунті біологічних забруднень і компонентів, що не окиснюються та згубно впливають на ґрунтову флору і фауну. Крім того, застосування полів фільтрації стримується зростанням цін і дефіцитом земель поблизу населених пунктів.

#### **6.4 Мембранний біореактор (MBR process)**

Ідея розвитку процесу з рухомим шаром біоплівки полягала в тому, щоб скомпонувати переваги як процесів активованого мулу, так і в процесів біофільтрування. На відміну від більшості біоплівкових реакторів, біоплівковий реактор з рухомим шаром використовує весь об'єм резервуара для росту біомаси, як і реактор з активованим мулом. На відміну від реактора активованого мулу, він не потребує переробки осаду. Це досягається тим, що біомаса зростає на носіях, які вільно переміщуються в об'ємі води реактора, утримуючись в межах об'єму реактора шляхом розміщення сіток на виході з реактора. Оскільки рециркуляція мулу не відбувається, відокремлюється лише надлишок біомаси - значна перевага перед процесом активованого мулу. Реактор можна

використовувати як для аеробних, аноксидних, так і для анаеробних процесів, див. рис.6.4

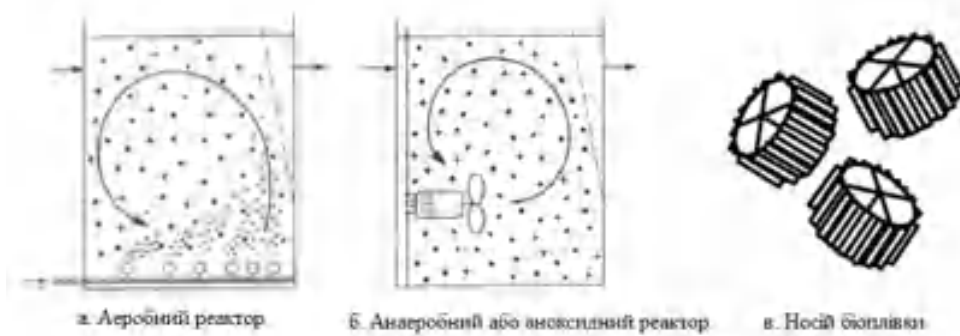


Рисунок 6.4 – Принцип дії реактору з рухомим шаром та форми носія біоплівки (K1)

В аеробних процесах переміщення носія біоплівки викликане перемішуванням повітрям, в той час як в аноксидних і анаеробних процесах переміщення носіїв підтримується за допомогою мішалки. У аеробних реакторах розроблена спеціальна система аерації. Носії утримують всередині реактора випускним ситом. Більшість споруд сконструйовані вертикально встановленими прямокутними ситами, але іноді вони мають форму циліндричного бруска, встановленого вертикально або горизонтально. Носій біоплівки (K1) виготовлений з поліетилену високої щільності (щільність  $0,95 \text{ г / см}^3$ ) і має форму невеликого циліндра з хрестиком на внутрішній стороні циліндра та "плавниками" на зовнішній стороні (див. Рисунок 6.4с). Циліндр має довжину 7 мм і діаметр 10 мм (не включаючи плавники). Останнім часом було введено також більший носій (K2) подібної форми (довжина та діаметр близько 15 мм), призначений для використання на заводах із грубими вхідними ситами.

Однією з важливих переваг біоплівкового реактора з рухомим шаром є те, що заповнення носія в реакторі може залежати від умов. Стандартний ступінь заповнення становить 67%, внаслідок чого загальна питома площа носія  $465 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Оскільки біомаса зростає головним чином на внутрішній стороні носія, то ефективна питома поверхня складає  $335 \text{ м}^2/\text{м}^3$  для носія K1 та  $235 \text{ м}^2/\text{м}^3$  для більшого носія K2, при заповненні 67%. Щоб можна було вільно переміщати

підвіску носія, рекомендується, щоб ступінь наповнення був нижче 70% (що відповідає питомій площі  $350 \text{ м}^2/\text{м}^3$  для K1).

Вираження швидкості, яка зазвичай використовується в процесах біоплівки, заснована на площі носія біоплівки ( $\text{г}/\text{м}^2$ ). Через деяку невизначеність щодо обсягу наявної площі носіїв, яка насправді покрита біоплівкою, і через просте порівняння швидкості з іншими біофільтрами, об'ємні показники були використані раніше для реактора з рухомим шаром. Однак було продемонстровано, що область біоплівки є ключовим параметром, і тому проект процесу найбільш правильно ґрунтувати на ефективній площі носія.

Як і в кожному процесі біоплівки, дифузія сполук у біоплівці та поза нею відіграє ключову роль. Через важливість дифузії товщина ефективної біоплівки (глибина біоплівки, до якої проникли субстрати) є значною. Оскільки глибина повного проникнення субстрату зазвичай менше 100 м, ідеальна біоплівка в процесі рухомого шару тонка і рівномірно розподілена по поверхні носія. Для цього важливе значення має турбулентність в реакторі як для транспортування субстратів до біоплівки, так і для підтримання низької товщини біоплівки. Різні дослідження показали, що типова концентрація біомаси при розрахунку на об'єм реактора становить приблизно  $3\text{-}4 \text{ кг СС} / \text{м}^3$ , приблизно така ж, як і в реакторах з активованим мулом. Оскільки об'ємний коефіцієнт видалення в кілька разів вище в процесі з рухомим шаром, це може означати лише, що біомаса цього процесу набагато більш життєздатна (рис. 6.5).



Рисунок 6.5 – Фото реактору з рухомим шаром Kaldnes,

У випадках, коли турбулентність занадто низька, в порожнинах носія може утворитись більше біомаси, ніж потрібно (див. рисунок 3), тим самим обмежуючи вільний прохід води та субстратів до біоплівки. Коли турбулентність нормальна (викликана аерацією або змішуванням), біоплівка є тонкою і плавно покриває внутрішню область циліндричного носія.

В установці з активованим мулом процес вироблення активної біомаси починається з розростання зоогейних бактеріальних зграй, які потім набувають колонізуються найпростішими, які живляться вільними плаваючими бактеріями для отримання очищеного стоку. У процесі з рухомим шаром порядок колонізації перетворений. Високий рівень навантаження, близько 30 г ХПК / м<sup>2</sup>, дають компактні бактеріальні біоплівки, при цьому найпростіша популяція або відсутня, або обмежується малими плаваючими найпростішими. Помірний рівень навантаження, близько 10-15 г ХПК / м<sup>2</sup>, сприяє більш "пухнастій" біоплівці з великою різноманітністю війкових найпростіших. Низькі показники завантаження (<5 г ХПК / м<sup>2</sup>) сприяють дуже "пухнастій" біоплівці, в якій переважно переважають черевні інфузорії.

### **Процес з рухомим шаром біоплівки**

Процес з рухомим шаром біоплівки широко розповсюджений. Він був розроблений у той момент, коли у центрі уваги було видалення азоту і зібрано чимало наукових даних. Пізніше видалення органічних речовин було більш досліджено, включаючи попередню обробку для модернізації установок з активованим мулом. На той час проводяться дослідження з метою оцінки процесу видалення біологічного фосфату. Процес використовується як для комунальних стічних вод, так і для промислових стічних вод (головним чином для харчової та целюлозно-паперової промисловості). Тут ми зупинимося на комунальних стічних водах. На рисунку 6.6 представлені деякі загальні діаграми потоку для різних застосувань, і ми використовуватимемо ці діаграми як основу для обговорення результатів очистки процесом рухомого шару.

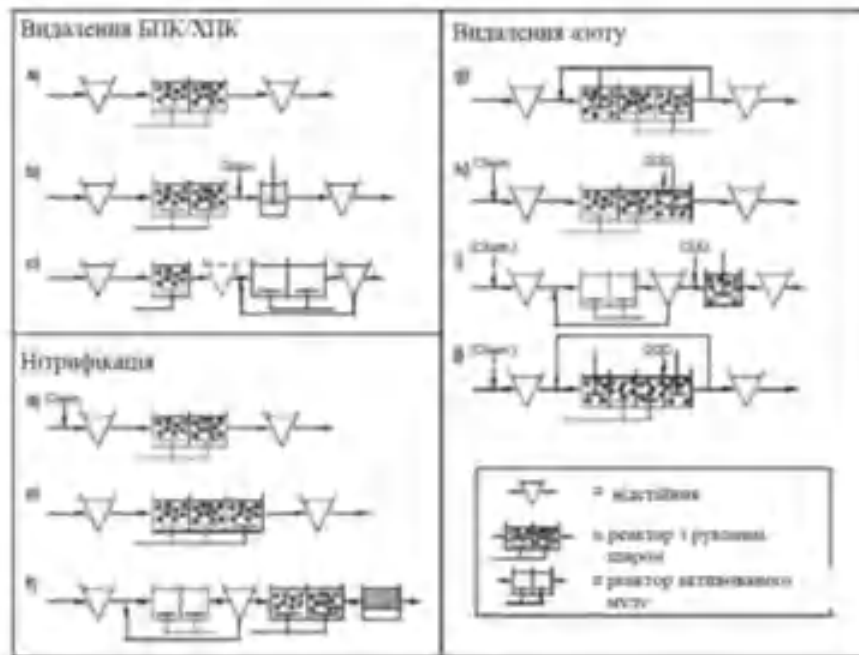


Рисунок 6.6 – Типові діаграми застосування реактору з рухомих шаром

Попереднє відстоювання зазвичай використовується як попередня обробка, перш за все, щоб уникнути засмічення сит біореактора. Попереднє відстоювання не є обов'язковою умовою, але дуже часто корисне, оскільки воно додає гнучкість, наприклад, дозволяючи попередню коагуляцію. Як вже було сказано вище, зараз впроваджується новий більший носій (K2), що дозволяє використовувати сита біореактору з більшими отворами та не встановлювати резервуар попереднього відстоювання.

Використання мембранного біореактора (МБР) дозволяє підвищити ефективність і надійність функціонування очисних споруд, збільшити їх продуктивність, скоротити займані площі, знизити обсяг надлишкового активного мулу.

Основною відмінністю мембранного біореактора від систем традиційної біологічної очистки в аеротенках є наявність мембранного модуля, який призначений для поділу мулової суміші і являє собою альтернативу методу осадження активного мулу у вторинних відстійниках.

Мембранні модулі виробляють на базі мікро- та ультрафільтраційних мембран, що визначає їхню вибікову проникність по відношенню до компонентів суміші, що розділяється. Чіткої межі, що розділяє процеси мікро- і

ультрафільтрації, немає. Вважають, що мікрофільтраційні мембрани здатні затримувати завислі речовини, колоїдні сполуки, бактерії, деякі макромолекули (наприклад, гумінові кислоти). Ультрафільтраційні мембрани забезпечують селективне концентрування частинок розміром більше  $5 \cdot 10^{-3}$  мкм, тобто вірусів, органічних молекул (наприклад, білків) і іонів. Мембрани виготовляють з різних матеріалів (полівініліденфторид, поліамід, поліакрилонітрил, фторопласт і ін.).

У процесах біологічного очищення стічних вод набули поширення мембранні модулі з плоскими елементами, які прості і зручні в експлуатації. Однак плоскі елементи мають невелику питому поверхню ( $110\text{--}240 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ) і, відповідно, не високу продуктивність ( $15\text{--}25 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ). Найбільш широко використовуються високопродуктивні установки з порожніми волокнами, питома поверхня фільтрування яких варіює в межах  $260\text{--}1100 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Пропускна здатність варіюється від 20 до  $100 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ .

Мембранний біореактор - ємнісна споруда, обладнане певною кількістю мембранних модулів, від яких залежить його продуктивність. У заглибних МБР мембранний модуль занурений безпосередньо в мулову суміш і встановлюється в біореакторі або в окремому резервуарі. Модуль включає 10-20 касет з мембранами. У кожній касеті розташовуються від 5 до 15 пучків, що складаються з 100-1000 мембранних волокон і обладнаних загальним патрубком відведення фільтрату. Мембранне волокно являє собою порожню нитку довжиною до 2,0–2,5 м з зовнішнім діаметром 2,0–2,5 мм і внутрішнім діаметром близько 1,5 мм.

Рушійною силою процесу ультрафільтрації є градієнт тисків, який становить близько 0,2–0,3 МПа. У внутрішній порожнині мембранного волокна за допомогою вакуумного насосу створюється розрідження. В результаті різниці тисків на зовнішній і внутрішній поверхні волокна відбувається всмоктування мулової суміші зовні всередину волокна. Далі фільтрат відводиться по внутрішній поверхні мембранного волокна і надходить у всмоктуючий трубопровід насоса.

Істотним недоліком мембран є невисока водопроникність, що в значній мірі пов'язано з явищем «концентраційної поляризації» мембран, сутність якого полягає у формуванні примембранної шару молекул і іонів, гальмуючого



транспорт через мембрану низькомолекулярних сполук. Негативний ефект явища «концентраційної поляризації» мембран мінімізують створенням безперервного турбулентного потоку рідини біля поверхні мембран. Для цього в МБР всередині кожного пучка волокон встановлений аератор. Бульбашки повітря, що подаються аератором, створюють висхідний водоповітряний потік, який забезпечує збивання відкладень активного мулу і відведення їх з зовнішньої поверхні волокон. Крім того, за допомогою системи аерації, вбудованої в мембранний модуль, активний мул в мембранному резервуарі підтримується в завислому стані, а мулова суміш насичується киснем, що створює сприятливі умови для біологічної очистки.

### **6.5 Біологічне очищення стічних вод від сполук азоту**

У стічних водах азот представлений мінеральними (солі амонію, нітрати, нітрити) і органічними (амінокислоти, білки, нуклеїнові кислоти) сполуками. У побутових стічних водах, що надходять на очисні споруди, близько 80-90% всіх азотовмісних речовин становлять аміак і сечовина. Аміак утворюється в результаті перебігу в каналізаційній мережі амоніфікації органічних сполук. Цей процес проходить недостатньо інтенсивно при зниженій температурі (<10°C) та низькому значенні рН і може не завершитися при недостатньому часі перебування стічних вод в системі каналізації. В цьому випадку білкові сполуки, що надходять, розкладаються з утворенням амонійного азоту на очисних спорудах, і може спостерігатися зростання вмісту амонійного азоту в освітлених, а також в біологічно очищених водах на тлі задовільною нітрифікації в аеротенках.

Сумарний вміст нітратів і нітритів у міських стічних водах, що надходять на очистку, не перевищує 1,0 мг/дм<sup>3</sup>. Збільшення їх вмісту понад цієї норми є ознакою промислового забруднення. У невеликих кількостях нітрити та нітрати можуть з'являтися в освітлених водах при наявності попередньої аерації стічних вод, в результаті сильного перемішування в приймальних камерах, а також при подачі мулової води після споруд обробки осаду в потік стічних вод в первинні відстійники.

У спорудах біологічної очистки стічних вод при наявності відповідних умов можливі перетворення сполук азоту, представлені на рисунку 6.7.

**Амоніфікація і асиміляція сполук азоту.** Амоніфікація - бактеріальне перетворення органічних сполук азоту (білків, нуклеїнових кислот, сечової кислоти, сечовини) в неорганічні форми, основною з яких є аміак. Протеоліз білків рослинного і тваринного походження і дезамінування амінокислот здійснюють гетеротрофні амоніфікуючі бактерії. Крім того, можливе руйнування клітин мікроорганізмів активного мулу і амоніфікація вивільнених нітрогенвмісних органічних сполук.

Більшість мікроорганізмів здатні засвоювати відновлені форми азоту: аміак, солі амонію, а також азот в складі деяких органічних сполук. При асиміляційному процесі такий азот включається до складу аміногруп амінокислот і далі - в інші нітрогенвмісні сполуки клітини. Деякі мікроорганізми - нітрифікатори - здатні до дисиміляційного процесу (нітрифікації).



Рисунок 6.7 – Перетворення сполук азоту

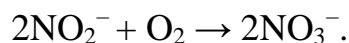
**Нітрифікація.** Нітрифікація - мікробіологічний процес окислення аміаку до нітритів або далі до нітратів, що пов'язаний або з отриманням енергії (автотрофна нітрифікація), або з захистом від активних форм кисню, що утворюються при розкладанні пероксиду водню (гетеротрофна нітрифікація).

Автотрофна нітрифікація проходить в дві стадії, які здійснюються різними мікроорганізмами.

Першу стадію - окиснення аміаку до нітрит-аніону здійснюють бактерії родів *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* и *Nitrospira* (*Nitrosolobus* i *Nitrosovibrio*, що виділялись раніше, на даний момент включені до роду *Nitrospira*). Окиснення перебігає за наступним механізмом:



Друга стадія - окиснення аніону нітритної кислоти до аніону нітратної, проводиться нітратними бактеріями (грунтовий рід *Nitrobacter* та водні *Nitrospira*, *Nitrococcus*, *Nitrospina*):



Більшість нітрифікуючих бактерій - грамнегативні хемолітоавтотрофи, що використовують енергію окиснення сполук азоту для синтезу органічних речовин з діоксиду вуглецю. Деякі з них здатні перемикатися на хемоорганогетеротрофний метаболізм. Нітрифікатори ростуть повільно, це морфологічно різноманітні групи, більшість - дрібні, рухливі, з полярним або перитрихіальним джгутикуванням.

