

**ФІЗИКО-ХІМІЧНА ТЕОРІЯ КОАГУЛЯЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ.
ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА ПРОЦЕС
(ПОВІДОМЛЕННЯ 2)**

А.К. Запольський

Житомирський національний агроекологічний університет

e-mail: trrtazht@xtf.kpi.ua

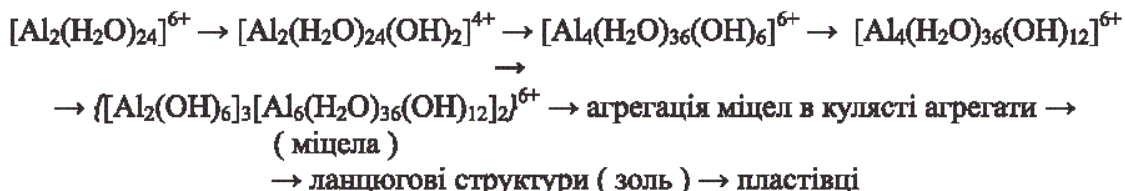
З позицій нової фізико-хімічної теорії очищення води коагулюванням, запропонованої автором, розглянуто теоретичні основи гідролізу коагулянтів та процес коагуляції різних забрудників природної води з метою отримання води питної кондиції.

Розглянуто вплив температури, значення рН, йонного складу, перемішування, додавання флокулянтів і каламутників на процес коагулювання. Проаналізовані різні способи подачі коагулянтів в очищувану воду. Особлива увага приділена контактному коагулюванню, яке дозволяє суттєво інтенсифікувати процес підготовки питної води, знизити витрати реагентів та покращити якість очищеної води.

Ключові слова: коагуляція, сульфат алюмінію, аквакомплекси, гідроксид алюмінію, йонний склад, контактна коагуляція.

Вступ

Під час коагуляційного очищення води стрижневим процесом є гідроліз коагулянтів. В якості останніх найбільше розповсюдження отримали сульфати і хлориди алюмінію та заліза, а також їх суміші в різних співвідношеннях. В менших кількостях використовуються інші солі, наприклад алюмінати. Ці солі гідролізуються з утворенням проміжних гідроксосолей. Так, сульфат алюмінію, який є димерною сполукою (про що ми стверджуємо вперше), ступінчасто гідролізується за наступною схемою [1,2]:



В реальності така послідовність полімеризаційного гідролізу не є обов'язковою. Можливий одночасний паралельний перебіг гідролітичної полімеризації димерів, тетрамерів, 6- і 18- ядерних аквагідроксокомплексів алюмінію з утворенням в кінцевому підсумку гідроксиду алюмінію зі структурою гідраргіліту. В представленій схемі гідролізу сульфату алюмінію звертає на себе увагу той факт, що димерний йон вихідного алюмінію і всі йони проміжних продуктів гідролізу, окрім димеру гідроксосульфату алюмінію, мають заряд +6. Тому не виключено, що за наявності достатнього лужного резерву перебіг гідролізу розпочинається із гідролітичної взаємодії двох димерних молекул сульфату алюмінію з утворенням тетрамерів і в послідуєчій гідролітичній полімеризації приймають участь саме ці сполуки, а дігідросульфат алюмінію утворюється на початковій стадії приготування робочого розчину, коли у воді недостатній лужний резерв. Про це свідчать наші багаторічні дослідження синтезу цієї солі.

Теоретична частина

Весь процес коагулювання води, представлений вище наведеною схемою, умовно можна розділити на три етапи:

- 1) гідролітична полімеризація в розчині;
- 2) перехідний конденсаційний етап;
- 3) утворення коагуляційних структур.

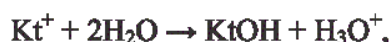
Гідролітична полімеризація в розчині (1-й етап) включає утворення димерів, тетрамерів, 6- та 18-ядерних аквагідроксокомплексів алюмінію за участю міжмолекулярних сил Ван-дер-Ваальса та водневих зв'язків. Перший етап завершується утворенням конденсаційних структур — міцел. На другому етапі міцели агрегуються в кулясті і ланцюжкові структури золю. На третьому етапі в результаті коагуляції цих структур утворюються крупні пластівці коагуляту, які відокремлюють різними способами (відстоюванням, фільтруванням) від очищеної води. Другий етап, як бачимо, є проміжним (перехідним) між першим і третім. При цьому слід відмітити, що чіткої межі між цими етапами не існує. Більше того, вони частково перекриваються, і добування гідраргілітових структур коагуляту відбувається до завершення процесу очищення води. Про це свідчить наявність сульфат-йонів в коагуляті, який відокремлюють після прояснення очищеної води.

Перший етап включає гідроліз коагулянтів і є одним із найважливіших в процесі коагуляційного очищення води. Повнота його перебігу впливає як на якість знебарвлення, дезодорації, прояснення, видалення забрудників та вміст залишкового алюмінію в очищеній воді, так і на витрату дороговартісного коагулянту. Швидкість гідролізу пропорційна концентрації катіонів коагулянту:

$$V = K_r [Kt] \quad (1)$$

де K_r — константа швидкості гідролізу; $[Kt]$ — концентрація катіону алюмінію або заліза. Оскільки концентрація коагулянтів невелика, то можна вважати, що швидкість їх гідролізу пропорційна доданій кількості солі.

Повнота гідролізу оцінюється константою і ступенем гідролізу. Якщо гідроліз катіону на першій ступені, коли утворюються димери дігідроксосульфату алюмінію, подати спрощеною схемою:



то згідно до закону діючих мас можна записати:

$$K_2 = [KtOH][H_3O^+]/[Kt^+] \quad (2)$$

Із рівняння (2) слідує, що зі збільшенням константи гідролізу K_2 рівновага зміщується в бік утворення труднорозчинних гідроксидів алюмінію і заліза. В результаті перебігу гідролізу відбувається повніше. Розбавлення розчину, тобто зменшення концентрації коагулянту в очищуваній воді, зв'язування йонів оксонію $[H_3O^+]$ в недисоційовані молекули та видалення утвореного гідроксиду металу (Al, Fe) або труднорозчинних гідроксосолей із зони реакції сприяють збільшенню K_2 .

