

**Р. А. Смит
А. Ю. Вахрушев**

**ВОДОПОДГОТОВКА В ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2026**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики

Р. А. Смит
А. Ю. Вахрушев

ВОДОПОДГОТОВКА В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2026

УДК 66:628(075)
ББК 31.5я7
С509

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии
Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного
университета промышленных технологий и дизайна

Е. Ю. Демьянцева;

кандидат химических наук, доцент кафедры техносферной безопасности
Санкт-Петербургского государственного архитектурно-строительного университета

М. А. Синякова

Смит, Р. А.

С509 Водоподготовка в технологии переработки полимеров: учебное пособие /
Р. А. Смит, А. Ю. Вахрушев. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2026. — 104 с.

ISBN 978-5-91646-478-8

Учебное пособие соответствует программе и учебному плану дисциплины «Водоподготовка в технологии переработки полимеров» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Технология и переработка полимеров». В учебном пособии изложены основные направления использования воды в химической технологии, показатели ее качества, а также способы и режимы водоподготовки.

Пособие предназначено для подготовки бакалавров очной формы обучения. Отдельные разделы пособия могут быть полезны магистрантам, аспирантам и специалистам, работающим в области переработки природных полимеров.

УДК 66:628(075)
ББК 31.5я7

ISBN 978-5-91646-478-8

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2026
© Смит Р. А., Вахрушев А. Ю., 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. КАЧЕСТВО И СВОЙСТВА ВОДЫ	5
1.1. Назначение воды в химической технологии	5
1.2. Классификация природных вод и их примесей	6
1.3. Образование отложений	11
1.4. Показатели качества воды	12
1.5. Углекислотное равновесие	17
2. ВОДООБОРОТНЫЕ ЦИКЛЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	19
3. ПРОМЫШЛЕННАЯ ВОДОПОДГОТОВКА	20
3.1. Механическая очистка	22
3.1.1. Процеживание	23
3.1.2. Фильтрование	25
3.2. Деаэрация и декарбонизация воды	29
3.3. Реагентные методы очистки воды	35
3.3.1. Химические методы осаждения	35
3.3.2. Физико-химические методы осаждения	42
3.4. Сорбционные методы очистки воды	61
3.4.1. Обезжелезивание	61
3.4.2. Ионный обмен	67
3.4.3. Баромембранные методы	81
3.4.4. Электродеионизация	89
3.5. Обеззараживание воды	93
4. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	95
5. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	97
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	104

ВВЕДЕНИЕ

Реализация многих технологических процессов в химической технологии переработки полимеров связана с использованием воды, которая во многом предопределяет качество получаемой продукции. Поэтому контролю и поддержанию ее надлежащих характеристик на предприятиях уделяется особое внимание.

В рамках курса водоподготовки изучаются свойства различных типов вод, необходимых для проведения технологических процессов, характер примесей в зависимости от разнообразных факторов, способы определения показателей качества воды, теоретические основы методов удаления примесей, основы рационального использования природных ресурсов (воды).

Современная технология подготовки воды многоступенчатая и включает в себя физические, химические и физико-химические методы очистки, выбор комбинации которых напрямую зависит от качества поступающей на предприятие воды и требуемых нормативов качества.

Качество технологической воды должно удовлетворять требованиям конкретного производства. Вода, используемая для целей охлаждения, не должна содержать механических примесей, органических веществ, вызывающих образование биологических отложений, солей жесткости. Нормы качества воды для производства, например, водоземлюльсионных лакокрасочных покрытий, требуют практически полного ее обессоливания. Растворенный кислород может приводить к окислению полимеров, что вызывает, например, пожелтение изделий из поливинилхлорида, снижение прочности полиэтилена. Для некоторых производственных процессов необходима мягкая вода, не содержащая солей кальция, магния и т.д. Поэтому не существует универсального способа очистки воды от всех примесей сразу, так же, как и схемы водоподготовки, которая могла бы быть применена на любом предприятии без корректировок. Вопрос подготовки воды в каждом случае уникален и требует умения решать аналитические и технологические задачи разного уровня. Таким образом, методы водоподготовки должны выбираться при сопоставлении состава исходной воды и ее требуемого качества, регламентированного нормативными документами или определенными потребителями.

В настоящем пособии рассмотрены вопросы, связанные с классификацией примесей в воде, показателями качества, а также основными этапами водоподготовки на предприятиях химической отрасли.

1. КАЧЕСТВО И СВОЙСТВА ВОДЫ

1.1. Назначение воды в химической технологии

Химическая промышленность – одна из крупнейших потребителей воды. Вода используется почти во всех химических производствах для разнообразных целей. По объему водопотребления химический завод средней мощности может быть приравнен к городу с 800 тыс. населением, т. е. 10–20 млн м³ в год. На отдельных химических предприятиях потребление воды достигает 1 млн м³ в сутки. Превращение воды в один из важнейших производственных элементов объясняется:

- наличием комплекса ценных свойств (высокая теплоемкость, малая вязкость и др.);
- доступностью и дешевизной (затраты исключительно на извлечение и очистку);
- нетоксичностью;
- удобством использования в производстве и транспортировки.

В химической промышленности вода используется в следующих направлениях:

1. Для технологических целей в качестве:

- растворителя твердых, жидких и газообразных веществ;
- среды для осуществления физических и механических процессов (флотация, транспортировка твердых материалов в виде пульпы или суспензии и др.);
- промывной жидкости для газов;
- экстрагента и абсорбента различных веществ.

2. Как теплоноситель (в виде горячей воды и пара) и хладагента для обогрева и охлаждения аппаратуры.

3. В качестве сырья и реагента для производства различной химической продукции (например, водорода, ацетилен, серной и азотной кислот и др.) [1–3].

В отличие от металлургии или теплоэнергетики, где вода выполняет преимущественно охлаждающую функцию, в технологии полимеров она участвует непосредственно в химических и физико-химических процессах на всех стадиях – от получения мономеров до окончательной обработки готовой продукции.

Основными функциями воды в технологии производства и переработки полимеров являются:

1. Дисперсионная среда в процессах полимеризации;
2. Осадитель при выделении полимера из раствора;
3. Пластификатор для гидрофильных полимеров;
4. Очистка при промывке готового полимера от инициаторов, эмульгаторов и остатков мономеров.

При полимеризации суспензионным методом (например, при производстве поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата) вода выполняет роль дисперсионной среды, в которой капли мономера удерживаются механическим перемешиванием и защитными коллоидами (например, поливиниловый спирт, желатин) и необходимо предотвратить слипание образующихся гранул полимера. При этом обычно необходим отвод тепла, так как реакция экзотермическая. Применяют умягченную или деминерализованную воду, так как ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} разрушают защитные коллоиды, что приводит к коагуляции (слипанию массы в реакторе).

При полимеризации эмульсионным методом (например, при производстве латексов, поливинилхлорида, полиакрилата) вода является непрерывной фазой, содержащей эмульгаторы и водорастворимые инициаторы, и участвует в зарождении полимер-мономерных частиц. При этом необходимо учитывать ионную силу воды, которая влияет на устойчивость латекса; хлориды и сульфаты в воде могут ингибировать полимеризацию; железо катализирует побочные реакции окисления. Так же как при суспензионной полимеризации, при проведении реакции эмульсионным методом, необходимо пользоваться деионизированной водой.

Наличие в воде ионов металлов определяет молекулярную массу полимера. Например, ионы щелочных металлов увеличивают молекулярную массу полимера при анионной полимеризации, а при катионной полимеризации выступают катализаторами. Однако соединения металлов переменной валентности (соли трехвалентного железа, двухвалентной меди и др.) снижают молекулярную массу полимера, так как обрывают растущие цепи за счет окислительно-восстановительных реакций.

На заключительном этапе производства полимеров после завершения синтеза необходимо отделить полимер от остатков процесса полимеризации и технологических добавок при промывке и фильтрации.

При экструзионной переработке полимеров вода может быть использована для фиксации структуры после выдавливания через фильеру.

1.2. Классификация природных вод и их примесей

Мировые запасы воды сосредоточены в морях и океанах (примерно 96,5 %), в реках и озерах (0,1 %), в ледниках и полярных шапках (примерно 1,70 %), в подземных водах (примерно 0,75 %). Однако же стационарных запасов пресных вод, пригодных для использования, всего около 0,3 % от объема гидросферы. Особую роль играют речные воды. Это связано с тем, что воды рек пресные и имеют огромную береговую линию. Состав гидросферы приведен на рисунке 1.

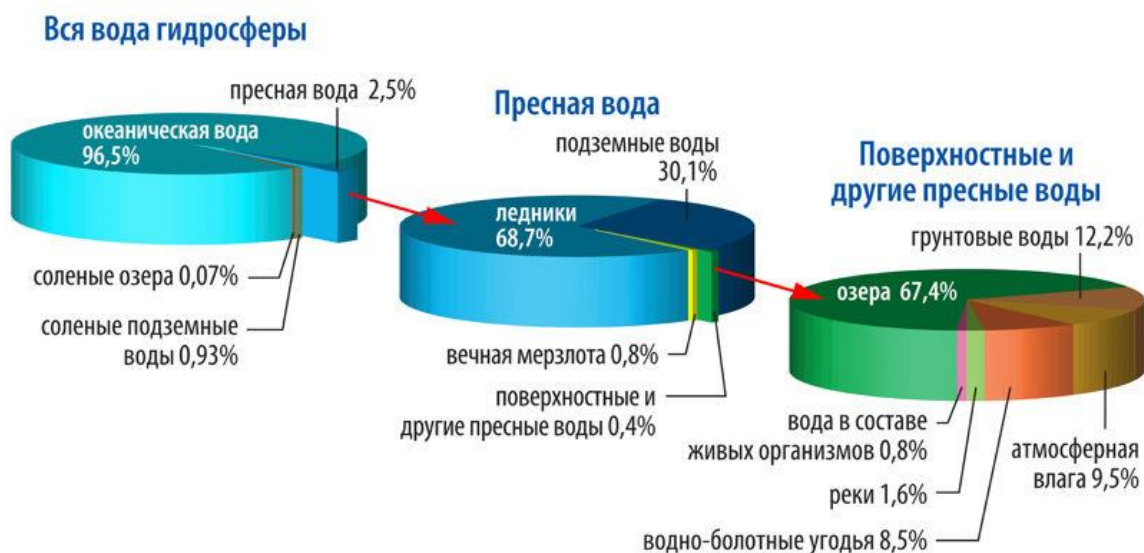


Рисунок 1. Состав гидросферы

Примеси поступают в воду, находящуюся в природном круговороте, из окружающей ее среды. Вода, занимающая около 70 % поверхности Земли, поступает в атмосферу, а после конденсации водяных паров в атмосфере возвращается на поверхность Земли в виде осадков, образуя поверхностные и подземные стоки и водоемы. Подземные стоки создаются при просачивании атмосферной воды в более или менее глубокие слои почвы, где вода собирается над водонепроницаемыми пластами, стекает по ним и выходит вновь на поверхность земли в местах выхода этих пластов, сливаясь с поверхностными стоками. Далее вода в руслах рек и ручьев перемещается к озерам, морям, водохранилищам, завершая этим свой природный круговорот.

Для различных нужд можно пользоваться как поверхностными источниками, так и подземными.

К верховодке относятся воды, залегающие наиболее близко к земной поверхности, в зоне аэрации. Состав их резко меняется, они наиболее подвержены загрязнению.

Грунтовые воды проникают глубже и скапливаются над водоупорными пластами. При фильтрации через слои почв и грунтов снижаются показатели цветности и окисляемости воды, уменьшается содержание микроорганизмов, а содержание растворенных солей, как правило, возрастает. Грунтовые воды используются для дачного водоснабжения.

Артезианские воды — это подземные воды, залегающие между водонепроницаемыми пластами, в связи с чем они обычно находятся под напором. Вода каждой артезианской скважины уникальна, и обладает устойчивым составом. Для бытового назначения такие воды не требуют обеззараживания.

Помимо природных пресных источников для нужд предприятий вода также может быть отобрана из городского коммунального хозяйства. Каждый тип вод имеет свой состав, который предопределяет выбор технологической схемы водоподготовки.

Примеси поступают в воду на всех этапах отмеченных круговоротов. При конденсации влаги в атмосфере в конденсате растворяется кислород, азот, углекислый газ, а в промышленных районах – также значительное количество оксидов серы и других продуктов, содержащихся в дымовых газах. Суммарное солесодержание атмосферных осадков составляет в среднем 10 мг/кг. Просачиваясь через грунт, вода встречается с различными минеральными солями (NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄, CaCO₃, силикатами и др.) и органическими веществами, растворяет или механически захватывает их. Пример отличий состава примесей подземных вод от грунтовых приведен в таблице 1.

Таблица 1. Различия в показателях качества поверхностных и грунтовых вод

Показатель	Поверхностные воды	Грунтовые воды
Температура	Изменяется по сезонам	Относительно постоянна
Мутность, взвешенные вещества	Изменяется, зачастую повышено	Отсутствует
Цвет	Определяется составом растворенных и взвешенных веществ	Определяется растворенными веществами
Вкус и запах	Обычно присутствует	Обычно отсутствует (за исключением H ₂ S)
Общее солесодержание	Определяется грунтом, осадками, сбросами	Почти постоянно
Fe ²⁺ и Mn ²⁺	В минорных количествах	Обычно присутствуют
Агрессивный CO ₂	Обычно отсутствует	Зачастую завышено
Растворенный O ₂	Близок к насыщению, отсутствует в сильно загрязненных водах	Отсутствует
H ₂ S	Отсутствует	Присутствует
NH ₄ ⁺	Присутствует только в сильнозагрязненных водоемах	Зачастую присутствует, но не является показателем микробного загрязнения
Нитраты	Обычно немного	Зачастую присутствует
Двуокись кремния	Умеренное содержание	Зачастую завышенное содержание
Минеральные и органические микро загрязнения	Присутствуют в водах индустриально развитых районов, могут быть быстро устранены при ликвидации источника загрязнения	Обычно отсутствуют, но аварийные загрязнения имеют более длительные последствия
Биологические компоненты	Бактерии, вирусы, планктон	Могут быть сульфатредуцирующие и железобактерии

Содержащиеся в природных водах примеси можно подразделить на следующие группы: грубодисперсные (взвешенные) вещества, коллоиды и молекулярно-дисперсные вещества [4, 5].

Самые крупные частицы примесей в воде объединены в термин «взвешенные вещества», которые представляют собой различного размера частички песка, глины, остатки растительности и других веществ, захватываемых с поверхности почвы дождевыми или талыми водами и уносимых в открытые водоемы. Наибольшая концентрация этих веществ в поверхностных водах наблюдается в паводковые периоды. Первой технологической операцией обработки загрязненной взвешенными веществами воды является освобождение ее от грубодисперсных примесей. При анализе природных вод эти загрязнения обычно характеризуются весовым количеством, содержащимся в единице объема воды (мг/л, г/л), без указания их химического состава.

К коллоидам относятся загрязнения, частички которых имеют нано размер (для примера, нм: ион натрия – 0,26; молекула спирта – 0,5; молекула крахмала – 4–5; коллоидная частица – 1–100; мелкое зерно крахмала 3000–4000). Их растворы отличаются высокой устойчивостью.

В коллоидном состоянии могут находиться как органические, так и минеральные вещества. Среди первых следует отметить гуминовые вещества ($C_{60}H_{22}O_{24}(COOH)_4$ – гуминовые кислоты, карбоксильный водород которых может быть замещен ионами алюминия, железа с образованием комплексных соединений), которыми особенно богаты воды болотного происхождения. Они окрашивают воду в желтый (коричневый) цвет, вызывают помутнение воды, связанное с рассеиванием света (опалесценция). Также загрязнению воды органикой способствуют процессы отмирания и распада различных водных организмов, а также сброс в водоемы промышленных неочищенных вод. Присутствие органических веществ в природных водах обуславливает их цветность, ослабление прозрачности, иногда запах, специфический привкус, биологическое потребление кислорода. Не все органические вещества присутствуют в виде коллоидных примесей, часть их находится в истинном растворе. Из неорганических веществ в коллоидном состоянии часто присутствуют соединения железа, кремния, алюминия. Такие загрязнения затрудняют работу паровых котлов, повышают склонность к пенообразованию воды и уносу ее паром. Коллоидные частицы не выделяются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются обычными фильтрующими материалами и различимы в рассеянном свете.

К группе молекулярно-дисперсных примесей относят растворенные в воде соли и газы. Поскольку соли в водном растворе в значительной степени диссоциированы, то наиболее часто в природных водах встречаются ионы: катионы в порядке убывания их содержания в воде Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , NH_4^+ , Al^{3+} и анионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , F^- , $HSiO_3^-$, SiO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , OH^- и др. Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , $HSiO_3^-$, SiO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} при определенных условиях способны образовывать малорастворимые соединения.

В зависимости от содержания минеральных примесей природные воды классифицируют следующим образом:

1. По солесодержанию: пресные ($C_{\text{сол}} < 1$ мг/кг воды); солоноватые ($C_{\text{сол}} = 1-10$ мг/кг воды); соленые ($C_{\text{сол}} > 10$ мг/кг воды).

2. По содержанию солей жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}): очень мягкая ($J_0 = 0-1,5$ ммоль/кг воды), мягкая ($J_0 = 1,5-3,0$ ммоль/кг воды), средней жесткости ($J_0 = 3,0-4,5$ ммоль/кг воды), довольно жесткая ($J_0 = 4,5-6,5$ ммоль/кг воды), жесткая ($J_0 = 6,5-11,0$ ммоль/кг воды), очень жесткая ($J_0 > 11$ ммоль/кг воды).

3. По содержанию анионов HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} : вода первого типа (карбонатного) – $[\text{HCO}_3^-] > ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$; вода второго типа (некарбонатного) – $[\text{HCO}_3^-] < ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$; вода третьего типа (хлоридного) $[\text{Cl}^-] > [\text{SO}_4^{2-}]$; вода четвертого типа (сульфатного) $[\text{Cl}^-] < [\text{SO}_4^{2-}]$.

Все природные воды содержат также растворенные газы – кислород, углекислый газ (вызывают коррозию), азот. Кислород в воду попадает в основном из атмосферы. Обогащение воды CO_2 происходит за счет биохимических процессов, выделения из горных пород при повышенной температуре, при растворении горных пород – известняков, доломитов. Наличие в природной воде углекислого газа CO_2 , который называют **свободной углекислотой**, определяет такие важные для технологического использования характеристики воды, как стабильность, нестабильность и агрессивность, определяемые углекислотным равновесием.

Биологическое загрязнение водоемов заключается в поступлении в них со сточными водами разных микроорганизмов (бактерий, вирусов), спор грибков, яиц червяков и так далее, многие из которых являются болезнетворными для людей, животных и растений. Среди биологических загрязнителей первое место занимают коммунально-бытовые стоки (особенно если они не очищены или очищены недостаточно), а также стоки предприятий сахарных заводов, мясокомбинатов, заводов, которые обрабатывают кожу, деревообрабатывающих комбинатов.

Для технологии водоподготовки наиболее актуальна классификация примесей воды по фазово-дисперсной характеристике Л. А. Кульского. Для задач очистки воды эта классификация ценна возможностью предварительного выбора комплекса методов и стадий очистки воды в зависимости от фазово-дисперсного состояния примесей в воде и принадлежности к определенной классификационной группе. При этом определение фазово-дисперсного состояния примесей производится после каждой стадии обработки воды и учитывается при проектировании окончательной схемы водоподготовки.

К вопросам водоподготовки в некоторой степени можно отнести и различные типы вод, непременно образующиеся в цикле работы предприятий – оборотные (вторично используемые на предприятии) и сточные (подлежащие очистке и сбросу). Ориентировочный состав их приведен в таблице 2. О методах очистки сточных вод подробнее будет рассмотрено в разделе 4.

Таблица 2. Основные загрязнители различных типов вод

Свежая вода	Оборотная вода	Сточная вода
1. Нерастворимые (песок, глина). 2. Коллоиды (глина, водоросли, продукты жизнедеятельности водных микроорганизмов). 3. Растворимые соли минеральных кислот.	1. Механические примеси (продукты коррозии оборудования, накипь, продукты жизнедеятельности бактерий). 2. Растворимые соли минеральных кислот. 3. Другие продукты и полупродукты, в зависимости от специфики работ предприятия.	1. Нерастворимые примеси (песок, твердые продукты реакций, продукты коррозии). 2. Неорганические токсичные соединения (минеральные кислоты и их соли). 3. Неорганические нетоксичные соединения (воды угле- и рудо-обогатительных фабрик). 4. Органические токсичные соединения (стоки химических, коксохимических, целлюлозно-бумажных, газовых заводов). 5. Органические нетоксичные соединения (стоки дрожжевых, пивоваренных, сахарных заводов).

1.3. Образование отложений

Отложения обычно именуют шламом или накипью. Под шламом понимают отложения рыхлые, мягкие, легко снимающиеся (соскабливающиеся), в виде порошка. К накипным обычно относят плотные, сравнительно твердые, прочно сцепленные с металлом, отложения.

Основной причиной возникновения отложений на оборудовании является поступление в него с водой веществ, образующих труднорастворимые соединения. К таким веществам относят карбонат и силикат кальция, гидроксид магния, трикальцийфосфат, гематит, магнетит, тримагнийфосфат и некоторые другие соединения. Однако все же основными компонентами накипей являются соли жесткости – соединения кальция и магния [6].

Встречающиеся в котлах различные по составу отложения могут быть разделены на четыре группы: щелочноземельные (состоят в основном из кальция и магния), железоокисные и железофосфатные, медные и силикатные. Зачастую знания о химическом составе отложений позволяют оценить качество водно-химического режима котла и обнаружить изъяны, приводящие к авариям.

Существенное влияние на образование накипи оказывает величина теплового потока, то есть теплонапряжение поверхности нагрева: при его увеличении растет и скорость образования накипи (рис. 2).

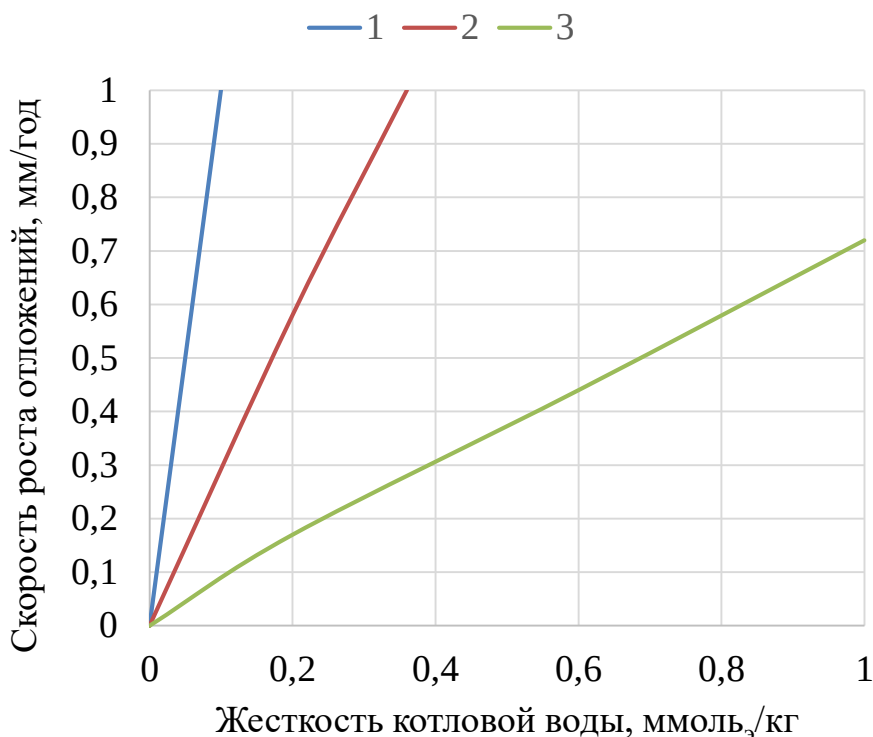


Рисунок 2. Скорость роста отложений в зависимости от жесткости котловой воды при различных значениях теплонапряжения (Вт/м²):
 1 – $0,5 \cdot 10^5$; 2 – $1 \cdot 10^5$; 3 – $2 \cdot 10^5$

Помимо прочего, важным фактором появления отложений является участок трубопровода – они появляются по длине и периметру трубы неравномерно. Так, на полупериметре трубы, обращенном в топку («огневая» сторона), отложений в 2–3 раза больше, чем на ее стороне, прилегающей к стенке топки («тыльная» сторона).

Необходимо при осмотре оборудования отбирать пробы отложений, записывать место отбора, физические свойства отложений (цвет, твердость, слоистость, прочность сцепления с металлом, хрупкость) и отправлять в химическую лабораторию на анализ.

Кроме отложений, связанных с наличием ионов, в диапазоне температур 20–40 °С в охлаждающей воде может возникнуть энергичная жизнедеятельность различных организмов, образующих на оборудовании слизистые отложения.

1.4. Показатели качества воды

Концентрационные характеристики содержания примесей могут быть выражены в различных единицах измерения. Массовое содержание веществ обычно выражается как мг/дм³ (также называют как ppm) или г/дм³. Во многих случаях массовое содержание относят не к литру воды, а килограмму (мг/кг или г/кг). В Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества

принят моль. Если речь идет о содержании ионов, то используют понятие концентрации количества эквивалентов – моль_э/дм³. Однако производственные документы (руководящие и методические указания, эксплуатационные инструкции и т. п.) используют для выражения концентрации устаревшие единицы измерения г-экв/дм³, мг-экв/дм³, что соответствует моль_э/дм³ и ммоль_э/дм³.

Показатели качества воды подразделяются на четыре группы.

1. Физические показатели качества, к которым относятся:

– температура (°C);

– взвешенные вещества (мг/кг воды), определяются гравиметрически при пропускании пробы воды через бумажный фильтр с последующим высушиванием его при 105 °C до постоянной массы;

– мутность (мг/кг воды) определяется содержанием мелкой взвеси в воде, что связано с наличием неорганических и органических тонкодисперсных взвесей, а также развитием планктонных организмов. Причинами мутности воды может быть наличие в ней песка, глины, неорганических соединений (гидроксида алюминия, карбонатов различных металлов), а также органических примесей или живых существ, например, бактерио-, фито- или зоопланктона. Также причиной может быть окисление соединений железа и марганца кислородом воздуха, что приводит к образованию коллоидов. Определяют фотоколориметрически по ГОСТ 3351-74. Мутность воды определяется через сравнение исследуемой воды со стандартными взвесями. Традиционно в качестве стандартной взвеси использовалась взвесь каолина (глины), а результат измерений выражался в миллиграммах (каолина) на литр (или кубический дециметр). В настоящее время в качестве стандартной популярна взвесь формазина (полимера). В таком случае мутность измеряют в ЕМ/литр (единицы мутности на литр, также единицы мутности по формазину (ЕМФ);

– прозрачность (см) – величина, косвенно обозначающая количество взвешенных частиц и коллоидов в воде. При количественном определении прозрачности питьевой воды по «кресту» или по «шрифту» в лабораторных условиях за прозрачность принимается толщина слоя воды в градуированной стеклянной трубке или цилиндре Снеллена, через который различим стандартный шрифт с высотой букв 3,5 мм или юстировочная метка (определение по кресту). Классический полевой метод определения прозрачности в глубоких водоемах – по глубине исчезновения из вида плоского диска белой или черно-белой окраски диаметром 20–40 см (диска Секки). Его опускают на такую глубину, чтобы он полностью исчез из виду, эта глубина и считается показателем прозрачности в гидрологии и океанологии;

– цветность в основном зависит от содержания окрашенных органических загрязнений (гумусовых кислот). Природные воды делятся на малоцветные (менее 35 градусов), средней цветности (от 35 до 120 градусов), высокой цветности (более 120 градусов). Выражается в градусах хромокобальтовой (°ХКШ) или платиново-кобальтовой шкалы (°ПКШ);

– органолептические показатели, определяющиеся с помощью органов чувств – цвет, вкус, привкус, запах (0-5 баллов).