Окремо виділяють гетеротрофну нітрифікацію, яка відбувається у багатьох бактерій і грибів та пов'язана з окисненням аміаку і нітрогену органічних сполук без використання отриманої енергії, разом з окисненням органічної речовини і, ймовірно, за допомогою кисню, утвореного при розкладанні пероксиду водню. Питома активність цього процесу на 2-4 порядки нижче, ніж у випадку автотрофної нітрифікації.

Для успішного перебігу процесу нітрифікації необхідне виконання ряду умов:

- 1) Низьке навантаження на активний мул.

Оскільки більшість нітрифікуючих бактерій є автотрофами, в присутності органічних речовин їх ріст пригнічується. Ті нітрифікатори, які здатні засвоювати

органічні сполуки, внаслідок дуже низької швидкості росту не можуть конкурувати з гетеротрофами за субстрат і кисень. Таким чином, до тих пір, поки в стічних водах містяться органічні речовини, аміак асимілюється гетеротрофами в процесах конструктивного обміну. Після того як органічні речовини мінералізуються, створюються сприятливі умови для діяльності першої групи нітрифікаторів. У той же час надлишок аміаку перешкоджає розвитку представників другої групи, яке починається тільки після окислення надлишку аміаку.

При навантаженнях 400–500 мг БПК<sub>полн</sub> на 1 г активного мулу нітрифікація не забезпечується. При навантаженнях 200–250 мг/г нітрати з'являються, переважно влітку. При низьких навантаженнях (100–150 мг/г) нітрифікація протікає особливо інтенсивно, і велика частина азоту переходить в нітрати.

Про можливість та інтенсивність протікання нітрифікації судять за величиною нітрифікаційного потенціалу - співвідношенню значень БПК<sub>5</sub> і загального азоту в освітлених стічних водах після первинного відстоювання. У звичайних системах очищення, які працюють на повне окиснення з подальшою нітрифікацією, нітрифікаційний потенціал становить 5-6. При його зростанні, інтенсивність нітрифікації знижується. У системах аеротенків з низьким навантаженням, що забезпечують глибоку нітрифікацію, а також в двостадійних послідовних процесах очищення нітрифікаційний потенціал більш сприятливий - він дорівнює 3.

## 2) Високий рівень аерації.

На перетворення 1 мг амонійного азоту в нітритний витрачається 3,43 мг кисню, а на окиснення 1 мг нітриту до нітрату необхідно 1,14 мг кисню. До нестачі кисню нітрифікатори більш чутливі, ніж гетеротрофні мікроорганізми, для задовільною нітрифікації концентрація розчиненого кисню повинна становити 2,0-2,5 мг. Крім того, подачею великої кількості повітря забезпечується ретельне перемішування мулової суміші, що покращує забезпечення киснем бактерій всередині пластівців. Високими концентраціями кисню процес не сповільнюється і може протікати навіть при використанні чистого кисню.

3) Задовільний режим видалення мулу з вторинних відстійників для попередження його накопичення та утворення анаеробних зон. З іншого боку, надмірне видалення мулу з системи негативно впливає на швидкість нітрифікації, оскільки зменшується вік мулу.

4) Аеробний вік активного мулу (тобто час повного оновлення аеробних організмів активного мулу) залежить від складу стічних вод і необхідного ступеня нітрифікації і повинен бути не менше 7 діб. За рахунок великого віку мулу вдається зберігати необхідну чисельність нітрифікаторів, які мають низьку швидкість росту.

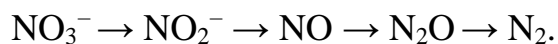
5) Нітрифікатори вельми чутливі до умов навколишнього середовища: температури, значення рН, токсичних речовин. Як і інші види мікроорганізмів нітрифікуючі бактерії погано переносять різкі перепади температури. При температурі нижче 15°C швидкість першої стадії вище, ніж другої, що може привести до накопичення нітритів. Оптимальне значення рН знаходиться у вузькому інтервалі: 7,0-8,3 для нітрифікаторів першої стадії і 7,0-9,3 для нітрифікаторів другої стадії. При значеннях рН < 6,0 і рН > 10,0 нітрифікація практично припиняється. Можливо, вплив рН пов'язаний з інгібуючим впливом субстратів, оскільки недисоційований аміак і нітритна кислота пригнічують окиснення і аміаку, і нітриту.

Як правило, нітрифікуючі бактерії більш чутливі до дії токсичних речовин, ніж інші мікроорганізми активного мулу. Виявлено інгібуючу дію на нітрифікацію важких металів, деяких органічних речовин.

**Денітрифікація.** Відновлення нітрату також може бути асиміляційним і дисиміляційним.

Асиміляційне відновлення нітрату, що призводить до синтезу азотвмісних клітинних компонентів, властиве всім рослинам, багатьом грибам і прокариотам, здатним рости в середовищах з нітратами, і не супроводжується отриманням енергії цими організмами.

Дисиміляційне відновлення нітрату (денітрифікація) - сукупність мікробіологічних процесів відновлення нітратів до нітритів і далі до газоподібних оксидів азоту і молекулярного азоту за схемою:



Здійснюється тільки бактеріями і археями в аноксидних умовах і пов'язане з отриманням ними енергії. Денітрифікація є процесом анаеробного дихання, тобто використання нітратів і продуктів їх часткового відновлення замість кисню для окиснення речовин (у різних мікроорганізмів як органічних, так і мінеральних) і пригнічується молекулярним киснем при Eh більше +300 мВ. Енергетична ефективність процесу при відновленні нітратів до молекулярного азоту становить близько 70% від аеробного дихання з використанням кисню.

Більшість денітрифікуючих бактерій - факультативні анаероби. Це бактерії родів *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Spirillum*, *Alcaligenes*, *Paracoccus*, *Thiobacillus*. При достатній кількості кисню в середовищі вони окиснюють органічні сполуки як звичайні аероби, при відсутності розчиненого кисню в якості акцепторів електронів використовують нітроти та нітрати. Окиснюватися при цьому можуть вуглеводи, органічні кислоти, амінокислоти, спирти і т.д. Якщо доступних денітрифікаторам сполук мало, вони мінералізуються до діоксиду вуглецю і води, в іншому випадку - накопичуються продукти неповного окислення.

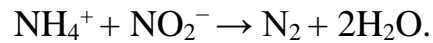
Протіканню денітрифікації сприяє ряд факторів:

- співвідношення значень БПК<sub>5</sub> і загального азоту більше 4;
- відсутність розчиненого кисню, який в аноксидну зону може надходити з рециклом оборотного активного мулу або «нітратним» рециклом;
- значення рН від 7,0 до 9,0;
- температура води 16–25°C.

**Анамокс** (*anaerobic ammonium oxidation* – анаеробне окиснення амонію) – один з ключових мікробних процесів у кругообігу азоту. Процес анаеробного окиснення амонію заснований на здатності автотрофних бактерій окиснювати амонійний азот, використовуючи нітроти в якості акцептора електронів. В результаті цього процесу також утворюється молекулярний азот, а істотною відмінністю є відсутність потреби в будь-якому органічному субстраті, що надзвичайно важливо для очищення від азоту стічних вод, збіднених органічними забрудненнями. Для реалізації процесу анаеробного окиснення

амонію з метою видалення амонійного азоту необхідно частину його окиснити до нітритів.

Бактерії, які здійснюють цей процес, були відкриті в 1999 р, та опис цього процесу стали великим сюрпризом для наукової спільноти. В ході анамокс-процесу нітрит-іон і іон амонію перетворюються безпосередньо в молекулярний азот:



Цей процес відбувається в багатьох природних співтовариствах. На даний момент процес анаеробного окиснення амонію описаний у представників 5 родів бактерій: *Brocadia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia* (прісноводні види), а також *Scalindua* (морські представники). Для бактерій, які здійснюють анаеробне окиснення амонію, характерними є кілька відмінних рис: в їх клітинах завжди міститься єдина анамоксосома - оточений мембраною компартмент, в якому і відбувається процес анаеробного окиснення амонію. Крім того, їх мембрани містять особливі польциклобутаннові ліпіди, виявлені лише у цих організмів. Особливе значення представляє утворення сполуки в якості проміжного з'єднання гідразину, токсичного для більшості організмів. Зрештою, ці бактерії відрізняються разюче низькою швидкістю росту, час подвоєння чисельності становить від 7 до 22 діб. Вони здатні здійснювати перетворення субстратів навіть при дуже низькій їх концентрації (менше мікромольних), тобто вони відрізняються дуже високою спорідненістю до амонію і нітриту. Клітини, які здійснюють анаеробне окиснення амонію, містять дуже багато білків типу цитохрому с, які складають до 30% всіх клітинних білків. До їх числа відносяться і ферменти, які здійснюють ключові катаболітичні реакції анаеробного окиснення амонію та надають клітинам характерний червоний колір. Спочатку вважалося, що анаеробне окиснення амонію відбувається тільки при температурах від 20 до 43°C, проте нещодавно анамокс був описаний в гарячих джерелах при температурах 36–52°C і в гідротермальних джерелах уздовж Серединно-Атлантичного хребта при температурах від 60°C до 85°C.

## 6.6 Біологічне очищення стічних вод від сполук фосфору

Під терміном «загальний фосфор» розуміють усі сполуки фосфору, що містяться у воді: неорганічні фосфати і поліфосфати, органічні сполуки фосфору (нуклеїнові кислоти, фосфоліпіди). У стічних водах фосфор може бути присутнім в розчиненому, колоїдному і завислому станах.

У нерозчинному стані фосфор в основному знаходиться на завислих частинках у вигляді важкорозчинних фосфатів і білкових речовин. Нерозчинний фосфор, міцно пов'язаний з іншими сполуками, присутніми в стічних водах, абсолютно інертний для біологічного процесу очищення і, надходячи у водойму у вигляді стійких мінералів подібних до ортофосфату кальцію, що не збагачує його фосфором, а захоронюється в донних відкладах.

У процесі біологічного очищення в аеротенках при певних значеннях рН і при наявності іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  відбувається процес вилучення фосфору за рахунок утворення нерозчинних фосфатів.

Основна частка сполук фосфору представлена у вигляді колоїдної і розчиненої форм фосфатів і ортофосфатів та розчинених форм поліфосфатів. Фосфати та поліфосфати гідролізуються в результаті біологічної очистки в ортофосфати, а органічний фосфор частково переходить в ортофосфати, частково засвоюється активним мулом, а частково залишається в очищених водах.

Завислі форми сполук фосфору частково осідають в первинних відстійниках, а в деякій мірі сорбуються на активному мулі. Якщо на очисних спорудах передбачено зневоднення активного мулу, то ці сполуки фосфору переходять в надмулову воду, яка подається в первинні відстійники, тобто знову опиняються в стічних водах.

Певні групи бактерій активного мулу мають здатність накопичувати в своїх клітинах (в поліфосфатних гранулах, так званих волютинових гранулах) розчинені форми фосфору. Ці бактерії здатні споживати фосфору більше, ніж його потрібно на приріст біомаси та енергетичні потреби. Таку здатність мають представники родів *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Aerobacter*, *Beggiatoa*,



*Aeromonas*, *Zoogloea ramigera*, а також рідше зустрічаються *Mycobacterium*, *Klebsiela*, *Enterobacter* та багато інших. Від інших мікроорганізмів активного мулу вони відрізняються тим, що вміст сполук фосфору в них може складати до 1-3% сухої маси клітин.

В анаеробних умовах фосфоракумулюючі мікроорганізми (ФАО) використовують накопичені в волютинових гранулах ортофосфати, поліфосфати і зв'язаний органічний фосфор як енергетичний резерв, що витрачається на споживання субстрату. Вони споживають прості легкоокиснювані органічні субстрати, наприклад, летючі жирні кислоти (переважно, оцтову кислоту) і запасають їх всередині клітини у вигляді полігидроксиалканатів (найбільш поширений полі- $\beta$ -гидроксибутират (ПГБ)), що супроводжується внутрішньоклітинною деградацією накопичених під час аеробної стадії сполук фосфору. Енергія деградації фосфатів витрачається на накопичення і споживання легкоокиснюваної органіки, клітинний синтез і транспортне перенесення в процесі дихання в анаеробних умовах. Ці процеси супроводжуються віддачею накопиченого клітиною фосфору в воду.

При потраплянні бактерій в аеробні умови накопичений субстрат у вигляді полігидроксиалканатів починає витрачатися як джерело вуглецю на харчування і приріст біомаси бактерій. Це супроводжується виділенням вуглекислого газу і води і підвищеним споживанням з навколишнього середовища фосфатів, які знову відкладаються в клітинах в поліфосфатних гранул.

На такій циклічності накопичення поліфосфатів в клітинах бактерій і використання їх енергії заснована технологія глибокого вилучення з стічних вод сполук фосфору. Важливою умовою для успішного протікання процесу є чергування аеробних і суворо анаеробних умов, при яких відсутня навіть хімічно зв'язаний кисень.

На ефективність процесу біологічного видалення фосфору впливає ряд факторів:

- 1) Наявність органічного субстрату, що легко окиснюється. За даними різних джерел для видалення зі стічних вод 1 г фосфору потрібно від 10 до 20 г легкоокиснюваних джерел вуглецю ( $BPK_5$ ) або від 35 до 50 г ХПК. При цьому

численними дослідженнями показано, що найбільша кількість фосфору вивільняється при споживанні як субстрату летких жирних кислот, переважно, ацетату. Їх концентрація в анаеробній зоні повинна бути не нижче 25 мг ХПК/дм<sup>3</sup>.

2) Значення рН. Оптимальний діапазон значень рН в анаеробних умовах 7,0–9,0.

3) Температура. Температура впливає на активність представників всіх груп бактерій: фосфатакумулюючих, нітрифікуючих, денітрифікуючих, що беруть участь в аеробній та анаеробній деструкції органічних сполук, що позначається на видаленні фосфору. У більшості випадків з підвищенням температури швидкість поглинання і вивільнення фосфору збільшується.

4) Вік активного мулу. Практика експлуатації споруд, на яких реалізована технологія біологічного видалення фосфору, показує, що вік мулу може становити від 3 до 25-35 діб.

5) Вміст нітратів і нітритів. З одного боку фосфоракумулюючою здатністю можуть володіти денітрифікатори, отже, необхідна наявність нітратів. З іншого боку, при надходженні нітритів і нітратів в анаеробну зону з оборотним мулом, зі стічними водами або внутрішніми рециклами спостерігається конкуренція за субстрат фосфоракумулюючих і денітрифікуючих (НЕ фосфоракумулюючих) бактерій. Денітрифікатори мають перевагу, і процес біологічного видалення фосфору пригнічується.

6) Окислювально-відновний потенціал (ОВП). Значення ОВП в анаеробній зоні має бути менше –200 мВ, в аеробній зоні – значно вище 0.

7) Концентрація розчиненого кисню в аеробній зоні. З підвищенням вмісту розчиненого кисню збільшується швидкість росту фосфоракумулюючих бактерій і швидкість споживання фосфатів. Однак при концентрації розчиненого кисню більше 5,0 мг/дм<sup>3</sup> різко збільшується активність глікогенакумулюючих бактерій, які не поглинають фосфор, але споживають в анаеробних умовах субстрат, що легко окиснюється. В результаті конкуренції за субстрат знижується активність фосфоракумулюючих бактерій.

## 6.7 Технології біологічного очищення стічних вод з глибоким видаленням сполук азоту та фосфору

Вибір варіанту технології визначається складом і витратою стічних вод, необхідним ступенем очищення за азотом і фосфором, економічними міркуваннями та іншими факторами.

A/O Process<sup>®</sup>. Призначений, в основному, для окиснення органічних сполук і біологічного видалення фосфору (рисунок 6.8). Дана технологія застосовується для очищення висококонцентрованих стічних вод.

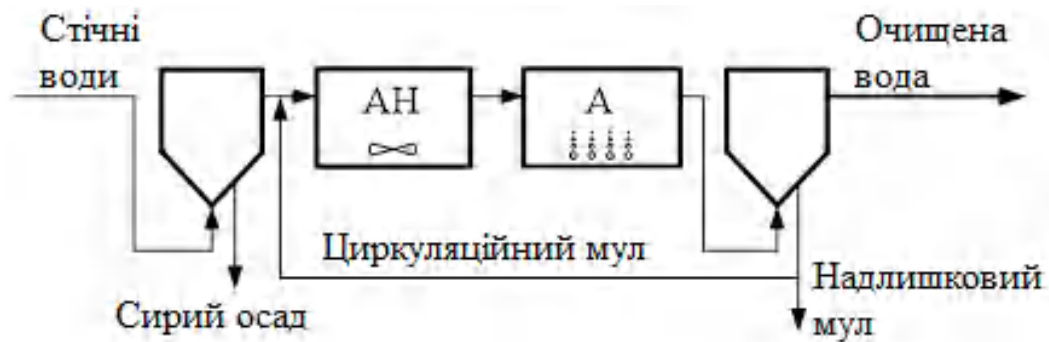


Рисунок 6.8 – Технологічна схема A/O Process<sup>®</sup>

A<sup>2</sup>/O Process<sup>®</sup>. Модифікація технології A/O Process<sup>®</sup> з додаванням зони денітрифікації, призначена для біологічного видалення азоту та фосфору (рисунок 6.9).