Помноживши обидві частини рівняння (2) на величину $[OH^-]$, отримаємо:

$$K_2 = K_w / K_{KtOH}, \quad (3)$$

тобто константа гідролізу K_2 прямо пропорційна йонному добутку води $K_w = [Kt][OH^-]$ і обернено пропорційна константі дисоціації гідроксиду металу $K_{KtOH} = [Kt^+][OH^-]/[KtOH]$ або його основної солі. З підвищенням температури йонний добуток води різко зростає, що призводить до повнішого гідролізу коагулянтів.

Гідроліз йонів металів (Al, Fe), які утворюють гідроксиди з меншою константою дисоціації, відбувається повніше. Із нижченаведених даних щодо розчинності гідроксидів алюмінію і заліза при 18°C [1] слідує, що солі заліза (III) менш розчинні і гідролізуються повніше, ніж алюмінію і заліза (II). Тому при виборі коагулянтів слід віддавати перевагу солям заліза (III):

	Добуток розчинності	Розчинність, г/100 мл Н ₂ О
Al(OH) ₃	1,1·10 ⁻¹⁵	0,6·10 ⁻⁴
Fe(OH) ₂	1,6·10 ⁻¹⁴	1,4·10 ⁻⁴
Fe(OH) ₃	1,1·10 ⁻³⁶	4,8·10 ⁻⁹

В результаті гідролізу коагулянтів в розчині накопичуються гідратовані йони гідроксонію Н₃О⁺ (Н₂О₅⁺), що надає очищуваній воді кислу реакцію. Концентрацію йонів гідроксонію можна визначити згідно рівняння:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{K}_2 \cdot \text{C}_{\text{KtAl}})^{0,5} = (\text{K}_w \cdot \text{C}_{\text{KtAl}} / \text{K}_{\text{KtOH}})^{0,5}, \quad (4)$$

де C_{KtAl} — молярна концентрація коагулянту.

Із (4) слідує, що концентрація йонів гідроксонію в розчині буде збільшуватися з підвищенням температури і дози коагулянту, а також зі зменшенням константи дисоціації гідроксидів металів (Al, Fe), що утворилися. Отже, як бачимо, перебіг гідролізу здійснюватиметься інтенсивніше з підвищенням температури очищуваної води і зі зменшенням дози коагулянту. Але зменшення останньої не повинно перевершувати певної межі, про що ми будемо говорити нижче.

Значення рН утворення труднорозчинних гідроксидних осадів поліядерних гідроксокомплексів залежить від низки факторів: температури середовища, концентрації і вихідного стану алюмінію в розчині, активності наявних аніонів тощо. Для гідроксидів алюмінію і заліза, представлених в загальному вигляді як $\text{Kt}(\text{OH})_3$, добуток розчинності має вигляд:

$$L_p = a_{\text{Kt}}^{3+} \cdot a_{\text{OH}^-}^3, \quad (5)$$

де a_{Kt}^{3+} - активності йонів алюмінію і заліза; a_{OH^-} - активність гідроксид-йонів.

Із йонного добутку води маємо:

$$a_{\text{OH}^-} = \text{K}_w / a_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad (6)$$

де $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ - активність йонів оксонію.

Підставивши значення a_{OH^-} в рівняння (5), отримаємо:

$$L_p = a_{\text{Kt}}^{3+} \cdot (\text{K}_w / a_{\text{H}_3\text{O}^+})^3,$$

звідки визначаємо:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = (a_{\text{Kt}}^{3+} \cdot \text{K}_w^3 / L_p)^{1/3},$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1/3 \cdot L_p - \lg \text{K}_w - 1/3 \cdot \lg a_{\text{Kt}}^{3+}. \quad (7)$$

Із рівняння (7) слідує, що значення рН у випадку обробки води коагулянтами зменшуються зі збільшенням їх дози, оскільки це призводить до підвищення активності

катионів алюмінію і заліза. Наявність сторонніх йонів в розчині змінює його йонну силу і призводить до зміни $\alpha_{\text{Al}^{3+}}$. Зі зменшенням розчинності гідроксидів металів і підвищенням йонного добутку води значення рН зменшується.

Ступінь гідролізу, яка характеризує повноту перебігу реакції гідролізу, відображає співвідношення прогідролізованої частини коагулянту до загальної його концентрації:

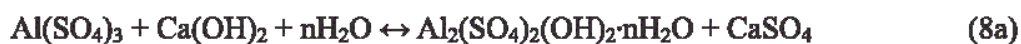
$$\alpha_2 = (K_2 \cdot (1/C_{\text{Al}}))^{1/2} = (K_w \cdot (K_{\text{AlOH}} \cdot C_{\text{Al}}))^{1/2} \quad (8)$$

В роботі [2] ми розглянули механізм гідролізу, де відмічалось, що перебіг гідролізу відбувається ступінчато з утворенням проміжних основних аквагідроксокомплексів – димерів, тетрамерів, 6- і 18-ти ядерних комплексів. Останні коагулюють з утворенням кулястих і ланцюжкових агрегатів золю та крупних пластівців. Процес очищення води відбувається інтенсивніше на стадії утворення міцелярних структур, оскільки вони характеризуються найбільш розвиненою поверхнею і найбільшою реакційною здатністю. Тому доза коагулянту і місце його подачі в очищувану воду мають надзвичайно велике значення, оскільки вони мають забезпечити максимальний перебіг реакції гідролізу з метою зменшення дози коагулянту та досягнення максимального ступеня очищення води від забрудників.

Отже, саме оптимальна доза коагулянту та умови її застосування (хімічний склад реагенту та місце його подачі, підлюговування води, інтенсивність перемішування та ін.) мають забезпечити необхідний ступінь очищення води та високу її якість.