2. Химические показатели качества:

– активная реакция воды (ед. рН) количественно характеризуется концентрацией водородных ионов. В большинстве природных вод концентрация водородных ионов обусловлена лишь отношением между концентрациями свободной двуокиси углерода и гидрокарбонат-ионов. В этих случаях значение рН колеблется от 4,5 до 8,3. На величину рН может оказывать влияние повышенное содержание гуминовых веществ, основных карбонатов и повышенное содержание солей, подверженных гидролизу. В загрязненных поверхностных водах, кроме того, могут содержаться и другие вещества, в том числе сильные кислоты и основания;

– удельная электропроводность (мкСм/см) – показатель общего солесодержания воды и представляет собой электрическую проводимость слоя воды, находящегося между двумя противоположными гранями куба с длиной ребра, равном 1 см. В чистой воде, не содержащей примесей, перенос зарядов осуществляется лишь ионами H^+ OH^- . Удельная электропроводность такой воды при 20 °С составляет 0,04 мкСм/см. Удельную электропроводность водных растворов различных солей с концентрацией до 500 мг/л в условном пересчете на NaCl можно примерно оценить как $1 \text{ мкСм/см} \approx 0,6 \text{ мг/л}$;

– щелочность, природных вод, рН которых обычно меньше 8,35, зависит от присутствия в воде бикарбонатов, карбонатов, иногда и гуматов. Определяется методом титрования и выражается в ммоль/кг. Общую щелочность определяют титрованием пробы исследуемой воды раствором соляной кислоты до перехода окраски индикатора метилового оранжевого. При этом оттитровываются гидроксильные, карбонатные и бикарбонатные ионы. При титровании в присутствии индикатора фенолфталена оттитровываются гидроксил-ионы и $1/2$ карбонат-ионов. По результатам титрования рассчитывают общую и гидратную щелочности по закону эквивалентов. При необходимости можно провести расчет компонентов общей щелочности (табл. 3).

Таблица 3. Формулы для расчета гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности воды

Соотношение между $Щ_0$ и $Щ_ф$	Вода содержит	Формула для расчета компонентов общей щелочности		
		HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-
$Щ_ф = 0$	гидрокарбонаты	$Щ_0$	0	0
$2 Щ_ф < Щ_0$	гидрокарбонаты и карбонаты	$Щ_0 - 2 Щ_ф$	$2 Щ_ф$	0
$2 Щ_ф = Щ_0$	карбонаты	0	$2 Щ_ф$	0
$2 Щ_ф > Щ_0$	карбонаты и гидраты	0	$2(Щ_0 - Щ_ф)$	$2Щ_ф - Щ_0$
$Щ_ф = Щ_0$	гидраты	0	0	$Щ_0$

Так как в природных водах почти всегда щелочность определяется бикарбонатами, то для таких вод общую щелочность принимают равной карбонатной жесткости;

– жесткость (ммоль/кг) – это содержание растворимых солей кальция и магния, выражаемое в ммоль/кг. Один миллимоль эквивалента жесткости соответствует содержанию 20,04 мг/кг Ca^{2+} или 12,16 мг/кг Mg^{2+} . Общую жесткость воды подразделяют по анионному составу на: карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную); и по катионному на: кальциевую и магниевую;

Карбонатная жесткость обуславливается наличием в воде двууглекислых солей кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, переходящих при кипячении воды в малорастворимые карбонат кальция CaCO_3 и гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Некарбонатная (постоянная) жесткость связана с наличием хлоридов, сульфатов, нитратов и гидросиликатов кальция и магния;

– карбонатный индекс (Ик) рассчитывается как произведение кальциевой жесткости на общую щелочность и выражается в ммоль/дм³;

– свободная углекислота (CO_2 , мг/л) – чаще всего повышенное содержание наблюдается в Н-катионированной воде, а также в грунтовых водах. Метод определения основан на количественной переводе угольной кислоты (CO_2) в ионы (HCO_3^-) при титровании пробы щелочью до $\text{pH} = 8,4$ в присутствии индикатора фенолфталеина. Ее содержание зависит от степени минерализации воды, углекислотного равновесия и температуры;

– сухой и прокаленный остаток (мг/кг). Сухой остаток – это то, что остается в чашке после выпаривания из нее определенного количества воды и высушивании при 105 °С до постоянной массы. После этого при озолении сухого остатка в муфельной печи образуется прокаленный остаток – фактически содержание минеральных веществ в пробе воды (результат оказывается несколько занижен из-за разложения гидрокарбонатов). По разности значений сухого и прокаленного остатков можно приблизительно определять количество органических веществ. Для определения используют метод гравиметрии;

– содержание катионов: кальция, магния, калия, натрия, железа, алюминия, аммония, марганца, меди и др. и анионов: гидрокарбонатов, карбонатов, хлоридов, сульфатов, нитратов, нитритов, гидратов, фосфатов, силикатов и др. Некоторые виды ионов могут приводить к образованию отложений на оборудовании, а также к ухудшению качества готовой продукции;

– окисляемость или химическое потребление кислорода (ХПК) (mgO_2/kg) – это количество химически связанного кислорода (KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), необходимого для окисления органических веществ в 1 л воды. Для природных и производственных малозагрязненных вод рекомендовано определять перманганатную окисляемость; в сточных водах определяют, как правило, бихроматную окисляемость;

– биологическое потребление кислорода (БПК, mgO_2/kg) – это количество кислорода в миллиграммах, требуемое для окисления находящихся в 1 л воды органических веществ в аэробных условиях, без доступа света, при 20 °С, за определенный период (обычно 5 или 20 дней) в результате протекающих в воде биохимических процессов. Ориентировочно принимают, что БПК₅ составляет

около 70 % БПК_{полн}, но может составлять от 10 до 90 % в зависимости от окисляющегося вещества;

- растворенный кислород (мг/л) – важная характеристика различных вод, обуславливающая ее коррозионную активность. Его содержание в значительной мере зависит от содержания органических веществ и температуры. При ее увеличении от 0 до 35 °С концентрация кислорода в чистой воде уменьшается с 14,6 до 6,5 мг/л;

- содержание органических веществ: жиров, фенолов, нефтепродуктов, синтетических поверхностно-активных веществ: катионоактивных, анионоактивных и неионогенных (мг/кг).

3. Санитарно-бактериологические показатели качества, характеризующие общую бактериальную загрязненность воды, загрязненность ее кишечной палочкой, содержание в воде токсичных и радиоактивных компонентов.

4. Технологические показатели качества, характеризующие поведение примесей в процессе обработки воды:

- показатель хлорируемости ОХЛ = $1/D$, где D – наибольшая доза хлора в миллиграммах на 1 литр, при введении которой в исследуемую воду последняя после 30-минутного контакта содержит 0,5 мг/л остаточного хлора;

- фильтруемость характеризуется сравнительной скоростью фильтрования данной воды через бумажный фильтр по отношению к скорости фильтрования дистиллированной воды. Показатель фильтруемости $\Phi = t_D/t_I$ выражается отношением времени фильтрования одинаковых объемов дистиллированной (t_D) и исследуемой (t_I) воды;

- показатель коагулируемости $K = 1/D_1$, где D_1 – наименьшая доза коагулянта, которая через 15 минут после введения в воду приводит к образованию крупных рыхлых хлопьев;

- показатель обесцвечиваемости $O = 1/D_2$, где D_2 – доза коагулянта, которая снижает цветность до 10 градусов через 2 часа после введения в воду;

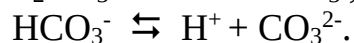
- стабильность воды связана с количеством углекислоты. Для определения этого показателя проводят определение НСО_3^- ионов до и после контакта воды с карбонатом кальция. Результат определения стабильности (C) выражается дробью, числитель которой представляет собой количество НСО_3^- ионов исследуемой воды в природном состоянии, а знаменатель – количество НСО_3^- ионов после встряхивания воды с карбонатом кальция. При $C = 1$ вода стабильна, при $C > 1$ – склонна к отложениям, при $C < 1$ – агрессивна;

- остаточное содержание алюминия (мг/кг) качественно характеризует протекание процесса коагуляции. При низких температурах (0–5 °С) гидролиз алюминиевого коагулянта протекает значительно медленнее и часто не успевает полностью закончиться на очистных сооружениях. Кроме того, образующиеся хлопья гидроокиси алюминия очень мелкие, и большое их количество проходит через загрузку фильтров. В емкостях со стоячей водой ее температура обычно повышается и создаются благоприятные условия для коагулирования и выпадения в осадок гидроокиси алюминия, находящейся в воде. Это явление, носящее название отлежки коагулянта, наблюдается при содержании в обрабатываемой воде более 0,4 мг/л остаточного алюминия [7].

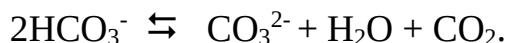
1.5. Углекислотное равновесие

Анионы угольной кислоты (HCO_3^- , CO_3^{2-}) являются важнейшими анионами различных вод, во многом определяющих поведение примесей в них, а также в процессах водоподготовки.

Угольная кислота является двухосновной и диссоциирует в две ступени:



В водных растворах существует кинетическое равновесие между различными формами угольной кислоты:



Для поддержания в растворе определенной концентрации HCO_3^- требуется, чтобы в воде присутствовало соответствующее этой концентрации количество свободной «равновесной углекислоты» CO_2 . Если фактически содержащееся в воде количество свободной углекислоты больше «равновесной концентрации», то ее избыток будет способен вызывать растворение CaCO_3 при контакте воды с известняками, доломитами и бетонными сооружениями. Такую воду называют «агрессивной». Наоборот, при недостатке CO_2 по сравнению с равновесной концентрацией будет наблюдаться распад части бикарбонатных ионов, т.е. сдвиг равновесия вправо. Это приведет к образованию дополнительного количества карбонатных ионов CO_3^{2-} , которые будут реагировать с обычно присутствующими в природных водах катионами кальция, выделяя из раствора карбонат кальция. Стабильной называется вода, не способная к выделению отложений карбоната кальция и не являющаяся агрессивной.

Соотношение между формами углекислоты зависит от pH (рис. 3).

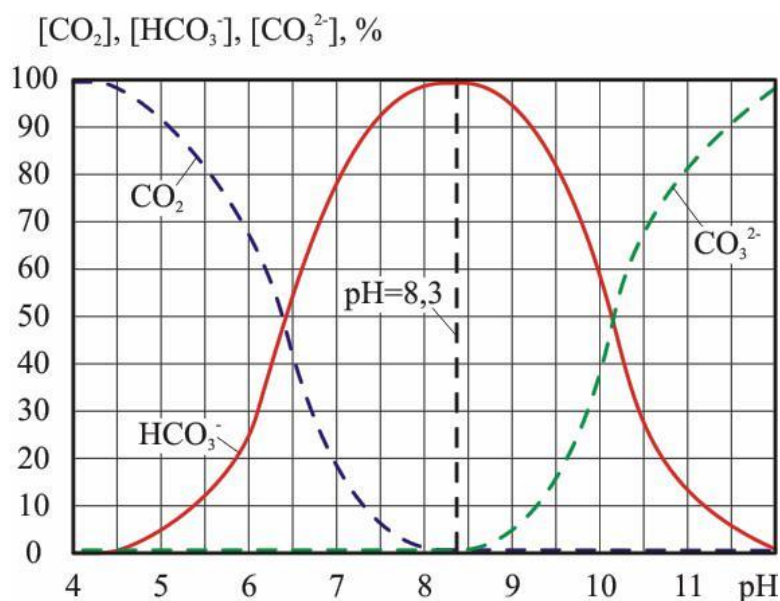


Рисунок 3. Зависимость формы угольной кислоты от pH

В природных водах ($\text{pH} \approx 7$) содержатся угольная кислота (свободная) и ионы HCO_3^- , а ионы CO_3^{2-} практически отсутствуют. При значении $\text{pH} \geq 9$ угольная кислота полностью связана, свободная углекислота отсутствует.

Взаимосвязь содержания свободной углекислоты в природных водах с общей щелочностью и pH приближенно выражают следующей формулой:

$$[\text{CO}_2] = \frac{44\text{Щ}}{K_1 \cdot 10^{\text{pH} - \mu}}, \text{ мг/л,}$$

где $[\text{CO}_2]$ – содержание свободной углекислоты, мг/л;

Щ – общая щелочность, моль/л;

K_1 – константа 1-й ступени диссоциации угольной кислоты;

μ – ионная сила раствора.

Эта формула может применяться при значениях pH от 5,0 до 8,3.

2. ВОДООБОРОТНЫЕ ЦИКЛЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Системы производственного водоснабжения делят на:

- прямоточные, в которых подаваемая от первичного источника вода после ее однократного использования отводится за пределы предприятия;
- оборотные, в которых отработанная вода подвергается охлаждению, очистке и возвращается для последующего использования в этом же производстве, т. е. замыкается в цикле (обороте).

В случае прямоточного водоснабжения отработанные воды перед сбросом в водоем необходимо очистить, однако даже очищенная вода будет отличаться по составу от воды в водоеме и при значительном сбросе изменит среду обитания живых организмов и растений.

В оборотном водоснабжении вода от первичного источника подается только для восполнения безвозвратных потерь в цикле. Одним из преимуществ этой системы является более совершенная организация промышленной водоочистки, что приводит к созданию оптимальных условий для эффективной работы оборудования.

Схема производственного оборотного водоснабжения предприятия включает комплекс сооружений, обеспечивающих прием воды из водоема (водозабор), подачу ее потребителям в необходимом количестве с требуемым давлением (насосная и водопровод), очистку, обработку и охлаждение (очистные сооружения) [2].

Учитывая повсеместный дефицит пресной воды, необходимо овладеть методами проектирования водного хозяйства на основе замкнутых систем водооборота, в которые можно объединить водоподготовку и очистку стоков, а водоснабжение осуществлять из системы канализации совместно очищенных промышленных и бытовых стоков.

Указанная стратегия позволяет исключить водоемы из промышленного оборота, а минимизация сброса очищенных стоков в водоемы улучшить экологическое состояние последних.

Свежая вода применяется в ряде технологических процессов полимеризации, производства фармацевтических и косметических препаратов, волокна и пр. и для подпитки систем оборотного водоснабжения.

Оборотная вода используется преимущественно для охлаждения теплообменной аппаратуры.

Сточные воды образуются в технологических процессах (промывные воды, маточники из кристаллизаторов, конденсат пара из процессов гидратации, закалочные воды, а также влага сырья, реакционные воды и пр.). Появление сточных вод, как правило, является результатом недостаточной проработки технологии, поэтому при выборе способа производства предпочтение оказывают безводным или маловодным технологиям.

В хозяйственно-бытовых сточных водах присутствуют продукты разложения белков: амины, амиды, аммиак, сероводород и пр. Степень загрязнения воды зависит от количества сточных вод, скорости течения реки, ее живого сечения и величины самоочищающего действия реки. Подробнее про состав и способы очистки сточных вод изложено в разделе 4.

3. ПРОМЫШЛЕННАЯ ВОДОПОДГОТОВКА

Методы водоподготовки должны выбираться при сопоставлении состава исходной воды и ее требуемого качества, регламентированного нормативными документами или определенного потребителями. Однако независимо от источника водоснабжения схема водоподготовки делится на два этапа: предочистка и доочистка (рис. 4).

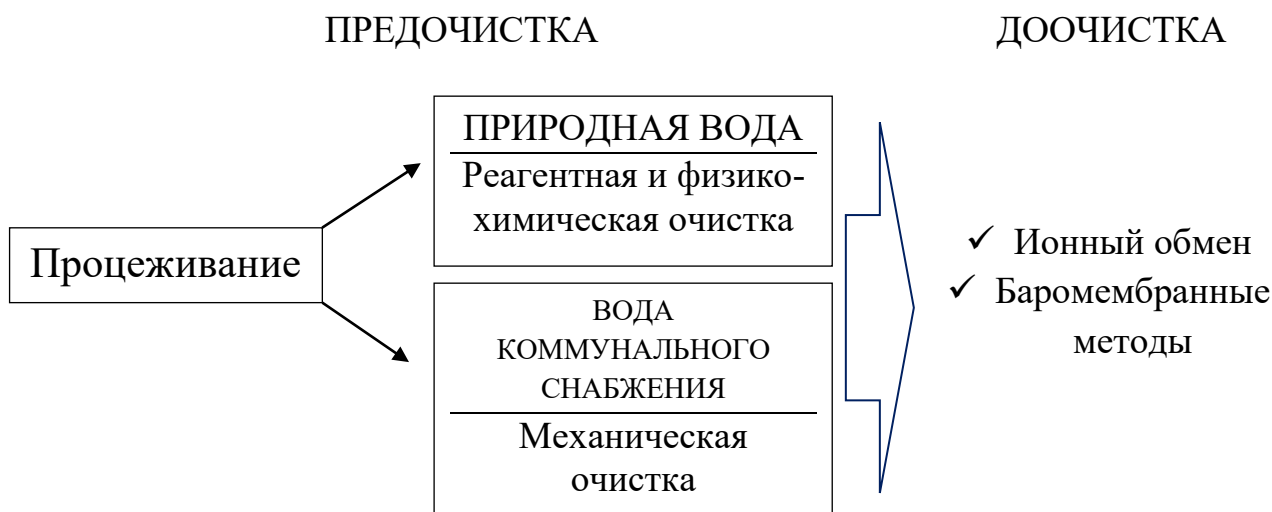


Рисунок 4. Общая схема водоподготовки в зависимости от источника водоснабжения

В зависимости от выбранной схемы очистки воды можно получить воду определенного назначения (рис. 5) [9].

Выбор метода обработки воды определяется фазово-дисперсным состоянием примесей и их химической природой. Согласно классификации Кульского А. Я. (табл. 4) все примеси можно разделить по фазовому состоянию на гетерогенные и гомогенные, а по дисперсному – на четыре группы в зависимости от размеров частиц примеси, что позволяет использовать определенный метод очистки воды от примесей каждой группы.

Обработка воды позволяет перевести примеси из одной группы в другую и удалить их из воды более простым методом. Например, в результате реагентной обработки примесей ионной степени дисперсности получают осадки – грубодисперсная примесь, удаляющаяся из воды в процессе фильтрования [10].



Рисунок 5. Способы водоподготовки

Таблица 4. Классификация примесей по фазово-дисперсной характеристике и методы их контроля и удаления

Фазовая характеристика	Гетерогенные системы		Гомогенные системы	
Группа	1	2	3	4
Физико-химическая характеристика	Грубодисперсные примеси	Примеси коллоидной степени дисперсности	Примеси молекулярной степени дисперсности	Примеси ионной степени дисперсности
Размер примеси, мкм	1 – 10	$10^{-1} – 10^{-2}$	$10^{-2} – 10^{-3}$	$10^{-3} – 10^{-4}$
Характерные представители загрязнений	Крупная взвесь Тонкая взвесь Планктон Патогенные микроорганизмы	Органо-минеральные комплексы Гумусовые вещества Вирусы Бактерии	Летучие вещества и газы Органические вещества	Катионы и анионы минеральных и органических соединений
Методы контроля	Микроскопия, Седиментационный анализ	Электронная микроскопия, диализ	Спектральные методы, хроматография	Спектральные, электрохимические методы, ионообменная хроматография
Методы удаления из воды	Механические: фильтрация, седиментация, флотация, центрифугирование, адгезия, агрегация при помощи флокулянтов	Ультрафильтрация	Обратный осмос, нанофильтрация, электродеионизация	
		Окисление хлором, озоном, перманганатом		
		Коагуляция, флотация, кислородом, адсорбция на гидроксидах, электрофорез	Адсорбция на активированном угле, экстракция,	Реагентная обработка для перевода в малорастворимые соединения, ионообменная сорбция, электрофорез
		Биохимический распад		

3.1. Механическая очистка

Попадая на предприятие (вне зависимости от источника), вода проходит предочистку – удаление грубодисперсных примесей (ГДП). Содержание взвешенных веществ в исходных водах изменяется в широком интервале массовых концентраций, существенно возрастая в период паводка или дождей. Грунтовые воды, как правило, чисты, однако взвешенные вещества в них могут появиться после контакта воды с воздухом. При этом могут выпадать CaCO_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3.1.1. Процеживание

К сооружениям данного метода относятся решетки (рис. 6) и сита (рис. 7) различных конструкций, а также сетчатые, дисковые, ленточные и барабанные фильтры.

Задерживаемые отходы по мере накопления автоматически или вручную удаляются в контейнеры отходов. Затем их либо дробят и направляют для совместной переработки с осадками очистных сооружений, либо вывозят в места обработки твердых бытовых и промышленных отходов.

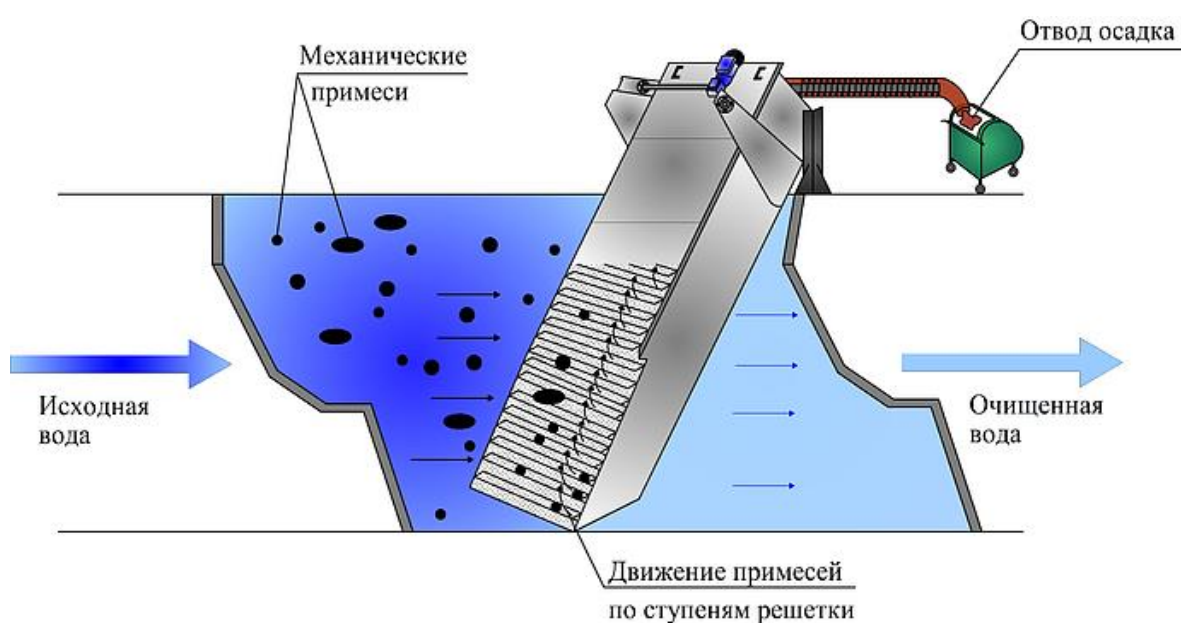


Рисунок 6. Решетки, процеживающие воду из водосборника

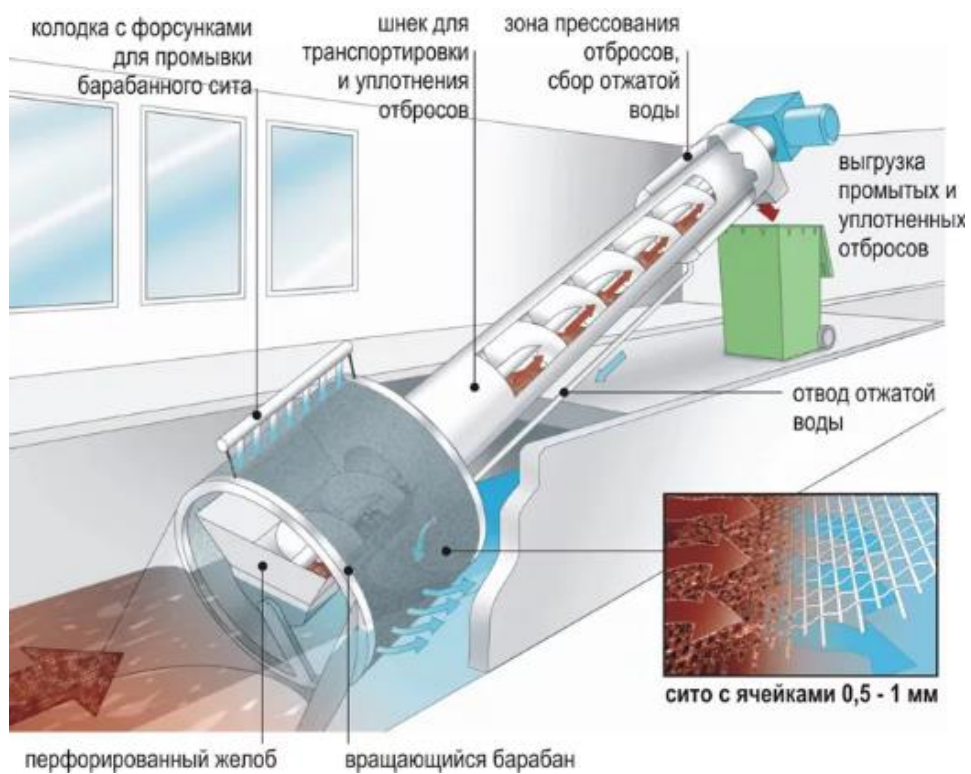


Рисунок 7. Сита для удаления грубодисперсных примесей

3.1.2. Фильтрация

Грубодисперсные примеси содержатся в исходной воде и образуются после реагентной обработки воды. После коагуляции концентрация взвешенных веществ (ГДП) ~ 10 мг/кг. Их удаляют из воды фильтрованием.

Фильтрация – процесс очистки воды от ГДП, происходящий при течении воды через пористую среду. Применение зернистых материалов вызвано особенностью строения их слоя, в котором частицы материала чередуются с пустотами, называемыми *порами слоя* (рис. 8). Соединяясь между собой, поры слоя образуют поровые каналы, по которым протекает очищаемая вода.

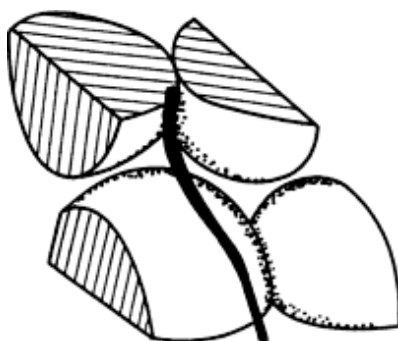


Рисунок 8. Поры слоя фильтрующей загрузки

В зависимости от соотношения реальных размеров удаляемых частиц и диаметра пор удержание частиц может происходить в объеме фильтрующей загрузки (*адгезионное фильтрование*, или **объемное**, $d_{\text{ч}} < d_{\text{фм}}$) или на ее поверхности (*пленочное фильтрование*, или **поверхностное**, $d_{\text{ч}} > d_{\text{фм}}$) (рис. 9).