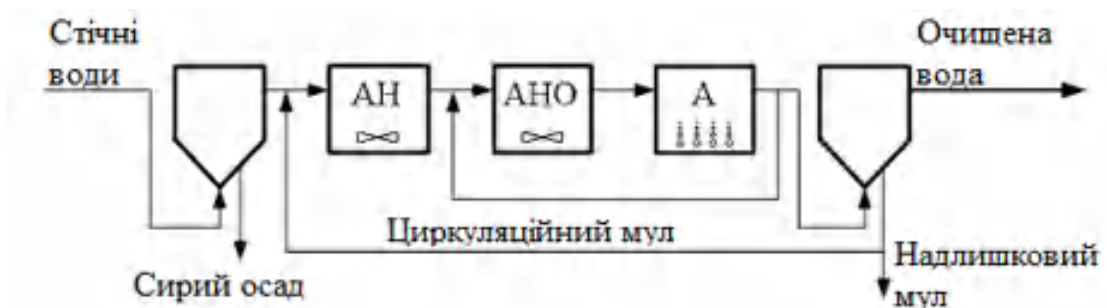


Рисунок 6.9 – Технологічна схема A<sup>2</sup>/O Process<sup>®</sup>

Дана схема забезпечує стабільне видалення фосфору тільки з висококонцентрованих за органічними сполуками стічними водами, оскільки

тільки в цьому випадку в першій зоні забезпечуються анаеробні умови, не зважаючи на можливе надходження розчиненого кисню і нітратів зі зворотним активним мулом.

Процес Барденфо (Vardenpho). Схема включає п'ять стадій, в порівнянні з попередньою наявний додатковий ступінь денітрифікації/нітрифікації для усунення негативного впливу нітрату в анаеробній зоні при неповній денітрифікації (рисунок 6.10).

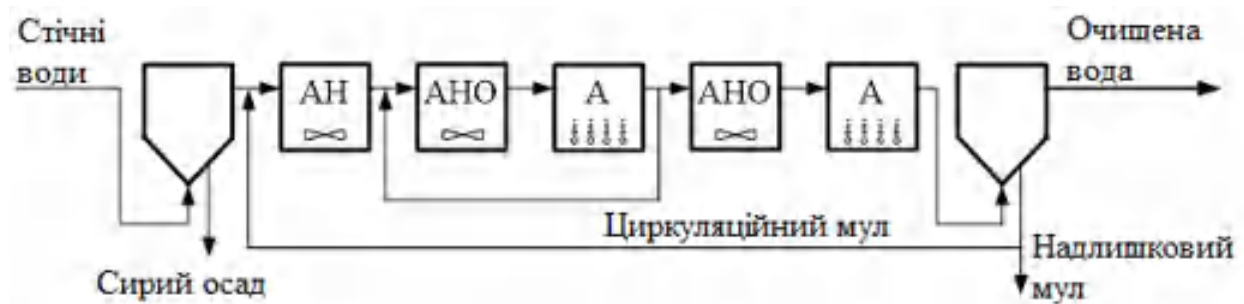


Рисунок 6.10 – Технологічна схема Барденфо

## 6.8 Переваги та недоліки очищення стічних вод в анаеробних умовах

Біологічні методи видалення забруднень вважаються найбільш економічно ефективними та екологічно прийнятними. Але для широко поширених аеробних технологій характерні недоліки, які важко усунути: великі витрати енергії на аерацію стічних вод; складність очищення стічних вод з високим рівнем забрудненості; утворення надлишкового активного мулу у великих кількостях.

Сучасні досягнення науки і техніки дозволяють з високою ефективністю використовувати для очищення стічних вод альтернативний анаеробний процес. Досягнуто значного прогресу в області розробки і практичного застосування анаеробних біореакторів другого покоління, які забезпечують видалення забруднень в дуже широкому діапазоні концентрацій, з високою швидкістю і ефективністю. Анаеробні методи широко і успішно використовуються для очищення стічних вод різних виробництв в країнах Західної Європи, Латинської Америки, в Канаді, США, Індії.

Бурхливий розвиток анаеробних технологій очищення стічних вод пояснюється їх значними перевагами перед традиційними аеробними методами:

1) низька потреба в електроенергії через відсутність аерації і циркуляції активного мулу. Енергоспоживання анаеробного процесу становить приблизно 10% від енергетичних витрат на аеробний процес;

2) малий приріст біомаси активного мулу, який є відходом. В аеробних процесах утворюється 1,0–1,5 кг мулу на 1 кг деструктурованих забруднень (за БПК), в анаеробних – 0,1–0,2 кг;

3) утворений надлишковий анаеробний мул стабільний, може зберігатися тривалий час при температурі до 15°C без значної втрати активності, що дуже важливо для підприємств з періодичним циклом виробництва;

4) це єдиний спосіб очищення стічних вод, який дозволяє частково (іноді навіть повністю) компенсувати витрати, пов'язані з організацією цього процесу, за рахунок генерації біогазу, що використовується як енергоносіє. На 1 кг деструктурованих забруднень за ХПК утворюється 0,26–0,34 м<sup>3</sup> метану (або 0,30–0,45 м<sup>3</sup> біогазу);

5) анаеробні методи придатні для очищення висококонцентрованих стічних вод. Допустимі дуже високі навантаження за забрудненнями – до 30 кг ХПК/м<sup>3</sup>·добу;

6) сучасні анаеробні біореактори займають невеликі виробничі площі, стійкі до тривалих перерв в подачі стічних вод, що дозволяє ефективно використовувати їх на очисних спорудах періодичних і сезонних виробництв.

Проте, метод анаеробної очистки має певні недоліки:

– метод придатний для попереднього очищення стічних вод зі зниженням величини БПК на 80–90%;

– анаеробні бактерії, особливо метаногенні, ростуть дуже повільно. Пуск біореактора вимагає тривалого часу, якщо відсутній інокулят з аналогічних установок;

– при очищенні стічних вод з високим вмістом сульфатів утворюються продукти з неприємним запахом, що вимагає герметизації обладнання.

Процес анаеробного перетворення органічних речовин з утворенням біогазу (метанове бродіння або біометаногенез) протікає в 4 послідовні стадії:

1) стадія гідролізу складних біополімерних молекул (білків, ліпідів, полісахаридів і ін.) на більш прості оліго- і мономери: амінокислоти, вуглеводи, жирні кислоти та ін.;

2) кислотогенна стадія - утворені мономери конвертуються бактеріями бродіння в ряд простих сполук: леткі жирні кислоти, спирти, молочну кислоту, метанол,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{S}$ ;

3) ацетогенна стадія – утворені на попередніх стадіях продукти конвертуються в ацетат,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ;

4) метаногенна стадія – оцтова кислота,  $\text{H}_2$  і  $\text{CO}_2$ , мурашина кислота і метанол перетворюються в метан і  $\text{CO}_2$ .

Всі ці перетворення здійснює сукупність мікроорганізмів (кілька сотень видів), серед яких переважають бактерії.

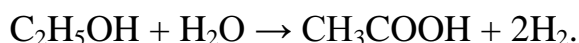
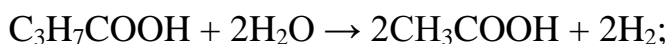
Гідроліз біополімерів здійснюється екзогенними ферментами, що виділяються в ферментаційне середовище гідролітичними мікроорганізмами. Виділено і описано анаеробні гідролітичні бактерії, які розкладають целюлозу, геміцелюлози, крохмаль, пектин. Вони належать до родів *Clostridium*, *Bacteroides*, *Acetivibrio*, *Eubacterium*, *Bacillus*, *Lactobacillus* та ін.

Більшість протеолітичних бактерій метантенків є клостридії. Виявлено також бактерії родів *Peptococcus*, *Bifidobacterium*, *Eubacterium*, *Termobacteroides* володіють протеолітичною активністю. Найменш вивчений процес анаеробного гідролізу ліпідів. Мікроорганізми з ліполітичною активністю представлені клостридіями і мікрококами. Присутній в рослинних тканинах лігнін в анаеробних умовах практично не гідролізується. Лише невеликі його фрагменти з низькою молекулярною масою можуть розкладатися в метантенках з утворенням  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  і ацетату.

Стадія гідролізу тісно пов'язана з кислотогенною стадією (бродінням). Між цими стадіями немає чіткої межі, так як мікроорганізми, що володіють гідролітичною активністю використовують продукти гідролізу для накопичення біомаси. Велика частина бактерій бродіння є строгими анаеробами (*Clostridium*,

*Bacteroides*, *Eubacterium* та ін.), але в значній кількості присутні і факультативно анаеробні бактерії, наприклад роду *Streptococcus*. Через широке видове різноманіття кислотогенні бактерії досить стійкі до змін умов середовища метантенка. Відходи, що містять в значній кількості сполуки сірки та азоту, можуть індукувати зростання сульфатредуючих бактерій і денітрифікаторів.

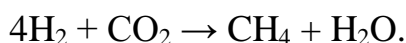
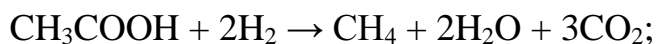
Ацетогенні бактерії здійснюють розкладання продуктів кислотогенної стадії: дегідрогенізацію жирних кислот з більш довгим, ніж у оцтової кислоти ланцюгом і розщеплення спиртів до ацетату:



Ці протон-відновлюючі синтрофні бактерії (*Syntrophomonas*, *Syntrophobacter*), потребують, як правило, в партнерах, що використовують водень, роль яких виконують метанові бактерії і сульфатредуктори. Фактично ацетогенні бактерії готують субстрат, придатний для життєдіяльності метанутворюючих бактерій, які будуть доповнювати складний процес розпаду органічної речовини в анаеробних умовах.

У метаногенному біоценозі має місце більш ніж 10-кратну чисельну перевагу різноманітність ферментативних бактерій над метанутворюючими (з 300 видів анаеробних мікроорганізмів продукують метан близько 30 видів).

Метаногенні бактерії - найбільш примхлива з точки зору умов культивування група серед симбіонтів. Вони вимагають найсуворішого анаеробіозу, нейтральної або слаболужної реакції середовища (рН 6,0-8,0), потребують мікрокількості кобальту, молібдену, нікелю, можуть використовувати в якості джерел енергії та вуглецю тільки 8 субстратів ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ , форміат, оксид вуглецю, метанол, ацетат, моно-, ди- и триетаноламіни), з яких найбільш важливими є ацетат і  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ :



При анаеробному розкладанні складних органічних речовин більше 70% метану утворюється з ацетату. Метаногенні бактерії 90-95% вуглецю, що використовується, перетворюють в метан, і тільки 5-10% вуглецю витрачається на приріст біомаси.

Відомо більше 45 видів метаногенів, що належать до 13 родів: *Methanobacter*, *Methanococcus*, *Methanogenium*, *Methanosarcina*, *Methanothrix* та ін. Метанутворюючі бактерії відрізняються морфологічною різноманітністю. Серед них є паличкоподібні, округлі, спіральні, ниткоподібні форми.

Процес анаеробної конверсії органічних речовин в метан лімітується або швидкістю гідролітичного розщеплення біополімерів (якщо такі містяться у великій кількості в сировині, що переробляється), або швидкістю перетворення ацетату в метан. Остання умова пов'язана з низькими швидкостями росту і розмноження ацетатвикористовуючих і метаногенних бактерій. Наприклад, час генерації (подвоєння біомаси) бактерій роду *Methanosarcina* складає 20–30 год, роду *Methanothrix* – 200–300 год, в той час, як при 35°C час подвоєння біомаси гідролітичних мікроорганізмів становить 10–20 год, кислотогенів – 1–10 год, синтрофних (ацетогенних) бактерій – близько 100 год, метаногенів, що використовують водень – 15–100 год.

## **6.9 Принцип роботи сучасних анаеробних біореакторів**

Типовим представником анаеробних біореакторів першого покоління є метантенк, який широко застосовується і в даний час у виробництві біогазу при анаеробній переробці сільськогосподарських відходів і осадів стічних вод. Анаеробні біореактори другого покоління принципово відрізняються тим, що їх конструкція передбачає утримання біомаси метанового біоценозу в реакційному середовищі шляхом використання різноманітних інженерно-технічних рішень.

Концентрація мікроорганізмів у реакційному об'ємі і є найважливішим чинником, що визначає продуктивність анаеробного біореактора і тривалість обробки стічних вод. У біореакторах другого покоління низька питома метаболічна активність метанового біоценозу компенсується високою



концентрацією біомаси в апараті. В сучасних анаеробних біореакторах концентрація активного мулу по сухій масі досягає  $100 \text{ кг/м}^3$  і більше (для порівняння у аеротенках –  $2\text{--}4 \text{ кг/м}^3$ ). Така висока концентрація мулу недосяжна в аеробних спорудах через лімітацію росту і розмноження мікроорганізмів киснем.

Розроблено різні методи утримання біомаси мікроорганізмів в реакційному об'ємі біореактора:

1) формування біоплівки на поверхні частинок носія (рухомих - псевдозріджених - або нерухомих);

2) утримання флокул біомаси в пустотах нерухомого завантажувального матеріалу;

3) ультрафільтрація виведеної з апарату рідини через синтетичні мембрани;

4) застосування пристроїв для розділення газу та мулу, що забезпечують формування в апараті агрегатів клітин (компактних флокул і гранул) з високою седиментаційною здатністю.

На початку 80-х рр. ХХ сторіччя був розроблений ряд конструкцій високопродуктивних анаеробних біореакторів. До теперішнього часу сотні таких апаратів успішно функціонують у складі промислових установок для очищення стічних вод різних виробництв.

Поширеними типами анаеробних біореакторів є:

- біореактори з прикріпленою біомасою - анаеробні біофільтри з нерухомим шаром завантаження, біореактори з псевдозрідженим шаром носія;
- біореактори з гранульованою біомасою активного мулу;
- комбіновані біореактори.

Носієм для закріплення біоплівки і уловлювання флокул активного мулу використовують найрізноманітніші матеріали: пластмасові та керамічні елементи (гофровані або гладкі кільця, труби, листи), пінополіуретан, «Ерши» та «Вії» зі скловолокна або синтетичних ниток, гранули зі спінених і композиційних матеріалів, синтетичні тканини і неткані матеріали, активоване вугілля, спеціальні носії з обпаленого пористого скла (матеріал SIRAN) і т.д.

В даний час приділяється велика увага розробці і виробництву спеціальних видів носіїв для закріплення (імобілізації) мікроорганізмів.

**Анаеробний біофільтр з висхідним потоком рідини.** Є найбільш простим анаеробним реактором з прикріпленою біомасою мікроорганізмів. Має нерухомий шар завантаження, через який висхідним потоком проходять стічні води, що проходять очистку (рисунок 4.2). Біомаса анаеробного активного мулу утримується у вигляді флокул в пустотах завантажувального матеріалу і біоплівки на його поверхні. Основну роль в очищенні стічних вод виконують флокули. Тому визначальним фактором є не здатність матеріалу завантаження до адгезії, а питомий об'єм пор в завантаженні і їх здатність затримувати флокули біомаси. Висока пористість завантаження (90-95%) обумовлює низьку швидкість руху рідини через матеріал, що сприяє утриманню флокул в пустотах. Велика частина біомаси накопичується в нижніх шарах завантаження. Гідравлічний режим в апараті близький до режиму ідеального витіснення, що призводить до формування значних градієнтів концентрацій біомаси, забруднень і продуктів метаболізму (ЛЖК) по висоті біореактора.

При високому вмісті в стічних водах завислих речовин, що важкорозділяються можливе замулювання завантаження в нижній частині біореактора з утворенням каналів, по яких проходить велика частина стічних вод, минаючи основний шар завантаження з активною біомасою. В результаті знижується ефективність очищення. Для запобігання утворенню каналів в конструкції біофільтрів передбачають рівномірний розподіл по периметру апарату стічних вод, що подаються на очистку. Імовірність замулювання різко зменшується, якщо в нижній частині біореактора розташовують вертикально орієнтоване завантаження (наприклад, у вигляді труб або плоских елементів), а у верхній - насипний завантажувальний матеріал (наприклад, з гофрованих кілець).

Анаеробні біофільтри можуть працювати при досить високих навантаженнях за забрудненнями ( $7-12 \text{ кг ХПК}/(\text{м}^3 \cdot \text{добу})$ ), вони стійкі до коливань величини рН і температури стічних вод, гідравлічних та органічних перевантажень, перерв в подачі субстрату.

**Біореактор з низхідним потоком рідини.** Відрізняється від анаеробного біофільтра тим, що стічні води подаються в верхню частину апарату і низхідним потоком проходять через шар завантажувального матеріалу (рисунок 4.3). Метановий біоценоз, що розвивається в апараті, зосереджений головним чином в біоплівці, що формується на поверхні завантаження. Зависла біомаса в пустотах завантаження представлена переважно швидко зростаючими гідролітичними та кислотогенними мікроорганізмами. Для закріплення повільно зростаючих метанових бактерій в біоплівці дуже важливі поверхневі (адгезійні) властивості матеріалу завантаження. Товщина біоплівки складає 1–4 мм, в ній зосереджено до 90% активної біомаси реактора. Продуктивність біореактора знаходиться в прямо пропорційній залежності від питомої поверхні завантажувального матеріалу, в якості якого найдоцільніше використовувати м'яке площинне завантаження, наприклад неткані матеріали з синтетичних ниток.

Зустрічні потоки води, що очищається і бульбашок біогазу створюють в реакторі режим, близький до повного перемішування, що значно підвищує стійкість апарату до замулювання. Надмірний ріст біоплівки контролюється абразивною дією завислих речовин стічних вод і потоком бульбашок біогазу. На відміну від анаеробного біофільтра немає необхідності в ретельному розподілі стічних вод в апараті.