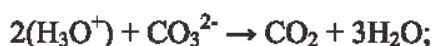
Основною метою регулювання значення рН очищуваної води є створення оптимальних умов для перебігу реакції гідролізу коагулянтів. Ці умови мають сприяти високому ступеню знебарвлення, дезодорації, прояснення і знезараження води. Для здійснення кожної із цих операцій потребується неоднакове значення рН. Так, знебарвлення краще відбувається за низьких значень рН, тоді як прояснення — за більш високих. В той же час весь технологічний процес в цілому має забезпечити високу якість очищеної води, яка відповідає б вимогам ГОСТу і вміст залишкового алюмінію в ній не перевищував 0,2-0,5 мг/дм³. Тому прагнуть, щоб гідроліз коагулянтів пройшов якомога повніше і алюміній повністю перейшов в осад. Для цього кінцеве значення рН очищеної води має знаходитися в межах 6,5-7,5.

Виходячи з фізико-хімічної теорії коагуляційного очищення води, її обробка задовільно відбувається на ранніх етапах гідролізу, коли утворюються поліядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси. В інтервалі значень рН 3,8...4,9 утворюється дігідроксосульфат алюмінію за реакцією:



Ця реакція в реальному технологічному процесі фактично відбувається на стадії приготування робочих розчинів коагулянту за достатнього лужного резерву очищуваної води. Ефективніше протікає гідроліз, коли для коагуляції застосовують високоосновні коагулянти — дігідроксосульфат або гідроксохлориди алюмінію. З метою забезпечення необхідної повноти осадження гідроксиду алюмінію значення рН повинні знаходитися в межах 7,2-7,6. Зі зниженням температури оброблюваної води до 10°C і нижче цей інтервал звужується до 7-7,2.

Для регулювання значення рН найбільше застосування отримали вапно і в меншій мірі кальцинована сода, гідрокарбонат натрію, їдкий натрій та аміак. Вапно використовують переважно в гашеному вигляді. Лужний реагент рекомендують застосовувати з врахуванням кількості вуглекислоти, яка утворюється згідно реакції нейтралізації оксонієвих йонів:



Дозу луку для підлугування D_n (мг/дм³) визначають [10] за формулою:

$$D_n = E_n (D_k / E_k - L + 1) 100 / C, \quad (9)$$

де E_n і E_k — еквівалентна маса активної частини реагенту для підлугування і коагулянту, мг/ммоль-екв; L — загальна лужність оброблюємої води, ммоль-екв/дм³; C — вміст активної речовини в реагенті для підлугування, %; 1 — резервна лужність, яка залишається після оброблення води коагулянтом, ммоль-екв/дм³.

Вибір місця подачі реагентів і проміжок часу між добавкою коагулянту і луку здійснюють залежно від попередньо проведених досліджень. Якщо метою є створення у воді додаткового лужного резерву і покращення коагулювання за рахунок каламутників (осадів коагулятив), то підлугуючі реагенти подають за декілька хвилин (2-3 хв.) або декількох секунд (10-15с.) до подачі коагулянту. За такої подачі реагентів досягають укрупнення і зміцнення пластівців. В деяких випадках кращих результатів досягали за подачі вапняного молока за 0,5-2 хв. після подачі коагулянту [3]. В роботі [4] рекомендують добавляти лужний реагент одночасно з коагулянтом. Якщо прагнуть отримати більші значення рН, лужний реагент краще добавляти за 7-10 хв. до подачі коагулянту, що сприяє кращому формуванню кристалів карбонату кальцію. Слід зауважити, що в дослідженнях різних авторів не розглядалася можливість утворення аквагідроксокомплексів алюмінію, які мають суттєвий вплив на процес коагулювання. Це питання не досліджено в достатній мірі і до цього часу. Як видно із схеми реакції (8а), здійснюється перша стадія гідролізу сульфату алюмінію з утворенням дігідроксосульфату, який є більш активним реагентом відносно домішок очищеної води. Це особливо важливо для коагулювання холодної води за температур нижче 10°C.

Особливо важливим є порядок подачі реагентів при очищенні кольорових вод. Знебарвлення інтенсивніше відбувається за низьких значень рН. В роботі [5] для очищення помірно кольорових вод рекомендують добавляти вапно після закінчення перикінетичної стадії коагуляції. У випадку висококольорових м'яких вод повернення кольоровості може відбутися за подачі $\text{Ca}(\text{OH})_2$ навіть після завершення ортокінетичної стадії. Турчинович В.Т.[6] пропонує вапнувати воду після осадження із знебарвлюваної води основної маси пластівців коагуляту.

З кислотних реагентів для коригування значень рН застосовують в основному сульфатну, менше — хлоридну або вугільну кислоти [7]. Застосування кислот доцільне для очищення кольорових вод, що сприяє знебарвленню води та економії коагулянту [8]. Як показали наші дослідження, особливо ефективними коагулянтами є основні сульфати і хлориди алюмінію, які краще працюють за менших значень рН очищеної води. Підкиснення води сприяє її очищенню від ПАР, кремнієвої кислоти та мікроорганізмів. Також пропонують активувати коагулянт шляхом добавки до нього сульфатної, фосфатної та кремнієвої кислот [9], що дозволяє пришвидшити осадження коагуляту в 20 разів.

Одним із найважливіших технологічних параметрів процесу очищення води коагулюванням є доза коагулянта. Її оптимальна величина залежить від властивостей дисперсної системи (води, яка очищується): температури, кількості завислих і колоїдно-дисперсних речовин, кольоровості, йонного складу дисперсійного середовища, значення рН та інших фізико-хімічних властивостей. Доза коагулянта та інші параметри коагуляції мають бути такими, щоб забезпечити найкращі умови для її перебігу, виключивши небажані побічні явища. Так, за недостатньої дози коагулянту не досягають належного ефекту очищення, а за надлишку — поряд з перевитратою дороговартісного реагенту в деяких випадках може погіршитися коагуляція. За певних умов ($4,5 < \text{pH} < 8,5$) відмічаються завищений вміст залишкового алюмінію в очищеній воді внаслідок утворення розчинних основних сульфатів алюмінію за $\text{pH} < 4,5$ або алюмінату натрію за $\text{pH} > 8,5$.