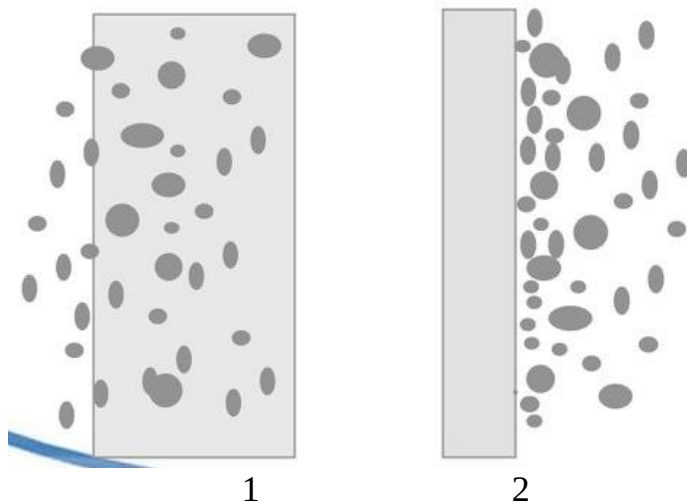


Рисунок 9. Типы фильтрования:

1 – в объеме фильтрующей загрузки; 2 – на поверхности фильтрующей загрузки

Задержанные при помощи электростатических и Ван-дер-ваальсовых сил частицы взвеси в **объемном фильтровании** постепенно заполняют поры между зернами слоя, что приводит к уменьшению проходного сечения пор и увеличению гидравлического сопротивления слоя при постоянном расходе воды. Увеличение скорости движения воды в порах приводит к срыву уловленных частиц и перемещение их в глубину фильтрующего слоя. Таким образом, фильтрующий фронт в воде перемещается по высоте от верхней части слоя к нижней. По такому принципу работают фильтры насыпного типа (рис. 10).

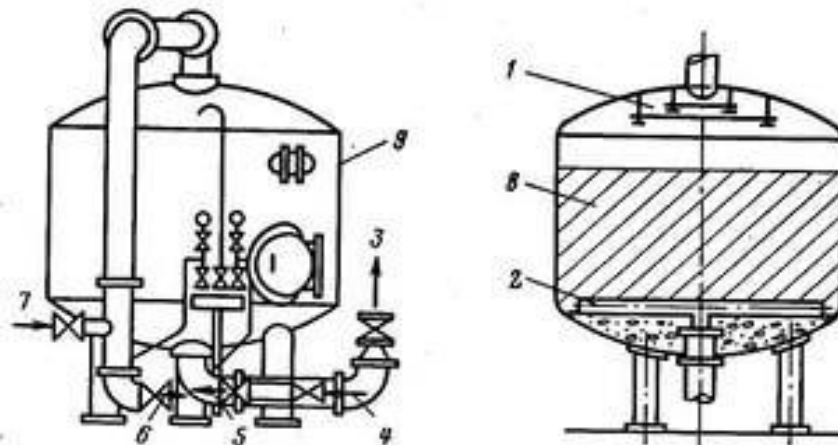


Рисунок 10. Устройство насыпного фильтра:

1 – верхнее распределительное устройство; 2 – нижнее распределительное устройство; 3 – фильтрат; 4 – сжатый воздух, промывочная вода; 5 – спуск первых порций фильтрата; 6 – спуск промывочной воды; 7 – обрабатываемая вода; 8 – фильтрующий слой; 9 – корпус фильтра

Для очистки воды от механических примесей в промышленных условиях используются главным образом зернистые «сыпучие» материалы: кварцевый песок, дробленый антрацит (рис. 11), керамическая крошка, технический фильтрперлит, зерненный сополимер дивинилбензола и стирола (отход производства ионитов), цеолит.



Рисунок 11. Наиболее распространенные фильтрующие материалы насыпных фильтров:

1 – кварцевый песок; 2 – антрацит

Высота слоя фильтрующего материала в осветительных фильтрах составляет около 2 м, а скорость фильтрования 2–5 м³/ч для безнапорных и 8–12 м³/ч для напорных фильтров.

Работа осветительного фильтра состоит из двух циклов: рабочего, когда идет осветление воды, и промывки, необходимой для удаления задержанных загрязнений.

Основным технологическим показателем работы фильтра является потеря напора – перепад давления между нижней и верхней границей фильтрующего материала. Показателем на отключение фильтра на промывку служит перепад давления ~ 0,2 МПа. Промывка (регенерация) фильтра осуществляется обратным током при помощи фильтрованной воды (15 % от общего объема фильтрата), в некоторых случаях – сжатым воздухом. Фильтрующий материал расширяется, занимая больший объем, возникает движение зерен материала («кипящий слой»), что способствует лучшему вымыванию загрязнений. Дренажные (распределительные) устройства служат для равномерного распределения потока воды по площади фильтра, а также для предотвращения уноса фильтрующего материала из фильтра.

Межпромывочный период работы фильтров (Т, ч) определяется как:

$$T = \frac{h_{\phi} \cdot \Gamma_{\phi} \cdot 1000}{V_{\phi} \cdot C_{\phi}},$$

где h_{ϕ} – высота слоя фильтрующего материала, м;

Γ_{ϕ} – грязеемкость материала, кг/м³;

V_{ϕ} – скорость фильтрования, м/ч;

C_{ϕ} – концентрация взвешенных веществ в фильтруемой воде, мг/кг.

Поверхностное фильтрование осуществляется в фильтре намывного типа. При поверхностном фильтровании мелкие частицы взвеси, обладающие огромным значением удельной поверхности, образуют собственный фильтрующий слой (рис. 12).

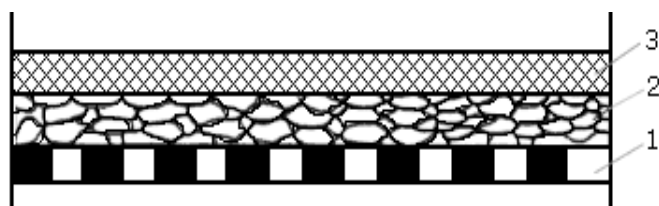


Рисунок 12. Строение фильтрующей загрузки фильтров намывного типа:

- 1 – поддерживающая рабочий слой перегородка намывного фильтра;
- 2 – частицы намытого слоя; 3 – пленка, состоящая из частиц, задержанных при очистке воды

В этом случае не требуется высоких слоев фильтрующего материала. Тонкослойные фильтры с мелкозернистым фильтрующим слоем имеют диаметр около 0,05 мм.

Фильтрующий материал – измельченная целлюлоза, фильтроперлит (продукт измельчения и термической обработки кислого вулканического стекла перлита), диатомит (кремнистая осадочная горная порода), асбест, оксиды алюминия и кремния и пр.

Намывные механические фильтры получили название от процесса загрузки в них фильтрующего материала, который перед началом фильтрования подается на намывной фильтр в виде концентрированной суспензии снизу (а смыв – сверху). Твердые частицы этой суспензии отделяются от ее жидкой фазы на специальной фильтровальной перегородке. Накапливаясь на последней, частицы суспензии создают слой определенной высоты. Намывной целлюлозный фильтр состоит из цилиндрического корпуса со сферическими днищами (трубные доски). В качестве фильтрующих элементов используются патроны типа «звездочка» (трубы диаметром 51×2 , длиной 1000 мм с отверстиями в 6 рядов). На перезарядку отключают фильтр при потере напора 0,1 МПа и снижении, например, степени обезжелезивания ниже 30 %.

Разновидностью фильтров поверхностного фильтрования служат крикет фильтры (рис. 13). В фильтре такого типа возможна прямая фильтрация через специальные ткани, а также с использованием технологии намыва фильтрующего порошка.

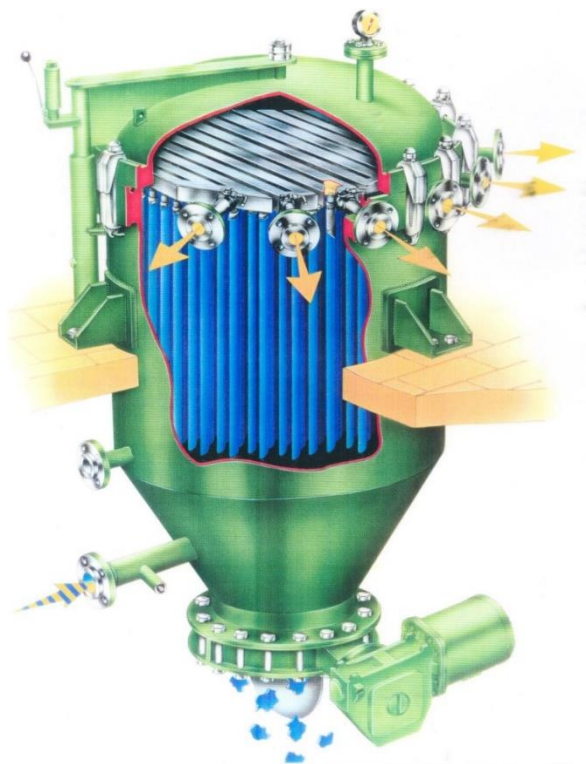


Рисунок 13. Устройство для фильтрования поверхностного типа

Основные требования, предъявляемые к фильтрующим материалам:

- химическая устойчивость к обрабатываемой воде;
- механическая прочность;

- высокая грязеемкость (зависит от величины зерен фильтрующего материала, свойств и характера взвеси, скорости фильтрования и других условий), кг/м³;
- высокая удельная поверхность;
- равномерный гранулометрический состав, соответствующий типу удаляемых частиц. Коэффициент неоднородности должен быть примерно 1,8–2,2;
- экономичность и доступность;
- простота и дешевизна регенерации.

3.2. Деаэрация и декарбонизация воды

Деаэрация в системах водоснабжения энергетических объектов является обязательным завершающим этапом обработки питательной воды и защищает энергетическое оборудование и трубопроводы от коррозии [8].

Наиболее эффективным и универсальным методом удаления из воды всех растворенных газов, нашедшим широкое распространение в энергетике, является термическая деаэрация.

Для деаэрации воды в котельных установках применяются в основном термические деаэраторы атмосферного типа, работающие при давлении 0,12 МПа и $t = 104\text{ }^{\circ}\text{C}$; в некоторых случаях, диктуемых тепловой схемой котельной, используются вакуумные деаэраторы, работающие при давлении от 0,0075 до 0,05 МПа, т. е. при температуре воды от 40 до 80 $^{\circ}\text{C}$. Сущность термической деаэрации заключается в установлении равновесия между жидкой и паровой фазами в соответствии с законом Генри, согласно которому концентрация газа, растворенного в воде, пропорциональна парциальному давлению этого газа над поверхностью воды. Закон Генри выражается формулой:

$$G = K p_{\text{г}},$$

где G – концентрация газа, растворенного в воде, мг/л;

K – коэффициент растворимости газа в воде при значении парциального давления газа над водой 0,1 МПа;

$p_{\text{г}}$ – парциальное давление газа над поверхностью воды, МПа.

Коэффициент растворимости газа при одном и том же давлении зависит от температуры, он тем меньше, чем выше температура. Для полного удаления газа из воды необходимо, чтобы парциальное давление газа над водой равнялось нулю. Это состояние может быть достигнуто при кипении воды, т. е. когда парциальное давление паров воды повысится до давления, поддерживаемого в деаэраторе, а температура воды станет равна температуре насыщения. Процесс деаэрации затормозится, если переходящие в пар газы не будут вместе с паром постоянно отводиться из зоны, где происходит их десорбция из воды.

Широкое применение получила двухступенчатая схема деаэрации. В качестве второй ступени используются различные барботажные устройства, располагаемые, как правило, в аккумуляторных баках деаэраторов (рис. 14).

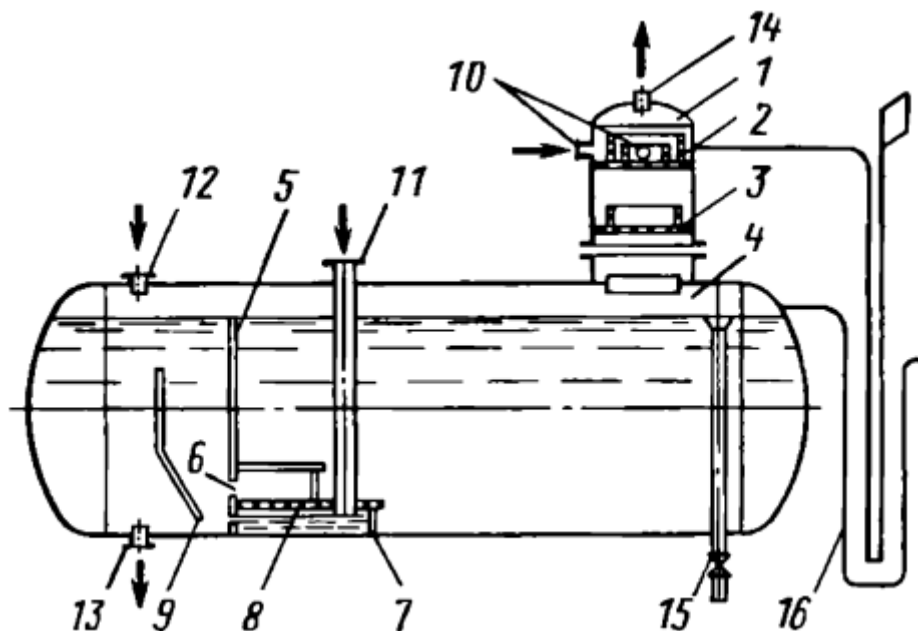


Рисунок 14. Схема двухступенчатого барботажного деаэратора:

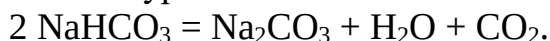
1 – деаэрационная колонка; 2 – верхняя дырчатая тарелка; 3 – нижняя дырчатая тарелка; 4 – бак-аккумулятор; 5 – секционирующая перегородка; 6 – выходное окно; 7 – паровая коробка; 8 – дырчатый лист; 9 – перегородка; 10 – подвод конденсата и химически обработанной воды; 11 – подвод барботирующего пара; 12 – подвод пара давлением 0,12 МПа; 13 – отвод деаэрированной воды; 14 – выпар из деаэратора; 15 – слив; 16 – предохранительный и переливной гидрозатвор (комбинированный)

Двухступенчатый барботажный деаэратор состоит из малогабаритной деаэрационной колонки 1, имеющей две перфорированные тарелки 2 и 3, через которые конденсат и химически очищенная вода, перемешиваясь и распыляясь, падают в аккумуляторный бак 4, встречая на своем пути движущийся противотоком пар. В колонке происходит нагрев воды и первая ступень ее деаэрации. Пар, необходимый для деаэрации, подается к барботажному устройству (вторая ступень деаэрации) по трубе 11 от регулятора давления. Обычно давление пара, подаваемого на барботаж, составляет 0,15–0,17 МПа, что достаточно для преодоления сопротивления трубопроводов, арматуры и столба жидкости над барботажным (дырчатым) листом 8. В паровое пространство деаэратора через патрубок 12 подается пар давлением 0,12–0,13 МПа. Подвод этого пара преследует две цели: использование сбросного низкопотенциального пара (от паровых насосов, расширителей непрерывной продувки котлов и пр.) и осуществление вентиляции парового объема деаэратора. Большая часть греющего пара конденсируется при

нагревании воды, а избыток его вместе с выделившимися из воды газами (эта паровоздушная смесь называется выпаром) удаляется через патрубок 14 в охладитель выпара. Выпар из атмосферных деаэраторов составляет 2 кг/т деаэрируемой воды.

Устойчивое и глубокое удаление кислорода из питательной воды на выходе из деаэратора определяется величиной удельного расхода пара на барботаж. Оптимальным расходом пара на барботаж следует считать 20 кг/т деаэрируемой воды, что обеспечивает остаточное содержание кислорода 10–20 мкг/л.

Если греющий пар содержит значительное количество свободной углекислоты и выпар несет с собой углекислоту, удаленную при барботаже, после второй тарелки колонки 1 содержание свободной углекислоты в деаэрируемой воде может увеличиваться. Когда барботаж ведется с удельным расходом пара не менее 20–30 кг/т и время пребывания деаэрируемой воды в аккумуляторном баке составляет около 30 мин, NaHCO_3 успевает разложиться примерно на 40–50 % согласно уравнению



Для полного удаления свободной углекислоты необходимо, чтобы в паре, поступающем на барботаж, содержание CO_2 было минимальным.

Термические вакуумные деаэраторы работают при температурах ниже 100 °С (от 40 до 70 °С), что обуславливает ряд их преимуществ, позволяет снизить расход пара и даже обойтись без него, снизить температуру питательной воды перед экономайзерами, что в свою очередь позволяет осуществить более глубокое охлаждение дымовых газов.

Несомненны преимущества вакуумных деаэраторов для котельных с водогрейными котлами (где отсутствует пар) и для систем горячего водоснабжения, где требуется температура воды до 65–70 °С.

Наряду с перечисленными достоинствами вакуумная деаэрация имеет ряд существенных недостатков. Для получения эффекта удаления кислорода, равнозначного получаемому в атмосферных деаэраторах, выпар из вакуумных деаэраторов должен быть в 2–3 раза большим. Из-за низкой температуры деаэрируемой воды замедляется процесс разложения NaHCO_3 и снижается эффект удаления углекислоты. К недостаткам вакуумной деаэрации нужно также отнести большую металлоемкость колонки для деаэрации как следствие большого удельного объема низкотемпературного пара, трудность создания герметичности элементов установки (возможны подсосы воздуха), дополнительные затраты на создание вакуума (вакуум-насосы, эжекторы, баки, насосы и пр.), расход энергии на отсос выпара.

Вакуумная деаэрация осуществляется двумя способами.

1. В деаэраторах перегретой воды поступающую в аппарат воду предварительно нагревают в поверхностных подогревателях до температуры, значительно превышающей температуру насыщения при давлении, поддерживаемом в деаэраторе; поступая в деаэратор, вода вскипает;

выделившийся пар вместе с десорбированными газами отводится в охладитель выпара. Принципиальная схема вакуумной деаэрации дана на рисунке 15.

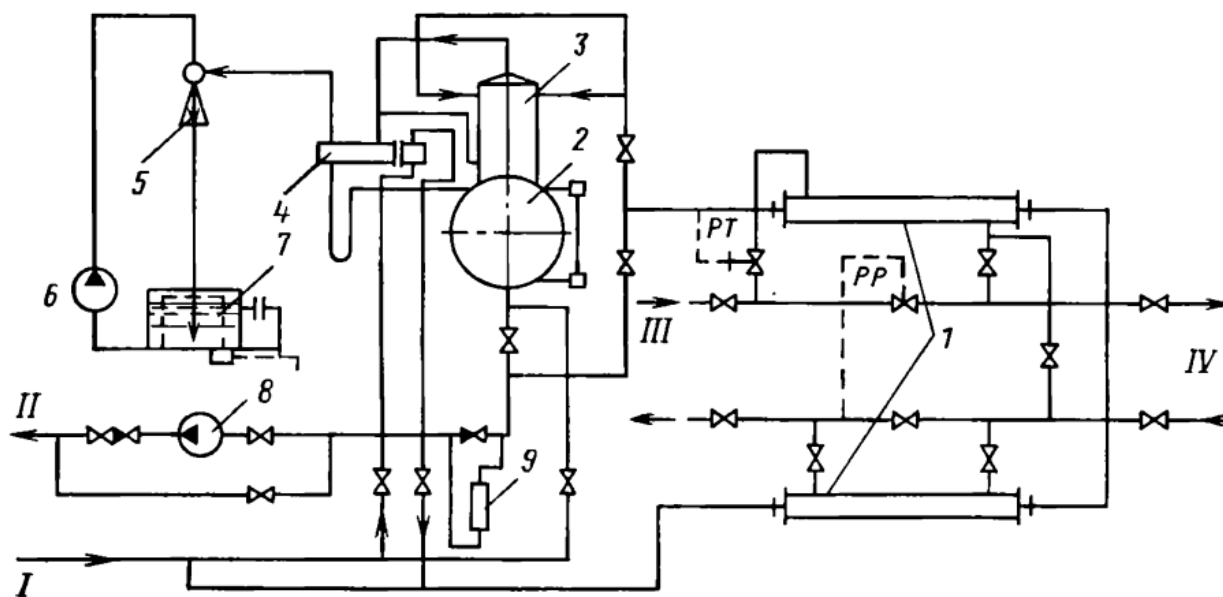


Рисунок 15. Принципиальная схема вакуумной деаэрации:

- 1 – секционный подогреватель горячего водоснабжения; 2 – бак деаэрационный;
 3 – деаэрационная колонка; 4 – охладитель выпара; 5 – водоструйный эжектор;
 6 – насос для эжектора; 7 – бак эжектора; 8 – насос горячей воды;
 9 – шайбовый дозатор силиката натрия; I – холодная вода; II – нагретая вода
 в системе горячего водоснабжения; III – прямая линия сетевой воды;
 IV – обратная линия сетевой воды; PP – регулятор расхода;
 PT – регулятор температуры

Указанное выше подщелачивание деаэрируемой питательной воды силикатом натрия с помощью шайбового дозатора 9 или насоса-дозатора осуществляется, когда исходная вода содержит большое количество свободной углекислоты и в процессе деаэрации pH обрабатываемой воды не менее 8.

2. В вакуумных деаэраторах, в которые поступает вода с температурой ниже температуры насыщения, соответствующей давлению в деаэраторе, для подогрева воды до температуры насыщения используется высоконагретая вода или пар.

Принципиальная схема деаэрационной установки с вакуумным барботажным деаэратором для питания паровых котлов дана на рисунке 16. Эта схема может быть рекомендована и для отопительно-производственных котельных со значительными потерями конденсата, со средней температурой потоков умягченной воды и конденсата, не превышающей 30–50 °С, при этом расход пара на вакуумные деаэраторы будет значительно меньше, чем на атмосферные.

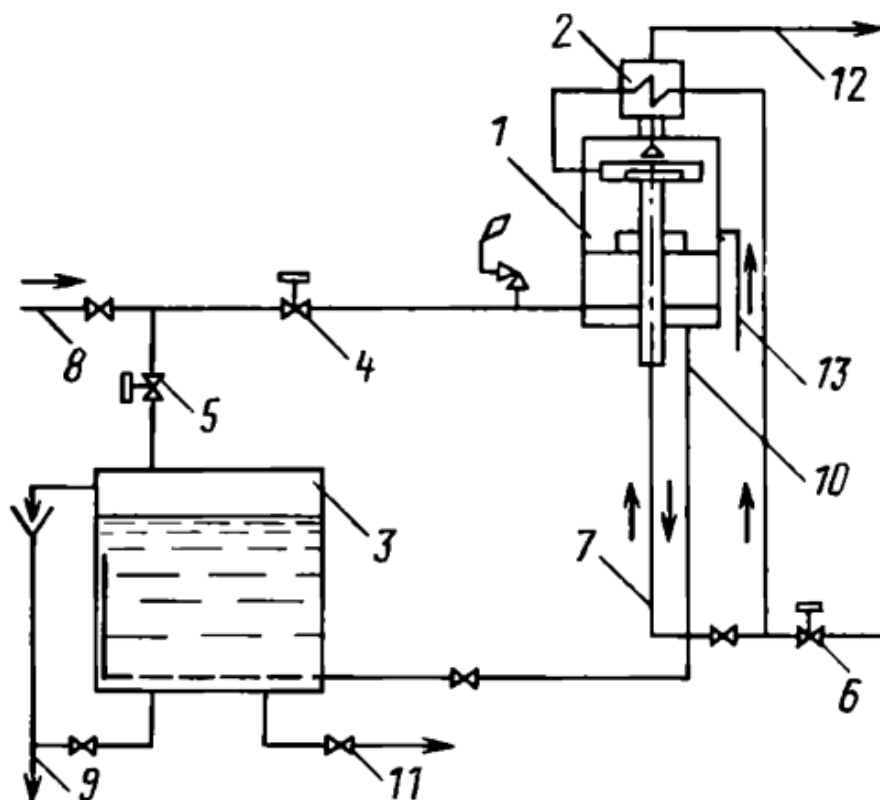


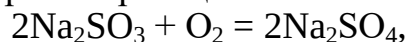
Рисунок 16. Схема деаэрационной установки с вакуумным барботажным деаэратором:

- 1 – деаэратор; 2 – охладитель выпара; 3 – бак-аккумулятор;
 4 – регулятор подачи пара; 5 – регулятор давления в баке аккумулятора;
 6 – регулятор подачи умягченной воды; 7 – подвод умягченной воды;
 8 – подвод пара; 9 – дренаж; 10 – отвод деаэрированной воды из деаэратора;
 11 – подача воды к питательным насосам; 12 – отсос паровоздушной смеси (выпар); 13 – подвод конденсата

Деаэрируемая вода подается на верхнюю дырчатую тарелку, пар – под барботажный лист. Для предотвращения попадания кислорода воздуха в деаэрированную воду колонка устанавливается на высоте 8 м от наивысшего уровня воды в баке-аккумуляторе, при этом не допускается применение фланцевых соединений в зоне разрежения. В баке-аккумуляторе предусматривается паровая подушка, которая обеспечивается подачей незначительного расхода пара через регулятор 5.

Для химического обескислороживания воды применяют метод сульфитирования. Гидразин в промышленных котельных установках не применяется ввиду его высокой токсичности.

Сульфит натрия, вступая в реакцию с растворенным в воде кислородом, окисляется до сульфата натрия по реакции:



которая протекает при подогреве воды до температуры более 70 °С при значениях pH = 5–8 достаточно быстро.

Образующийся сульфат натрия легко растворим и относительно безопасен в коррозионном отношении. На 1 мг/л кислорода требуется ввести 8 мг/л сульфита натрия.

Чтобы избежать излишнего увеличения сухого остатка воды, сульфитирование используют обычно для удаления небольших количеств кислорода после термической деаэрации.

В настоящее время сульфитирование в котельных небольшой паропроизводительности (1–3 т/ч) и для подпитки закрытых теплосетей при небольшом расходе воды используется в исключительно редких случаях.

Углекислота попадает в воду вследствие контакта ее с воздухом. Кроме того, высокие концентрации CO_2 возникают в воде при Н-катионировании или при подкислении. На ВПУ широко применяется метод аэрации для удаления свободной углекислоты из воды. Декарбонизация воды происходит при десорбции CO_2 согласно закону Генри при понижении парциального давления данного газа над водой без снижения общего давления и подогрева воды. Практически это реализуется продувкой воды газом, в составе которого десорбируемый газ находится в минимальных концентрациях.