Біореактори з низхідним потоком рідини найбільш ефективні при очищенні сильно забруднених стічних вод (ХПК більше 5–10 г/дм<sup>3</sup>) з високим вмістом завислих речовин. До недоліків біореакторів слід віднести відносно невисоку кількість біомаси, що утримується (3–15 кг/м<sup>3</sup>) через малу частку флокул і тривалий період запуску, пов'язаний з формуванням на поверхні завантажувального матеріалу біоплівки. Особливо повільно відбувається колонізація гладких поверхонь пластмасових елементів завантаження.

У промислових установках для очищення стічних вод питома продуктивність біореакторів з низхідним потоком за забруднень коливається в межах 7–10 кг ХПК/(м<sup>3</sup> · добу).

**Біореактор з гранульованою біомасою активного мулу.** Голандський вчений G. Lettinga встановив, що мікроорганізми метанового біоценозу в процесі очищення стічних вод здатні до агрегації з утворенням щільних гранул, що легко з'єднуються розміром 1–4 мм. Явище самовільного гранулоутворення було покладено в основу конструкції нового типу біореактора, якому G. Lettinga дав назву Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB-реактор) – реактор з висхідним потоком стічних вод через шар анаеробного мулу. Біореактор відрізняється від попередніх типів тим, що не має завантаження. Утримання активного мулу проводиться за рахунок вбудованого в верхній частині апарату пристрою, що розділяє мул та газ і забезпечує в процесі експлуатації біореактора формування флокульованого і гранульованого мулу з високою седиментаційною здатністю.

UASB-процес виявився настільки ефективним, що до теперішнього часу експлуатується понад 500 UASB-реакторів в складі промислових установок очищення стічних вод підприємств харчової, фармацевтичної, спиртової, целюлозно-паперової, хімічної та інших галузей промисловості. У країнах з теплим кліматом (Індія, Португалія, Колумбія) UASB-реактори успішно застосовують для очищення комунальних стічних вод.

У гранулах активного мулу дифузійні відстані мінімальні і найбільш сприятливі для транспорту проміжних продуктів розкладання органічної речовини. Дослідники вважають, що агрегація вигідна перш за все для міжвидового перенесення основного регулятора метаногенної системи - водню - між іслотогенними, ацетогенними і метановими бактеріями. Компактне розташування бактерій в гранульованій біомасі сприяє ефективному масопереносу і збільшує швидкість анаеробної деструкції забруднень. Метаногенна активність гранульованого мулу вище, ніж у флокульованого, і значно перевищує активність дисперсної біомаси.

Агрегування метаногенів біоценозу є унікальним явищем спонтанного формування мікроекосистеми і грає виключно важливу роль в інтенсифікації процесу очищення.

Гранули можуть мати різноманітну форму: сферичну, дисковидну, округлу або неправильну. Щільність їх коливається в межах 1040–1080 кг/м<sup>3</sup>. У складі гранул присутні представники всіх груп бактерій метанового ценоза - кислотогени, синтрофи, метаногени, сульфатредуктори. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що в мікробній масі гранул переважають нитчасті бактерії роду *Methanothrix*, які, як вважають більшість дослідників, відіграють вирішальну роль у формуванні гранул. Між нитками метанотрікса у вигляді мікроколоній і у вільній формі розташовується велика кількість морфологічно різноманітних форм бактерій. Значна частина мікроколоній представлена асоціацією синтрофних бактерій (*Syntrophomonas*, *Syntrobacter*) і воденьдиспергуючих метаногенів (*Methanobacter*, *Methanobrevibacter*). Сформовані в виробничих стічних водах гранули активного мулу мають, як правило, чорне забарвлення, зумовлене адгезією на нитках метанотріксу сульфідів заліза, який, як припускають, бере участь в ініціюванні процесу гранулоутворення і стабілізації агрегатів.

У дослідників немає однозначної думки щодо ролі позаклітинних полімерів в процесі агрегування, хоча їх присутність в матриці гранул добре видно на електронно-мікроскопічних знімках. Вміст екзополімерів полісахаридної природи в гранульованому мулі становить зазвичай 2-5% від сухої маси. Більшість дослідників визнають визначальну роль екзополімерів в утворенні матриці для утримання клітин бактерій і надання стабільності агрегатів, що формуються.

На процес утворення гранульованої біомаси в біореакторі впливає ряд факторів: наявність центрів, що ініціюють гранулоутворення, склад стічних вод, температура і величина рН ферментаційного середовища, концентрація в середовищі двовалентних катіонів, гідродинамічний режим в апараті.

В результаті численних досліджень запропоновано декілька гіпотез щодо механізму ініціації та утворення гранул анаеробного мулу. Вважається загально визнаним, що центрами ініціації гранулоутворення є присутні в стічних водах частинки органічних і неорганічних матеріалів і дрібні, але щільні бактеріальні агрегати, а домінуючим мікроорганізмом в гранулах є метанотрікс.

Негативно впливають на якість гранульованого мулу завислі частинки з волокнистою структурою, які погіршують седиментаційні властивості мулу і навіть викликають його спливання.

Сприяє утворенню гранул присутність в стічних водах катіонів кальцію, які формують сильні зв'язки з аніонними групами органічної матриці через так звані «кальцієві містки». Встановлено, що оптимальні концентрації іонів кальцію для отримання високоякісного гранульованого мулу знаходяться в діапазоні 150–450 мг/дм<sup>3</sup>.

## **СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6**

1. Біологічні методи очищення стічних вод / В. В. Ковальчук, О. В. Савицький. – Київ: НТУУ «КПІ», 2015.
2. Biological Wastewater Treatment / by M. Henze, M. van Loosdrecht, G. M. E. L. (Guus) and others. – IWA Publishing, 2008.
3. Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design / by S. G. N. Tchobanoglous and F. L. Burton. – McGraw-Hill, 2003
4. Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice" / by Mackenzie L. Davis. – McGraw-Hill, 2010.
5. Biological Treatment of Wastewater" / by Zvi Zilberman. – Springer, 2020.
6. Environmental Engineering: Water, Wastewater, Soil and Waste Management" / by James R. Mihelcic, Julie B. Zimmerman. – John Wiley & Sons, 2014.

## РОЗДІЛ 7 ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

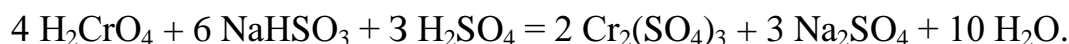
### 7.1 Лабораторна робота 1

#### Очищення стічних вод від сполук хрому різними методами

Мета роботи: вивчити існуючі методи очищення стічних вод від сполук хрому, провести порівняльну характеристику реагентних і фізико-хімічних методів очищення, визначити ступінь очищення.

#### Теоретичні відомості

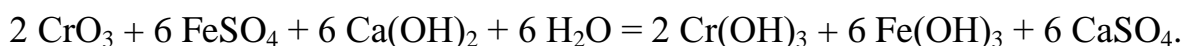
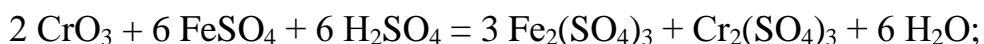
На виробництв утворюються стічні води, що містять сполуки хрому Cr (III) чи Cr (VI). Джерелами забруднення є гальванічні цехи машинобудівних, металообробних, автомобільних, авіаційних заводів, а також фарбувальні цехи текстильних підприємств, шкіряні, азбестоцементні, поліграфічні, хімічні підприємства. Як відомо, сполуки хрому токсичні, в особливості Cr (VI) - ГДК = 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, ГДК для Cr (III) - 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Тому методи очищення стічних вод від Cr (VI) передбачають, як правило, переведення Cr (VI) у Cr (III). Існує велика різноманітність методів очищення стічних вод від сполук хрому: реагентні (відновні), коагуляційні, сепараційні, флотаційні, електрохімічні, сорбційні, іонообмінні, каталітичні, фотохімічні. В даний час найбільш поширені реагентні та іонообмінні методи. Методи очищення стічних вод від шестивалентного хрому засновані на відновленні його до тривалентного з наступним осадженням у вигляді гідроксиду в лужному середовищі. Як відновник можуть бути використані: активоване вугілля, сульфат феруму (II), гідросульфід натрію, оксид сірки (IV), відходи органічних речовин (наприклад, газетний папір), піритний огарок і інші. На практиці для відновлення хрому найбільш часто використовують розчини гідросульфиту натрію:



Реакція перебігає швидко при рН 3 - 4 і надлишку сульфатної кислоти. Для осадження тривалентного хрому застосовують лужні реагенти  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  і інші (оптимальне значення рН для осадження 8 - 9,5):



Ефективним для осадження хрому є використання як відновника сульфату феруму (II). Процес можна проводити як у кислому, так і в лужному середовищі:

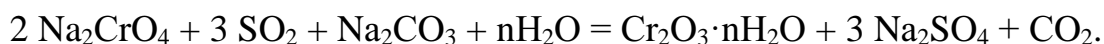


Витрата реагентів залежить від рН середовища і концентрації хрому. Найбільш сприятливі умови ведення процесу: температура 20 °С, рН 7 і витрата  $\text{FeSO}_4$  в 1,15 - 1,3 рази більше стехіометрично розрахованого.

Відновлення оксидом сірки (IV) відбувається за схемою:



Час, необхідний для повного відновлення  $\text{Cr}$  (VI) залежить від вмісту його у воді. Наприклад, при рН 3 для зменшення концентрації  $\text{Cr}$  (VI) у розчині від 50 до 5 мг/дм<sup>3</sup> потрібно 1 хв., а від 5 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> - 35 хвилин. У присутності соди в стічних водах хром цілком видаляється:



Процес відновлення проводять при 90 °С, після відділення осаду фільтруванням у стічних водах залишається тільки сульфат натрію. Осад прожарюють при високій температурі з метою одержання стандартного оксиду хрому. Як відновник можна використовувати і гідросульфід цинку або суміш його з вапном у різних співвідношеннях, а також сполуки, що містять фосфор, природний газ, аміак, деревне вугілля, водень та ін. Можливо також осадження  $\text{Cr}$  (VI) у вигляді нерозчинних сполук без попереднього відновлення його до  $\text{Cr}$



(III), наприклад, ацетатом барію. У цьому випадку Cr (VI) осаджується у вигляді хромату барію. Перевагою цього методу є можливість одночасного очищення стічних вод і від іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Очищення стічних вод методом іонного обміну останнім часом одержує усе ширше розповсюдження, тому що цей метод дозволяє утилізувати цінні домішки, очищувати воду до гранично допустимих концентрацій і забезпечує можливість використання очищених стічних вод у виробничих процесах або у системах оборотного водопостачання. Очищення стічних вод від сполук хромової кислоти можливе на сильноосновному аніоніті АВ - 17. Аніоніт не змінює своїх властивостей у продовж тривалого часу при концентраціях  $\text{CrO}_4^{2-}$  до  $1200 \text{ мг/дм}^3$ . Регенерують аніоніт 10 - 15 % розчинами NaOH. Однак десорбція хроматів перебігає ефективніше, якщо аніоніт попередньо переводиться у хлоридну форму. При регенерації аніоніту розчином, що містить 2 % NaOH і 6 % NaCl, десорбується 89 - 99 % хроматів (від кількості сорбованих). Отриманий при регенерації розчин, що містить  $\text{NaCrO}_4$ , NaOH і NaCl, придатний для одержання пасивуючих розчинів. Методом Н-катионування хромат натрію може бути переведений у хромову кислоту. Слід зазначити, що сильноосновний аніоніт АВ - 17 здатен обмінювати OH-іони своєї активної групи на аніони розчинених у воді слабких кислот тільки при відсутності у воді сильних кислот і їх солей.

### **Теоретичні основи фотометричного методу визначення хрому**

Визначити загальний вміст хрому можна відносно легко. В кислих незабарвлених стічних водах також легко можна визначити вміст Cr (VI) і за різницею знайти вміст Cr (III). Але у нейтральних або лужних водах роздільне визначення шестивалентного і тривалентного хрому ускладнено тим, що при підкисленні таких вод, якщо вони (як це звичайно буває) містять відновники - солі двовалентного феруму, сульфіти, багато органічних речовин, відбувається відновлення шестивалентного хрому до тривалентного. У водах, забарвлених органічними речовинами, не можна безпосередньо колориметрично визначити шестивалентний хром і в тих випадках, коли ці води мають кислу реакцію.

Дифенілкарбазид реагує у кислому середовищі з дихромат-іонами з утворенням сполуки фіолетового кольору, в якій хром міститься у відновленій формі, у вигляді Cr (III), а дифенілкарбазид окиснений до дифенілкарбазону. Метод дуже чуттєвий: при  $\lambda = 540$  нм молярний коефіцієнт поглинання  $\varepsilon = 4,2 \cdot 10^4$ .

В одній порції проби проводять окиснення Cr (III) до Cr (VI) персульфатом і визначають сумарний вміст у пробі обох форм хрому, в іншій порції проби окиснення Cr не проводять і визначають тільки вміст Cr (VI). За різницею між отриманими результатами знаходять вміст Cr (III).

Реакція з дифенілкарбазидом майже специфічна для хрому. Mo (VI) та Hg (II) утворюють з дифенілкарбазидом забарвлені сполуки, але при тому значенні рН, при якому визначають хром, обидва ці елементи припустимі у концентраціях до 200 мг/дм<sup>3</sup>. Ванадій заважає, але його присутність припустима у кількостях, що перевищують вміст хрому в 10 разів. Ферум в умовах проведення визначення не заважає. Манган при великому його вмісті в пробі й при відсутності каталізатору нітрату срібла може випасти в осад у вигляді оксиду мангану (IV); осад тоді відділяють фільтруванням крізь скляну пористу пластинку або крізь скляну вату.

## Методика проведення роботи

### Апаратура

Колби мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> - 16 шт., циліндр на 400 см<sup>3</sup>, колба номінальним об'ємом 250 см<sup>3</sup>, циліндри на 50 та 100 см<sup>3</sup>, піпетки номінальним об'ємом 1, 5, 10 см<sup>3</sup>, лійка, пробовідбірник, вакуум-насос, колонка з іонітом, мішалка, шпатель, ваги аналітичні, фотоелектроколориметр типу КФК-2.

### Реактиви та матеріали

Стандартний розчин Cr з концентрацією  $\text{Cr}^{6+} = 10$  мкг/см<sup>3</sup>; дифенілкарбазид, 0,1 %-вий спиртовий розчин; розчин сульфатної кислоти 1:3 та 2 н розчин; FeSO<sub>4</sub> кристалічний; CaO; модель промислової води, що містить хром; фільтр паперовий.

## Хід виконання роботи

### Очищення модельної стічної води відновно-окисним методом

Очищення хромовмісних стічних вод відновно-окисним методом здійснюється в лабораторному реакторі з мішалкою. За завданням викладача в реактор додають необхідний об'єм води, що очищується. При постійному перемішуванні впродовж заданого часу з бюретки дозують розраховану кількість реагентів ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Контроль рН реакційного середовища здійснюють за допомогою індикаторного паперу. Потім у цей же реактор, не припиняючи перемішування, дозують задану кількість вапняного молока. Після закінчення процесу пульпу відфільтровують на лабораторному вакуум-фільтрі. Фільтрат аналізують на залишковий вміст хрому.

### Методика визначення хрому

Побудова калібрувального графіка

Калібрувальний графік будують для наступних концентрацій хрому: 10, 20, 30, 40 і 50 мкг. Для цього у мірні колби на  $100 \text{ см}^3$  відбирають піпеткою відповідну кількість стандартного розчину Cr. До кожної проби приливають  $0,5 \text{ см}^3$  сульфатної кислоти,  $0,4 \text{ см}^3$  розчину дифенілкарбазиду і через 10 - 15 хв. визначають оптичну густину по відношенню до холостих розчинів. Холості розчини готують до кожної проби окремо, додаючи всі реактиви, крім дифенілкарбазиду. Вимірювання проводять у кюветах з товщиною шару 1-5 см (може змінюватися в залежності від інтенсивності забарвлення розчинів) при  $\lambda = 540 \text{ нм}$ . Вимірюють оптичну густину за допомогою калібрувального графіка визначають вміст Cr в  $\text{мкг/см}^3$ .

Розрахунок вмісту хрому та ступеня очищення води

Вміст хрому визначається за наступною формулою:

$$C_{\text{Cr}} = \frac{C}{V}, \text{ мкг/см}^3$$

де C - концентрація хрому за калібрувальним графіком, мкг;

V - об'єм проби,  $\text{см}^3$ .

Ступінь очищення води від хрому обчислюють за формулою, %:

$$X = \frac{(C_{Cr}^0 - C_{Cr})}{C_{Cr}^0} \cdot 100,$$

де  $C_{Cr}^0$  - концентрація хрому у вихідній стічній воді, мкг/ см<sup>3</sup>;

$C_{Cr}$  - концентрація хрому в очищених пробах води, мкг/ см<sup>3</sup>.