Великий вплив на дозу коагулянта має температура очищеної води (рис.1). Зі зменшенням температури доза коагулянту сильно зростає, особливо у випадку каламутних вод. Зі зменшенням каламутності води вплив температури проявляється в меншій мірі. Доза

коагулянту зростає за збільшення вмісту у воді завислих речовин, особливо для тонкодисперсної зависі (рис.2, крива 1).

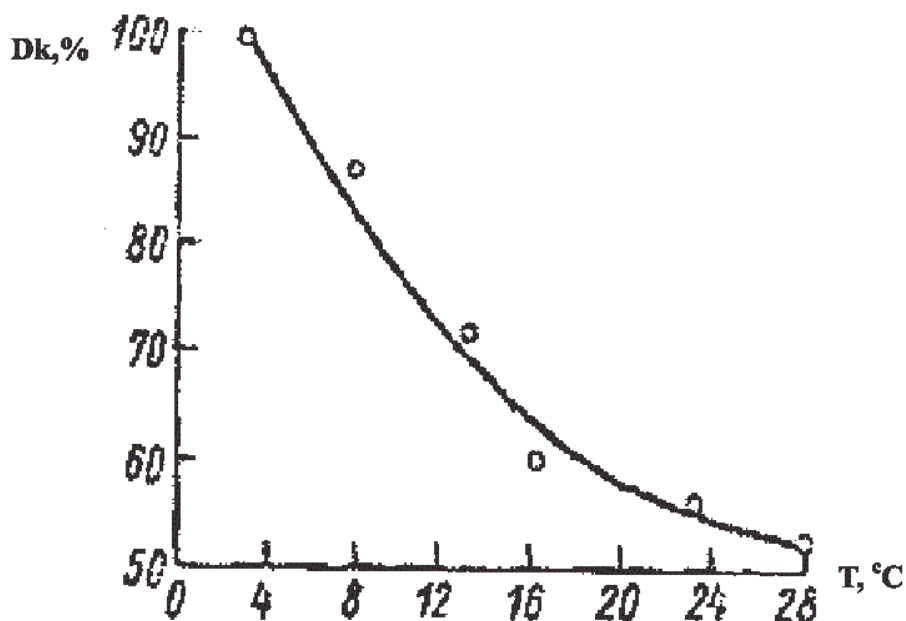


Рис.1. Вплив температури очищуваної води на дозу коагулянту (D_k).

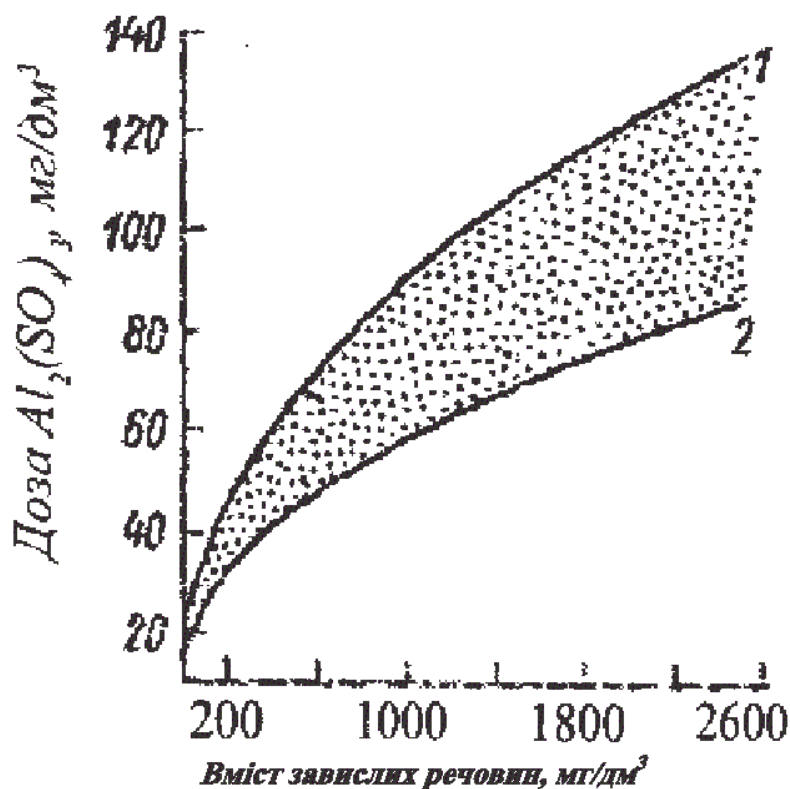


Рис.2. Залежність дози коагулянту від вмісту в очищуваній воді завислих речовин :
1 — тонкодисперсні зависі; 2 — грубодисперсні зависі.

В природній кольоровій та /або каламутній воді вміщується колоїдно-дисперсний гумус і мінеральні завислі речовини. Основним призначенням технологічної операції прояснення є

знебарвлення води та очищення її від завислих речовин і видалення основної маси бактеріальних забрудників. Видалення цих забруднювачів води ефективно відбувається на етапі утворення багатоядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів алюмінію. Маючи відносно невеликі розміри ($\approx 12...40$ нм), вони характеризуються великою поверхневою активністю, завдяки чому інтенсивно здійснюється знебарвлення води та формування пластивців коагуляту. Міцели та кулясті агрегати золю (величина останніх сягає $100 \dots 200$ нм) хемосорбуються на поверхні частинок глини або інших мінеральних речовин очищуваної води. При цьому відбувається взаємодія з гідратною оболонкою аквагідроксокомплексів алюмінію з від'ємно зарядженими частинками глини за допомогою водневих зв'язків й одночасно нейтралізується позитивний заряд коагуляту. В результаті цього частинки завислих покриваються щільним шаром коагуляту (рис.3).