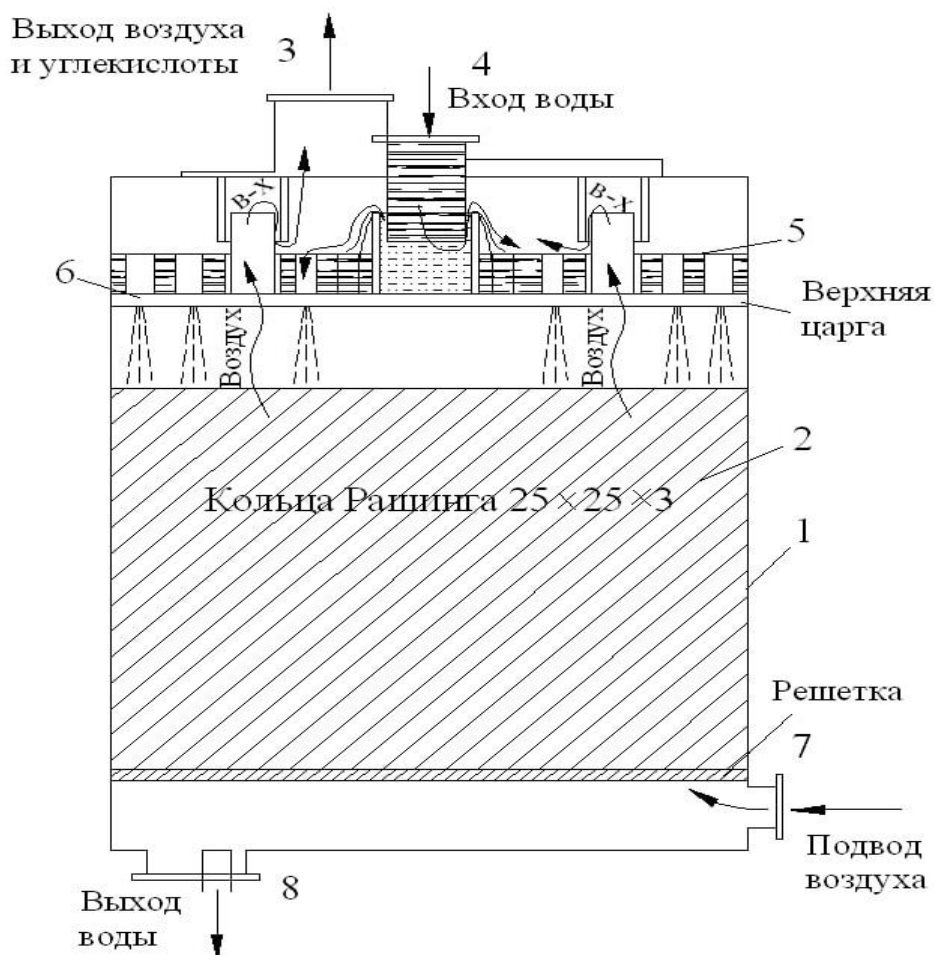


Рисунок 17. Схема конструкции декарбонизатора:

1 – цилиндрический корпус; 2 – насадка; 3 – отвод газовой смеси; 4 – подвод воды; 5 – распределительные трубки для подачи воды на насадку; 6 – верхний щит; 7 – подвод воздуха; 8 – отвод декарбонизованной воды; 9 – нижний поддерживающий насадку щит

Декарбонизатор (рис. 17) представляет собой колонну, заполненную насадкой (деревянная, керамические кольца Рашига (рис. 18) и др.) для дробления потока воды, подаваемой в верхнюю часть аппарата, и увеличения поверхности контакта воды и воздуха. Воздух движется в насадке навстречу потоку воды и затем вместе с выделившимся CO_2 выводится через верхний патрубок. Количество колец Рашига в 1 м^3 при беспорядочной загрузке составляет примерно 53 200 шт/ м^3 .



Рисунок 18. Кольца Рашига

3.3. Реагентные методы очистки воды

3.3.1. Химические методы осаждения

Реагентные методы основаны на обработке воды веществами (реагентами), связывающими ионы жесткости, кремниевую кислоту в практически нерастворимые соединения – осадки, а также приводящими к осветлению и обесцвечиванию воды, содержащей примеси во взвешенном состоянии.

Однако методом осаждения не удастся получить достаточно полного умягчения природной воды. Поэтому в водоподготовительных установках применяют комбинированные схемы, в которых предварительная очистка воды осуществляется методом осаждения, а окончательная – методами ионного обмена или баромембранными технологиями.

Характер обработки воды зависит от качества источника водоснабжения. В таблицах 5–6 приведены основные способы химической обработки воды в зависимости от состава примесей [11].

Таблица 5. Способы химической обработки воды

Показатель качества	Способы химической обработки	Применяемые реагенты
Мутность	Коагулирование. Обработка флокулянтами	Коагулянты. Флокулянты
Цветность, повышенное содержание органических веществ и планктона	Предварительное хлорирование, коагулирование. Обработка флокулянтами. Озонирование	Хлор. Коагулянты. Флокулянты. Озон
Низкая щелочность, затрудняющая коагулирование	Подщелачивание	Известь. Сода. Едкий натр
Привкусы и запахи, балл	Сорбция на угле. Предварительное хлорирование. Обработка перманганатом калия. Озонирование	Активный уголь. Жидкий хлор. Перманганат калия. Озон
Нестабильная вода с отрицательным индексом насыщения (коррозионная)	Подщелачивание. Фосфатирование.	Известь. Сода. Гексаметафосфат или триполифосфат натрия
Нестабильная вода с положительным индексом насыщения (коррозионная)	Подкисление. Фосфатирование	Минеральные кислоты. Гексаметафосфат или триполифосфат натрия
Бактериальные загрязнения	Хлорирование, озонирование	Хлор. Гипохлориты. Озон. Аммиак
Недостаток фтора (менее 0,5 мг/дм ³)	Фторирование	Фтористый или кремнефтористый натрий
Избыток фтора (более 1,5 мг/дм ³)	Обесфторивание	Сернокислый глинозем
Избыток железа	Аэрация. Хлорирование. Подщелачивание. Коагулирование. Обработка перманганатом калия. Катионирование	Хлор. Известь. Сода. Коагулянты. Перманганат калия
Избыток солей жесткости	Декарбонизация. Известково-содовое умягчение. Ионный обмен	Известь. Сода. Коагулянты (соли алюминия и железа). Поваренная соль. Серная кислота
Содержание кремниевой кислоты выше нормы	Коагулирование. Магнезиальное обескремнивание. Ионный обмен	Коагулянты. Каустический магнезит. Известь
Наличие сероводорода	Подкисление. Аэрация. Хлорирование. Коагулирование	Хлор. Коагулянты. Минеральные кислоты
Избыточный растворенный кислород	Связывание кислорода восстановлением ионов серы	Сульфит натрия. Сернистый газ

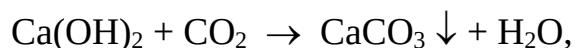
Таблица 6. Методы предочистки

Качество исходной воды	Метод обработки	Основное оборудование
Взвешенные вещества до 50 мг/дм ³ , окисляемость менее 15 мг O ₂ /дм ³	Механическое отстаивание и фильтрация, объемная коагуляция, флотация	– Осветлительные фильтры с загрузкой антрацитом или кварцевым песком, высота слоя загрузки ≤ 1 м – Осветлители для коагуляции
Взвешенные вещества более 100 мг/дм ³ , окисляемость менее 15 мг O ₂ /дм ³	Механическое отстаивание и фильтрация, объемная коагуляция, флотация	– Осветлительные фильтры с двухслойной загрузкой: - кварцевый песок – диаметр зерен 0,5–1,2 мм; высота слоя загрузки 0,7–0,8 м; - дробленый антрацит – диаметр зерен 0,8–1,8 мм; высота слоя 0,4–0,5 м. – Осветлители для коагуляции
Взвешенные вещества более 100 мг/дм ³ , окисляемость более 15 мг O ₂ /дм ³ , ЖК более 2 ммоль _э /дм ³	Объемная коагуляция в осветлителе, фильтрование, обратный осмос, совмещение известкования с коагуляцией в осветлителе, фильтрование	– Осветлители для коагуляции с последующим фильтрованием на осветлительных фильтрах – Осветлители для известкования с последующим фильтрованием на осветлительных фильтрах – Обратноосмотические аппараты

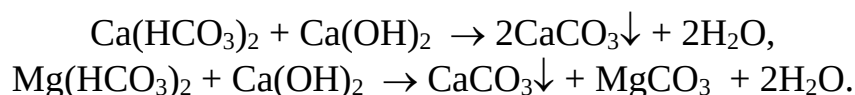
3.3.1.1. Известкование воды

Представляет собой обработку предварительно подогретой воды раствором известкового молока, т. е. суспензии в воде СаО. Применяется для частичного умягчения воды, обусловленного устранением только карбонатных солей Са²⁺ и Mg²⁺.

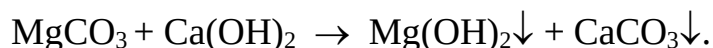
Сущность его сводится к следующим процессам: введенная гашеная известь реагирует с растворенной в воде углекислотой:



а также вступает в реакцию с бикарбонатами кальция и магния:



При избытке извести карбонат магния взаимодействует с ней, образуя гидроксид магния, выпадающий в осадок:

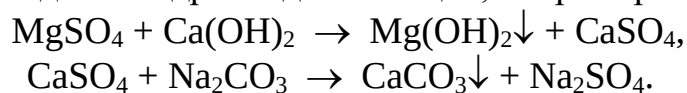


С целью углубления процесса снижения щелочности и процесса удаления из воды грубодисперсных и коллоидных примесей одновременно с известкованием применяют коагуляцию этих примесей.

3.3.1.2. Известково-содовый метод умягчения воды

Представляет собой последовательную обработку воды раствором известкового молока и раствором соды Na_2CO_3 , применяется для обработки воды с любым соотношением карбонатной и некарбонатной жесткости в общей жесткости воды.

Удаление солей некарбонатной жесткости основано на их взаимодействии с содой и гидроксидом кальция, например:



Таким образом, известь устраняет карбонатную жесткость, обусловленную присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, за счет образования $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 , некарбонатную магниевую жесткость, обусловленную, например, наличием MgSO_4 , которая переходит в кальциевую жесткость, легко удаляемую впоследствии карбонатом натрия.

Полностью устранить жесткость этим способом также не удастся из-за некоторой растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . Применяется он для относительно неглубокого умягчения воды с остаточной жесткостью 1,4–1,8 ммоль/кг. Для более полного умягчения воду предварительно нагревают до 70–80 °С. Эффект умягчения при подогревании повышается вследствие ускорения реакции и увеличения полноты выпадения солей в осадок.

Помимо этого, увеличение температуры приводит к смещению углекислотного равновесия (п. 1.4) в сторону образования малорастворимого карбоната кальция:



Смещение углекислотного равновесия происходит в результате удаления из воды углекислого газа с повышением температуры. Кипячением можно полностью удалить углекислый газ и резко снизить карбонатную кальциевую жесткость. Однако полностью удалить временную жесткость не удастся, так как карбонат кальция, хоть и незначительно, но все же растворим в воде.

Бикарбонат магния при нагревании воды переходит в осадок благодаря следующим процессам:



Образующийся карбонат магния сравнительно хорошо растворим в воде. Однако эта соль при продолжительном кипячении подвергается гидролизу, в результате которого выпадает малорастворимый осадок (8 мг/кг) гидроксида магния:



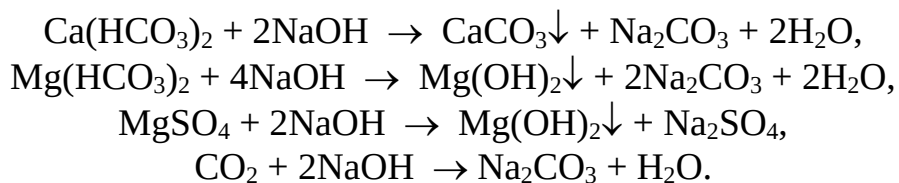
Таким образом, при кипячении воды жесткость, обусловленная присутствием бикарбонатов кальция и магния, значительно снижается.

Повышению эффективности реагентной обработки также способствует введение некоторого избытка реагента (10–20 %). Нагревание и избыток

реагентов позволяют снизить жесткость до 0,35–1,0 ммоль/кг. Однако введение значительного избытка реагентов повышает стоимость обработки воды.

3.3.1.3. Натронно-содовый метод умягчения воды

В данном методе известь заменяется едким натром и умягчение воды осуществляется следующим образом:

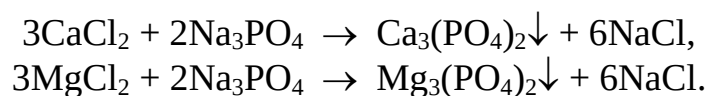


Поскольку сода образуется в результате реакции едкого натра с бикарбонатами кальция и магния, то необходимая доза ее значительно уменьшается. При высокой концентрации бикарбонатов в воде и невысокой некарбонатной жесткости избыток Na_2CO_3 остается в умягченной воде, поэтому этот метод можно применять только при учете соотношения между карбонатной и некарбонатной жесткостями.

Наиболее эффективно содово-натронный способ применять для умягчения вод, в которых карбонатная жесткость немного больше некарбонатной. Если же карбонатная жесткость приблизительно равна некарбонатной, то соду можно не добавлять совсем.

3.3.1.4. Фосфатный метод умягчения воды

Метод, при котором происходит наиболее полное умягчение воды в результате применения в качестве реагента тринатрий фосфата $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ионы PO_4^{3-} связывают Ca^{2+} и Mg^{2+} в практически нерастворимые фосфаты:



Этот метод позволяет снизить жесткость воды до 0,035–0,070 ммоль/кг. Он применяется для глубокого умягчения воды, жесткость которой предварительно снижается другими методами до 0,35–1,00 ммоль/кг.

3.3.1.5. Обескремнивание воды

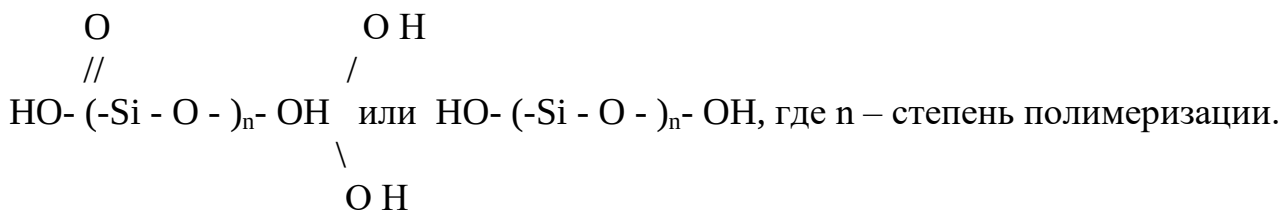
Основной источник поступления соединений кремния в природную воду – растворимые вещества, извлекаемые из различных минералов, особенно алюмосиликатов. При воздействии на них воды с примесью двуокиси углерода происходит вымывание кремниевой кислоты. Кроме кислого гидролиза натуральных силикатов, источником поступления в природные воды соединений кремния является разложение биомассы наземных и водных растительных организмов. Помимо этого, повышение содержания данного вида

примесей происходит в результате загрязнения окружающей среды отходами предприятий, производящих керамические, цементные и стекольные изделия, силикатные краски, вяжущие материалы и кремнийорганические каучуки.

Кремниевая кислота находится в природной воде в основном в недиссоциированном состоянии, так как ее диссоциация становится заметной лишь при значении $pH > 8$. Ангидрид кремниевой кислоты SiO_2 образует с водой ряд кислот с общей формулой $xSiO_2 \cdot yH_2O$. Это могут быть метакремниевая ($x = 1$; $y = 1$), ортокремниевая ($x = 1$; $y = 2$) и поликремневые (при $x > 1$) кислоты. Содержание кремниевой кислоты в воде существенно зависит от ионного состава воды. Так, присутствие в воде ионов кальция и магния приводит к образованию малорастворимых силикатов, что снижает концентрацию кремниевой кислоты, но приводит к образованию трудноудаляемых накипей.

Кремниевые кислоты практически нерастворимы в природной воде и образуют в ней коллоидные растворы. Вид коллоидного состояния соединений кремния определяется их соотношением с водой. Так, если на одну молекулу двуокиси кремния в коллоидном состоянии приходится около 300 молекул воды, то образуется гель. В случае если содержание воды понижается до 30–40 молекул – появляется твердый продукт, образующий при нагреве хрупкое рыхлое вещество (ксерогель). Данное вещество, имеющее большую удельную поверхность, которая может достигать $800 \text{ м}^2/\text{г}$, обладает сильной адсорбцией к различным веществам. Эти гели поглощают различные частицы, не вступая с ними в химическое взаимодействие, и образуют прочные системы за счет своего связующего действия. Находясь в воде в коллоидном состоянии, соединения кремния могут оседать на твердых поверхностях. На нагретых поверхностях процесс оседания и гелеобразования идет быстрее. С течением времени гель уплотняется и захватывает из водной фазы механические примеси и некоторые растворенные вещества. При этом соединения кремния играют роль цементирующего компонента. Накипь, образованная в присутствии соединений кремния, обладает повышенной прочностью, что затрудняет ее удаление.

Кремниевая кислота в коллоидном состоянии способна к самопроизвольному образованию полимерных соединений:



При $pH > 8$ часть кремниевых кислот существует в воде в истинно растворенном состоянии, причем с повышением pH степень их диссоциации возрастает.

При многообразии форм кремниевой кислоты в воде целесообразнее не идентифицировать их, а определять в виде суммарного кремнийсодержания воды.

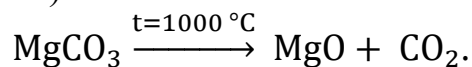
Сегодня существует несколько способов очистки воды от кремния:

- осаждение известью;
- коагуляция;
- фильтрование через магнезиальный сорбент или использование каустического магнезита;
- электрокоагулирование;
- ионный обмен;
- обратный осмос;
- нанофильтрация;
- ультрафильтрация;
- электродеионизация.

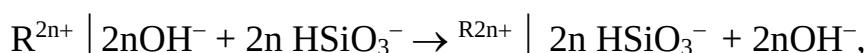
Обычно удаление примесей соединений кремния не выделяют при водоподготовке в отдельную стадию, а проводят совместно с удалением других примесей, например, с процессом умягчения и последующим осаждением образованного осадка. Поэтому и реактивы, используемые для этой цели, подобны.

Достаточно часто для удаления соединений кремния из воды используют такой доступный и дешевый продукт, как гашеная известь. Этот реагент, представляющий собой сильное основание – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, взаимодействует с кремниевой кислотой, в результате чего происходит образование нерастворимого силиката кальция. Практика показывает, что введение в воду гашеной извести позволяет снизить содержание примесей кремния в пересчете на анион SiO_3^{2-} до 0,3–0,5 мг/л.

Другим распространенным способом, позволяющим снизить содержание примесей кремния, является обработка воды магнезитом, обожженным при 1000 °С. В процессе такого прокаливания магнезит превращается в оксид магния (каустическая магнезия):



Каустический магнезит может дозироваться в виде порошка и в виде магнезального молочка. Окись магния, введенная в обрабатываемую воду в виде каустического магнезита, частично или полностью подвергается гидратации, образуя сложные молекулы типа $(\text{MgO})_p[\text{Mg}(\text{OH})_2]_q$. Молекулы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ частично подвергаются диссоциации, при этом образуется положительно заряженная мицелла, окруженная ионами OH^- : $(\text{MgO})_p[\text{Mg}(\text{OH})_2]_q \text{ nMg}^{2+} \mid 2\text{nOH}^-$, с которой вступают в анионный обмен ионы HSiO_3^- :



где $(\text{MgO})_p[\text{Mg}(\text{OH})_2]_q \text{ nMg}^{2+} = \text{R}^{2\text{n}+}$.

Введение каустической магнезии в обрабатываемую воду с температурой до 40 °С в количестве 10–15 мг на 1 мг H_2SiO_3 позволяет снизить содержание примесей кремния до 1–1,5 мг/л. При повышенной температуре процесс удаления примесей кремния протекает более интенсивно. Так, при температуре 98 °С остаточное содержание этого вида примесей уже составляет всего лишь 0,25 мг/л.

Аналогичные химические процессы протекают и при обработке воды обожженным доломитом – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. После прокаливания этот минерал превращается в смесь оксидов кальция и магния, которые, взаимодействуя с водой, превращаются в соответствующие гидроокиси, реагирующие с кислотным остатком кремниевой кислоты. При использовании данного реагента в холодной воде удастся добиться остаточного содержания примесей соединений кремния около 2 мг/л, а при обработке воды с температурой чуть ниже 100 °С концентрация этих примесей составляет примерно 0,2 мг/л.

В ряде случаев удаление соединений кремния проводится на стадии осветления и обесцвечивания. Такие процедуры на очистных сооружениях осуществляются при коагуляции взвешенных и коллоидных соединений.

Удаление соединений кремния может осуществляться и посредством ионного обмена. Необходимо отметить, что при этом способе происходит наиболее полное удаление данного вида примесей. Так, ионный обмен позволяет достичь остаточного содержания примесей в пределах 0,02–0,05 мг/л. Как показали практические наблюдения, наиболее эффективный способ удаления примесей связан с применением ионитов смешанного действия, которые представляют собой смесь катионита в Н-форме и ОН-анионита.

Удаление из воды соединения кремния может осуществляться также с помощью мембранного метода, имеющего существенный недостаток. Как показали исследования по обессоливанию воды с высокой минерализацией, на поверхности мембраны происходит полимеризация соединений кремния, переход их в коллоидное состояние. Это приводит к забиванию пор мембраны и, в конечном счете, снижает скорость фильтрации.

3.3.2. Физико-химические методы осаждения

3.3.2.1. Коагуляция

Коагулирование примесей – это укрупнение осадков или примесей коллоидного характера с целью ускорения их осаждения при добавлении к воде коагулянтов – солей алюминия или железа, которые либо нарушают агрегативную устойчивость примесей, либо образуют вследствие гидролиза коллоиды, которые адсорбируют природные примеси. Завершается этот процесс отделением агрегатов слипшихся частиц от жидкой фазы осаждением (рис. 19).

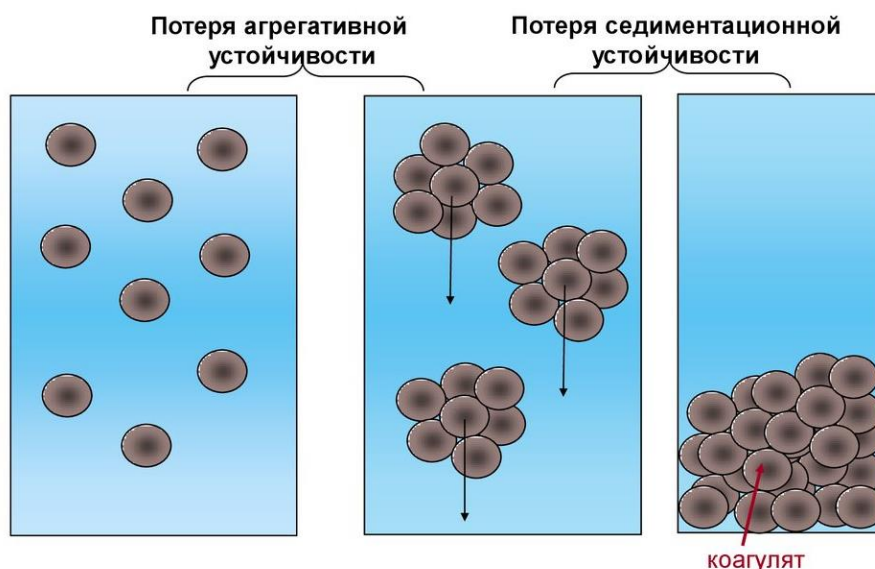


Рисунок 19. Коагуляция коллоидных частиц

Физико-химические основы коагуляции определяются особенностями диспергированных, коллоидных и взвешенных частиц примесей природных вод. Они находятся в воде в постоянном броуновском движении и в большинстве случаев несут одинаковый заряд, что обуславливает возникновение межмолекулярных сил отталкивания и их агрегативную устойчивость. Равнодействующая всех сил, возникающих при движении частиц и их столкновении, уравнивает силу тяжести, и частицы не оседают, т. е. являются седиментационно устойчивыми – равномерно распределяются по всему объему воды. Агрегативная устойчивость коллоидной системы объясняется существованием двойного электрического слоя ионів и скачка потенциала на границе раздела фаз. На поверхности частицы в воде возникает слой ионов либо за счет молекулярных сил, обеспечивающих избирательную адсорбцию ионов из воды, либо за счет диссоциации поверхностных молекул вещества частицы [12].

Коллоидные частицы, находящиеся в природных водах (песок, глинистые вещества, гуминовые кислоты), в основном приобретают заряд за счет диссоциации поверхностных молекул. Так как эти вещества амфотерны, то вид и степень их диссоциации зависят от значения pH среды. Значение pH, при котором эти вещества не диссоциируют, называется изоэлектрическим. При изоэлектрическом pH значение ξ -потенциала равно нулю. Для примесей природных вод значение изоэлектрических $pH_{и.э}$ pH находятся в кислой области. Так, для глины $pH_{и.э} = 5$, для гуминовых веществ $pH_{и.э} \approx 3,5-4,5$. Природная вода имеет величину pH выше pH изоэлектрической точки примесей, равную 6,5–8,5, поэтому коллоидные примеси диссоциируют как кислоты с приобретением отрицательного знака ξ -потенциала частиц относительно раствора. Таким образом, в природной воде основная масса коллоидных частиц имеет одинаковый отрицательный заряд. Например, молекулы SiO_2 , находящиеся на поверхности частицы песка $n[SiO_2]$ (ядро), в воде превращаются в молекулы кремнекислоты H_2SiO_3 , способной

диссоциировать с образованием ионов HSiO_3^- и SiO_3^{2-} ($n[\text{SiO}_2] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{HSiO}_3^- + \text{SiO}_3^{2-}$), которые, находясь на поверхности частицы, придают поверхности отрицательный заряд (рис. 20). Эти ионы называются потенциалобразующими.

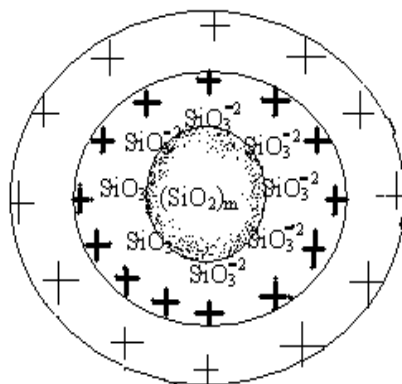
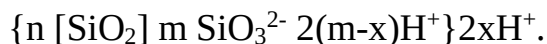


Рисунок 20. Общий вид коллоидной частицы диоксида кремния

Их заряд компенсируется противоионами, которые собираются из водной среды и образуют плотный слой у поверхности частицы – адсорбционный слой, и размытый по мере удаления от поверхности – диффузионный слой (рис. 21). Схематически строение данной коллоидной частицы можно изобразить следующим образом:



Кроме того, частицы глины и гумуса способны к адсорбции ионов, причем последняя понижает их устойчивость к агрегации. В наибольшей степени понижают устойчивость трехвалентные ионы Fe^{3+} и Al^{3+} . Ионы, образующие двойной электрический слой, способствуют удержанию молекул воды около частиц и возникновению в связи с этим гидратного слоя, препятствующего столкновению частиц друг с другом.

В спокойном состоянии частица с двойным электрическим слоем (мицелла) электронейтральна (рис. 21). Ядро, потенциалобразующие ионы и противоионы адсорбционного слоя образуют частицу. При движении частица увлекает с собой только часть прилегающего к ее поверхности слоя воды, и часть противоионов из диффузионного слоя остается за границей скольжения воды, в результате чего частица приобретает заряд и между частицей и раствором возникает электрокинетический или дзета (ξ)-потенциал. С уменьшением величины ξ -потенциала за счет увеличения концентрации ионов в диффузионном слое уменьшается агрегативная устойчивость коллоидной системы.