### Обробка експериментальних досліджень

Результати лабораторних досліджень оформлюють у вигляді таблиці 1.1:

Таблиця 1.1 – Результати експериментальних даних

	Вміст Cr, мкг	Вміст Cr, мкг/ см <sup>3</sup>	Ступінь очищення, %
Вихідний зразок стічної води			-
Вода після іонообмінного методу очищення			
Вода після реагентного методу очищення			

### Завдання

1. Виконати аналіз вихідного зразка води на вміст хрому фотометричним методом за вище наведеною методикою.
2. Розрахувати стехіометричну кількість реагентів: FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і Ca(OH)<sub>2</sub>. Об'єм води для реагентного методу очищення складає (115+4N<sub>0</sub>) см<sup>3</sup>.
3. Провести очищення хромовмісних стічних вод зазначеним методом, визначивши в очищеній воді залишковий вміст хрому і розрахувати ступінь очищення.
4. Провести очищення хромовмісних стічних вод методом іонного обміну. Для цього необхідно пропустити заданий викладачем об'єм води через колонку з іонітом. У фільтраті визначити залишковий вміст хрому фотометричним методом. Розрахувати ступінь очищення.

## **Техніка безпеки**

1. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
2. Необхідно проявляти обережність при роботі з обладнанням, особливо за умови проведення дослідів за підвищених температур.
2. Бути обережними при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

## **Питання для самоконтролю**

1. Охарактеризуйте існуючі методи очищення стічних вод від сполук хрому.
2. Поясніть механізм нейтралізаційного (відновного) методу очищення стічних вод від хрому.
3. Напишіть рівняння реакції іонного обміну для видалення з води іонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  на аніоніті АВ - 17.
4. Запропонуйте технологічні схеми очищення хромовмісних стічних вод реагентними та іоннообміними методами.

## **7.2 Лабораторна робота 2**

### **Дослідження впливу параметрів адсорбції на ефективність видалення барвників**

Мета роботи: провести очищення стічних вод від барвників методом адсорбції. Визначити ефективність очищення води в залежності від способу організації процесу сорбції: а) різної швидкості пропускання, б) різного діаметру колонки з нерухомим шаром сорбенту, в) різної вихідної концентрації барвника, г) різної природи барвників.

#### **Теоретичні відомості**

Сорбція є одним з найбільш ефективних методів очищення промислових вод, що містять домішки органічного походження, і дозволяє досягти глибокого очищення води до норм ГДК. Адсорбцію використовують для знешкодження стічних вод від фенолів, гербіцидів, пестицидів, ароматичних нітросполук, поверхнево-активних речовин (ПАР), барвників та ін. Переваги методу: можливість проводити адсорбцію речовин з багатокомпонентних систем, а також висока ефективність, особливо при очищенні низькоконцентрованих стічних вод. З техніко-економічної точки зору адсорбція дуже ефективна для вилучення зі стічних вод цінних продуктів з метою використання їх у замкненому циклі основного виробництва.

Дуже важливим, особливо з практичної точки зору, моментом при адсорбційному очищенні промислових стічних вод є кінетика процесу, або швидкість адсорбції, що визначає вибір технологічної схеми, габарити апаратів та ін. Швидкість процесу адсорбції залежить від концентрації адсорбенту, температури, природи і структури адсорбату, адсорбтиву та адсорбенту і визначається зовнішньою та внутрішньою дифузією молекул з об'єму розчину до поверхні зерен і у порах адсорбенту, швидкістю власне адсорбції молекул на поверхні і швидкістю витискуючого обміну молекул, що адсорбуються.

Як сорбенти використовують активоване вугілля, синтетичні сорбенти та деякі відходи виробництва (золи, шлаки, стружка). Мінеральні сорбенти - глини, силікагелі, алюмогелі та гідроксиди металів для адсорбції органічних речовин зі стічних вод використовують мало, так як енергія взаємодії їх з молекулами води

велика – іноді перевищує енергію адсорбції. Найбільш універсальним з адсорбентів є активоване вугілля.

Процес адсорбційного очищення стічних вод здійснюють за різних умов: при інтенсивному перемішуванні адсорбенту з водою, при фільтруванні води через шар адсорбенту або у псевдозрідженому шарі на установках періодичної або безперервної дії. При використанні установок фільтруючого типу стічна вода не повинна містити твердих завислих домішок. Установки псевдозрідженого шару доцільно застосовувати при високому вмісті завислих домішок у стічній воді.

Фізична адсорбція - один з видів прояви міжмолекулярної взаємодії, у результаті якої концентрація молекул газів, парів, рідин або компонентів розчину біля поверхні розділу фаз більше, ніж середня концентрація їх в об'ємі.

Виникнення фізичної адсорбції, яка в основному визначає адсорбцію на неполярних поверхнях типу вуглецевих адсорбентів, є дисперсійна (Ван дер Ваальсівська) взаємодія. Ця взаємодія обумовлена погодженим рухом електронів у молекулах, що знаходяться у безпосередньому сусідстві.

Фізична адсорбція органічних речовин - неелектролітів або слабких електролітів з водних розчинів найбільш сильно проявляється при використанні як адсорбенту вуглецевих матеріалів. Це пов'язано з тим, що енергія Ван дер Ваальсівської взаємодії молекул води з атомами вуглецю набагато менше енергії взаємодії цих атомів з органічними молекулами. У результаті цього спостерігається сильно виражена вибіркова адсорбція органічних речовин на активованому вугіллі, яка використовується у технології очищення води та промислових стоків від органічних сполук.

## **Методика виконання роботи**

### **Апаратура**

Циліндри мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> 6 шт; колби мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> - 7 шт.; піпетки номінальним об'ємом 10 та 25 см<sup>3</sup>; вертикальні циліндрична скляні колонки з наважками сорбентів, спектрофотометр; кювети.

### **Реактиви та матеріали**

Моделі промислових стічних вод, що містять барвники; робочі розчини барвників.

## **Хід виконання роботи**

### **Побудова калібрувального графіку**

Для побудови калібрувального графіку готують шляхом розведення робочого розчину розчини з вмістом барвника 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мг/дм<sup>3</sup>.

За допомогою спектрофотометра знаходять довжину хвилі, що відповідає максимуму поглинання розчину барвника. За цієї довжини хвилі вимірюють оптичні густини калібрувальних графіків та будують калібрувальний графік.

### **Видалення барвника з води за допомогою сорбції у нерухомому (фільтруючому) шарі сорбенту**

#### **Дослід 1. Вплив вихідної концентрації барвника**

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки, заповнені сорбентом, пропускають модельні води з різним вмістом барвника зі швидкістю 2 - 4 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Швидкість фільтрації визначається шляхом розрахунку на основі тривалості витікання 50 см<sup>3</sup> фільтрату та геометричних параметрів колонки. Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку). Будують графік.

#### **Дослід 2. Вплив діаметру фільтра**

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки різного діаметру, заповнені сорбентом, пропускають модельну воду, забруднену барвником, зі швидкістю 2 - 4 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку).

#### **Дослід 3. Вплив швидкості пропускання**

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки, заповнені сорбентом, пропускають модельну воду, забруднену барвником, зі швидкістю 2 - 4 та 8 - 10 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку).

#### **Дослід 4. Вплив природи барвника**

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки, заповнені сорбентом, пропускають модельні води, забруднені барвниками різної природи, зі швидкістю



2 - 4 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку).

#### Дослід 5. Вплив природи сорбенту

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки, заповнені різними сорбентами, пропускають модельну воду, забруднену барвником, зі швидкістю 2 - 4 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку).

### Розрахунок ступеня очищення води

Ступінь очищення води від барвника методом адсорбції (X) обчислюють за формулою, %:

$$X = (C_p^0 - C_{pi}) / C_p^0 \cdot 100,$$

де  $C_p^0$  - концентрація барвнику у вихідній стічній воді, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{pi}$  - концентрація барвнику пробах води після сорбції, мг/дм<sup>3</sup>.

### Техніка безпеки

1. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
2. Необхідно проявляти обережність при роботі з обладнанням, особливо за умови проведення дослідів за підвищених температур.
2. Бути обережними при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

### Питання для самоконтролю

1. Назвіть область застосування методів адсорбційної очистки стічних вод.
2. Характеристика та властивості адсорбентів.
3. Назвіть основні стадії процесу адсорбції.
4. Від яких факторів залежить швидкість сорбції?
5. Основні типи технологічних схем адсорбційної очистки.
6. Принцип дії апаратів адсорбційної очистки.

7. Що є енергетичною характеристикою взаємодії органічної речовини з вуглецевим адсорбентом?
8. Що таке питома адсорбція речовини, адсорбційний об'єм адсорбенту, рівноважна концентрація у розчині, заповнення адсорбційного об'єму?

## 7.3 Лабораторна робота 3

### Вилучення барвників зі стічних вод за допомогою фотоокисних методів

*Мета роботи:* вивчення ефективності використання різних каталітичних систем на основі реактиву Фентона для знебарвлення стічних вод, які містять барвники

#### Теоретичні відомості

Присутність барвників у стічних водах викликає серйозні утруднення при їх очищенні. Значна частина барвників, що використовуються у промисловості, практично в незмінному вигляді потрапляють на установки біохімічного окиснення, викликаючи необхідність доочищення.

Усі відомі методи фізико-хімічного очищення стічних вод від барвників, поверхнево-активних речовин (ПАР), формальдегіду можна розділити на три основні групи.

Перша група методів забезпечує вилучення забруднень переведенням барвників у осад або флотошлам шляхом сорбції на пластівцях гідроксидів металів, що утворюються при реагентній обробці стічних вод (коагуляція, реагентна напірна флотація тощо.).

Методам цієї групи притаманні наступні недоліки: невисокий ступінь очищення, особливо знебарвлення, необхідність утилізації осадів водоочищення та їх зневоднення.

Друга група включає сепаративні методи (сорбція на активованому вугіллі і макропористих іонітах, зворотний осмос, ультрафільтрація та ін.). Ці методи забезпечують високий ступінь очищення стічних вод, однак вимагають попередньої механіко-хімічної обробки з метою видалення нерозчинних домішок, складні в апаратурному оформленні, мають високу собівартість очищення. Застосування їх може виявитися рентабельним у системах замкнутого водопостачання підприємств.

Третя група поєднує деструктивні методи, засновані на глибоких окисно-відновних перетвореннях, ініційованих різними фізико-хімічними процесами

зокрема дією окисників ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2O_2$ ), ультрафіолетового й сонячного випромінювання.

До переваг деструктивних методів відносяться їх висока ефективність і технологічність, простота автоматизації й керування. У більшості випадків при їх реалізації не утворюються осади, в оброблювану воду не вносяться додаткові забруднення у вигляді хлоридних, сульфатних і інших іонів.

Фотоокисненням можна досягти руйнування структури органічних домішок хромофорно-ауксохромної будови з наступним глибоким їх розщепленням до більш простих легкоокисних органічних продуктів або мінеральних сполук. Тому доцільно перед стадією біохімічного окиснення стічних вод, що містять барвники, проводити деструкцію органічної складової під дією УФ – випромінювання.

Фотохімічна реакція - це хімічне перетворення, а саме, "бімолекулярна" взаємодія кванта світла з молекулою, в результаті чого виникають фізичні й хімічні зміни. Збуджені молекули можуть вступати в такі реакції, які не перебігають або, принаймні, утруднені в незбудженому стані, оскільки надлишок енергії полегшує подолання активаційних бар'єрів, а з іншого боку, у збудженому стані молекула часто має зовсім інший розподіл електронної густини, ніж в основному стані, і тому стають можливими "незвичайні" перетворення.

Перший закон фотохімії був сформульований Гротгусом (1817 р.) і Дренером (1843 р.): фотохімічне перетворення може відбуватися під дією тільки того світла, що поглинається речовиною. Для перебігу фотохімічної реакції потрібно, щоб світло, що входить до реакційного об'єму, поглиналося реагуючою сполукою або сенсibiliзатором (речовина, що при опроміненні світлом переходить у збуджений стан і викликає хімічну реакцію основної речовини). Другий закон фотохімії сформулювали Штарк (1912 р.) і Ейнштейн (1912): кожна молекула, що бере участь в хімічній реакції, яка перебігає під дією світла, поглинає один квант випромінювання, який викликає реакцію.

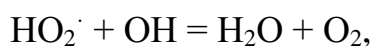
Однак цей закон справедливий тільки до первинного процесу, оскільки вторинні ланцюгові реакції можуть призводити до того, що розрахований ступінь розкладання може бути більше одиниці. Тому другий закон варто читати так: поглинання світла молекулою - одноквантовий процес і сума квантових виходів

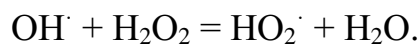
первинних процесів повинна дорівнювати одиниці, тобто  $\sum \phi_i = 1,00$ , де  $\phi_i$  - квантовий вихід 1-го первинного процесу, що може являти собою дисоціацію, ізомеризацію, флуоресценцію, фосфоресценцію, безвипромінювальні переходи, тобто всі можливі шляхи руйнування або дезактивації збудженої молекули.

Для глибокого окиснення продуктів руйнування барвників у стічних вод (СВ) використовують водню пероксид. До його основних технологічних переваг слід віднести високу розчинність у воді, стабільність, можливість обробки води в широкому діапазоні температур, простому апаратурному оформленні. Водню пероксид є екологічно чистим окисником, бо продуктами його розкладу є кисень і вода. Особливо ефективно процес окиснення відбувається у присутності каталізатора. Так, при обробці СВ пероксидом водню з об'ємною часткою 15 % і масовою концентрацією 0,5 мг/ дм<sup>3</sup> у присутності активованого вугілля з масовою дозою 200 г/ дм<sup>3</sup> ступінь зниження хімічної потреби кисню (ХСК) склав 80-85 %, а кольоровості – до 95%. Проте при очищенні СВ пероксидом водню не завжди вдається досягти необхідного ступеня очищення, оскільки такі органічні сполуки, як бензол, толуол, етанол та інші, стійкі до дії H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а швидкість окиснення при обробці розбавлених СВ досить низька. У зв'язку з цим широко застосовуються окисні методи, засновані на диспропорціонуванні водню пероксиду з утворенням реакційно-спроможних гідроксидних радикалів OH<sup>·</sup> (E<sub>0</sub> = 2,38 В); вони є електрофільними реагентами і можуть взаємодіяти з донорами електронів. До таких окисних методів можна віднести фотоліз H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і його каталітичне розкладання під дією іонів Fe<sup>2+</sup> (система Фентона).

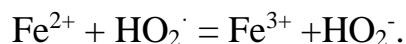
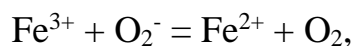
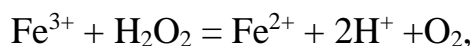
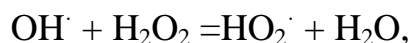
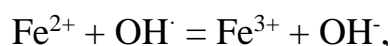
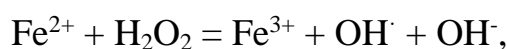
У результаті каталітичного окиснення СВ на каталізаторі, який містить іони Fe<sup>2+</sup>, при використанні кисню повітря або водню пероксиду (0,001 М) концентрація барвника активного синього і активного червоного знизилася в 100 і 10 разів відповідно.

За окисною дією водню пероксид наближається до продуктів радіолізу води. Більша частина радикалів реагує між собою і з водню пероксидом, ініціюючи його розклад:





Тому при використанні водню пероксиду для окиснення органічних речовин, що знаходяться в водних розчинах, важливо визначити і підтримувати оптимальні умови проведення процесу. Спільне використання водню пероксиду з солями феруму (II) суттєво впливає на окиснення органічних речовин. Механізм даного процесу є сукупністю послідовних стадій і включає наступні реакції:



Вказані стадії реалізуються у слабкокислому середовищі ( $\text{pH} > 2$ ) при умові  $0,5 < [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] < 200$ .

З літературних джерел відомо, що окиснення різноманітних типів ПАР проводять при спільному використанні водню пероксиду і солей феруму (II), (III) чи алюмінію. При попередньому введенні у стічну воду, яку очищають, каталізатора  $\text{Fe}^{2+}$ , якість очищення води суттєво покращується. Оптимальна доза  $\text{H}_2\text{O}_2$  при застосуванні  $\text{Fe}^{2+}$  як каталізатор складає  $(1,0 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>. При дозі  $\text{Fe}^{2+}$  0,100 г/дм<sup>3</sup> ефект очищення від ПАР складає 35 %, а при додатковому введенні  $10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 90 % [2].

### Методика виконання роботи

#### Апаратура

Стакани мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 6 шт.; колби мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 6 шт; колба мірна номінальним об'ємом 1000

см<sup>3</sup>; шпатель; піпетки номінальним об'ємом 1, 2, 10 см<sup>3</sup>; пробовідбірник; фотоелектроколориметр типу КФК - 2; кювети; ваги аналітичні.

### **Реактиви та матеріали**

Готують модельний розчин стічної води забрудненої барвником з концентрацією барвника 40 мг/дм<sup>3</sup> і об'ємом 1 дм<sup>3</sup>. Водню пероксид 35 % і стандартний розчин Fe<sup>2+</sup> з концентрацією 1 г/дм<sup>3</sup>.

#### **Побудова калібрувального графіка**

Модельний розчин стічної води розбавляють таким чином, щоб одержати розчини з концентраціями в 2, 4, 5, 10 разів меншої ніж вихідна й будують калібрувальний графік, використовуючи фотоелектроколориметр КФК-2, залежність концентрації барвника від оптичної густини. За калібрувальним графіком далі визначається залишкова концентрація барвника після фотоокиснення.