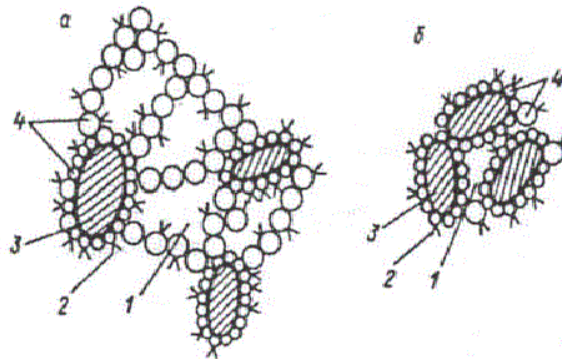


Рис.3. Структура пластивців за малого (а) і великого (б) вмісту завислих в очищуваній воді.
1 — сорбована вода; 2 — гумінові речовини; 3 — частинки завислої глини; 4 — частинки коагуляту.

Частинки глини, покриті шаром більш дрібних кулястих частинок коагуляту, сполучаються між собою завдяки ланцюжковим структурам гідроксиду алюмінію, створюючи містки (рис.3,а). Утворення містків відбувається за малого вмісту частинок глини у воді, що очищається. У випадку більшого вмісту частинок глини, будучи вкритими шаром гідроксиду алюмінію, вони сполучаються одна з одною. При цьому утворюються більш щільні пластивці (рис.3,б). У випадку більш крупних частинок глини потребується менша витрата коагулянтів.

Отже, завислі речовини (каламутники) відіграють роль поверхні, яка започинає перші етапи адсорбційно-коагуляційної взаємодії і сприяють утворенню щільних агрегованих структур. Завдяки великій кількості центрів кристалізації утворюється менш розгалужена і щільна структура.

Згідно з автокаталітичною теорією Мюллера [11] для полідисперсних систем частинки різної величини агрегуються швидше, ніж частинки однакових розмірів. Особливо це справедливо, якщо частинки золю та завислих відрізняються за розміром в 30 - 40 разів і більше, що спостерігається на практиці. Розмір міцел і кулястих агрегатів знаходиться в межах 12-40 нм, тоді як частинок глини — $0,1 \dots 0,05$ мкм.

Коагуляція первинних частинок золю припшвидшується, оскільки вони зазнають одночасно поступового і обертального броунівського руху. Це збільшує вірогідність зіткнення анізодіаметричних частинок. Чисельну кількість великих частинок можна визначити за формулою Смолюховського:

$$v = v_0 / (1 + \tau / \theta), \quad (10)$$

де v_0 - початкова чисельність концентрації частинок; τ - час; θ - час половинної коагуляції.

Чисельність малих частинок визначають за формулою Мюллера:

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta} \cdot \frac{V_R/2}{(V_R \cdot V_N/2 + 1) \cdot (1 + \tau/\theta)^{V_R/2} - 1}, \quad (11)$$

де $V_R = R/r$ - співвідношення радіусів великих і малих частинок.

Як слідує із (11), зміна числа малих частинок відбувається швидше, ніж великих. Додавка в дисперсну систему великих частинок призводить до зникнення малих, і тим швидше, чим більша різниця в їх розмірах (V_R). За $V_R = 1$ колоїдна система перетворюється в монодисперсну і рівняння (11) трансформується в рівняння Смолуховського (10). Одночасно утворюються більш крупні кулясті агрегати зольо гідроксиду алюмінію. Коагуляція останніх завдяки їх меншій частинковій концентрації відбувається більш повільно з утворенням ланцюжкових рихлих структур.

Коагуляція ланцюжків гідроксиду алюмінію і частинок глини, які покриті шаром коагуляту, або останніх одна з одною здійснюється в результаті руху частинок з різними швидкостями під дією сили тяжіння (*гравітаційна коагуляція*) або в результаті інтенсивного перемішування (*градієнтна коагуляція*). Гравітаційна коагуляція здійснюється в результаті інерційних явищ, осадження захватом і підтягування частинок. Інерційні сили діють за безпосереднього зіткнення відносно крупних (більше 0,1 мкм) полідисперсних частинок. Частіше дрібні частинки осаджуються захватом і підтягуванням, рухаючись викривленими траєкторіями.

Швидкість градієнтної коагуляції визначається за формулою:

$$d v/d \tau = K_r \cdot r^3 \cdot G \cdot w^3 \cdot v^2, \quad (12)$$

де v - число частинок; K_r — коефіцієнт, який залежить від режиму руху середовища (4/3 — для ламінарного і 12 — для турбулентного потоку); G - середній градієнт швидкості, c^{-1} ; w - відношення сфери дії міжмолекулярних сил до розміру частинок.

Середній градієнт швидкості згідно Кемпа і Штейна розраховується за формулою:

$$G = (W/\eta \cdot Q \cdot \tau)^{0,5}, \quad (13)$$

де W - робота, яка витрачається на перемішування; η - в'язкість води; Q - об'єм води, що перемішується; τ - тривалість перемішування.

Градiєнтна коагуляція спостерігається в полі- і монодисперсних системах для частинок більше 2-3 мкм. Під час перемішування окремі об'єми води рухаються нерівномірно, що призводить до зіткнення і коагуляції частинок на межі мікро- і макропотоків. Швидкість градієнтної коагуляції зростає зі збільшенням інтенсивності перемішування. В результаті руху мікро- і макропотоків з різною швидкістю зі зростанням надміцелярних агрегатів (пластівців) збільшується нерівномірна напруга в окремих ділянках структури пластівців, що викликає їх руйнування. Пластівці оптимального розміру утворюються за однакових швидкостей їх утворення і руйнування (30 — 60 c^{-1}) й оптимальної тривалості перемішування. Остання згідно з Кемпом і Штейном визначається із виразу:

$$G \cdot \tau = 10^4 - 10^5, \quad (14)$$

де G і τ виражені відповідно у c^{-1} і c .

Весь процес прояснення води, починаючи від утворення міцелярних агрегатів й до осадження пластівців, умовно можна поділити на чотири етапи (рис.4).