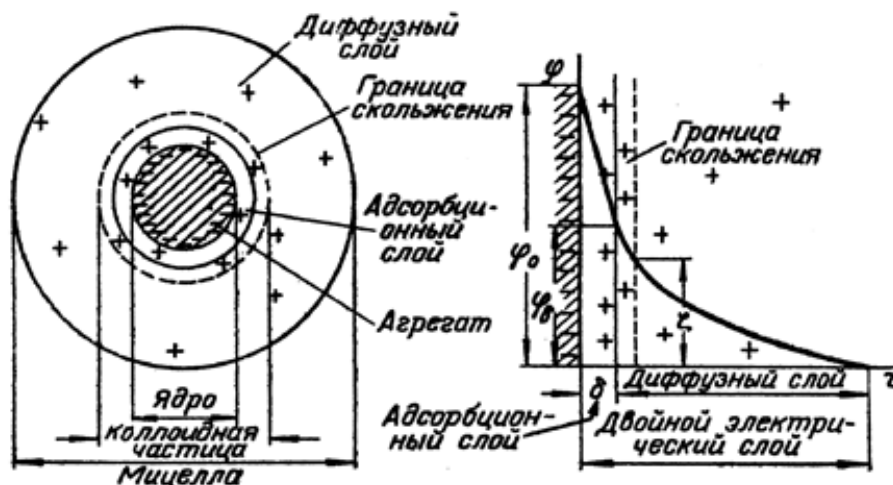


Рисунок 21. Строение мицеллы и двойного электрического слоя

Агрегативная устойчивость коллоидно-дисперсной системы определяется величиной ξ -потенциала, так как между двумя частицами одинаковой природы, имеющими одинаковый знак ξ -потенциала, действуют молекулярные силы притяжения и электростатические силы отталкивания. Частицам необходимо преодолеть энергетический барьер, называемый барьером отталкивания, чтобы стало возможным их сцепление друг с другом. Для того чтобы удержать частицы вместе (образовать комплекс), должно быть достаточным энергетическое взаимодействие между ними.

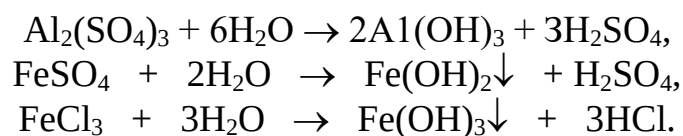
Экспериментально установлено, что при снижении ξ -потенциала до 0,03 В начинается процесс сцепления (укрупнения) частиц, т. е. процесс их коагуляции. Этого можно достичь путем снижения ξ -потенциала в результате введения сильных электролитов (кислот).

Однако такой процесс возможен лишь при очень низких pH, что вызывает значительные неудобства на практике, связанные с защитой оборудования от коррозии, и, кроме того, приводит к повышению солесодержания воды.

Поэтому при подготовке воды применяется процесс, основанный на взаимной коагуляции коллоидов, для чего в воду вводятся реагенты (коагулянты), образующие в ней коллоидный раствор с положительно заряженными частицами. Это нарушает устойчивость коллоидной системы и приводит к укрупнению частиц, образующих ее.

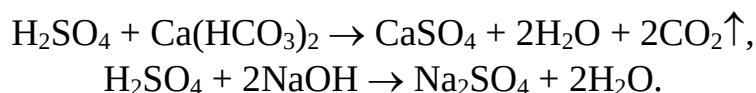
В качестве коагулянтов добавляют к воде сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$, сульфат железа (II) $FeSO_4$ и сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$, хлорид алюминия $AlCl_3$, хлорид железа (III) $FeCl_3$, оксихлорид алюминия $Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$ и другие вещества, которые нарушают агрегативную устойчивость системы и образуют хлопья гидроксидов, сорбирующие частицы примесей.

При введении, например, в обрабатываемую воду солей алюминия происходит их гидролиз:

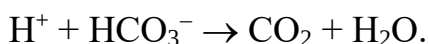


При этом образуются почти нерастворимые в воде гидроксиды алюминия и железа, которые являются неустойчивыми компонентами коллоидных систем.

Приведенные выше реакции гидролиза могут полно протекать только при условии нейтрализации образующихся кислот либо за счет карбонатной щелочности воды, либо добавкой щелочных реагентов – извести, соды или едкого натра с доведением pH до оптимальной величины:

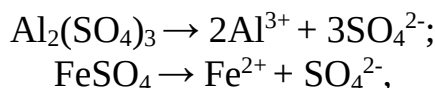


Завершение гидролиза осуществляется нейтрализацией кислотности естественной щелочностью воды:



Если щелочность воды недостаточна, то к воде добавляют известь или соду.

Процесс гидролиза солей алюминия и железа происходит в несколько стадий. В воде эти соли почти полностью диссоциируют:

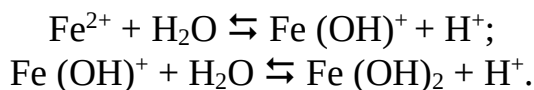


а катионы слабого основания Al^{3+} и Fe^{2+} легко подвергаются гидролизу. Так, гидролиз ионов Al^{3+} в зависимости от pH протекает следующим образом (табл. 7):

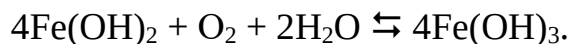
Таблица 7. Зависимость глубины гидролиза сульфата алюминия от pH

pH	Реакция гидролиза
5,6	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$
7	$\text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$
>7	$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$

Гидролиз ионов Fe^{2+} протекает в более широком интервале pH (6–9):



В щелочной среде (pH > 8) и при достаточном количестве кислорода гидрат закиси железа окисляется в менее растворимый гидрат его окиси:

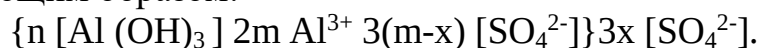


Как видно из реакций гидролиза, его глубина существенно зависит от pH воды. При pH > 7,5 образуется только $\text{Al}(\text{OH})_3$, при более низких значениях pH получают также $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, которые затем, соединяясь с сульфат-ионами, образуют труднорастворимые соединения основных солей алюминия: $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ – при pH = 7 и $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ – при pH = 5,5.

Эти соединения в интервале значений pH = 5,5–7,5 образуют коллоидный раствор с весьма малым значением ξ -потенциала.

При $pH < 5,5$ гидроксид алюминия растворяется полностью, а при $pH > 8,0$ образуются ионы AlO_2^- – происходит перезарядка коагулянта, т. е. получаются частицы с отрицательным зарядом.

Таким образом, при коагуляции воды при помощи $Al_2(SO_4)_3$ необходимо поддерживать pH в интервале 5,5–7,5. В воде, не содержащей посторонних ионов, изоэлектрический pH для $Al(OH)_3$ составляет 7,6–8,2, а при их наличии уменьшается на 1–1,5 вследствие адсорбции ионов на поверхности частиц, например, ионов Al^{3+} , которые являются потенциалобразующими ионами и притягивают к себе отрицательно заряженные ионы, имеющиеся в воде. Полученная коллоидная частица коагулянта имеет положительный заряд и выглядит следующим образом:



Процесс коагуляции имеет две стадии: скрытую и явную. На скрытой стадии происходят формирование коллоидного раствора гидроксидов Al^{3+} или Fe^{3+} и образование микрохлопьев. Именно на этой стадии коагуляции вода в основном и очищается от первичных коллоидных примесей. А затем на второй стадии процесса образуются крупные хлопья (флоккулы) размером 1–3 мм, которые, обладая высокой сорбционной способностью, могут дополнительно извлекать примеси из воды. Коагуляционные хлопья имеют рыхлую структуру из-за вовлекаемых при их образовании полостей, наполненных водой или воздухом (рис. 22).

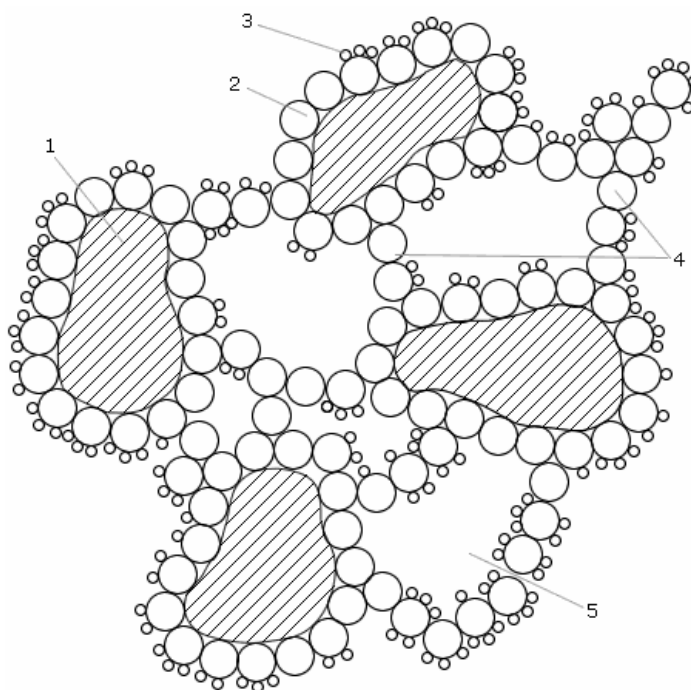


Рисунок 22. Общий вид коагуляционных хлопьев:

- 1 – частицы грубодисперсных примесей; 2 – частицы гидроксида;
3 – органические вещества; 4 – «клеевые» мостики; 5 – полости, заполненные водой или воздухом

Для интенсификации очистки воды методом коагуляции применяются дополнительные реагенты – флокулянты, позволяющие ускорять процесс хлопьеобразования и осаждения. Флокулянты бывают неорганические – активная кремниевая кислота; органические высокомолекулярные соединения, полученные переработкой природных продуктов – крахмал, карбоксиметилцеллюлоза; синтетические высокомолекулярные соединения – полиакриламид (ПАА). Механизм действия флокулянтов основан на адсорбции макромолекул флокулянта взвешенными частицами, имеющимися в воде, и образование мостикоподобной структуры, связывающей агрегаты, образующиеся при коагуляции в воде, и способствующей быстрому образованию хлопьев.

Сущность процесса флокуляции состоит в том, что ионогенные группы высокомолекулярного ПАА (рис. 23а) адсорбируют различные микрочастицы, образующиеся при коагуляции (рис. 23б). В результате образуются крупные структурированные хлопья, легко выделяющиеся из воды. Доза ПАА обычно не превышает 0,5–2,0 мг/дм³. Следует подчеркнуть, что флокуляция не заменяет процесс коагуляции, а лишь позволяет снизить расход коагулянта. На электростанциях ПАА применяют в периоды ухудшенного хлопьеобразования, а также при необходимости повышения нагрузки осветлителей.

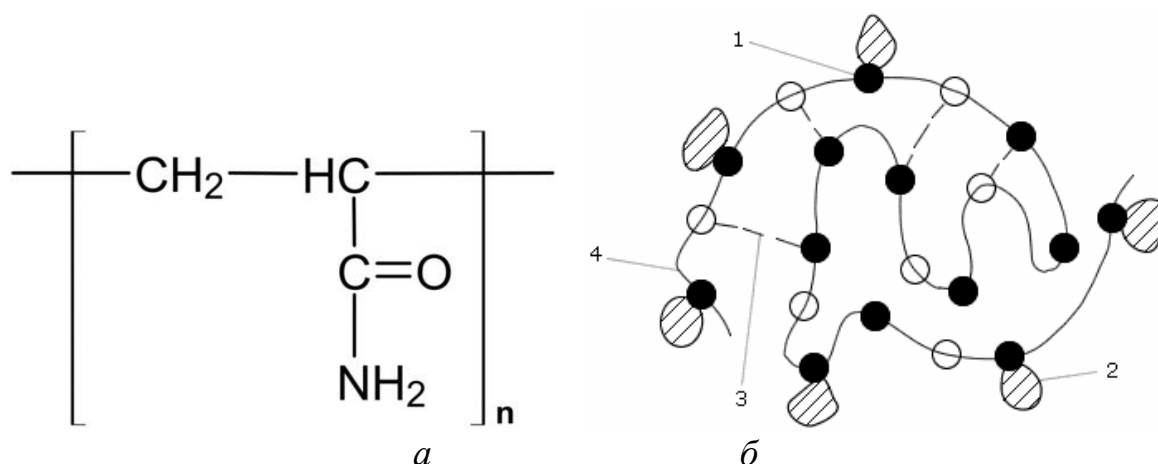


Рисунок 23. Флокуляция:

а – формула ПАА; б – процесс связывания коагуляционных микрочастиц флокулянтom:

1 – адсорбирующая группа; 2 – микрочастица; 3 – внутримолекулярная связь; 4 – молекула флокулянта

Различают контактную и конвективную коагуляцию, которые отличаются по аппаратному исполнению.

Контактная коагуляция происходит при движении жидкости в толще зернистой загрузки или в массе взвешенного осадка. Конвективная коагуляция протекает в свободном объеме.

При фильтровании воды через песок с размером зерен 0,5 мм ее осветление происходит за 5–10 секунд. Такая же глубина осветления воды при конвективной коагуляции частиц с образованием хлопьев достигается за 20–40 минут. Контактная коагуляция отличается не только высокой скоростью процесса, но и большей полнотой извлечения из воды ее примесей. При этом контактная коагуляция менее зависит от щелочности, рН и температуры воды.

На процесс коагуляции примесей воды влияют следующие факторы:

- правильный подбор дозы коагулянта имеет первостепенное значение.

Оптимальная доза коагулянта вызывает образование крупных, хорошо оседающих хлопьев. Добавление избыточных доз коагулянта недопустимо, так как концентрация ионов алюминия в воде строго нормируется. Наглядное представление о влиянии дозы коагулянта на процессы осветления и обесцвечивания воды дает коагуляционная кривая (рис. 24). В первой зоне I при малых дозах коагулянта эффект осветления и обесцвечивания воды отстаиванием или фильтрованием незначителен. Во второй зоне II увеличение дозы коагулянта резко сказывается на снижении мутности воды. Граница между первой и второй зонами носит название порога коагуляции. В третьей зоне III увеличение дозы коагулянта не дает заметного улучшения обесцвечивания воды. Граница между второй и третьей зонами носит название оптимальной дозы.

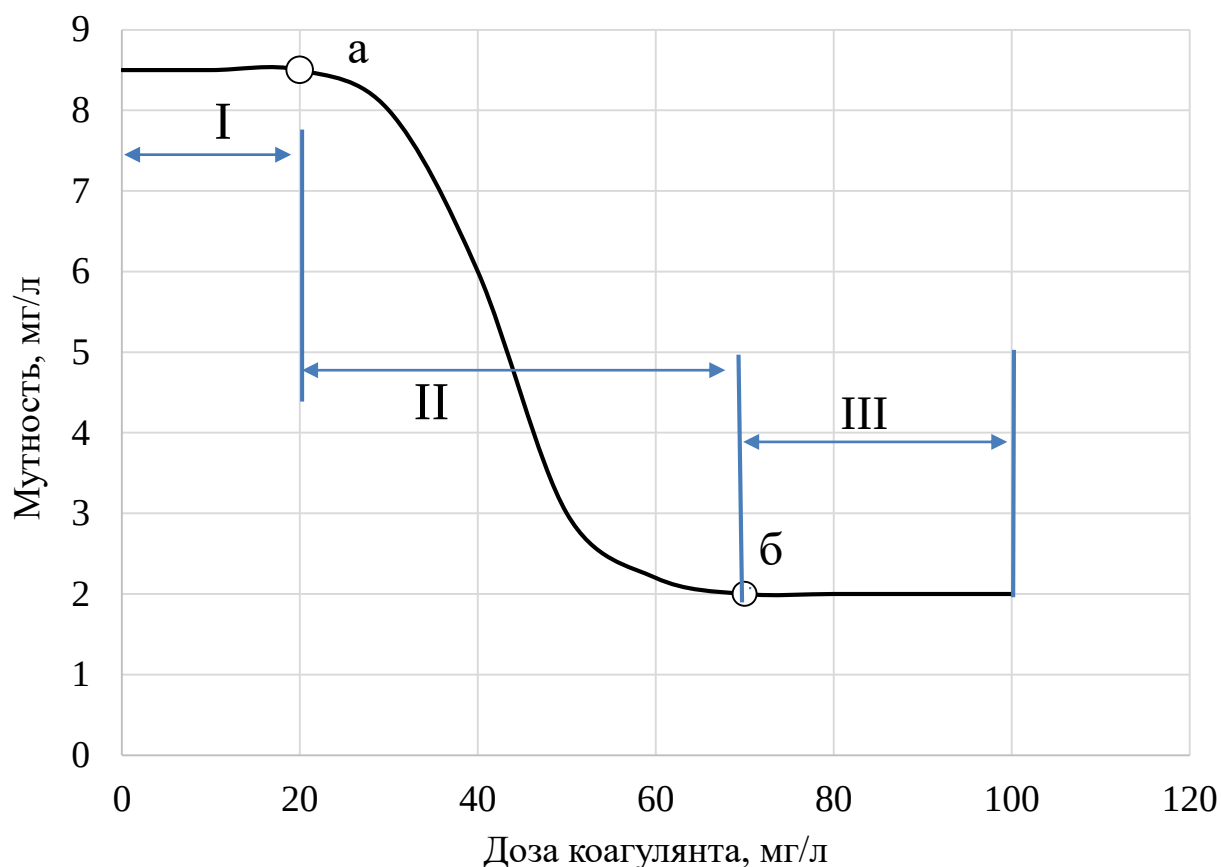


Рисунок 24. Коагуляционная кривая:

a – порог коагуляции; *б* – оптимальная доза коагулянта

Все характерные точки коагуляционной кривой (порог коагуляции, оптимальная доза, размеры зон) зависят от качества и свойств исходной воды. Не существует единой коагуляционной кривой, однако их характер одинаков;

- температура должна быть 20–40 °С поскольку вероятность соударения отдельных частиц и их агломерация зависят от теплового броуновского движения. При низких температурах повышается вязкость воды и замедляются процессы хлопьеобразования и седиментации, а при более высоких – не образуются достаточно плотные хлопья;

- интенсивность перемешивания особенно важна на скрытой стадии коагуляции, в то время как образующиеся крупные хлопья не должны разрушаться;

- концентрация водородных ионов (рН), от которых зависит гидролиз коагулянта;

- щелочность воды, которая влияет на корректировку рН при гидролизе коагулянта. Для того, чтобы гидролиз коагулянта шел эффективно, у воды должен быть определенный щелочной резерв, обусловленный наличием в воде анионов слабых кислот. Если он недостаточен, вода дополнительно подщелачивается известью или гидроксидом натрия;

- величина общего солесодержания воды. Анионы солей, особенно сульфаты, интенсифицируют адсорбцию ионов металлов на образовавшихся гидроксидах;

- концентрация взвеси в исходной воде, которая может выступать как центр коагуляции, способствуя не только интенсификации процесса, но и формированию более крупных и плотных хлопьев;

- быстрота и равномерность смешения коагулянта с обрабатываемой водой. В той части реактора, где наблюдается недостаток коагулянта, процесс слипания частиц не начнется, а в части, где наблюдается переизбыток – будут слишком интенсивно образовываться хлопья с «захваченными» молекулами воды. Это затруднит выпадение осадка. Положительно повлияет и предварительное растворение коагулянта в небольшом объеме обрабатываемой воды, а также использование смесей коагулянтов.

Оптимальные условия для коагуляции в каждом отдельном случае устанавливаются опытным путем, а эффективность коагуляции определяется по уменьшению содержания органических веществ в воде.

3.3.2.2. Оборудование предочистки с осветлителями и его эксплуатация. Конструкция осветлителей

Осветлитель – это аппарат, в котором одновременно протекают химические реакции, связанные с вводом реагентов, а также физические процессы формирования образовавшихся осадков (шлама) в объеме воды осветлителя и фильтрования обрабатываемой воды через их слой. Контактная среда в осветлителе, называемая шламовым фильтром, формируется из ранее образовавшихся и вновь образующихся частиц шлама, находящихся во взвешенном состоянии за счет действия восходящего потока воды. Прошедшая через шламовый фильтр вода освобождается от грубодисперсных частиц,

содержащихся в исходной воде и сформировавшихся в результате химических реакций в осветлителе. Поэтому их остаточная концентрация обычно находится в пределах 5–10 мг/дм³, если не нарушены химический и гидравлический режимы в осветлителе. При конструировании осветлителя учитывается, что гидравлические процессы в нем включают в себя следующие составляющие:

- поддержание во взвешенном состоянии твердых частиц, образующих контактную среду восходящим потоком воды;
- удаление избытка этих частиц из зоны контактной среды;
- режимы движения воды в контактной среде, а также во входной и выходной частях осветлителя.

Для реализации химических и гидродинамических режимов в процессах осаждения при обработке воды коагулянтами, гашеной известью, содой, магнезитом используются специальные аппараты – осветлители. Схема коагуляционной установки с осветлителем для коагуляции приведена на рисунке 25.

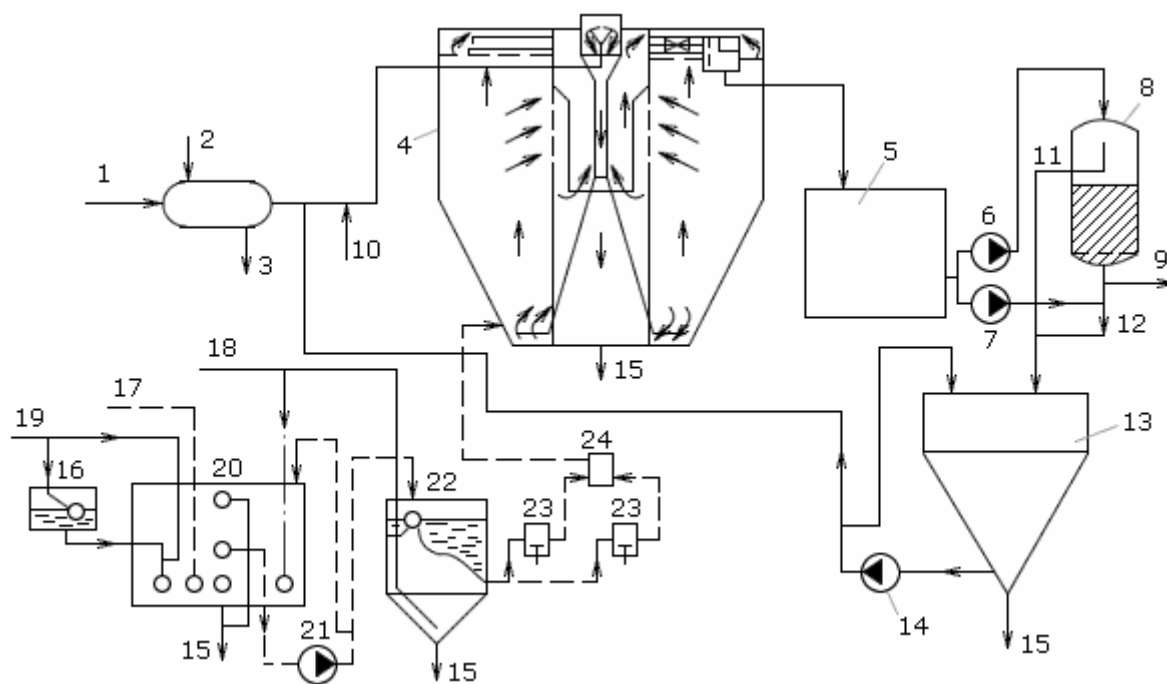


Рисунок 25. Схема коагуляционной установки:

- 1 – исходная вода; 2 – греющий пар; 3 – конденсат; 4 – осветлитель; 5 – бак коагулированной воды; 6 – насос коагулированной воды; 7 – насос взрыхляющей промывки осветлительных фильтров; 8 – осветлительный фильтр; 9 – осветленная вода; 10 – ввод реагента (щелочь) для создания требуемого значения pH; 11 – сброс взрыхляющей воды; 12 – сброс первого фильтрата; 13 – бак сбора вод взрыхления; 14 – насос перекачки вод взрыхления в осветлитель; 15 – продувка (дренаж); 16 – бачок постоянного уровня; 17–19 – техническая вода; 20 – ячейка мокрого хранения коагулянта; 21 – насос раствора коагулянта; 22 – расходный бак (мерник) коагулянта; 23 – насос-дозатор коагулянта; 24 – воздушный колпак

В осветлителе происходит смешение воды и реагентов, образование шлама и отделение его от воды, т. е. осветление. Из осветлителя вода поступает в бак коагулированной воды (БКВ), а выделенный осадок – в бак шламовых вод, откуда перекачивается нашламоотвал или на установку обезвоживания шлама. Из БКВ насосы подают воду на осветлительные (механические) фильтры, где она окончательно освобождается от тех небольших количеств взвешенных веществ ($5\text{--}10\text{ мг/дм}^3$), которые поступили из осветлителя в коагулированную воду. Из механических фильтров задержанная взвесь удаляется при очередной промывке обратным потоком воды. Промывочные воды собираются в специальный бак (БПВМФ) и равномерно в течение суток перекачиваются насосом в осветлитель. Такое мероприятие помимо экономии воды, тепла и реагентов позволяет при маломутных исходных водах интенсифицировать хлопьеобразование вследствие благоприятного влияния взвеси, содержащейся в возвратных промывочных водах.

В настоящее время на различных водоподготовительных установках используются осветлители двух типов: осветлители, разработанные ЦНИИ МПС, для реализации в них процессов коагуляции; осветлители, разработанные ВТИ, в которых осуществляется известкование или известкование с коагуляцией. В конструкциях осветлителей этих двух типов отсутствуют принципиальные различия, но скорости движения воды в различных зонах осветлителя выбраны разными. Это связано с характеристиками образующихся в осветлителях шлама: при коагуляции он более легкий, поэтому скорости подъемного движения воды должны быть более низкими, чем при известковании, так как скорость восходящего движения воды в осветлителе не должна превышать скорость осаждения частиц во избежание уноса их потоком воды из осветлителя. Осветлители для известкования типа ВТИ могут быть использованы для проведения в них коагуляции сернокислым алюминием, но с учетом вышесказанного расчетная производительность таких осветлителей уменьшается до 0,7 от номинальной для известкования.

Схема осветлителя для коагуляции приведена на рисунке 26. Общий вид осветлителя представлен на рисунке 27.

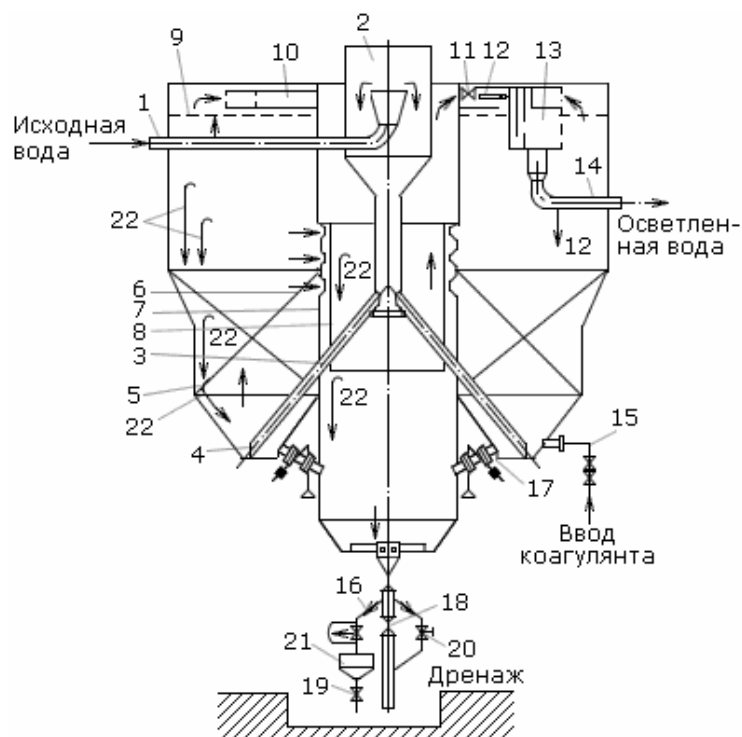


Рисунок 26. Схема осветлителя для коагуляции типа ЦНИИ-2:

- 1 – вход воды; 2 – воздухоотделитель; 3 – распределительные трубы; 4 – сопла;
 5 – вертикальные перфорированные перегородки; 6 – шламоприемные окна;
 7 – шламоуловитель; 8 – «стакан»; 9 – верхняя распределительная решетка;
 10 – сборный кольцевой желоб; 11 – задвижка отсечки; 12 – трубопровод отсечки;
 13 – распределительное устройство с успокоительной перегородкой;
 14 – выход обработанной воды; 15 – ввод коагулянта; 16 – линия непрерывной продувки;
 17 – линия периодической продувки; 18 – задвижка опорожнения осветлителя;
 19 – дренажная задвижка; 20 – кран с сервоприводом;
 21 – тарировочная воронка; 22 – пробоотборные точки



Рисунок 27. Общий вид коагуляционной установки

3.3.2.3. Флотация

Флотация – это процесс, основанный на слиянии отдельных частиц примесей с пузырьками тонкодиспергированного в воде воздуха, всплывании образующихся при этом агрегатов и образовании на поверхности флотатора пены.