Фотоокиснення проводять з використанням модифікованого реактиву Фентона, а саме :

- 1). Реактив Фентона [Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>];
- 2). Реактив Фентона [Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] під дією УФ-випромінювання;
- 3). Реактив Фентона [Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] під дією прямого сонячного-випромінювання

Процес фотоокиснення проводять на експериментальній установці (рис. 1): У водоохолоджуючому коробі 6 розміщують магнітну мішалку 1, склянка зі зразком 2, джерело УФ - лампа (250 Вт), відбивач УФ променів 4 і поза коробом пусковий пристрій 5 для запуску ртутної лампи.

### **Хід виконання роботи**

#### **Дослід 1**

У 3 різні склянки (зразок №1, №2, №3 ) відбирають проби стічних вод по 100 см<sup>3</sup> з концентрацією барвника 40 мг/дм<sup>3</sup> і додають 2 см<sup>3</sup> концентрованого водню пероксиду і 1 см<sup>3</sup> розчину Fe<sup>2+</sup> з концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup>. Після чого зразок №2 поміщають до лабораторної установки, запускають магнітну мішалку і вмикають лампу УФ-випромінювання. Фотоокиснення проводять впродовж 5 хв., далі розчин

фотометрують з використанням тієї ж довжини хвилі і кювети, що і для калібрувального графіка. Після перерви в 15 хв. (час охолодження лампи) зразок знову піддають фотоокисненню впродовж 10 хв., фотометрують і знову через перерву в 15 хв. проводять третє фотоокиснення впродовж 15 хв. та заключне четверте фотоокиснення впродовж 20 хв. з наступним визначенням залишкового вмісту барвника за калібрувальним графіком після кожного етапу окиснення. За отриманими результатами розраховують ступінь окиснення й будують графік залежності ступеня окиснення від часу; графічно розраховують константу швидкості реакції фотоокиснення.

За вихідними даними зміни оптичної концентрації від концентрації барвника (табл. 3.1) побудувати калібрувальний графік. Побудувати лінію тренда та вивести рівняння прямої на графік.

Таблиця 3.1 – Експериментальні дані

№	Концентрація барвника $C_{\text{барв}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	A, оптична густина
1	0	
2	5	
3	10	
4	15	
5	20	
6	25	
7	30	
8	40	

Результати лабораторних досліджень оформлюють у вигляді таблиць:

Таблиця 3.2 – Результати експериментальних досліджень, дослід 1

Найменування барвника	Початкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після фотоокиснення, мг/дм <sup>3</sup>			
		після 5 хв.	після 10 хв.	після 15 хв.	після 20 хв.



Барвник Метиленовий синій					
---------------------------------	--	--	--	--	--

Таблиця 3.3 – Результати розрахунків дослід 1

Найменування барвника	Початкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після фотоокиснення, мг/дм <sup>3</sup>			
		після 5 хв.	після 10 хв.	після 15 хв.	після 20 хв.
Барвник Метиленовий синій	40				
Ступінь окиснення, %					

#### Дослід 2

Зразок №1 після додавання до нього пероксиду водню та розчину феруму, розчин перемішують, поміщають на лабораторний стіл під випромінювання енергозберігаючої лампи різної довжини хвилі (за завданням викладача) та витримують 20 хв. далі розчин фільтрують ( якщо розчин став мутний або утворився осад) та фотометрують з використанням тієї ж довжини хвилі і кювети, що і для калібрувального графіку. Після визначення вмісту барвника додають 1 см<sup>3</sup> розчину Fe<sup>2+</sup> з концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup> і витримують 20 хв. на лабораторному столі під лампою, після чого фільтрують і фотометрують аналогічно раніше наведеній методиці. Залишковий вміст барвника визначають кожні 20 хв. впродовж наступних 120 хв. фотоокиснення. За отриманими результатами розраховують ступінь знебарвлення модельного зразку стічних вод.

Результати лабораторних досліджень оформлюють у вигляді таблиць:

Таблиця 3.4 – Результати експериментальних досліджень, дослід 2

	Початкова	Концентрація після
--	-----------	--------------------

Найменування барвника	концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	фотоокиснення, мг/дм <sup>3</sup>			
		після 5 хв.	після 10 хв.	після 15 хв.	після 20 хв.
Барвник Метиленовий синій					

Таблиця 3.5 – Результати розрахунків дослід 2

Найменування барвника	Початкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після фотоокиснення, мг/дм <sup>3</sup>			
		після 5 хв.	після 10 хв.	після 15 хв.	після 20 хв.

### Дослід 3

Визначення ефективності знебарвлення зразку №3 під дією прямого сонячного випромінювання проводимо аналогічно зразку №1, але в умовах дії сонячного випромінювання. Зразок розміщуємо на підвіконня.

Результати лабораторних досліджень оформлюють у вигляді таблиць:

Таблиця 3.6 – Результати експериментальних досліджень, дослід 3

Найменування барвника	Початкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після фотоокиснення, мг/дм <sup>3</sup>			
		після 5 хв.	після 10 хв.	після 15 хв.	після 20 хв.
Барвник Метиленовий синій	40	0,65-0,002№	0,55-0,001№	0,42-0,003№	0,20-0,001№

Таблиця 3.7 – Результати розрахунків дослід 3

Найменування барвника	Початкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після фотоокиснення, мг/дм <sup>3</sup>			
		після 5 хв.	після 10 хв.	після 15 хв.	після 20 хв.

За отриманими результатами 3х дослідів необхідно розрахувати ступінь окиснення та побудувати графік залежності ступеня окиснення від часу (всі три залежності в одних координатах). Графічно розрахувати константу швидкості реакції фотоокиснення, вважати що процес розкладу барвника перебігає за реакцією нульового або першого порядку:

Нульовий порядок реакції:

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau}$$

Перший порядок реакції:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C},$$

$$tg\alpha = -k.$$

Висновки:

#### Техніка безпеки

1. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
2. Необхідно проявляти обережність при роботі з обладнанням, особливо за умови проведення дослідів за підвищених температур.
2. Бути обережними при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

#### Питання для самоконтролю:

1. Дати характеристику методів очищення СВ від барвників.
2. Суть методів, що відносяться до 1-ої групи.

3. Суть методів, що відносяться до 2-ої групи.
4. Суть методів, що належать 3-ій групі.
5. Характеристика методів фотоокисної деструкції барвників реактивом Фентона та його модифікаціями.

## 7.4 Лабораторна робота 4

### Дослідження впливу основних параметрів на ефективність коагуляції та визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою джар-тесту

**Мета роботи:** встановлення закономірностей формування контактного середовища в процесі коагуляційного очищення об'єкту дослідження та визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою джар-тесту.

#### Теоретичні відомості

Для коагуляційного очищення природних і стічних вод як коагулянти найчастіше застосовують солі алюмінію і феруму.

Технологія очищення води коагулянтами складається з таких основних операцій: складування реагентів, попереднє прояснення, підключення води, підготовка і змішування коагулянту, знебарвлення і прояснення.

У разі полідисперсного складу завислих речовин, особливо за наявності поряд з колоїднодисперсними грубодисперсних часток (пісок, часточки руди і нерудних копалин), стічні води попередньо прояснюють у горизонтальних тангенційних і аерованих пісковловлювачах з коловим або прямолінійним рухом води. Дрібніші мінеральні або органічні зависі відокремлюють також відстоюванням або фільтруванням на повільних фільтрах, заповнених шаром піску і гравію, або мікрофільтрах. Попереднє фільтрування на мікрофільтрах можна здійснювати перед повільними піщаними фільтрами, перед обробкою води коагулянтами або перед швидкими піщаними фільтрами. Як відстійні споруди застосовують ставки-відстійники, горизонтальні відстійники та їх поєднання, а також різноманітні відстійники періодичної і безперервної дії (вертикальні, горизонтальні, радіальні, трубчасті, пластинчасті тощо). Для відокремлення грубодисперсних речовин застосовують також гідроциклони напірного і безнапірного типів. Очищену воду підключають, якщо лужний резерв недостатній для задовільного гідролізу коагулянтів.

Для підлужування води і зв'язування утворюваного під час гідролізу агресивного оксиду карбону (IV) застосовують гідроксид і карбонат натрію, карбонат кальцію і вапно, а також у невеликій кількості аміак та аміачну воду. У ході підлужування значення рН підтримують в межах (6,5–7,5). Це сприяє також зменшенню залишкового вмісту алюмінію і феруму в очищуваній воді та зниженню її корозійних властивостей.

Прояснення і знебарвлення каламутних вод з підвищеною твердістю коагулянтами доцільніше здійснювати за високих значень рН, а забарвлених м'яких вод — за знижених. Особливо важливим є порядок введення реагентів. У разі введення підлужуючих реагентів у забарвлену воду перед додаванням коагулянтів погіршуються процес коагуляції і якість очищення. У воді залишається підвищений вміст забарвлених речовин. Краще знебарвлюється вода в разі введення підлужуючих реагентів після внесення коагулянтів, оскільки частина забарвлених речовин встигає сорбуватися в момент утворення гідроксидів. Органічні речовини, що містяться у воді у вигляді гуматів натрію, за низьких значень рН гідролізують з утворенням негативно заряджених часточок. Останні енергійно взаємодіють з позитивно зарядженими поліядерними гідроксокомплексами (міцелами). Тому у разі обробки коагулянтами високозабарвлених вод їх підлужують після введення коагулянтів.

Одним з найважливіших технологічних параметрів процесу очищення води коагуляцією є доза коагулянту, її оптимальна величина залежить від властивостей дисперсної системи: температури, кількості завислих і колоїднодисперсних речовин, кольоровості, іонного складу дисперсійного середовища, значення рН та інших фізико-хімічних показників. У разі недостатньої дози коагулянту потрібний ефект очищення не досягається, а в разі надлишку — поряд з перевитратою високовартісного реагенту в деяких випадках може погіршитися ефективність коагуляції.

Зі зменшенням температури оброблюваної води доза коагулянту значно зростає, особливо у разі каламутних вод. Із зменшенням каламутності води вплив температури менший.

При значному вмісті завислих речовин вони, вкриваючись "кожухом" колоїдних часточок гідроксиду алюмінію, коагулюють, запобігаючи утворенню довгих ланцюгових містків з кулястих часточок. У результаті цього потрібна менша доза коагулянту. Для високозabarвлених вод з підвищенням їх лужності доза коагулянту збільшується, для каламутних — зменшується.

Щоб коагулювання відбувалось швидко і в усьому об'ємі очищуваної води, потрібно інтенсивно змішувати реагенти впродовж незначного проміжку часу (1-2 хв. в разі мокрого і не більш як 3 хв. — сухого дозування реагентів) у гідравлічних або механічних змішувачах. Змішування коагулянту з водою повинно відбуватися так, щоб спочатку утворювалась велика кількість дрібних агрегатів, на поверхні яких хемосорбовані заряджені поліядерні гідроксокомплекси алюмінію, які мають високу активність відносно очищуваних домішок. В одноступінчастій технологічній схемі коагулянт додають у безпосередній близькості від фільтрів.

Бажано реагент вводити у відносно невеликий об'єм очищуваної води, а потім швидко змішати її з рештою (роздільне коагулювання). Збільшення початкової концентрації коагулянту сприяє інтенсифікації процесу коагуляції внаслідок підвищення часткової концентрації коагулянту в оброблюваному об'ємі води (концентроване коагулювання). Іноді рекомендують співвідношення об'ємів обробленої і необробленої води 1:1,5. У разі концентрованого коагулювання витрати сульфату феруму зменшуються на 20-30 %, знижуються також каламутність і кольоровість води.

Ефективним є фракціоноване (дробове або часткове) коагулювання води, за якого коагулянт добавляють до очищуваної води двома чи кількома порціями або послідовно вводять різні коагулянти.

У цьому разі утворюються полідисперсні агрегати коагулянту, а також збільшується період утворення позитивно заряджених поліядерних гідроксокомплексів, у результаті чого коагуляція інтенсифікується.

Рекомендований оптимальний інтервал часу між введенням окремих частин коагулянту становить 90-120 с. У разі знебарвлення води перша доза коагулянту має становити половину загальної.

Періодичне коагулювання ґрунтується на поєднанні методів концентрованого і фракціонованого. Періоди подавання збільшених доз коагулянту чергуються з періодами повного припинення коагулювання. В результаті такої обробки малокаламутної води за двоступінчастою схемою витрати коагулянту зменшуються на 30-40 %, ступінь знебарвлення води підвищується. Більш глибоке видалення забарвлюючих домішок зумовлене меншими значеннями рН в період подавання збільшених доз коагулянту.

Інтенсифікації коагулювання досягають також рециркуляцією коагулянту (коагульованої зависі). Суть методу полягає у подаванні частини відпрацьованого осаду в зону дозування свіжих порцій коагулянту. Це сприяє прискоренню процесу й утворенню щільніших пластівців. Застосування цього методу ефективно для інтенсифікації коагулювання малокаламутних вод, при цьому значно (до 30 %) скорочуються витрати коагулянту.

Процес утворення пластівців успішно відбувається при повільному і рівномірному перемішуванні дисперсної системи, що сприяє агломерації дрібних пластівців у більші, які легко осідають. Особливо необхідне перемішування за низьких температур оброблюваної води (нижче 5°C). Під час перемішування прискорюється ріст часточок у результаті їх зіткнення, збільшується взаємозв'язок і утворюються міцні пластівці. Перемішування позитивно впливає на утворення пластівців у тому разі, якщо часточки досягли певного розміру в результаті броунівського руху (кулясті агрегати завбільшки 0,02 мкм і більші).

Перемішування води не повинно бути занадто інтенсивним для запобігання руйнуванню пластівців. Для забезпечення оптимальних умов перемішування перед відстійниками часто влаштовують камери утворення пластівців, у яких за допомогою перегородок або водоворотних пристроїв забезпечується вертикальний чи горизонтальний рух води.

Сформовані пластівці коагулянту разом з адсорбованими домішками відокремлюють від очищеної води в процесі прояснення шляхом відстоювання, фільтрування, центрифугування або флотації. В практиці підготовки води завислі речовини спочатку відокремлюють відстоюванням, а



потім злив фільтрують. Зазвичай застосовують горизонтальні, вертикальні або радіальні відстійники.

## Методика виконання роботи

### Апаратура

Колби мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 6 шт, об'ємом 50 см<sup>3</sup> – 6 шт ; колба мірна номінальним об'ємом 1000 см<sup>3</sup>; колба мірна номінальним об'ємом 250 см<sup>3</sup> – 2 шт; шпатель; піпетки номінальним об'ємом 1, 2, 10 см<sup>3</sup>; пробовідбірник; спектрофотометр; кювети; водяна баня; ваги аналітичні; універсальний індикаторний папір; апарат Flocculator 2000 з блоком живлення, мішалками та стаканами; фільтрувальний папір «синя стрічка».

### Реактиви

*Розчин молібдату амонію.* 2 г молібдату амонію поміщають в мірну колбу об'ємом 50 см<sup>3</sup> для розчинення додають приблизно 35 см<sup>3</sup> дистильованої води, після чого доводять до мітки водою та перемішують. Зберігають в світлостійкій поліетиленовій ємності. Розчин стійкий приблизно тиждень (поки залишається прозорим та безбарвним).

*Розчин антимонілтартрату калію.* 0,15 г антимонілтартрату калію поміщають у мірну колбу та розчиняють в приблизно 35 см<sup>3</sup>, після чого доводять до мітки водою та перемішують. Зберігають в світлостійкій ємності за температури 4°C. Розчин стійкий приблизно 4 тижні.

*Розчин робочого реагенту.* У стакані змішують розчини молібдату амонію, сульфатної кислоти (5 н) та антимонілтартрату калію у співвідношенні 3:10:1. Спочатку змішують розчин молібдату амонію та сульфатну кислоту, потім додають розчин антимонілтартрату калію. Об'єм суміші розраховується виходячи з витрати 6 см<sup>3</sup> на один зразок. Суміш готують безпосередньо перед визначенням.

*Розчин аскорбінової кислоти.* 1,8 г аскорбінової кислоти поміщають в колбу об'ємом 100 см<sup>3</sup>, розчиняють та доводять до мітки дистильованою водою. Розчин готують безпосередньо перед визначенням.

*Фосфат калію однозаміщений* – стандартний розчин.

*Основний розчин:* Розчиняють 0,7165 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ч.д.а., висушеного впродовж 2 год за температури 105 °С, в дистилляті. Додають 2 см<sup>3</sup> хлороформу і доводять об'єм розчину дистиллятом до 1 дм<sup>3</sup> у мірній колбі. 1 см<sup>3</sup> такого розчину містить 0,389 мг фосфату.

*Робочий розчин 1:* Розводять 10,0 см<sup>3</sup> основного розчину до 250 см<sup>3</sup> дистиллятом. Використовують свіже приготований розчин. 1 см<sup>3</sup> такого розчину містить 0,0156 мг фосфату.

*Робочий розчин 2:* Розводять 50,0 см<sup>3</sup> робочого розчину 1 до 250 см<sup>3</sup> дистиллятом. Використовують свіже приготований розчин. 1 см<sup>3</sup> такого розчину містить 0,00312 мг фосфату.

*Підлогувачі.* Розчин NaOH, сухий CaO.

### **Побудова калібрувального графіка**

У мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> поміщують 0; 1; 2,5; 5; 10; 25 см<sup>3</sup> робочого розчину 2. У кожну колбу додають 6 см<sup>3</sup> розчину суміші, 6 см<sup>3</sup> розчину аскорбінової кислоти та 20 см<sup>3</sup> дистильованої води. Суміш нагрівають 5 хв на водяній бані (не менше 60°C). Після охолодження доводять до мітки дистиллятом і перемішують. Перша колба (без вмісту робочого розчину 2) – «холостий дослід». Фотометрують у кюветі 20 мм за довжини хвилі 870 нм і за отриманими даними будують калібрувальний графік «Оптична густина – концентрація фосфатів».