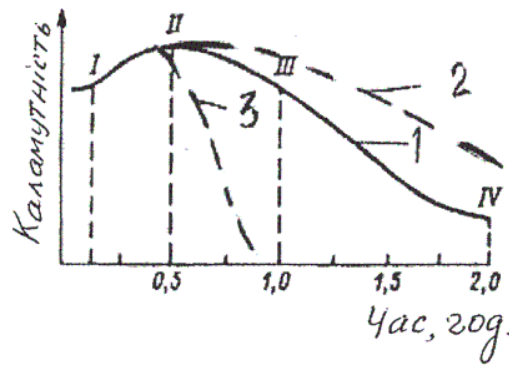


Рис.4. Зміна каламутності води в процесі коагулювання:

I — скрита коагуляція; II — початок пластивцеутворення; III - початок седиментації; IV — кінець седиментації.

На першому етапі після добавки коагулянту в очищувану воду, здійснюється його гідроліз з утворенням багатоядерних аквагідросокомплексів алюмінію та міцел. Останні агрегуються в кулясті частинки золю (150 — 200 нм). З'являється опалесценція. Цей період називають стадією скритої коагуляції. Потім розпочинається друга стадія — період побудови ланцюжкових структур і утворення великої кількості дуже дрібних пластивців, які агрегуються в більш крупні. Останні, досягнувши певних розмірів (більше 1 мкм) під дією сили тяжіння осаджуються. Наступає третій етап — стадія седиментації. В реальності ці етапи не слідують один за одним, а частково перекриваються, ускладнюючи процес прояснення.

Для швидкого осадження пластивців у відстійниках вони повинні бути розміром 0,3-0,7 см й мати велику густину. Остання залежить від відносного вмісту в їх структурі твердих частинок й рідини (води) і може визначатися за формулою [12] :

$$\rho_{п} = \rho_{р} + \delta \cdot (\rho_{т} - \rho_{р}), \quad (15)$$

де $\rho_{п}$ - густина пластивців; $\rho_{р}$ - густина рідини; $\rho_{т}$ - густина твердих частинок; δ - об'єм твердих частинок завсі в одиниці об'єму пластивців.

Пластивці коагуляту мають відносно невелику густину (1,001 ... 1,003 кг/дм³). Це пояснюється рихлою структурою пластивців з великим вмістом води (до 99% і більше). Пластивці вміщують декілька видів води: міжмолекулярну, структурну (гідроксидну), гідратаційну та вільну. Рихлі і легкі пластивці утворюються при коагулюванні кольорових малокаламутних вод, а більш щільні й важкі (1,01 ... 1,03 кг/дм³) з підвищеним об'ємом (декілька відсотків) твердих частинок отримують за підвищеного вмісту завислих в обробляемій воді.

Структура пластивців залежить від складу очищуваної води (дисперсійного середовища і дисперсної фази), хімічної природи коагулянтів і технологічних параметрів процесу прояснення. Збільшення концентрації хлоридів і гідрокарбонатів у воді, яка очищується залізовмісними коагулянтами, сприяє зміцненню структури пластивців, тоді як сульфати, навпаки, зменшують їх міцність [13]. В першому випадку утворюються крупні рихлі пластивці, в другому — дрібнокристалічні. За застосування в якості коагулянтів 0,01% - вих розчинів FeCl₃ і Al₂(SO₄)₃ структура пластивців міцніша у випадку застосування хлориду заліза (III).

Донині поки-що немає формул для однозначного визначення дози коагулянта, які б враховували різноманітні властивості дисперсної системи (очищуваної води). Тому її визначають методом пробного коагулювання. Проте в деяких випадках для орієнтовного розрахунку дози коагулянту [Al₂(SO₄)₃, FeCl₃ або FeSO₄] в мг/дм³ для кольорових вод можна скористатися формулою:

$$D = 4 \cdot K^{0,5}, \quad (16)$$

де K — кольоровість води, град.

У випадку очищення каламутних вод дозу коагулянту орієнтовно можна визначити за допомогою графіка (див. Рис.2), побудувавши його на основі експериментальних даних. За наявності завислих і забарвлюючих речовин приймається більша із доз, вирахованих за каламутністю або кольоровістю.

Для визначення оптимальної дози коагулянту в практиці прояснення води запропонована [14] формула:

$$D = K_1 M (C + RM)^{-2/n} + K_2 (C + kM)^{-2}, \quad (17)$$

де K_1 ; K_2 — коефіцієнти; k — коефіцієнт, який характеризує середньостатистичне співвідношення розмірів частинок забрудників води M і продуктів гідролізу коагулянта C .

З практики водоочищення встановлено, що покращення коагуляції відмічається за $M = 10 \dots 50$ мг/дм³. За $M < M_{\text{кр}}$ рівняння (17) спрощується:

$$D = RM^m \quad (18)$$

У випадку знебарвлення води дозу коагулянта можна визначити за формулою:

$$D = K_1 \Pi (C + R\Pi)^{-2/n} + K_2 (C + R\Pi)^{-2}, \quad (19)$$

яка за $\Pi < \Pi_{\text{кр}}$ спрощується:

$$D = R [(1 - \theta) \Pi]^m, \quad (20)$$

де $\theta = \Pi_r / \Pi$ - доля кольоровості, обумовлена істинно розчинними речовинами.

Висновки

Щоб коагулювання відбувалося швидко і в усьому об'ємі очищуваної води, необхідне інтенсивне змішування реагентів впродовж невеликого проміжку часу (1- 2 хвилини за мокрого і не більше 3 хв. за сухого дозування реагентів). З моменту змішування коагулянтів з водою починається її коагуляційне очищення. Для успішного перебігу цього процесу слід забезпечити найсприятливіші умови гідролізу коагулянтів з утворенням міцних і щільних пластівців певного розміру, достатнього для їх швидкого осадження або задовільного фільтрування.

Змішування коагулянту з водою повинно відбуватися таким чином, щоб на початку утворювалося більше дрібних агрегатів, на поверхні яких хемосорбовані заряджені поліядерні аквагідросокомплекси алюмінію, які характеризуються високою активністю до очищуваних домішок. Розчин коагулянту слід подавати в очищувану воду безперервно на початку або середині змішувача за двохступеневою технологічною схемою, у водорозподільчі пристрої прояснювачів з завислим осадом або в камери пластівціутворення. В одноступеневій технологічній схемі коагулянт добавляють в безпосередній близькості від фільтрів. Бажано реагент подати у відносно невеликий об'єм очищуваної води, а потім швидко змішати з рештою частини (*роздільне коагулювання*). Збільшення початкової концентрації коагулянту сприяє інтенсифікації процесу коагулювання внаслідок підвищення частинкової концентрації коагуляту в оброблюємії воді (*концентроване коагулювання*).