Эффект прилипания зависит от смачиваемости частицы, которая характеризуется величиной краевого угла θ (рис. 28). Чем больше краевой угол смачивания, тем более гидрофобна поверхность частицы, тем больше вероятность прилипания и прочность удержания пузырька воздуха на ее поверхности.

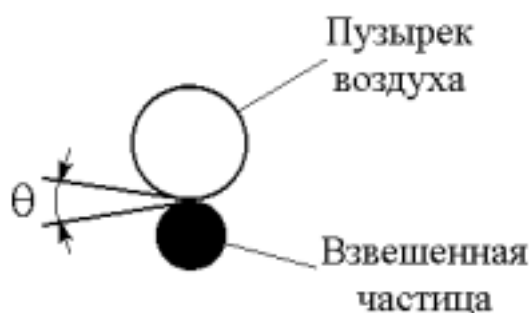


Рисунок 28. Схема прилипания пузырька воздуха к удаляемой частице

Интенсификация процесса флотации достигается гидрофобизацией поверхности дисперсных примесей реагентами, которые избирательно сорбируясь на поверхности удаляемых частиц, понижают их смачиваемость, в результате чего улучшается прилипание частиц примесей к пузырькам воздуха. В качестве таких реагентов используют коагулянты, флокулянты, для создания оптимальной рН среды применяют известь, кислоты, едкий натр.

Метод флотации рекомендовано применять при мутности воды до 150 мг/л и цветности до 200 градусов.

Виды флотации различаются по способам насыщения воды пузырьками газа (воздуха):

- флотация с выделением воздуха из воды (напорная, вакуумная, эрлифтная флотация);
- флотация с механическим введением воздуха (безнапорные (пенные), импеллерные и пневматические аппараты);
- флотация с подачей воздуха через пористые материалы или перфорированные элементы (барботажная);
- электрофлотация.

В настоящее время наиболее часто используется напорная флотация, при которой выделение взвеси из воды производится с помощью пузырьков газа, получаемых из перенасыщенного водовоздушного раствора. Принцип этого метода заключается в том, что 8–10 % исходной воды, в которой под давлением 0,6–0,8 МПа растворен воздух, распределяют в обрабатываемой воде, попадая в

зону меньшего давления из насыщенной воздухом воды, выделяются мельчайшие его пузырьки, необходимые для флотации легкой взвеси. Способ напорной флотации позволяет путем регулирования давления изменять количество растворенного воздуха и размер пузырьков, вводимых в обрабатываемую воду, в зависимости от состава взвеси в исходной воде.

В состав флотационных установок входят флотационные камеры, совмещенные с камерами хлопьеобразования (что позволяет проводить конвекционную коагуляцию), узлы подготовки и распределения водовоздушного раствора (рис. 29), устройства для удаления и отвода пены. Флотационные камеры могут быть разнообразных форм (круглые или прямоугольные, рис. 30) и конструкций с горизонтальным и радиальным направлением движения воды.

Наиболее широко используют флотаторы с горизонтальным движением воды. Они могут иметь квадратную и прямоугольную формы. Длина камеры находится в пределах 3–9 м, ширина до 6 м. Глубина слоя воды во флотаторе должна быть 1,5–2,5 м. Прямоугольные флотаторы чаще всего бывают вытянуты по ходу движения воды, однако на некоторых установках для очистки природных и сточных вод флотаторы вытянуты в направлении, перпендикулярном движению воды.

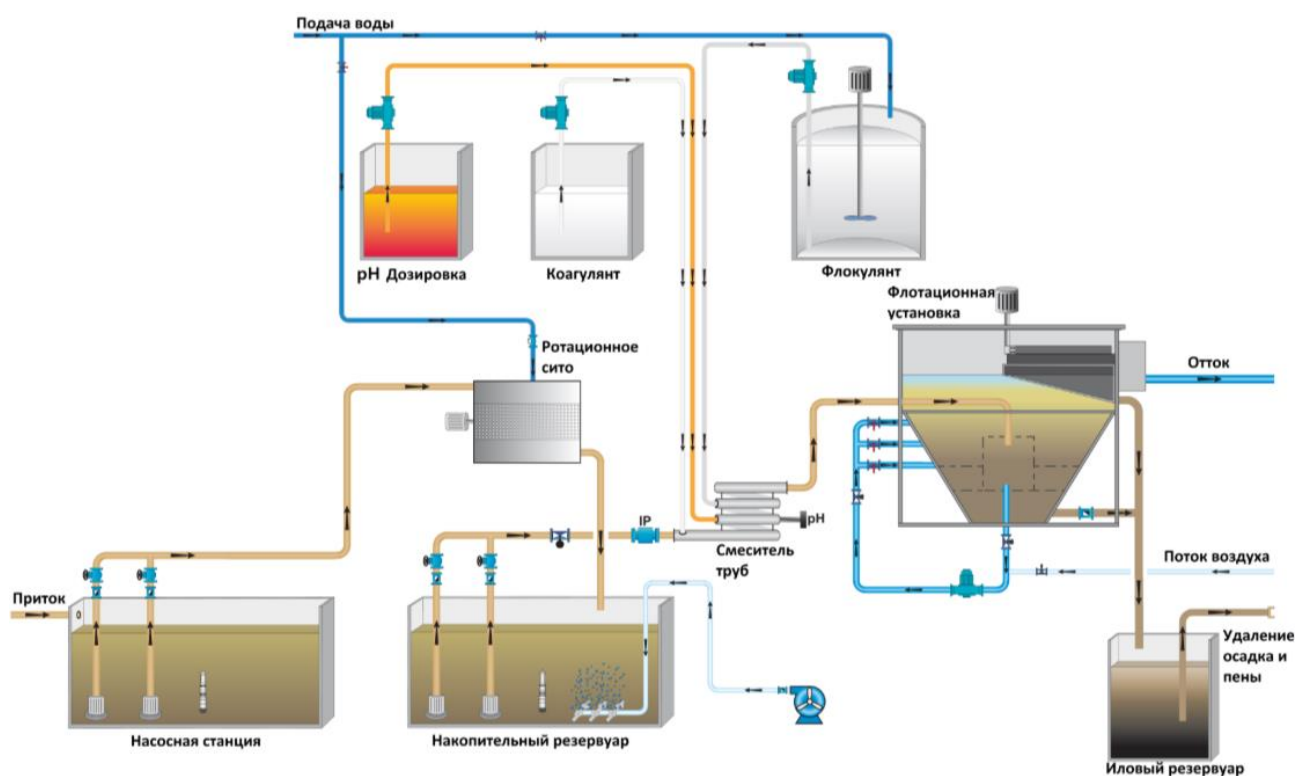


Рисунок 29. Общий вид напорного флотатора

Флотационная пена образуется на поверхности воды в результате всплывания пузырьков воздуха, несущих на себе удаляемые из воды примеси. При флотации природных вод образующаяся пена должна быть достаточно прочной и не допускать обратного попадания загрязнений в воду.

Удаление пены из флотатора производят либо кратковременным подъемом уровня воды с отводом ее через подвесные лотки, расположенные равномерно по площади камеры, либо с помощью скребковых механизмов, перемещающих пену к сборным лоткам. Во флотаторах, имеющих круглую форму, применяют вращающиеся скребки.



а



б

Рисунок 30. Формы флотаторов: *а* – круглые; *б* – прямоугольные

Схема флотатора, имеющего в своем составе песчаную загрузку для проведения контактной коагуляции, приведена на рисунке 31.

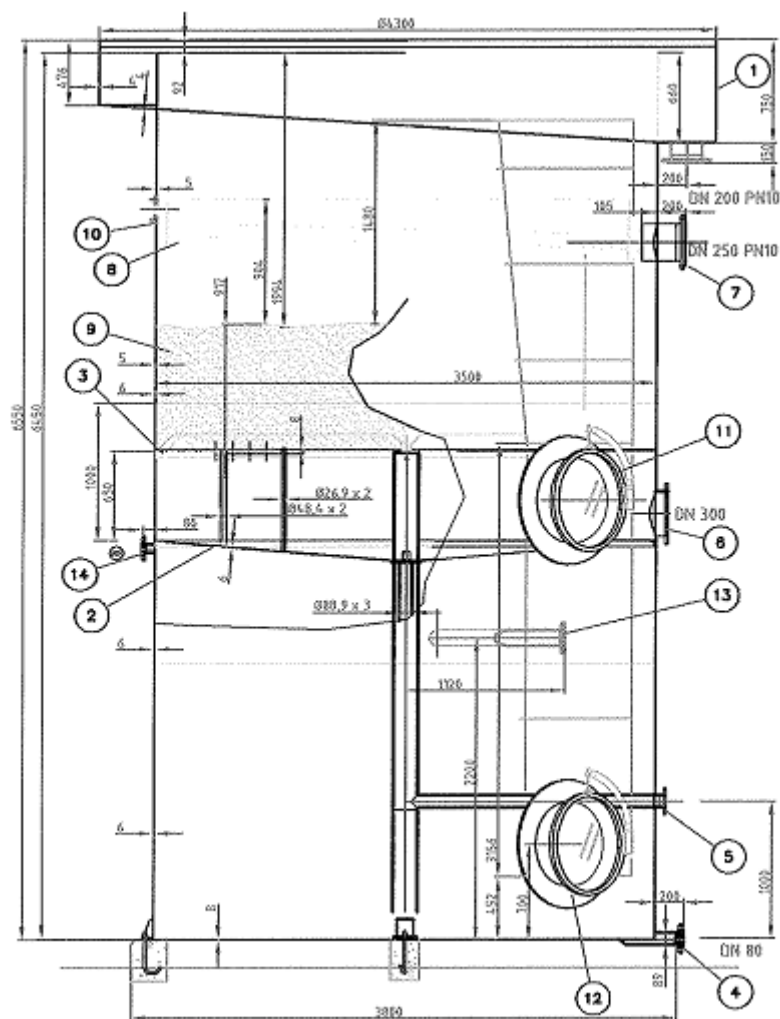


Рисунок 31. Схема флотатора, включающего контактную коагуляцию:

1 – желоб всплывающего осадка; 2 – дно фильтрующей камеры;
3 – перфорированное днище фильтра; 4 – патрубок нижнего дренажа (опорожнение смесительной камеры); 5 – патрубок верхнего дренажа (опорожнение фильтра); 6 – выход отфильтрованной воды; 7 – выход промывочной воды; 8 – желоб промывочной воды; 9 – фильтрующий песок (Н = 800 мм, фракция 0,7–1,2 мм); 10 – патрубок уровнемера; 11 – лаз-люк смесительной камеры; 12 – нижний лаз-люк; 13 – входной патрубок исходной воды; 14 – воздушник

Внутри флотатора находится конус – подъемная воронка, отделяющая камеру флокуляции от камеры флотационного осветления. С наружной стороны конуса предусмотрено перекрытие с соплами из полипропилена, отделяющее камеру флокуляции от камеры флотации. Над перекрытием находится слой фильтрующего песка, а с нижней стороны перекрытия – патрубок для удаления отфильтрованной воды и труба продувочного воздуха. В верхней части аппарата предусмотрен желоб для удаления осадка.

В обрабатываемую воду перед флотатором вводится коагулянт, после чего ее подают в камеру флокуляции, из которой через конус подается в камеру флотационного осветления. Через сопла водной дисперсии в конус направляется насыщенная воздухом вода, которая смешивается с водой, прошедшей флокуляцию. В соплах давление водной дисперсии снижается до уровня давления окружающей среды, при этом высвобождается растворенный воздух в виде маленьких пузырьков. Пузырьки прикрепляются к хлопьям и поднимают их на поверхность воды в камере флотационного осветления, образуя слой илового или шламового осадка. Иловый осадок отводится переливом через кольцевой сборный желоб. Вода, очищенная в процессе флотации, проходит дополнительную механическую очистку при фильтрации через слой песка на дне флотационной камеры. Загрязненный песок очищают при противоточной промывке.

При вакуумной флотации сточную воду предварительно насыщают воздухом при атмосферном давлении в аэрационной камере 1, после этого в деаэраторе 2 удаляют нерастворившийся воздух, а затем направляют во флотационную камеру, где вакуум-насосом поддерживается разрежение и растворившийся воздух при атмосферном давлении выделяется в виде пузырьков и выносит частицы загрязнений в пенный слой (рис. 32).

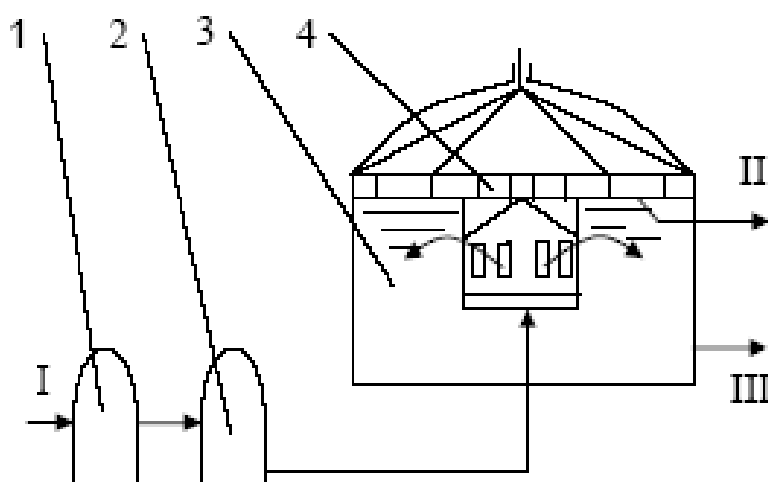


Рисунок 32. Схема вакуумной флотации:

I – подача сточной воды; *II* – отвод пены; *III* – отвод обработанной сточной воды; 1 – аэратор; 2 – деаэратор; 3 – флотационная камера; 4 – механизм сгребания пены

При эрлифтной флотации затраты энергии в 2–4 раза меньше, чем при напорной, но конструкция установки требует значительного перепада отметок по высоте между питательным резервуаром со сточной водой, аэратором и флотационной камерой (до 20–30 м), что значительно сужает область применения этого метода (рис. 33). Сточная вода из емкости 1, находящейся на высоте 20–30 м, поступает в аэратор 3 по трубопроводу 2. Туда же подается сжатый воздух – линия II, который растворяется в воде под повышенным давлением. Поднимаясь по эрлифтному трубопроводу 4, жидкость обогащается

пузырьками воздуха, который выделяется во флотаторе 5. Образующаяся пена с частичками загрязнений удаляется самотеком или скребками – линия *III*. Осветленную воду направляют на дальнейшую очистку – линия *IV*.

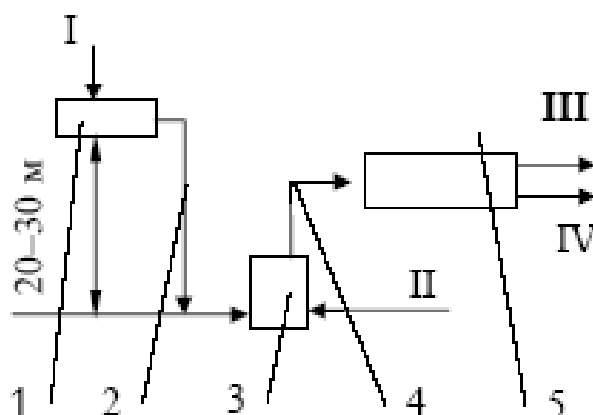


Рисунок 33. Схема эрлифтной флотации:

I – подача сточной воды; *II* – подача воздуха; *III* – отвод шлама; *IV* – отвод очищенной воды

Флотация с механическим диспергированием воздуха осуществляется импеллерами (турбинками насосного типа). При вращении импеллера в жидкости возникает большое число мелких вихревых потоков, которые разбиваются на пузырьки определенной величины. Такие установки применяют для очистки сточных вод, с высоким содержанием взвешенных частиц (более 2 г/л). Эффективность очистки импеллерной флотацией зависит от скорости вращения импеллера. Схема флотационной машины с импеллером показана на рисунке 34.

Сточная вода поступает в приемный карман флотационной машины и по трубопроводу попадает в импеллер, который вращается на нижнем конце вала. Вал заключен в трубку, через которую засасывается воздух, так как при вращении импеллера образуется зона пониженного давления. Обычно флотационная машина состоит из нескольких последовательно соединенных камер.

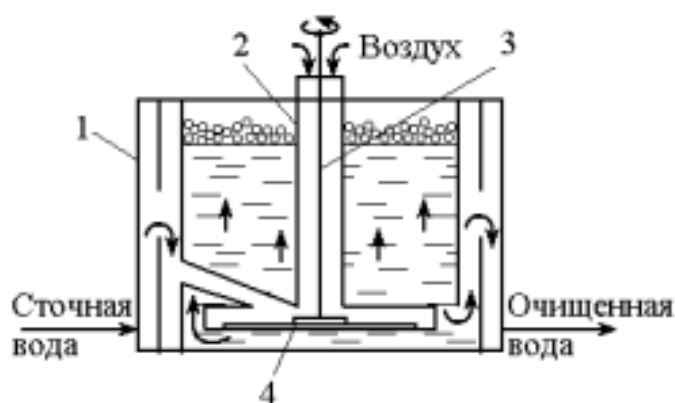


Рисунок 34. Импеллерный флотатор:

1 – камера; 2 – труба; 3 – вал; 4 – импеллер

При пневматической флотации измельчение пузырьков воздуха достигается путем впуска воздуха во флотационную камеру через специальные сопла на воздухораспределительных трубах, укладываемых на дно флотационной камеры. Такие установки применяются в основном при очистке сточных вод, содержащих примеси, агрессивные по отношению к движущимся механизмам (насосы, импеллеры).

Диспергирование воздуха в безнапорных установках происходит за счет вихревых потоков, создаваемых рабочим колесом центробежного насоса. Схема флотации аналогична напорной, но в ней отсутствует сатуратор. Образующиеся в камере безнапорной установки пузырьки крупнее, а, следовательно, снижается качество флотации мелких частиц.

Флотация воздуха через пористые материалы (барботажная) отличается простотой аппаратного оформления процесса и относительно малыми расходами энергии. Однако происходит частое зарастание и засорение отверстий пористого материала, а также имеются трудности в подборе материала с одинаковыми отверстиями пор, обеспечивающими образование мелких и равных по размерам пузырьков.

Для очистки небольших объемов сточных вод применяют флотационные камеры с пористыми колпачками (рис. 35а) сточную воду подают в верхнюю часть флотационной камеры 1, а воздух поступает через пористые колпачки 2. Пена переливается через кольцевой желоб 3 и удаляется из него. Осветленную воду отводят через регулятор уровня 4. Установки могут иметь одну или несколько ступеней. Для больших объемов обрабатываемой сточной воды используют фильтровальные пластины (рис. 35б), схема флотации аналогична предыдущей.

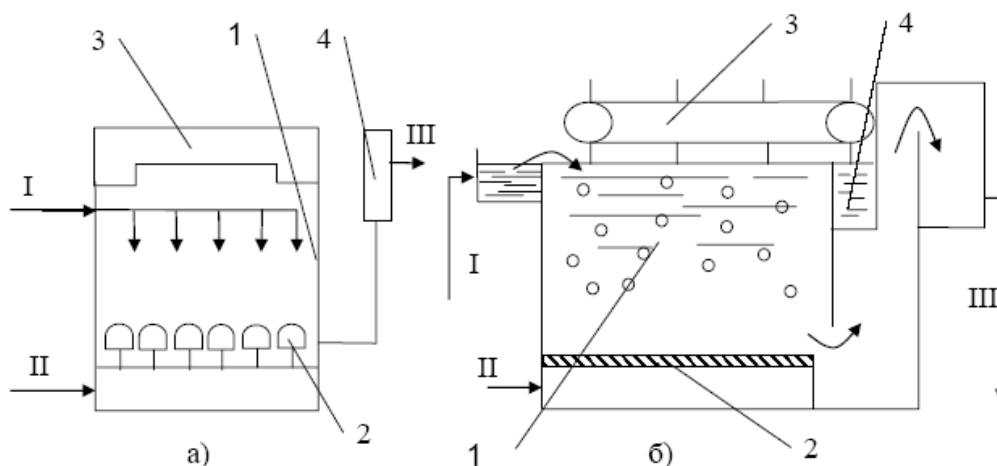


Рисунок 35. Схемы флотации при помощи пористых материалов:

а – с пористыми колпачками; *б* – с пористыми пластинами; *I* – подача сточной воды; *II* – подвод воздуха; *III* – отвод очищенной воды; 1 – флотационная камера; 2 – пористые элементы; 3 – устройство для сбора пены; 4 – регулятор уровня

Сущность электрофлотационного метода очистки сточных вод заключается в переносе загрязняющих частиц из жидкости на ее поверхность с помощью пузырьков газа, образующихся при электролизе сточной воды.

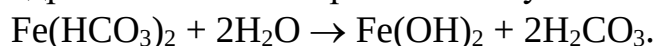
3.4. Сорбционные методы очистки воды

3.4.1. Обезжелезивание

3.4.1.1. Формы содержания железа в воде

Очистка воды от соединений железа в ряде случаев довольно сложная задача, которая может быть решена только комплексно. Это обстоятельство в первую очередь связано с многообразием форм существования железа в природных водах (рис. 36).

Ионы железа могут находиться в природной воде в основном в виде ионов Fe^{2+} , которые с большинством ионов не образуют труднорастворимых солей и в сравнительно малой степени подвергаются гидролизу. При повышенных концентрациях растворенного O_2 (приповерхностные слои воды) ионы Fe^{2+} окисляются до ионов Fe^{3+} , которые легко подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поэтому в поверхностных водах железо находится в коллоидной форме, а в глубинных – в истинно растворенном состоянии, обычно в виде гидрокарбоната двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, который вполне устойчив при отсутствии окислителей и $\text{pH} > 7,5$. При большой карбонатной жесткости, $\text{pH} > 10$ и содержании $\text{Fe}^{2+} > 10$ мг/л бикарбонат может гидролизаться с образованием уголекислоты:



Уголекислоту необходимо удалять при аэрировании, так как при $\text{pH} < 7,0$ процесс окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} замедляется.

В поверхностных водах железо также входит в состав органических соединений.



Рисунок 36. Разнообразие форм соединений железа в воде

На рисунке 37 представлена диаграмма Пурбе, отражающая состояние системы железо – вода в координатах: окислительно-восстановительный потенциал и значение pH. Как следует из диаграммы, при значениях pH < 4,5 железо находится в воде в виде ионов Fe^{3+} ; Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Повышение значения pH приводит к окислению железа (II) в железо (III), которое выпадает в осадок. В этих же условиях при $E < 0,2$ В и наличии в воде сульфидов может выделяться черный осадок FeS . В восстановительной среде в присутствии карбонатов и при pH > 8,4 возможно выделение карбоната, а при pH > 10,3 – гидроксида железа (II).

Для того чтобы удалить железо из воды, находящееся в катионной форме, нужно или изменить pH среды, или изменить окислительно-восстановительный потенциал. Так как речь идет о воде питьевого/промышленного назначения, то идут по пути изменения окислительно-восстановительного потенциала, не меняя pH среды. Для этого в обрабатываемую воду вводят реагенты-окислители.

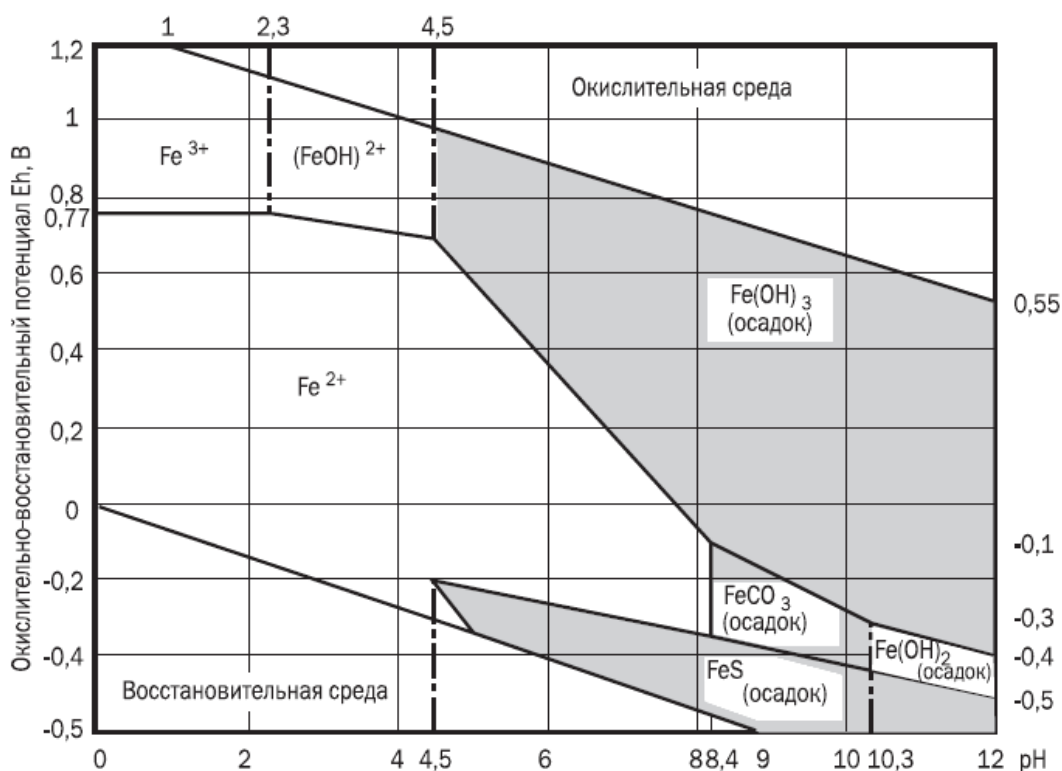


Рисунок 37. Диаграмма Пурбе устойчивости железа

Образующийся при окислении гидроксид трехвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коагулирует и переходит в оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выпадающий в осадок в виде бурых хлопьев.

Также железо способствует развитию «железобактерий», которые получают энергию при окислении Fe^{2+} до Fe^{3+} , в результате чего в трубопроводах и на оборудовании образуется скопление слизи (рис. 38).