## **Хід виконання роботи**

### **Коагуляційне видалення фосфатів за допомогою джар-тесту**

#### **Дослід 1: Коагуляція за рН 9 (підлужуючий реагент NaOH)**

1. Під'єднати до апарату Flocculator 2000, який кафедра отримала в рамках навчального проекту "Water Harmony", блок живлення за допомогою XLR-роз'єму.
2. Під'єднати мішалки (6 шт.) за допомогою LAN-портів (рис. 4.1) у відповідності з нумерацією.



Рисунок 4.1 – LAN-порти апарату Flocculator 2000.

3. В 6 стаканів, об'ємом 1 дм<sup>3</sup>, помістити по 500 см<sup>3</sup> модельної води.
4. Занурити мішалки у стакани.
5. Ввімкнути блок живлення в електромережу. Готовий до роботи апарат наведено на рис. 4.2.



Рисунок 4.2 – Загальний вигляд готового до роботи апарату Flocculator 2000.

6. За допомогою кнопки «↓» перейти до пункту меню «Flocculation» (рис. 4.3) та обрати цей пункт кнопкою «Enter».

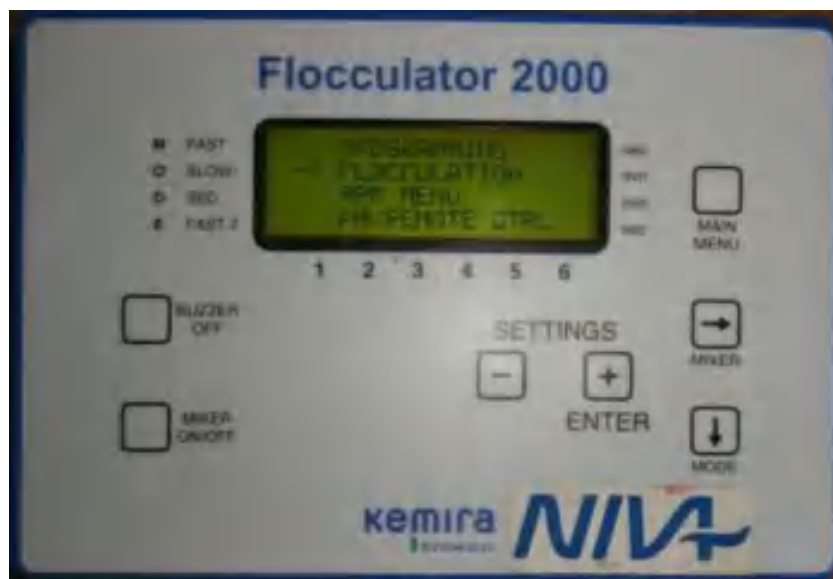


Рисунок 4.3 – Головне меню

7. Налаштувати тривалості стадій за допомогою кнопок «+» «-». Перший рядок – швидке перемішування, тривалість в секундах; другий рядок – повільне перемішування, тривалість в хвилинах; третій рядок – відстоювання, тривалість в хвилинах; четвертий рядок – повторне перемішування, тривалість в хвилинах. Кожен стовбець відповідає одній мішалці з відповідним номером (рис. 4.4). Переміщення між стовбцями і рядками здійснюється за допомогою кнопок «↓» та «→». Тривалість швидкого перемішування 30 с, повільного перемішування – 10 хв, відстоювання – 20 хв.



Рисунок 4.4 – Підменю «Floculation».

8. В стакан через отвір в кришці мішалки продозувати коагулянт та підлогууючий реагент. Дози коагулянту становлять 15, 25, 50, 75, 100 та 120 мг/дм<sup>3</sup>. За допомогою розчину гідроксиду натрію доводять рН розчину до 9-10.
9. Обрати за допомогою кнопок «↓» та «→» перше значення першого рядка та натиснути «Mixer on» для початку перемішування у першому

стакані. Повторити дії для стаканів 2-6 (обирати 2-6 значення першого рядка).

10. Очікувати проходження коагуляції.
11. Після звукового сигналу натиснути кнопку «Buzzer off». Проба, для якої закінчився таймер, є готовою для подальшого аналізу. Повторити ці дії для решти проб.
12. Воду з кожного стакану фільтрують через фільтр «синя стрічка» у конічні колби. Для аналізу ефективності коагуляції з кожного стакану відбирається аліквота, за необхідності здійснюється розведення фільтрату. Аліквоту поміщають у колбу об'ємом  $50 \text{ см}^3$ , додають  $6 \text{ см}^3$  розчину суміші,  $6 \text{ см}^3$  розчину аскорбінової кислоти та  $20 \text{ см}^3$  дистильованої води. Вміст колб нагрівають 5 хв на водяній бані (не менше  $60^\circ\text{C}$ ). Після охолодження доводять до мітки дистилатом і перемішують. Фотометрують у кюветі 20 мм за довжини хвилі 870 нм відносно холостого досліду і за отриманим значенням за графіком знаходять залишкову концентрацію фосфату у розчині.  
**Увага!** Час відстоювання розчинів перед фотометруванням має бути однаковим для всіх дослідів.
13. Вимкнути апарат та від'єднати мішалки (затиснути пластиковий «язичок» та тягнути).
14. Промити мішалки та стакани, ополоснути дистильованою водою. Мити та зберігати мішалки в перевернутому положенні суворо забороняється!

## **Дослід 2: Коагуляція з додаванням СаО як підлужуючого реагенту**

Пункти 1-7 аналогічні відповідним у досліді 1.

8. В стакан через отвір в кришці мішалки продозувати коагулянт та підлужуючий реагент. Дози коагулянту становлять 15, 25, 50, 75, 100 та  $120 \text{ мг/дм}^3$ . На технічних вагах зважують 1,5-2,5 г СаО та через отвір у кришці додають у кожен стакан.

Пункти 9-14 аналогічні відповідним у досліді 1.

### **Дослід 3. Коагуляція за різних значень рН з додаванням СаО як підлужуючого реагенту**

Пункти 1-7 аналогічні відповідним у досліді 1.

8. В стакан через отвір в кришці мішалки продозувати коагулянт та підлужуючий реагент. Доза коагулянту становлять 100 мг/дм<sup>3</sup>. Наважки СаО становлять 0,5; 1,0; 1,5; 2; 2,5 та 3,5 г. Наважки через отвір у кришці додають у кожен стакан. Після проходження коагуляції виміряти рН у кожному стакані.

Пункти 9-14 аналогічні відповідним у досліді 1.

### **Дослід 4: Коагуляція за різних значень рН з додаванням NaOH як підлужуючого реагенту**

Пункти 1-7 аналогічні відповідним у досліді 1.

8. В стакан через отвір в кришці мішалки продозувати коагулянт та підлужуючий реагент. Доза коагулянту становлять 100 мг/дм<sup>3</sup>. За допомогою розчину гідроксиду натрію довести рН у стаканах до наступних значень: 5; 7; 8; 9; 10; та 11.

Пункти 9-14 аналогічні відповідним у досліді 1.

### **Розрахунок результатів**

Ступінь видалення фосфатів, %:

$$X = \frac{C_v - C_k}{C_v} \cdot 100\% ,$$

де  $C_v$  – вихідна концентрація, г/дм<sup>3</sup>;

$C_k$  – кінцева концентрація, г/дм<sup>3</sup>.

Зробити висновки про ефективність дози коагулянту, умов проведення коагуляції.

### **Техніка безпеки**

1. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
2. Необхідно проявляти обережність при роботі з обладнанням, особливо за умови проведення дослідів за підвищених температур.
2. Бути обережними при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

### **Питання для самоконтролю:**

1. Наведіть умови (режим) утворення контактної середовища у завислому стані.
2. Як впливає характеристика оброблюваної води на ефективність ведення процесу?
3. Від яких умов залежить вибір типу коагулянту?
4. Наведіть типи освітлювачів та принцип їх дії.
5. Охарактеризуйте загрузку фільтрів які використовуються в технології водопідготовки
6. Назвіть типи фільтрів та принцип їх роботи

## 7.5 Лабораторна робота 5

### Флокуляційне очищення забрудненої води

**Мета роботи:** дослідження впливу флокулянту на процес осадження колоїдно-дисперсних домішок, які містяться в стічних водах

#### Теоретичні відомості

Для регулювання стійкості дисперсних систем і, зокрема, суттєвої інтенсифікації процесів очищення води від колоїдно-дисперсних речовин значного поширення набули різні флокулянти. До флокулянтів належать неорганічні або органічні високомолекулярні сполуки, які сприяють утворенню агрегатів у результаті об'єднання кількох часток за допомогою макромолекули адсорбованого або хімічно зв'язаного полімеру. Внесення невеликої кількості флокулянту (тисячі або мільйонні частки від маси твердої фази) істотно змінюють стабільність дисперсій. Вони прискорюють утворення пластівців, збільшують щільність осаду водоочищення та ступінь прояснення води. При цьому значно розширюються межі оптимальних значень рН і зменшується залишковий вміст феруму або алюмінію (в залежності від обраного коагулянту) в очищуваній воді.

Флокулянти, які застосовують для очищення води, можна розділити на три групи: неорганічні полімери, природні високомолекулярні речовини та синтетичні органічні полімери. Серед неорганічних флокулянтів найбільшого поширення набула активна силікатна кислота (АК), її розглядають як колоїдну систему, що складається з часточок, які мають чітку поверхню поділу фаз, тобто як золь  $\text{SiO}_2$ . До високомолекулярних флокулянтів природного походження належать крохмаль та його похідні.

Значно більшого застосування набули синтетичні високомолекулярні флокулянти (ВМФ), які поділяють на неіонні, аніонні та катіонні.

В технології водоочищення та водовідготовки найчастіше застосовується аніонний флокулянт – поліакриламід (ПАА). Він являє собою полімер акриламиду –  $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CONH}_2$ .



Додавання ПАА в коагульовану воду після утворення пластівців коагулянту на тому рівні апарату, де відсутнє перемішування й утворення пластівці, навіть у дуже маленьких дозах (0,5-2,0 мг/кг) значно укрупнює й збільшує вагу пластівців коагулянту, що призводить до прискорення їх осадження і дає можливість підвищити швидкість підйому води в освітлювачах і їх продуктивність. Розрив між введенням вапна і ПАА повинен бути не менш ніж 2-3 хв. ПАА випускається у вигляді гелеподібної маси (8-10%) і застосовується у вигляді розчину 0,1-0,2%-вої концентрації.

Поліакриламід, як правило, додається в період паводку, але для вод з великою лужністю, які потребують великої дози коагулянту та вміщують велику кількість завислих частинок, рекомендоване постійне його дозування.

## Методика виконання роботи

### Апаратура

12 циліндрів номінальним об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup>; 12 мірних колб номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup>; градуйовані піпетки номінальним об'ємом 25, 5 і 2 см<sup>3</sup> – 2 шт; мірний циліндр номінальним об'ємом 250 см<sup>3</sup>, турбідиметр, скляні кювети, спектрофотометр, фільтрувальний папір «зелена стрічка».

### Реактиви та матеріали

Розчин коагулянту Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, 0,1% розчини флокулянтів, досліджувана вода з вмістом завислих речовин 200 мг/дм<sup>3</sup>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, концентрована сульфатна кислота.

## Хід виконання роботи

### Дослід 1. Вплив дози флокулянту на ефективність очищення

Досліджувану воду наливають по 400 см<sup>3</sup> в 6 мірних циліндрів і додають розраховану кількість сульфату алюмінію, що відповідає оптимальній дозі коагулянту (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 Оптимальна доза коагулянту

Вміст завислих речовин, мг/дм <sup>3</sup>	Доза безводного коагулянту, мг/дм <sup>3</sup>
---	---

100	35
200	45
300	50
400	55

Після введення розрахованої кількості коагулянту циліндри закривають кришками та перемішують їх вміст (спочатку швидко, впродовж 20-30 с, а потім повільно впродовж 1-2 хв.). Після цього в циліндри вводять розчин флокулянту в наступних кількостях:

Таблиця 5.2 - Доза флокулянту

Номер циліндру	1	2	3	4	5	6
Доза флокуляту, мг/дм <sup>3</sup>	0	4	8	12	16	18

Проби з внесеним флокулянтом знову перемішують (спочатку три рази перевернути циліндри, попередньо закривши їх пробками, а потім повільно перемішують впродовж 1-2 хв.) та повертають циліндри в штатив. При відстоюванні води в циліндрах відмічають початок утворення пластівців, початок осадження пластівців та їх вигляд. Після осадження основної кількості пластівців, без взмучування осаду, з кожного циліндру піпеткою з верхнього шару води відбирають проби і виконують аналіз на каламутність та кольоровість.

## **Дослід 2. Вплив природи флокулянту на ефективність очищення**

Досліджувану воду наливають в 6 мірних циліндрів і додають розраховану кількість сульфату алюмінію, що відповідає оптимальній дозі коагулянту. Після введення коагулянту циліндри закривають кришками та перемішують їх вміст (спочатку швидко, впродовж 20-30 с, а потім повільно впродовж 1-2 хв.). Після цього в циліндри вводять однакові дози різних флокулянтів (дозу вказує викладач в діапазоні 4-12 мг/дм<sup>3</sup>). Проби з внесеним флокулянтом знову перемішують (спочатку три рази перевернути циліндри, попередньо закривши їх

пробками, а потім повільно перемішують впродовж 1-2 хв.) та повертають циліндри в штатив. При відстоюванні води в циліндрах відмічають початок утворення пластівців, початок осадження пластівців та їх вигляд. Після осадження основної кількості пластівців, без взмучування осаду, з кожного циліндру піпеткою з верхнього шару води відбирають проби і виконують аналіз на мутність та кольоровість.

### **Дослід 3. Визначення каламутності води**

Ввімкнути турбідиметр (під'єднати до електромережі та натиснути кнопку ON) та дати йому прогрітись не менше 30 хвилин.

З коагуляційного циліндру відібрати пробу освітленої води. Важливо уникнути скаламучення шару осаду під час відбору. Циліндричну кювету для вимірювання каламутності декілька разів ополоснути зсередини досліджуваним зразком води. Заповнити її досліджуваною водою, закрутити кришку та ретельно протерти кювету до відсутності на її поверхні крапель вологи, розводів, пилу тощо. Помістити заповнену кювету у кюветний відсік за зчитати з дисплея значення каламутності в НОК (NTU). Після вимірювання ретельно вимити кювету та ополоснути дистильованою водою.

Повторити вимірювання для кожного циліндру та вихідної води.

Побудувати графік «каламутність води – доза флокулянту». Зробити висновки про оптимальну дозу флокулянту або найбільш ефективний флокулянт, відповідність очищеної води стандартам та можливі сфери її застосування.

### **Дослід 4. Визначення колірності води**

*Приготування основного розчину.* У невеликому об'ємі дистильованої води розчинити окремо у двох стаканах 0,0438 г дихромату калію та 1 г сульфату кобальту гептагідрату. Розчини солей кількісно перенести до мірної колби на 500 см<sup>3</sup>, додати 0,5 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти та довести дистильованою водою до мітки.

*Приготування розчину сульфатної кислоти.* В колбу об'ємом 1 дм<sup>3</sup> наполовину заповнену дистильованою водою обережно додати 1 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти та довести до мітки дистильованою водою.

*Побудова калібрувального графіку.* В мірні колби об'ємом 100 см<sup>3</sup> помістити по 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0; 12,0 та 14,0 см<sup>3</sup> основного розчину, що відповідає колірності 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 60 та 70 градусам колірності за дихромат-кобальтовою шкалою. Вміст колб довести до мітки розчином сульфатної кислоти та перемішати.

Ввімкнути спектрофотометр та дати йому прогрітись не менше 30 хвилин.

Виміряти оптичні густини одержаних розчинів відносно дистильованої води за довжини хвилі 380 нм. Побудувати калібрувальний графік в координатах «оптична густина-колірність».

*Вимірювання колірності зразків води.* З коагуляційного циліндру відібрати пробу освітленої води та відфільтрувати її крізь фільтрувальний папір «зелена стрічка». Виміряти оптичну густину фільтрату за довжини хвилі 380 нм та за калібрувальним графіком знайти колірність води. Побудувати графік «колірність води – доза флокулянту». Зробити висновки про оптимальну дозу флокулянту або найбільш ефективний флокулянт, відповідність очищеної води стандартам та можливі сфери її застосування. Заповнити таблицю 5.3.

Таблиця 5.3 Результати експериментальних досліджень

Н омер циліндру	До за Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Доза флок., мг/дм <sup>3</sup>	Почато к утворення пластівців, хв	Поч аток осадження пластівців, хв	Му тність, мг/дм <sup>3</sup>	Колір ність, град

### Техніка безпеки

1. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.

2. Необхідно проявляти обережність при роботі з обладнанням, особливо за умови проведення дослідів за підвищених температур.
2. Бути обережними при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

### **Питання для самоконтролю:**

1. Що таке флокуляція?
2. Назвіть основні види флокулянтів.
3. Основні фізико-хімічні властивості ПАА.
4. Межі застосування методу флокуляційного очищення води.
5. Фактори, що впливають на вибір дози флокулянту.
6. За рахунок яких процесів відбувається флокуляція?
7. Які флокулянти застосовують в Україні?
8. Вкажіть механізми флокуляції.