Ефективним виявляється *фракціоноване (дробне або часткове) коагулювання* води, за якого коагулянт добавляють в очищувану воду двома або декількома порціями або послідовно додають різні коагулянти. В цьому випадку отримують полідисперсні агрегати коагуляту, а також збільшується період утворення позитивно заряджених поліядерних аквагідросокомплексів алюмінію, в результаті чого інтенсифікується коагулювання. Оптимальний проміжок часу між подачею окремих частин коагулянту становить 90 — 120 с. У випадку знебарвлення води перша доза коагулянту повинна складати половину загальної. При цьому на першому етапі утворюються дрібні агрегати, які добре сорбують забарвлюючі домішки. Утворенню дрібних пластівців (особливо кулястих агрегатів) сприяє також

інтенсивне механічне перемішування впродовж 30 — 60с. за подачі першої дози коагулянту.

Перервне (періодичне) коагулювання засноване на суміщенні методів концентрованого і фракціонованого коагулювання. Періоди подачі збільшених доз коагулянту чередуються з періодами повного припинення коагулювання. В результаті такої обробки малокаламутної води за двохступеневою схемою витрата коагулянту зменшується на 30- 40%, підвищується ступінь знебарвлення води. Більш глибоке видалення знебарвлюючих домішок обумовлене пониженими значеннями рН в період подачі збільшених доз коагулянту.

Інтенсифікувати коагулювання можна завдяки рециркуляції коагулянту (коагульованої зависі). Сутність методу полягає в подачі частини відпрацьованого осаду в зону введення свіжих порцій коагулянту. Це сприяє пришвидшенню процесу й утворенню більш щільних пластівців. За рециркуляції внутрішнім контуром пластівці, що утворилися, повертають в місце подачі коагулянта без виведення їх з рециркуляційної ємності.

У випадку рециркуляції в зовнішньому контурі передбачається відведення шламу із камер пластівцеутворення, прояснювачів, відстійників або фільтрів, часткове його згущення, знезаражування й повернення в змішувач. Застосування цього методу є ефективним для інтенсифікації коагулювання малокаламутних вод. При цьому значно (до 30%) зменшується витрата коагулянту. В цьому випадку добавка коагульованої зависі відіграє роль каламутників.

Процес пластівцеутворення успішно відбувається за повільного й рівномірного перемішування оброблюємої води, що сприяє агрегації дрібних пластівців в легкоосаджувані крупні. Особливо необхідне перемішування за низьких температур очищуваної води (нижче 5⁰С). У випадку перемішування пришвидшується зростання частинок в результаті їх зіткнення, збільшується взаємозв'язок і утворюються міцні пластівці.

Слід мати на увазі, що перемішування має позитивний вплив на пластівцеутворення в тому випадку, якщо частинки досягли певного розміру в результаті броунівського руху (кулясті агрегати величиною 0,02 мкм і більш крупні). При цьому перикінетична коагуляція переходить в область ортокінетичної коагуляції в рухомому потоці (*градієнтне і гравітаційне коагулювання*). Тому за низьких температур слід забезпечити сприятливі умови для перебігу перикінетичної коагуляції (створення необхідного лужного резерву і добавка підвищеної дози коагулянту, добавка каламутників, коагулянтів підвищеної концентрації і в менший об'єм очищуваної води), а потім забезпечити інтенсивне перемішування.

Додаткова добавка каламутників за низьких температур очищуваної води скорочує тривалість пластівцеутворення на 30- 80% й одночасно зменшується оптимальна доза коагулянту. Особливо пришвидшується процес пластівцеутворення у випадку добавки дрібнодисперсних каламутників (менше 3 мкм). В якості каламутників застосовують дрібнодисперсні частинки глини в кількості 10 мг/дм³, порошкоподібне активоване вугілля в кількості 2-5 мг/дм³ або “чорний коагулянт” (суміш порошкоподібного вугілля з коагулянтом), а також промивні води фільтрів і осади відстійників. Зазвичай спочатку додають промивну воду в кількості 5 — 25% вихідної води, а потім коагулянт. Цей прийом дозволяє суттєво покращити якість очищуваної води і зменшити витрати коагулянту.

Перемішування не повинно бути занадто інтенсивним для уникнення руйнування пластівців. Для забезпечення оптимальних умов перемішування перед відстійниками часто облаштовують камери пластівцеутворення, в яких за допомогою перегородок або водоворотних пристроїв забезпечується вертикальний або горизонтальний рух води. Так, в інтервалі температур 3 — 18⁰С за перемішування час пластівцеутворення становить 2 — 7% часу, необхідного для досягнення того ж ефекту без перемішування. Оптимальна тривалість перемішування при 20⁰С і дозі коагулянту 20 мг/дм³ становить 0,25 — 0,3 год. Для малокаламутних вод швидкість їх руху повинна становити 0,2 — 0,3 м/с і для каламутних 0,3 — 0,4 м/с. З метою попередження руйнування пластівців, що утворилися, слід прагнути до скорочення відстані між камерами пластівцеутворення і відстійниками. Краще, коли вони дотикаються одна до одної або суміщені.

Суттєво скоротити час пластівцеутворення (періоди II — IV, див.рис 4, крива 1 і 3) можна, застосувавши більш ефективні коагулянти, наприклад, гідроксохлорид або

гідроксосульфат алюмінію. Особливо ефективним є застосування композитних коагулянтів типу "коагулянт + флокулянт". При цьому слід пам'ятати, що добавка флокулянтів в очищувану воду слідує через 5-7 хвилин після добавки коагулянту, коли зформувалися кулясті структури 100-200 нм. У випадку добавки флокулянту очищувану воду інтенсивно перемішують 1-2 хвилини, але не більше трьох, а потім здійснюють повільне перемішування або зовсім його не застосовують для уникнення руйнування крупних пластівців, що утворилися.