Рисунок 38. Жизнедеятельность железобактерий

Помимо прочего, на поверхности труб и паровых котлов в присутствии железа образуются железо-оксидные Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , железофосфатные $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, NaFePO_4 и железосиликатные $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ накипи, которые по своей структуре могут быть как рыхлыми, так и эмалевидными, что снижает эффективность работы парогенераторов.

3.4.1.2. Методы обезжелезивания

Выбор оптимального метода обезжелезивания воды зависит от знания форм железа, присутствующих в природных водах, которые нужно обезжелезивать.

Обезжелезивание поверхностных вод осуществляется в основном в процессе реагентной очистки (известкование, коагуляция) и фильтрации воды.

Обезжелезивание подземных вод осуществляют фильтрованием в сочетании с одним из способов предварительной обработки воды:

- аэрация;
- коагуляция и осветление;
- введение реагентов-окислителей.

Доочистка как правило осуществляется на стадии катионирования при умягчении или обессоливании воды.

3.4.1.2.1. Окисление

Для удаления из воды растворенного двухвалентного железа необходимо его окислить и перевести в нерастворимую форму. Для окисления используют кислород воздуха, хлор, гипохлорит натрия, озон, перманганат калия.

В процессе аэрации кислород воздуха окисляет двухвалентное железо, при этом из воды удаляется углекислота, что ускоряет процесс окисления и последующий гидролиз с образованием гидроксида железа (рис. 39).

Аэрация осуществляется при следующих количественных показателях воды:

- общее содержание железа до 10 мг/л (в том числе, двухвалентного железа – не менее 70 %);

- значение pH – не менее 6,8;
- щелочность общая – более 2 ммоль/л;
- содержание сероводорода – не более 2 мг/л;
- перманганатная окисляемость – не более 0,15 мгО/л.
- содержание аммонийных солей (по NH_4) не более 1 мг/л;
- содержание сульфидов (по H_2S) – не более 0,2 мг/л.

Если одно из этих условий не выдерживается, нужна предварительная аэрация воды в аэраторах с добавлением в нее необходимых реагентов (хлор, гипохлорит натрия, перманганат калия и др.).

При содержании железа в воде в виде сульфата FeSO_4 аэрация воды не позволяет провести ее обезжелезивание: при гидролизе растворенной соли железа образуется кислота, понижающая pH воды менее 6,8, при этом процесс гидролиза почти прекращается. Для удаления из воды кислоты требуется ее известкование с осаждением плохо растворимого гипса CaSO_4 :

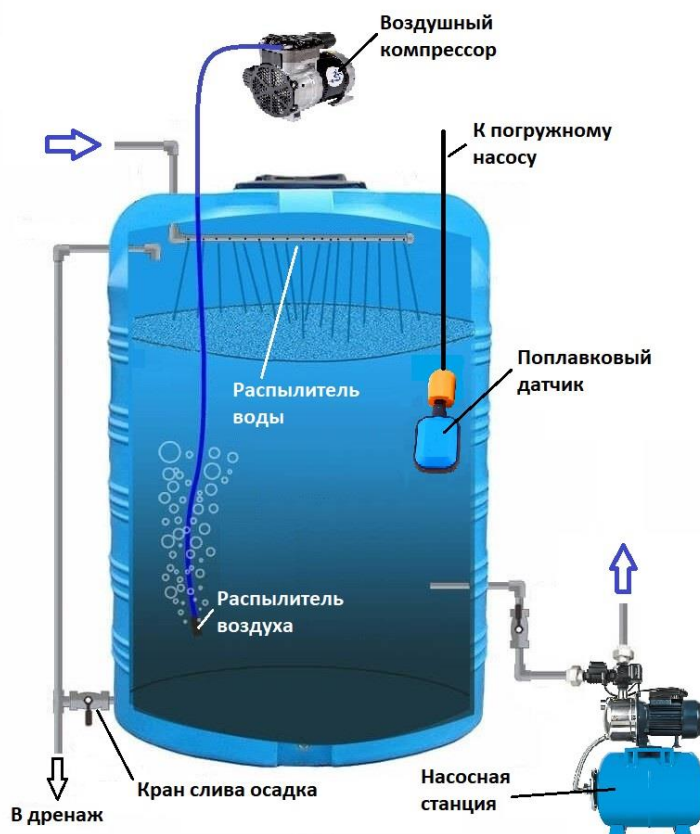
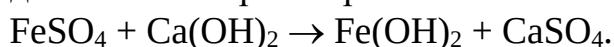
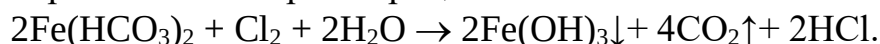


Рисунок 39. Общая схема процесса упрощенной аэрации

Когда необходимо удалить из воды железо при концентрации его в воде более 10 мг/л и увеличить значение pH более 6,8, осуществляется аэрация в специальных устройствах. Для этого используют вентиляторные градирни (дегазаторы) или контактные градирни с естественной вентиляцией. Исходная вода подается в верхнюю часть вентиляторной градирни, заполненной

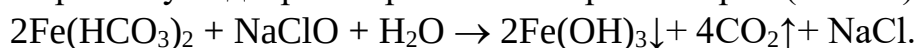
керамической насадкой (кольца Рашига). Навстречу потоку воды с помощью вентилятора направляют воздух. В процессе аэрации выделяется углекислота (диоксид углерода), вода обогащается кислородом и происходит окисление железа. Затем вода подается в фильтр, где в объеме наполнителя завершается образование хлопьев гидроксида трехвалентного железа и их задержание.

Хлорирование является достаточно старым методом обработки воды, при котором происходят не только окислительные процессы и удаление нежелательных ионов, но также и обеззараживание. Однако использование хлора сопряжено с рядом сложностей, таких как перевозка и хранение жидкого токсичного хлора и снижение pH в процессе очистки:



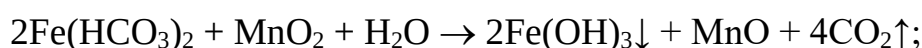
Хлор также окисляет двухвалентный марганец, разрушает некоторые органические вещества и сероводород.

В качестве альтернативного варианта в последние годы все шире используют обработку воды раствором гипохлорита натрия (NaClO):

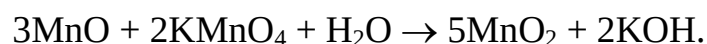


Озон (O_3) – один из самых сильных окислителей. Одновременно с обеззараживанием идут процессы окисления двухвалентных железа и марганца, обесцвечивание воды, а также ее дезодорация и улучшение органолептических свойств.

В настоящее время широкое распространение из всех методов окисления получило фильтрование с использованием каталитических загрузок, механизм действия которых основан на способности соединений марганца сравнительно легко изменять валентное состояние. Двухвалентное железо в исходной воде окисляется высшими оксидами марганца, которые восстанавливаются до низших степеней окисления:



а далее вновь окисляются до высших оксидов растворенным кислородом и перманганатом калия:



Впоследствии большая часть окисленного и задержанного на фильтрующем материале железа вымывается в дренаж при обратной промывке. Таким образом, слой гранулированного катализатора служит одновременно и фильтрующей средой. Для улучшения процесса окисления в воду могут добавляться дополнительные окислители. При проведении процесса следует иметь в виду, что для эффективного окисления соединений железа (и марганца) необходимо как наличие катализатора, который только ускоряет процесс, так и реагента-окислителя. В роли последнего может выступать растворенный кислород, высшие соединения марганца, хлор, гипохлорит. С этой точки зрения разделение методов обезжелезивания (на реагентные и безреагентные) носит условный характер. В любом случае в ходе реакции расходуется окислитель независимо от того, вводится он извне или входит в состав фильтрующей загрузки. В последнем случае следует определить ресурс загрузки, исходя из

состава воды и ее расхода, а также обеспечить своевременную регенерацию или замену фильтрующего материала.

Для реализации данного метода используют фильтры, заполненные каталитическими загрузками из числа:

- дробленый пиролюзит;
- «черный песок» (получают путем обработки кварцевого песка с размером частиц 0,5–1,2 мм 1 %-м раствором перманганата калия с его подщелачиванием до $\text{pH} = 8,5\text{--}9,0$ раствором аммиака);
- МЖФ – природный пористый материал, состоящий, в основном, из смеси оксидов и карбонатов кальция и магния, включающий также в незначительных количествах оксиды алюминия, кремния, железа, марганца;
- Manganese Green Sand (MGS) – это природный марганцевый глауконит, обогащенный оксидом марганца. Приблизительный состав: $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}) < 1(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Mg})_2[(\text{OH})_2\text{Al}_{0,35}\text{Si}_{3,65}\text{O}_{10}]$. Восстановление окислительной способности MGS производится раствором перманганата калия – 2–4 г KMnO_4 (сухого вещества) на 1 дм^3 фильтрующего материала.

Все системы на основе каталитического окисления с помощью диоксида марганца имеют ряд ограничений:

- неэффективны в отношении органического железа;
- при наличии в воде любой из форм органического железа, на поверхности гранул фильтрующего материала со временем образуется органическая пленка, изолирующая катализатор (диоксид марганца) от воды;
- не могут справиться со случаями, когда содержание железа в воде превышает 10–15 мг/л.

3.4.1.2.2. Удаление органического железа

Органические комплексы гуминовых и фульвокислот с железом устойчивы к обработке обычными окислителями. При хлорировании достигается незначительный эффект обезжелезивания при появлении токсичных продуктов.

Наиболее распространенным методом очистки воды от органического железа является сорбция на активированных углях. Лучшие результаты достигаются при совместном использовании сорбции на угле и коагуляции. Коагуляцию обычно проводят при использовании солей железа или алюминия.

Современные эффективные способы удаления органического железа – сорбция на специальных анионитах («скавенджерах», п. 4.4.1.2.3.) и ультрафильтрация.

3.4.1.2.3. Обезжелезивание воды катионированием

При фильтровании воды через слой ионита железо (согласно лиотропному ряду) будет задерживаться и поглощаться ионитом раньше и лучше кальция и магния. И обменная емкость ионита по кальцию и магнию будет быстро уменьшаться. Поэтому удаление из воды железа методом ионного обмена (при катионировании) допускается, когда одновременно с

обезжелезиванием требуется умягчение воды. Однако в этом случае возможно только извлечь железо в растворенной двухвалентной форме. При наличии в воде кислорода ион Fe^{2+} окисляется, образующийся гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ плохо растворим в воде и, осаждаясь на зернах ионита, «закрывает» его поры. Ресурс работы ионообменного материала будет значительно снижен. Поэтому производители ионитов ограничивают содержание железа в очищаемой воде значениями 0,05–0,3 мг/л. Таким образом, применение этого метода должно быть экономически обосновано.

Сильнокислотный анионит (например, Puresin PA001) является органопоглотителем, то есть удаляет органические соединения. Выпускается в Cl-форме. Смола состоит из акриловой матрицы. Такие иониты применяются в фильтрах-умягчителях как добавка к катионообменным смолам, применяющимся для удаления солей жесткости.

3.4.2. Ионный обмен

Ионный обмен – это метод доочистки, который получил широчайшее распространение для умягчения, обескремнивания, частичного или полного обессоливания воды. Основан на способности практически нерастворимых в воде ионитов (рис. 40) обменивать ионы, входящие в их состав, на ионы, находящиеся в воде, изменяя при этом в желаемом направлении ионный состав воды.

Если в результате обработки воды происходит обмен катионов, то такой процесс называется катионированием, если происходит обмен анионов – анионированием.



Рисунок 40. Общий вид ионообменной смолы

Обработка воды методом ионного обмена принципиально отличается тем, что удаляемые примеси не образуют осадка, и такая обработка не требует непрерывного дозирования реагентов. Поэтому эксплуатация водоподготовительных установок, работающих по методу ионного обмена, значительно проще, габариты аппаратов меньше, а эффект очистки выше, чем у установок, работающих по методу осаждения.

В качестве ионитов широкое распространение получили сульфоуголь и синтетические смолы (полимеры). Иониты представляют собой твердые нерастворимые вещества, имеющие в своем составе функциональные (ионогенные) группы, способные к ионизации в растворах и обмену ионами с электролитами.

Катиониты получают путем поликонденсации стирола и дивинилбензола (рис. 41а) с присоединением функциональных групп (рис. 41б).

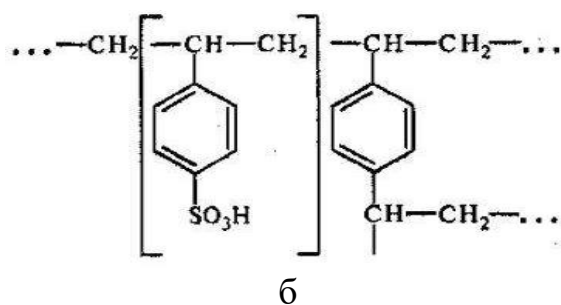
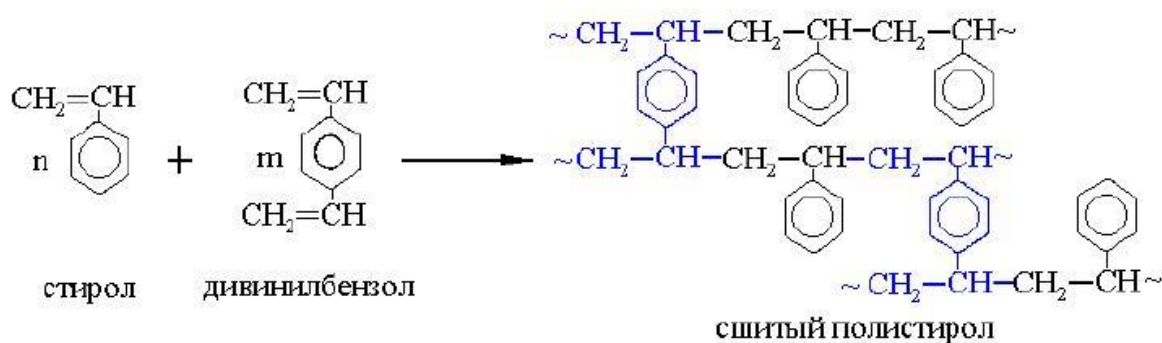


Рисунок 41. Получение катионита:

а – реакция стирола и дивинилбензола; б – катионит КУ-2 с введенными функциональными группами

При получении анионитов (рис. 42) исходным веществом является не стирол, а полиакрилат; функциональными группами – первичные ($-NH_2$), вторичные ($=NH$), третичные ($\equiv N$) аминогруппы и четвертичные ($-N^+R_3$) аммониевые группы.

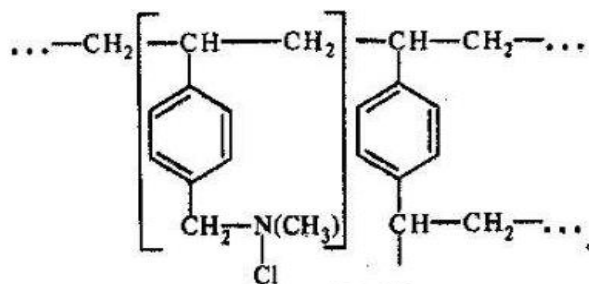


Рисунок 42. Анионит АВ-17

Таким образом, иониты представляют собой твердые полиэлектролиты, состоящие из центральной полимерной матрицы – сферической частицы, окруженной двумя слоями ионов: статичными (не расходуемыми) ионами матрицы и регенерируемыми (активными) ионами, участвующими в реакции ионного обмена (рис. 43).

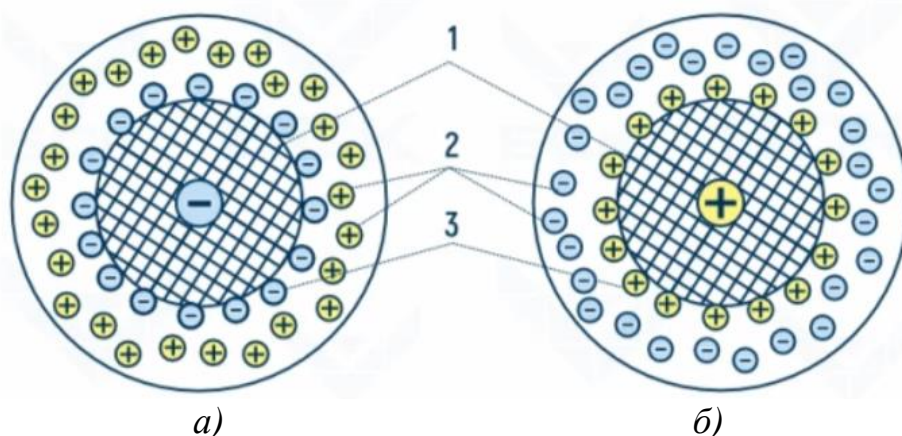
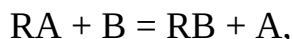


Рисунок 43. Структура элементарного зерна ионита:

а) катионит, б) анионит;

1 – матрица; 2 – статичные ионы матрицы; 3 – регенерируемые ионы

Сорбция примесей, находящихся в воде в ионном состоянии, происходящая при фильтровании обрабатываемой воды сквозь слой ионита, описывается уравнением ионного обмена:



где R – неподвижный высокомолекулярный ион;

A – обменный подвижный ион;

B – ион примеси в воде.

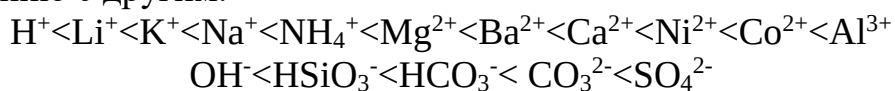
Иониты характеризуются следующими специфическими свойствами: набухаемостью, нерастворимостью в воде, механической прочностью, химической и термической стойкостью.

3.4.2.1. Закономерности ионного обмена и обменная емкость

Ионный обмен характеризуют следующие закономерности, используемые при практическом использовании ионита:

- обратимость – позволяет провести регенерацию ионита путем изменения направления реакции за счет повышения в регенерирующем растворе концентрации ионов, первоначально входивших в состав ионита;

- селективность (избирательность) – преимущественная сорбция одного иона по сравнению с другим.



- эквивалентность – обмен эквивалентного количества ионов, что позволяет определить оптимальные параметры работы фильтра по данным сорбционной емкости ионита и составу примесей воды.

Продолжительность рабочего цикла ионитных фильтров определяется динамической обменной емкостью (ДОЕ) ионита. После использования до заданного предела обменной емкости ионита необходимо его регенерация.

Величина рабочей динамической обменной емкости (РОЕ) характеризуется количеством ионов, поглощенных ионитом, при пропускании раствора солей или кислот определенной концентрации через лабораторный или промышленный фильтр, загруженный испытуемым ионитом, до начала «проскока» в фильтрат поглощаемых ионов (рис. 44). «Проскоком» считают тот объем воды ($V_{\text{проскок}}$), который нужно пропустить через фильтр, загруженный ионитом, до тех пор, пока жесткость фильтрата не будет составлять 10 % от жесткости очищаемой воды (а для некоторых целей, например, при полном обессоливании, 0,1 ммоль/дм³).

Обменная емкость ионита выражается в моль, ионов, поглощенных 1 м³ набухшего ионита и вычисляется:

$$\text{ДОЕ} = \frac{J_0^{\text{исх}} \times V_{\text{проскок}}}{V_{\text{ионита}}},$$

где $J_0^{\text{исх}}$ – общая жесткость очищаемой воды, ммоль/дм³;

$V_{\text{проскок}}$ – объем воды (дм³), который необходимо пропустить через слой ионита, пока жесткость очищаемой воды не будет составлять 0,1 · $J_0^{\text{исх}}$;

$V_{\text{ионита}}$ – объем набухшего ионита, дм³.

Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) ионита характеризуется количеством ионов, которое может быть поглощено ионитом при полной замене всех ионов (рис. 44).

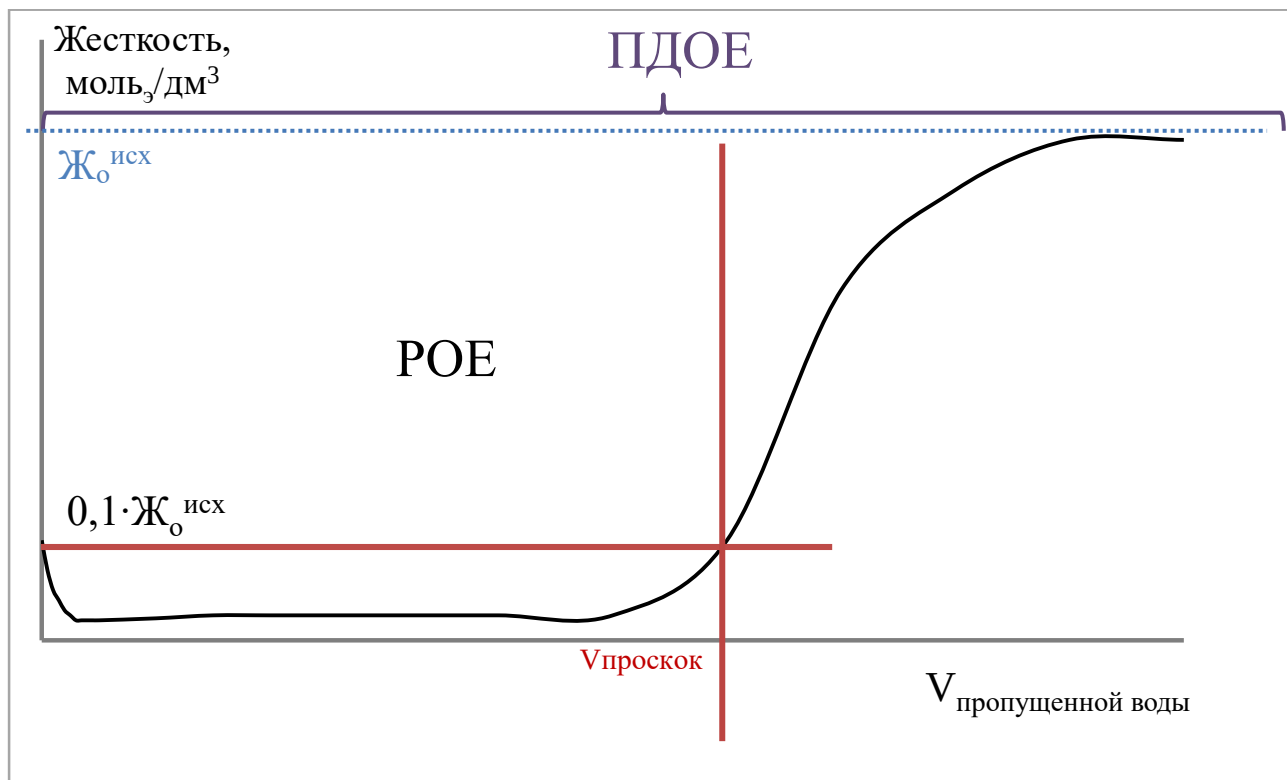


Рисунок 44. Зависимость жесткости фильтрата от объема пропущенной через слой ионита воды

Если в начале работы загрузка, например, Na-катионитного фильтра содержала удаляемые ионы (например, катионы жесткости), в процессе работы фильтра выделяющиеся из верхних слоев катионы Na^+ будут регенерировать нижние слои катионита и приводить к обогащению фильтрата катионами кальция и магния. Этот процесс будет протекать до тех пор, пока количество катионов жесткости не будет соответствовать концентрации выделяющихся из верхних слоев катионита ионов Na^+ . Поэтому в этом случае начальные порции фильтрата будут содержать некоторое количество катионов жесткости, которое затем будет уменьшаться. Концентрация катионов жесткости в фильтрате начнет возрастать тогда, когда концентрационный фронт ионов жесткости приблизится к нижним слоям ионита.

Обменная емкость ионита определяется следующими факторами:

- числом активных групп на поверхности ионита,
- удельной поверхностью,
- скоростью фильтрования,
- концентрацией и характером обмениваемых ионов,
- размером зерен,
- температурой,
- высотой слоя ионита,
- рН.

3.4.2.2. Конструкция ионообменных фильтров

Ионитные фильтры, применяемые в водоподготовительных установках, подразделяют:

- по обмениваемому иону на катионитные, анионитные и фильтры смешанного действия;
- по фракционному составу ионитов на насыпные и намывные;
- по способу проведения регенерации на параллельно-точные, противоточные, ступенчато-противоточные;
- по технологическому применению на фильтры различных ступеней – первая, вторая и т. д.

Конструкция и общий вид ионообменного фильтра, наиболее распространенная на отечественных предприятиях приведены на рисунках 45–46.

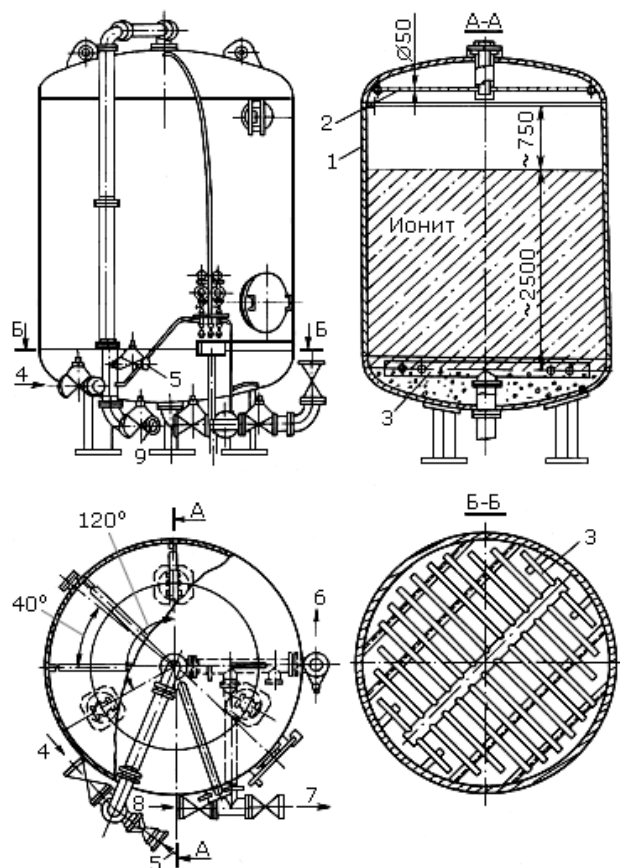


Рисунок 45. Схематическое изображение ионообменного фильтра:
 1 – корпус; 2, 3 – верхнее и нижнее дренажно-распределительное устройства;
 4 – подвод обрабатываемой воды; 5 – подвод регенерационного раствора;
 6 – выход фильтрата; 7 – спуск регенерационного раствора к промывочной
 воде; 8 – подвод воды для взрыхления; 9 – выход взрыхляющей воды



Рисунок 46. Общий вид Na-катионитового фильтра и информационной таблички

В настоящее время в основном используют фильтры проточной очистки воды и противоточной регенерации. Схема процесса очистки и регенерации приведена на рисунке 47.