## 7.6 Лабораторна робота 6

### Кислотна регенерація коагулянту з осадів очищення стічних вод

**Мета роботи:** дослідження впливу умов кислотного розчинення на ефективність вилучення коагулянту з осадів водоочищення та встановлення раціонального режиму ведення процесу кислотного розчинення

#### Теоретичні відомості

В останні роки, незважаючи на скорочення промислової діяльності, техногенне навантаження на біосферу все ж продовжує зростати, що проявляється у збільшенні кількості відходів та об'єму стічних вод. Рівень накопичення відходів в Україні сягає 30 млрд.т, з них 17 млрд.т – промислові відходи. Це стосується також текстильної промисловості, оскільки стічні води (СВ) цих підприємств забруднені поверхнево-активними речовинами (ПАР), барвниками, іонами кольорових металів, нафтопродуктами та мають складний колоїдно-хімічний склад.

Для досягнення задовільного ступеня очищення промислових стічних вод необхідно здійснювати комплекс технологічних прийомів: коагуляцію, фільтрування, адсорбцію на активному вугіллі, озонування, флотацію та окиснення різними регентами.

Найбільш поширеними методами для дестабілізації стійкої колоїдної системи стічних вод текстильних виробництв є коагуляційні методи, оскільки крім зниження забарвлення води, хімічного та біологічного споживання кисню, вмісту ПАР, вони дозволяють видаляти стабілізовані колоїдні домішки, які надають воді високої мутності. Інші методи, такі як озонування, використання пероксиду водню, сорбція, доцільно застосовувати лише як допоміжні методи.

В результаті обробки коагулянтами СВ, що містять барвники та ПАР (табл. 6.1), утворюються осади

Таблиця 6.1 - Склад зразків стічної води

Компоненти	Концентрація компонента, мг/дм <sup>3</sup>
<b>Барвники:</b>	
Активні	5-10
Прямі	20-40
Дисперсні	10-15
Кислотні	5-10

<b>Поверхнево-активні речовини (ПАР):</b>	
Аніонного типу АПАР	8,0
Катіонного типу КПАР	4,5
Неіоногенні НПАР	1,5
	1

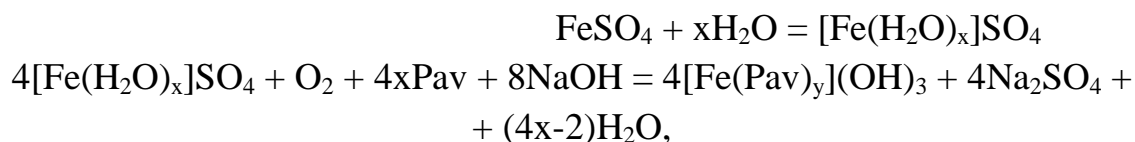
які мають аморфну структуру та високий питомий опір фільтруванню. У промисловості після обробки осаду зневоднюючими реагентами та його фільтрування отриманий шлам вивозять у спеціальні місця – відвали, що має негативний вплив на екологію. Місця складування відходів займають великі території. Тому необхідно регенерувати складові шламу для їх повторного використання, оскільки це сприяє зменшенню об'ємів осаду та його частковій утилізації.

В усіх випадках після коагуляції утворюється осад коричневого кольору з характеристиками, наведеними в таблиці 6.2, на кількість якого впливає доза коагулянту та тип ПАР. Утворений осад підлягає обробці з метою вилучення коагулянту для його повторного використання.

Таблиця 6.2 - Основні характеристики отриманого осаду

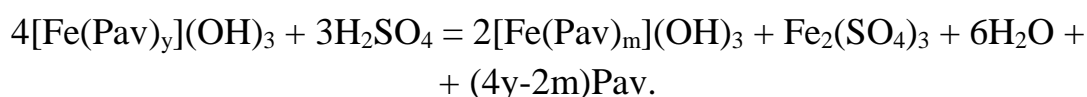
Характеристика шламу	Величина
Питомий опір фільтруванню, см/г	$0,6012 \cdot 10^9$
Густина, г/см <sup>3</sup>	1,0917
Вологість, %	99,5
Вміст органічної частини, %мас.	45 – 50
Кислотність, рН	7
Вміст загального феруму, %	37,4

Сирий осад представляє собою феруморганічний комплекс, що утворюється з аквакомплексу в процесі коагуляції за реакціями:



де Pav - суміш текстильних барвників.

Кислотне розчинення осаду здійснюється за реакції:



## Порядок виконання роботи

### Апаратура

Експериментальна установка для кислотного розчинення; чотири ємності для коагуляції об'ємом 2 дм<sup>3</sup> кожна; стакани порцелянові номінальним об'ємом 200 см<sup>3</sup> – 4 шт.; мірні циліндри номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 4 шт.; піпетки місткістю 1, 2, 10 см<sup>3</sup>; пробовідбірник; фотоелектроколориметр типу КФК - 2; кювети; ваги аналітичні.

### Реактиви та матеріали

Модельний зразок стічної води 10 дм<sup>3</sup>; барвник; дистильована вода, розчин коагулянту 10 г/ дм<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>; 20 % розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ;

### 1 Проведення очищення стічної води коагуляційним методом

Для очищення модельної стічної води коагуляційним методом як коагулянт використовується FeSO<sub>4</sub>, (доза коагулянту визначається в індивідуальному порядку, за завданням викладача). Процес проводити в діапазоні рН 9 – 9,5 (скорегувати розчином NaOH). Час проведення коагуляції 40 – 60 хв., після чого методом декантації відділити осад від розчину у мірний циліндр на 100 см<sup>3</sup>. Час відстоювання осаду 20 хв.

### 2. Проведення процесу кислотного розчинення осадів водоочищення

Визначення закономірностей процесу кислотного розчинення осадів очищення СВ забруднених ПАР та барвників проводять на експериментальній установці (рис. 6.1), яка складається з термостату 2, порцелянового реактору 3 та мішалки 1 з електроприводом 5, кількість обертів якої регулюється ЛАТРом 9.

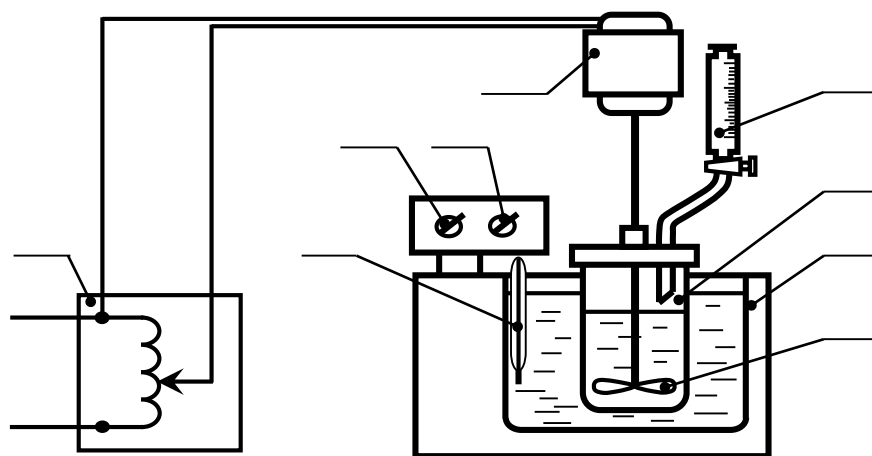


Рисунок 6.1. Експериментальна установка для кислотного розчинення осадів водоочищення: 1 – мішалка; 2 – термостат; 3 – реактор; 4 – дозатор; 5 – привод мішалки; 6 – регулятор температури; 7 – вимикач перемішування; 8 – термометр; 9 – ЛАТР.



Осад з одного циліндру після коагуляції переносять в реактор 3, додають розраховану кількість сульфатної кислоти заданої концентрації та 1 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> концентрацією 30% для окиснення барвнику, який перейде з осаду в розчин регенованого коагулянту. Процес розчинення проводять у турбулентному режимі (Re ≥ 10000) впродовж 60 хвилин, температура процесу 25 °С.

Стехіометричну кількість сульфатної кислоти, необхідної для розчинення осаду, розраховують за формулою:

$$V_{\text{кислоти}} = \frac{3 \cdot m_{\text{Fe}}^{\text{ос}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot \rho_{\text{к-ти}} \cdot M(\text{Fe}) \cdot P}, \quad (6.1)$$

де M(Fe), M(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – молярні маси Fe та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> відповідно, г/моль;

$\rho_{\text{к-ти}}$  – густина сульфатної кислоти, яка використовується для кислотного розчинення осаду, г/см<sup>3</sup>;

P – концентрація кислоти, % мас.

Вміст регенованого феруму у розчині визначають фотоколориметрично за стандартною методикою при довжині хвилі  $\lambda$  440 нм і товщині кювети 10 мм.

### **3 Визначення загального феруму у присутності сульфосаліцилової кислоти**

У практиці молекулярного абсорбційного аналізу застосовуються лише комплекси, що утворюються в кислому й лужному середовищах. Моносульфосаліцилатний комплекс використовують для визначення Fe (III) у присутності Fe (II), магнію, мангану, міді, алюмінію, рідкоземельних елементів. У лужному середовищі внаслідок легкого окиснення Fe (II) до Fe (III) за допомогою сульфосаліцилової кислоти можна визначити суму Fe (II) і Fe (III).

#### **Апаратура**

Колби мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 7 шт.; колби номінальним об'ємом 250 см<sup>3</sup> – 3 шт.; циліндри мірні номінальним об'ємом 50 та 100 см<sup>3</sup>; лійки; шпатель; піпетки номінальним об'ємом 1, 2, 10 см<sup>3</sup>; пробовідбірник; фотоелектроколориметр типу ФЕК; компресорна установка.

#### **Реактиви**

Стандартний розчин феруму (III), 0,1 мг/см<sup>3</sup>; сульфосаліцилова кислота 10%-вий розчин; 20% розчин сульфатної кислоти; 10%-вий розчин аміаку.

#### **Побудова калібрувального графіку**

*Лужне середовище.* У п'ять мірних колб місткістю 50,0 см<sup>3</sup> вводять стандартний розчин феруму з вмістом (мг): 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 і 0,30

відповідно, 10 см<sup>3</sup> води, 5 см<sup>3</sup> розчину сульфосаліцилової кислоти, 5 см<sup>3</sup> розчину аміаку. Вміст колб розбавляють водою до мітки. Розчини фотометрують відносно води й будують калібрувальний графік. Для визначення феруму в аналізованому розчині аліквоту цього розчину поміщають у мірну колбу місткістю 50,0 см<sup>3</sup>. З розчином проводять ті ж операції й у тій же послідовності, що й при готуванні розчинів, використовуваних для побудови калібровки, а потім фотометрують відносно води. Вміст феруму визначають за калібрувальним графіком.

#### **4 Визначення впливу концентрації сульфатної кислоти на ступінь вилучення феруму з осаду.**

Осад після коагуляції переносять в реактор, додають розраховану кількість сульфатної кислоти різної концентрації (діапазон варіювання 10..60%). Кількість сульфатної кислоти розраховували за формулою (6.1). Процес розчинення проводять у турбулентному режимі ( $Re \geq 10000$ ) впродовж 60 хвилин, температура процесу 25 °С.

#### **5 Визначення впливу надлишку сульфатної кислоти на ступінь вилучення феруму з осаду.**

До сирого осаду після коагуляції додають розраховану кількість сульфатної кислоти. Кількість сульфатної кислоти розраховують за формулою (6.1). Надлишок сульфатної кислоти від стехіометрії  $b$  змінювали від 1.5 до 4. Розчинення проводять у турбулентному режимі ( $Re \geq 10000$ ) впродовж 60 хвилин, температура процесу 25 °С.

#### **6 Визначення впливу часу розчинення осаду на ступінь вилучення феруму з осаду**

Утворений осад, переносять в реактор, додають розраховану кількість сульфатної кислоти. Кількість сульфатної кислоти розраховують за формулою (6.1). Розчинення проводять у турбулентному режимі ( $Re \geq 10000$ ) при температурі 25 °С. Час кислотного розчинення 30, 40, 50 та 60 хвилин.

#### **7 Визначення впливу температури на ступінь вилучення феруму з осаду**

До сирого осаду після коагуляції додають розраховану кількість сульфатної кислоти. Розчинення проводять в термостаті в діапазоні температур від 25 до 50 °С (інтервал варіювання 5°С). Час розчинення 40 хвилин.

## Завдання

1. Провести очищення модельних зразків стічних вод текстильних підприємств методом коагуляції. В даній роботі коагуляція проводиться на модельних зразках СВ текстильних виробництв. Склад модельних зразків води наведено в таблиці 6.1. Як коагулянт використовується  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при рН 9 – 9,5 (рН корегується  $\text{NaOH}$ ).

2. Розрахувати об'єм розчину коагулянту відомої концентрації, який відповідає заданій викладачем дозі коагулянту  $\text{FeSO}_4$  для очищення СВ забруднених барвниками.

3. Провести сульфатно-кислотне розчинення осаду отриманого в результаті очищення модельних зразків стічної води коагуляційним методом.

4. Дослідити вплив температурного режиму процесу кислотного розчинення осадів очищення СВ коагуляційним методом на ступінь вилучення феруму, вплив зміни концентрації сульфатної кислоти та тривалості процесу з метою вилучення з осадів максимальної кількості феруму.

5. Визначити ступінь вилучення феруму з осаду при різних технологічних режимах та підібрати раціональний режим процесу кислотного розчинення.

### Розрахунки:

#### 1. Оптимальна доза коагулянту в перерахунку на ферум, $\text{мг/дм}^3$ ,

$$D_{\text{Fe}}^{\text{опт}} = D_{\text{FeSO}_4}^{\text{опт}} \cdot M(\text{Fe}) / M(\text{FeSO}_4),$$

де  $D_{\text{Fe}}^{\text{опт}}$  - оптимальна доза коагулянту в перерахунку на залізо,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$D_{\text{FeSO}_4}^{\text{опт}}$  - оптимальна доза коагулянту в перерахунку на безводний сульфат заліза (II),  $\text{мг/дм}^3$ ;

$M(\text{Fe})$ ,  $M(\text{FeSO}_4)$  – молярні маси Fe та  $\text{FeSO}_4$  відповідно, г/моль.

#### 2. Вміст феруму в модельному зразку води під час коагуляції, мг,

$$m_{\text{Fe}} = D_{\text{Fe}}^{\text{опт}} \cdot V_{\text{св}}$$

де  $D_{\text{Fe}}^{\text{опт}}$  - оптимальна доза коагулянту в перерахунку на ферум,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$V_{\text{св}}$  - об'єм стічної води, взятої для коагуляції,  $\text{дм}^3$ .

#### 3. Вміст феруму в утвореному осаді після коагуляції, мг,

$$m_{\text{Fe}}^{\text{осад}} = m_{\text{Fe}}.$$

**4. Об'єм сульфатної кислоти, необхідний для кислотного розчинення, см<sup>3</sup>:**

$$V_{\text{кислоти}} = \frac{3 \cdot m_{\text{Fe}}^{\text{oc}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot \rho_{\text{к-ти}} \cdot M(\text{Fe}) \cdot P}$$

де  $M(\text{Fe})$ ,  $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$  – молярні маси Fe та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відповідно, г/моль.  
 $\rho_{\text{к-ти}}$  – густина сульфатної кислоти, яка використовується для кислотного розчинення осаду, г/см<sup>3</sup> (із довідника);

$P$  – концентрація кислоти, %.

**5. Вміст феруму у регенованому розчині коагулянту, мг**

$$m_{\text{Fe}} = (C_{\text{к}} / V_{\text{а}}) \cdot V \cdot V_{\text{к}}$$

де  $C_{\text{к}}$  – концентрація Fe, визначена за калібрувальним графіком, мг;  
 $V_{\text{а}}$  – аліквотний об'єм регенованого розчину коагулянту взятий на аналіз, см<sup>3</sup>  
 $V$  – розведення;  
 $V$  – об'єм регенованого розчину коагулянту, см<sup>3</sup>.

**7. Ступінь видалення феруму з осаду, %**

$$\alpha = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Fe}}} \cdot 100$$

### **Техніка безпеки**

1. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
2. Необхідно проявляти обережність при роботі з обладнанням, особливо за умови проведення дослідів за підвищених температур.
2. Бути обережними при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

### **Питання для самоконтролю:**

- 1 Методи видалення з води сполук феруму.
- 2 Розрахувати необхідну кількість регенованого коагулянту для повторної коагуляції з уже відомою дозою коагулянту.
- 3 Навести приблизний механізм кислотного розчинення осадів хлоридною кислотою.

4 Визначити вплив характеристик осаду на процес кислотного розчинення осаду.

5 Наведіть характер забруднень у регенованому розчині та методи очищення розчину.

6 Реактив Фентона та можливість його застосування для очищення промислових стічних вод забруднених барвниками.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 7

1. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами. Під ред. Астреліна І., Ратнавіри Х. Water Harmony Project, 2015. 578 с.
2. А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін, М. Т. Брик, П. І. Гвоздяк, Т. В. Князькова Ф50 Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
3. Технологія та обладнання очищення стічних вод. Лабораторний практикум [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / М. І. Літинська, І. В. Косогіна, Н. М. Толстопалова, Т. І. Обушенко, С. О. Кири́й ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 916,86 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 73 с. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/29408>