Особливо ефективними для інтенсифікації процесу коагулювання є застосування *контактної коагуляції*. Вона дозволяє різко інтенсифікувати процес на стадії утворення кулястих агрегатів і ланцюжкових структур. За фільтрування крізь шар зернистого завантаження кулясті і ланцюжкові утворення золю коагуляту, які адсорбувалися на поверхні зерен завантаження, утворюють дуже ефективні центри поверхні, на яких сорбуються різні забрудники води. При цьому може здійснюватися як фізична, так і специфічна адсорбція домішок. Швидкість фільтрування може при цьому досягати 10-20 м/год., що в підсумку різко знижує тривалість всього процесу підготовки води. Одночасно зменшується витрата коагулянту, оскільки вона визначає тривалість фільтроциклу.

Згідно даних В.П.Кріштула за фільтрування води, обробленої коагулянтом, крізь пісок з розміром зерен близько 0,5 мм її прояснення відбувається за 5-10 с. Для досягнення подібної глибини прояснення води за звичайної коагуляції з утворенням пластівців потребується 20 – 40 хвилин, тобто в 250 – 450 разів швидше. При цьому суттєво (на 40 – 60%) зменшується витрата коагулянту. У випадку обробки малокаламутних кольорових вод можна обмежитися одним методом її кондиціонування.

За коагулювання домішок води в об'ємі пластівців, що утворилися, потребують наступного їх видалення відстоюванням або фільтруванням. У випадку контактної коагулювання проміжок між додаванням коагулянту в очищувану воду і її надходженням в шар контактної маси повинен бути за можливості мінімальним. Це призводить до підвищення ефективності процесу. За цей невеликий проміжок часу утворюються мікроагрегати частинок, які в послідовному в результаті когезії коагулюють на макроповерхні частинок контактної маси. Характерною особливістю контактної коагуляції є незалежність процесу від лужності і температури води, менше впливає значення рН води, тощо. Отже, контактне коагулювання дозволяє суттєво збільшити продуктивність процесу, зменшити витрати реагенту і покращити якість очищуваної води.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС (СООБЩЕНИЕ 2)

А.К. Запольский

Житомирский национальный агроэкономический университет.

e-mail: trrtazht@xtf.kpi.ua

С позиций новой физико-химической теории очистки воды коагулированием, предложенной автором, рассмотрены теоретические основы гидролиза коагулянтов и процесс коагулирования разных загрязнителей природной воды с целью получения воды питьевой кондиции.

Рассмотрено влияние температуры, значений рН, ионного состава, перемешивания, добавки замутнителей и флокулянтов на процесс коагулирования. Проанализированы различные способы подачи коагулянтов в очищаемую воду. Особое внимание уделено контактному коагулированию, что позволяет существенно интенсифицировать процесс подготовки питьевой воды, уменьшить расход реагентов и улучшить качество очищенной воды.

Ключевые слова: коагуляция, сульфат алюминия, аквакомплекс, гидроксид алюминия, ионный состав, контактная коагуляция

**PHYSICO-CHEMICAL THEORY OF THE COAGULATION WATER TREATMENT.
THE INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE PROCESS
(REPORT 2)**

A.K. Zapolski

Zhitomirsky national agro-economic university.

e-mail: trrtazht@xtf.kpi.ua

From the standpoint of a new physical-chemical water treatment coagulation theory, proposed by the author, the theoretical basis of the hydrolysis of coagulants and coagulation process of pollutants of natural waters to produce potable water condition.

The influence of temperature, pH, ionic composition, mixing, additives and opacifiers flocculants on the process of coagulation. Analyzed the different ways of feeding coagulants to purify water. Particular attention is paid to the contact coagulation, which allows to intensify the process of drinking water, reducing reagent consumption and improve the quality of treated water.

Key words: coagulation, aluminum sulfate, akvakomplekсы, aluminum hydroxide, ion composition, contact coagulation.

Список літератури

1. *Запольский А. К.* Очистка воды коагулированием: [Монография]. — Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы — 2006», 2011. — 296 с.
2. *Запольский А. К.* Фізико-хімічна теорія очищення води коагулюванням сульфатом алюмінію / А.К. Запольський // Вода і водоочисні технології. - 2012. — № 4(6). — С. 4 — 14.
3. *Рыхликов Г. П.* Научные труды Омского сельскохозяйственного института / Рыхликов Г.П. — 1971. — Вып.82. — С. 86.
4. *Лебедева Н.С.* Автореферат кандидатской диссертации. М. : ВНИИ ВОДГЭО. — 1954. — 20 с.
5. *Novak Z.* Wasserwirtschaft — Wassertechnik. — 1957. — Т.7. — S 432.
6. *Турчинович В. Т.* Улучшение качества воды / В.Т. Турчинович. — Л. : Госстройиздат, 1940. — 148 с.
7. *Бэббит Г.* Водоснабжение / Г. Бэббит, Дж. Доланд. — М. : Стройиздат, 1958. — 351с.
8. *Драхлин Е. Е.* Водоснабжение и санитарная техника. — 1972. — №1. — С. 5
9. Aiba Y., Furumori T. Пат 3544476 (США)
10. *Клячко В. А.* Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин. — М. : Стройиздат, 1971. — 580 с.
11. *Muller H.* Autocatalytic process theory / H. Muller // Koll.Chem.Beih. — 1928. — S. 257 — 263.
12. *Миц Д. М.* Теоретические основы технологии очистки воды / Д.М. Миц. — М.; Стройиздат, 1964. — 156 с.
13. *Руденко Г. Г.* Удаление примесей из природных вод на водопроводных станциях / Г.Г. Руденко, И.Т. Гороновский. — К. : Будівельник, 1976. — 206 с.
14. *Справочник по свойствам и методам анализа и очистки воды.* — К. : Наукова думка, 1980. — 680 с.