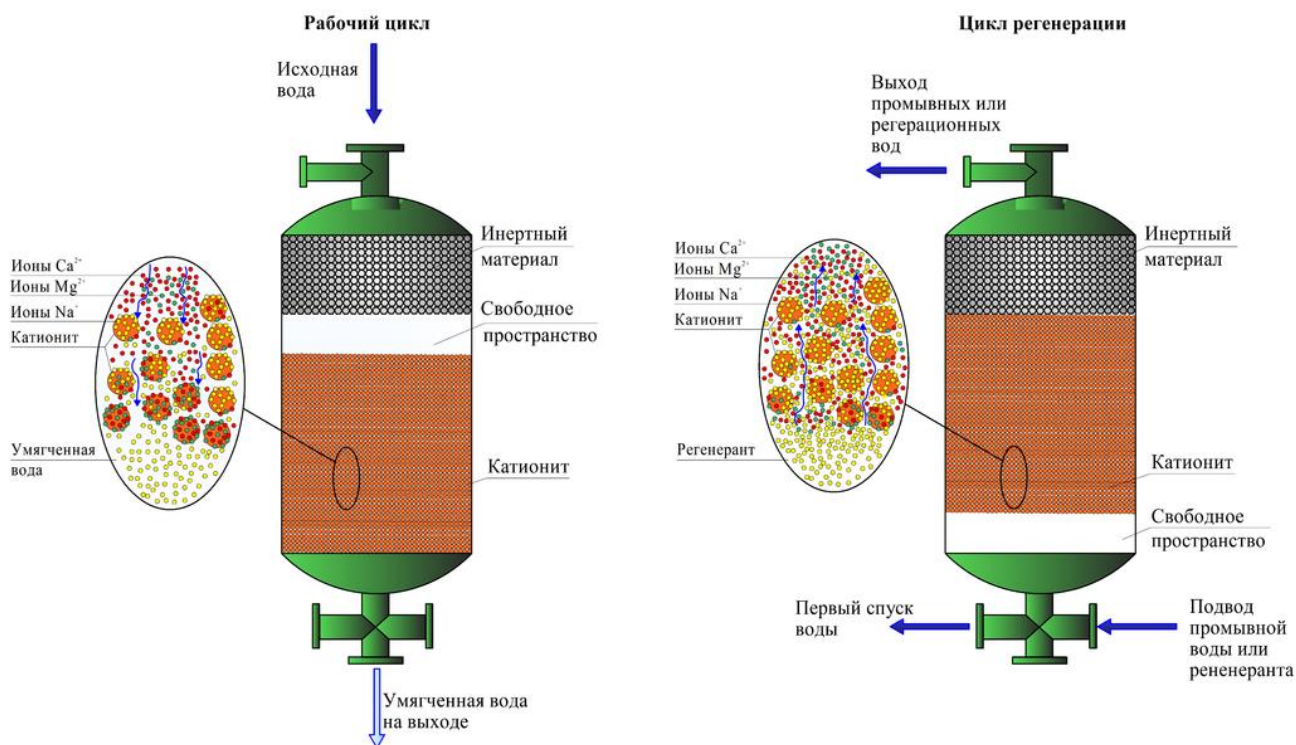


Рисунок 47. Фильтроцикл работы Na-катионитового фильтра

3.4.2.3. Катионирование

Катиониты в зависимости от химического состава и области действия делятся на:

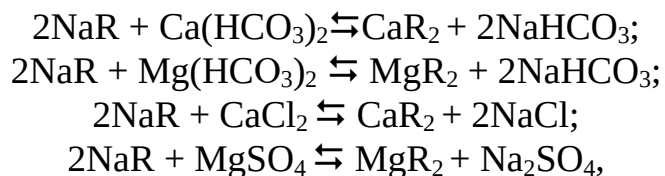
- сильнокислотные катиониты – содержат обменный катион H^+ в составе сульфогруппы – SO_3H , работают в широком диапазоне pH (0–14);
- катиониты средней силы – H^+ входит в состав фосфатной группы – PO_3H , работают при pH = 4–14;
- слабокислотные катиониты – H^+ входит в состав карбоксильной ($COOH$), фенольной группы (OH), работают при pH = 8–14;

На практике применяют в основном катиониты в H^+ и Na^+ форме, методы обработки воды соответственно называют H-катионирование и Na-катионирование. В некоторых случаях используют катионит в NH_4^+ форме.

При Na-катионировании происходит обмен ионов NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на катионы Na^+ . Обычно стадия работы Na-катионитного фильтра заканчивается при достижении заданной концентрации ионов жесткости в фильтрате.

Этот процесс применяется для умягчения воды и имеет самостоятельное значение при подготовке добавочной воды для котлов низкого давления и подпиточной воды для тепловых сетей, если исходная вода имеет малую щелочность.

При натрий катионировании происходят следующие реакции:



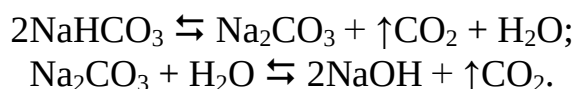
где CaR_2 , MgR_2 , NaR – солевые формы катионита;

R – комплекс матрицы и функциональной группы без обменного иона; его принято считать одновалентным.

При Na-катионировании:

- жесткость воды снижается,
- анионный состав не изменяется,
- щелочность остается постоянной.
- суммарная эквивалентная концентрация катионов, участвующих в этом процессе, также остается постоянной. Однако массовая концентрация катионов в растворе несколько увеличивается, поскольку эквивалентная масса двух ионов натрия выше эквивалентных масс ионов кальция и магния, поэтому солесодержание воды несколько возрастает.

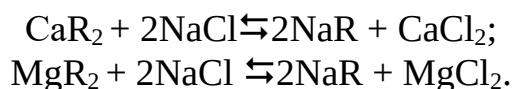
Недостаток процесса: карбонатная жесткость в процессе ионного обмена переходит в бикарбонат натрия и обуславливает высокую натриевую щелочность котловой воды, так как в котле NaHCO_3 превращается в соду и едкий натр.



Удаление свободной углекислоты проводят в декарбонизаторах, в которые умягченная вода направляется после фильтров.

К достоинствам относятся простота метода и дешевизна реагентов.

Регенерация истощенного Na-катионита достигается фильтрованием через него раствора поваренной соли NaCl концентрацией 6–10 %. Протекающие реакции можно записать в следующей форме:



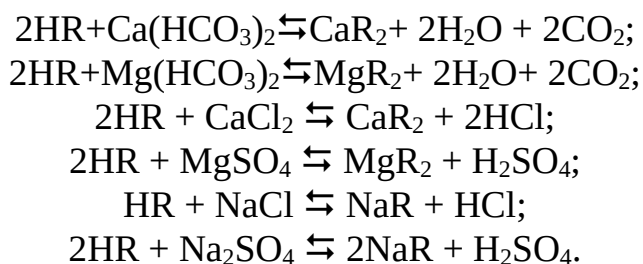
Поваренная соль применяется для регенерации вследствие ее доступности. Получающиеся при этом хлориды кальция и магния хорошо растворимы и легко удаляются с регенерационным раствором и отмывочной водой.

Для более глубокого умягчения воды, а также в целях экономии поваренной соли и увеличения продолжительности фильтроцикла применяют двухступенчатое Na-катионирование. В этом случае в фильтрах первой ступени вода подвергается умягчению до остаточной жесткости 0,05–0,20 ммоль/кг при обычных скоростях фильтрования (15–20 м/ч). Затем умягченная вода пропускается через фильтры второй ступени катионитной установки, в которой жесткость предварительно умягченной воды удастся снизить до

0,03–0,01 ммоль/кг. Незначительное содержание удаляемых катионов воде, поступающей на фильтры второй ступени, позволяет осуществлять фильтрование через них с большой скоростью (30–50 м/ч). Наличие фильтров второй ступени создает так называемый барьер, препятствующий «проскоку» удаляемых катионов при различного рода случайных отклонениях в условиях работы фильтров первой ступени (не своевременное отключение на регенерацию, недостаточная отмывка после регенерации, нарушение гидравлического режима). Поэтому натрий – катионитные фильтры второй ступени зачастую называют барьерными.

При Н-катионировании происходит обмен всех катионов, находящихся в воде, на катион водорода из катионита. Следовательно, фильтрат будет иметь кислую реакцию.

В процессе фильтрования из воды поглощаются все содержащиеся в ней катионы, а в воду переходит эквивалентное количество H^+ ионов. Кроме того, происходит разрушение ионами водорода бикарбонатной щелочности воды с образованием свободной углекислоты ($HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2$). Протекают следующие реакции:

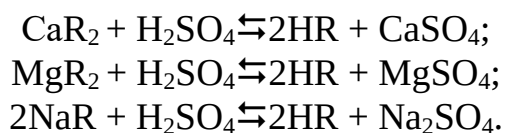


В результате этих реакций общая жесткость снижается до 0,01 ммоль/кг, а карбонатная жесткость полностью удаляется, вследствие чего происходит устранение щелочности воды и снижение солесодержания. В процессе Н-катионирования все катионы заменяются катионами водорода H^+ , а присутствующие в исходной воде соли: сульфаты, хлориды и нитраты кальция, натрия и другие, преобразуются в свободные минеральные кислоты: серную, соляную, азотную, кремниевую. Общая кислотность фильтрата равна сумме содержащихся в воде анионов минеральных кислот SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- и др.

Н-катионированная вода является кислой, непригодной для питания паровых котлов, поэтому этот метод всегда сочетают с Na-катионированием или анионированием, что дает возможность нейтрализовать кислотность и снизить щелочность обработанной воды.

При умягчении воды Н-катионитные фильтры отключаются на регенерацию по проскоку ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} в фильтрат, а при химическом обессоливании – по проскоку катионов Na^+ , то есть при снижении кислотности фильтрата.

Регенерация производится 1–1,5 % раствором серной кислоты, как более дешевой и удобной по сравнению с соляной. Последняя также может применяться для регенерации (например, для вод с высоким содержанием Na^+). Реакции регенерации описываются следующими уравнениями:



При регенерации катионита соляной кислотой продуктами регенерации являются хлориды кальция, магния, натрия, хорошо растворимые в воде. При использовании серной кислоты один из продуктов регенерации сульфат кальция (CaSO_4) обладает ограниченной растворимостью и способен «загипсовывать» катионит. Это обстоятельство заставляет ограничивать крепость регенерационного раствора до 1–1,5 % или осуществлять ступенчатую регенерацию: сначала 1 % раствором H_2SO_4 , а затем, когда основная масса Ca^{2+} и Mg^{2+} вытеснена и опасности гипсования уже нет, более крепким 5–6 % раствором кислоты для более полного вытеснения поглощенных катионитом ионов. Скорость пропуска регенерационного раствора выбирают также исходя из условий предотвращения кристаллизации гипса, а не диффузии при обмене ионов, как при Na-катионировании. Для сокращения времени контакта раствора кислоты с катионитом скорость фильтрования принимают 10–15 м/ч. По этой же причине, а также во избежание усиления коррозии оборудования, не допускается повышение температуры обрабатываемой воды и регенерационного раствора.

Иногда применяется «голодная регенерация» Н-катионитных фильтров. В этом случае при катионировании происходит не глубокое умягчение исходной воды, а разрушение ее карбонатной щелочности без образования кислого фильтрата. Это достигается тем, что фильтры регенерируются таким количеством кислоты, которого недостаточно для вытеснения всех катионов, ранее поглощенных из воды. Это приводит к расположению в верхних частях фильтрующего слоя обменного иона водорода H^+ (отрегенерированный слой), а в нижних слоях – обменных катионов кальция и магния. В слоях, находящихся в H^+ -форме протекают реакции обмена улавливаемых из воды ионов на ионы водорода, который переходит в воду с образованием сильных кислот и угольной кислоты. В ниже расположенных слоях ионы водорода сильных кислот обмениваются на ионы кальция, магния, натрия. Слабая угольная кислота, диссоциация которой подавлена в присутствии сильных кислот, значительную часть слоя проходит «транзитом» и обменивает некоторое количество ионов водорода уже в нижних слоях, обуславливая появление щелочности. С течением времени количество обменных ионов H^+ уменьшается и одновременно происходит их перемещение из вышележащих слоев в нижележащие. К моменту окончания рабочего цикла все количество введенных при регенерации ионов H^+ оказывается израсходованным на разрушение щелочности исходной воды. В момент повышения щелочности фильтр выводится на регенерацию. Прошедшая через такой слой вода не содержит сильных кислот и имеет незначительную щелочность ($\text{Щ} = 0,2\text{--}0,3$ мг-экв/кг). Последующим фильтрованием Н-катионированной воды после удаления из нее свободной углекислоты через две ступени Na-катионирования достигается необходимая глубина ее умягчения (не больше 5 ммоль/кг).

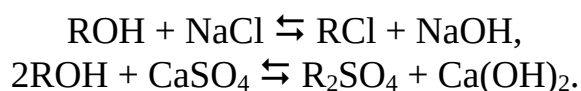
Режим «голодной регенерации» отличается от других режимов регенерации с недостатком кислоты тем, что на протяжении всего рабочего цикла обеспечивается нулевая кислотность фильтрата и минимальная щелочность. Любые другие модификации регенерации с недостатком кислоты не обеспечивают этого требования.

3.4.2.4. Анионирование

Аниониты в зависимости от химического состава делятся на:

- слабоосновные (содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы), способные к обмену анионов только в кислой среде;
- сильноосновные (содержат четвертичные аммониевые основания), способные к обмену анионов как в кислой, так и в щелочной средах.

Присоединение молекулы воды аммонийной группировкой, например, по схеме $\text{RNH}_2:\text{H} \mid \text{OH}$, приводит к получению анионита с обменной OH-группой, которая может быть заменена любым анионом по реакции:

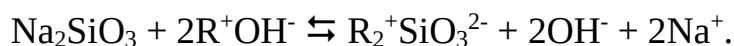


К реакциям поглощения из воды анионов сильных кислот способны все аниониты как сильноосновные, так и слабоосновные. Удаление из воды анионов слабых кислот происходит только сильноосновными анионитами, причем обменным ионом должен быть только ион OH^- .

Слабоосновные иониты характеризуются неодинаковой способностью к поглощению различных анионов, для большинства из них справедливым является следующий ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, в котором каждый предыдущий ион поглощается более активно и в большем количестве, чем последующий. Согласно ряду селективности для низкоосновных анионитов впереди идущей является зона ионов хлора, и они первыми проскакивают в фильтрат. По концентрации хлоридов фильтр выводится на регенерацию.

При использовании высокоосновных анионитов впереди идущей является зона наименее сорбируемой кремниевой кислоты. Над ней располагается смешанная зона поглощения кремниевой кислоты и бикарбонат-иона, а еще выше – смешанная зона этих анионов и анионов сильных кислот. По величине допускаемого проскока кремния фильтр выводится на регенерацию.

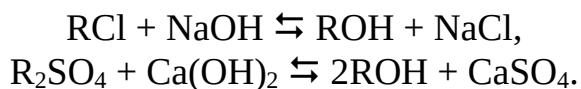
Глубокое обескремнивание и высокая кремнеемкость анионитов достигаются лишь при низких значениях pH (т. е. когда в воде есть кремниевая кислота). Пропускание раствора соли кремниевой кислоты сопровождается появлением в фильтруемой воде гидроксильного иона, тормозящего процесс поглощения иона кремниевой кислоты:



Поэтому для глубокого обескремнивания воды важно наиболее полной удаление из нее всех катионов.

Для регенерации истощенных анионитов могут применяться щелочи (NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3) в зависимости от обменного аниона и технологической схемы обработки воды. В схемах глубокого и полного

обессоливания используется только едкий натр. Раствор щелочи концентрацией 4 % пропускается через слой анионита, в котором протекают реакции:



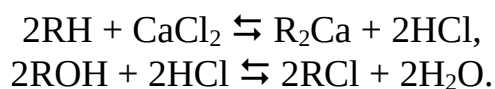
Необходимая концентрация регенерационного раствора в случае слабоосновных ионитов составляет 2–4 %, для сильноосновных – 4 % (едкий натр, бикарбонат натрия или соду нельзя, так как регенерация будет недостаточно полная и произойдет увеличение концентрации противоиона).

С течением времени некоторые аниониты «стареют» вследствие окисления их растворенным в воде кислородом и загрязнения органическими веществами. В стареющих анионитах изменяются их технологические качества и снижается РОЕ.

Таким образом, аниониты не применяются как самостоятельная стадия очистки воды. Сильноосновные иониты в схемах полного химического обессоливания предназначены для обескремнивания, их обменная емкость характеризуется рабочей кремнеемкостью, выраженной количеством грамм-эквивалентов HSiO_3^- , которое может извлечь из воды 1 м³ набухшего ионита в результате обменной реакции.

3.4.2.5. Обессоливание

Применяя двухступенчатую фильтрацию воды последовательно через Н-катионитную, и ОН-анионитную смолу можно произвести полное обессоливание воды, т. е. удалить и катионы и анионы:



В качестве рабочей формы анионитов применяют ROH , $\text{R-CO}_3\text{H}$ и R_2CO_3 . Взаимодействие в растворе обменных ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} с ионами H^+ приводит к образованию молекул H_2CO_3 , удаляемых затем в декарбонизаторах.

При проектировании технологии глубокого химического обессоливания учитывают, что наличие в Н-катионированной воде свободной углекислоты, более сильной, чем кремниевая, уменьшает кремнеемкость анионита и вызывает более ранний пропуск ионов HSiO_3^- . Поэтому перед поступлением на слой сильноосновного анионита из воды необходимо наиболее полно удалить CO_2 , для чего в схему включается декарбонизатор. Еще сильнее снижает кремнеемкость наличие в воде ионов Na^+ , так как помимо истощения анионита анионами, уравнивающими эти катионы, увеличивается концентрация в фильтрате противоиона OH^- , что резко ухудшает глубину обескремнивания. При этой схеме в обессоленной воде отсутствуют ионы жесткости и анионы сильных и слабых кислот. Ионы Na^+ и HSiO_3^- находятся в пределах чувствительности химического анализа. Такая схема (рис. 48) применяется для подготовки воды для барабанных котлов высокого давления.

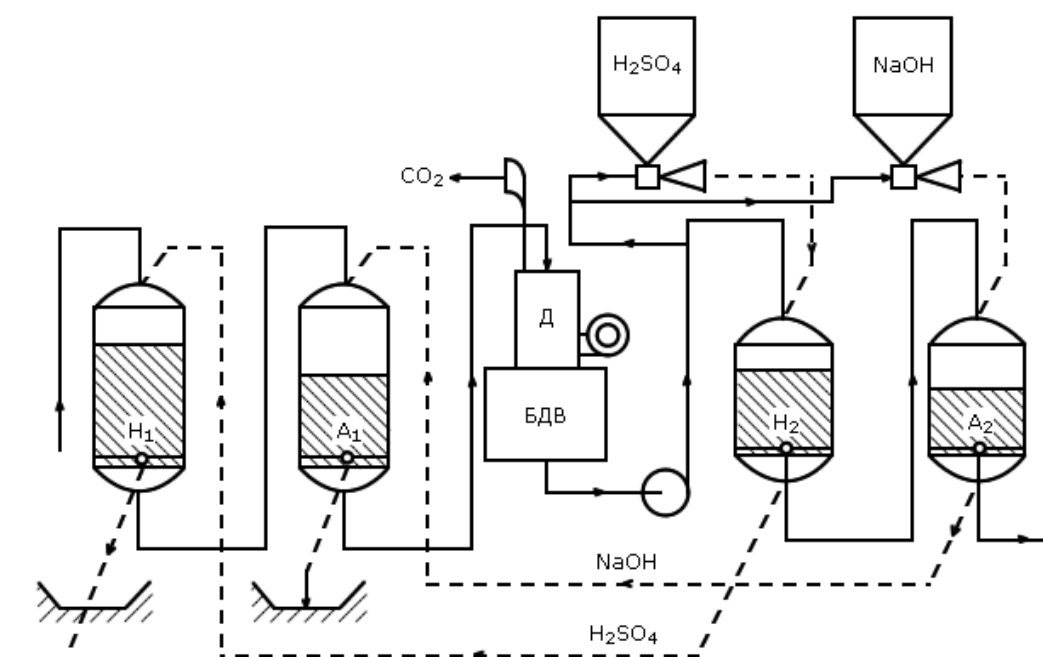


Рисунок 48. Схема полного химического обессоливания:
 H_1 и H_2 – катионитные фильтры 1-й и 2-й ступеней; A_1 и A_2 – анионитные фильтры 1-й и 2-й ступеней с загрузкой соответственно низкоосновными и высокоосновными анионитами; Д – декарбонизатор; БДВ – бак декарбонизованной (частично обессоленной) воды; H_2SO_4 – кислота для регенерации Н-катионитных фильтров; NaOH – едконатриевая щелочь для регенерации ОН-анионитных фильтров

Режим регенерации фильтров при полном обессоливании представлен в таблице 8.

Таблица 8. Режим работы фильтров глубокого обессоливания

Фильтр	H_1	A_1	H_2	A_2
Обменный ион	H^+	OH^-	H^+	OH^-
Загрузка	Сильнокислотный катионит	Низкоосновной анионит	Сильнокислотный катионит	Высокоосновной анионит
Регенерация	1 % H_2SO_4	4 % NaOH	3 % H_2SO_4	4 % NaOH
Улавливаемые ионы	Все катионы	Анионы сильных кислот	Все проскоки	Проскоки сильных и анионы слабых кислот
Отключение на регенерацию	По проскоку Na^+	По проскоку Cl^-	По объему воды	По проскоку $HSiO_3^-$

При работе по этой схеме в воду могут попадать проскоки кремниевой кислоты, а также продукты регенерации при неполной отмывке Н-катионитного и анионитного фильтров вторых ступеней.

3.4.2.6. Фильтр смешанного действия

Фильтры смешанного действия (ФСД) (рис. 49) применяются при обессоливании и обескремнивании конденсатов, а также в качестве барьерных фильтров (III ступень) на установках обессоливания природной воды.

Загрузка фильтра состоит из смеси сильнокислотного катионита в Н-форме и сильноосновного анионита в ОН-форме. При пропуске через ФСД воды происходит глубокое обессоливание и обескремнивание воды, благодаря наличию в нем огромного числа ступеней Н- и ОН-ионирования. Наиболее подходящими для загрузки в ФСД являются катионит КУ-2 и анионит АВ-17.

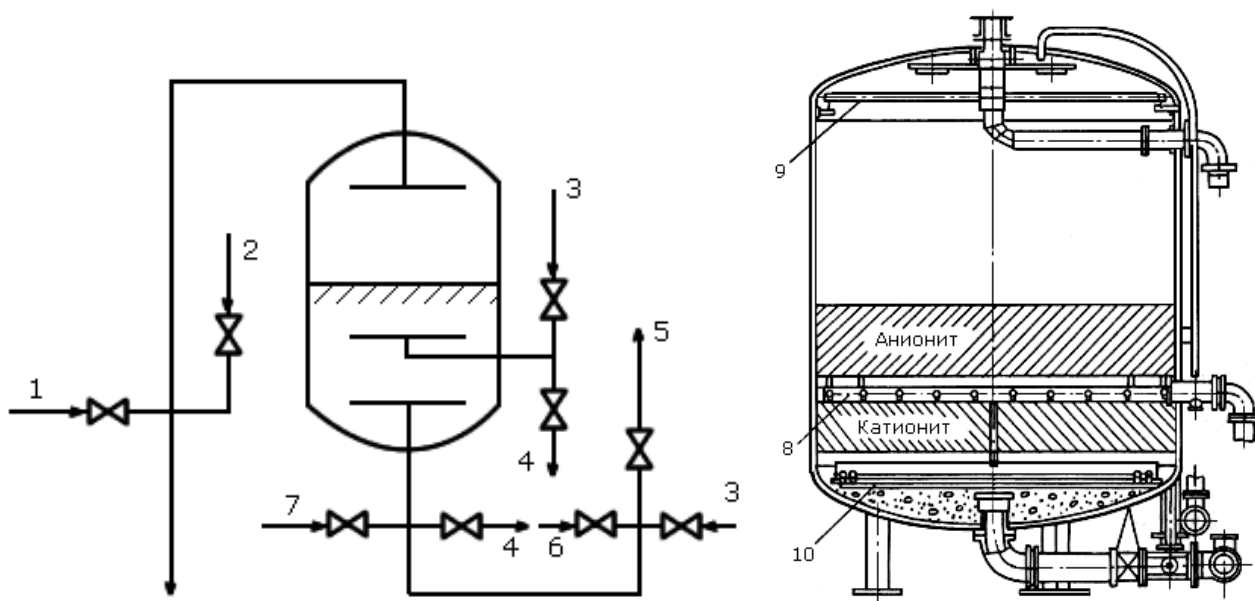


Рисунок 49. Общий вид фильтра смешанного действия:

1 — подвод обрабатываемой воды; 2 — подвод регенерационного раствора щелочи; 3 — подвод обессоленной воды; 4 — спуск в дренаж; 5 — выход фильтрата; 6 — подвод регенерационного раствора кислоты; 7 — подвод сжатого воздуха; 8 — средняя дренажная система; 9, 10 — верхняя и нижняя дренажные системы

Недостаток этой технологии заключается в необходимости разделения, раздельной регенерации и тщательного перемешивания катионита и анионита для восстановления сорбционной способности ионитов (внутренняя регенерация). Она производится следующим образом. В фильтре установлено три распределительных устройства: верхнее, среднее и нижнее. Верхнее служит для подвода исходной воды, подачи регенерационного раствора щелочи и воды на отмывку, для отвода в дренаж воды при взрыхлении загрузки. Среднее служит для подачи регенерационного раствора кислоты и вывода отработанного регенерационного раствора щелочи. Нижнее предназначается для вывода обессоленной воды и отработанного раствора кислоты, и для подачи в фильтр воды для разделения ионитов и воздуха для их перемешивания. При разделении ионитов они располагаются следующим

образом: анионит – в верхней части, катионит – в нижней. Регенерируются слои одновременно или по очереди, тогда через другой слой пропускается «запирающий» поток воды. После отмывки слоев перемешивание производится сжатым воздухом. Продолжительность этого процесса составляет 4–5 часов. Бывают фильтры с внешней регенерацией. Система выносной регенерации состоит из двух, иногда трех фильтров-регенераторов. При внешней регенерации иониты заменяются заранее отрегенерированной смесью катионита и анионита путем гидроперегрузки в течение 1 часа. Это увеличивает долю рабочего времени ФСД. Кроме того, упрощаются конструкции внутренних устройств и наружных коммуникаций на фронте фильтра. Применение внешней регенерации исключает возможность попадания регенерационных растворов кислоты или щелочи в фильтрат.

3.4.3. Баромембранные методы

Деминерализация воды ионным обменом и дистилляцией позволяют опреснять воду, почти полностью обессоливать ее. Однако применение этих методов выявило наличие недостатков: необходимость регенерации, громоздкое и дорогое оборудование, дорогие иониты и др. В связи с этим достаточно широкое распространение получили баромембранные методы обработки воды.

Группа баромембранных методов включает в себя обратный осмос, нанофильтрацию, ультрафильтрацию, микрофильтрацию, которые принципиально отличны от процессов рассмотренного ранее фильтрования: при их осуществлении образуется не осадок, а лишь два раствора с разными концентрациями примесей. Образование осадка на мембранах недопустимо во избежание их засорения и снижения эффективности работы.

Известно, что примеси различаются как по химическому составу, так и по степени дисперсности. На рисунке приведен спектр размеров различных примесей и возможные методы фильтрования через материалы с различной проницаемостью.

В соответствии с диаметрами ионов электролитов, молекулярной массой и размером органических веществ, наличием коллоидов в мембранной технологии для извлечения механических и биологических частиц, крупных молекул, полимеров применяется процесс ультрафильтрации (относящийся к механическим процессам), а для разделения растворов на молекулярном уровне используют процессы обратного осмоса и нанофильтрации (рис. 50). Для защиты ультрафильтрационных аппаратов от поступления на них грубодисперсных примесей с размером более 200 мкм, предусматривается включение в схему предочистки сетчатых или дисковых самопромывных устройств для микрофильтрации.

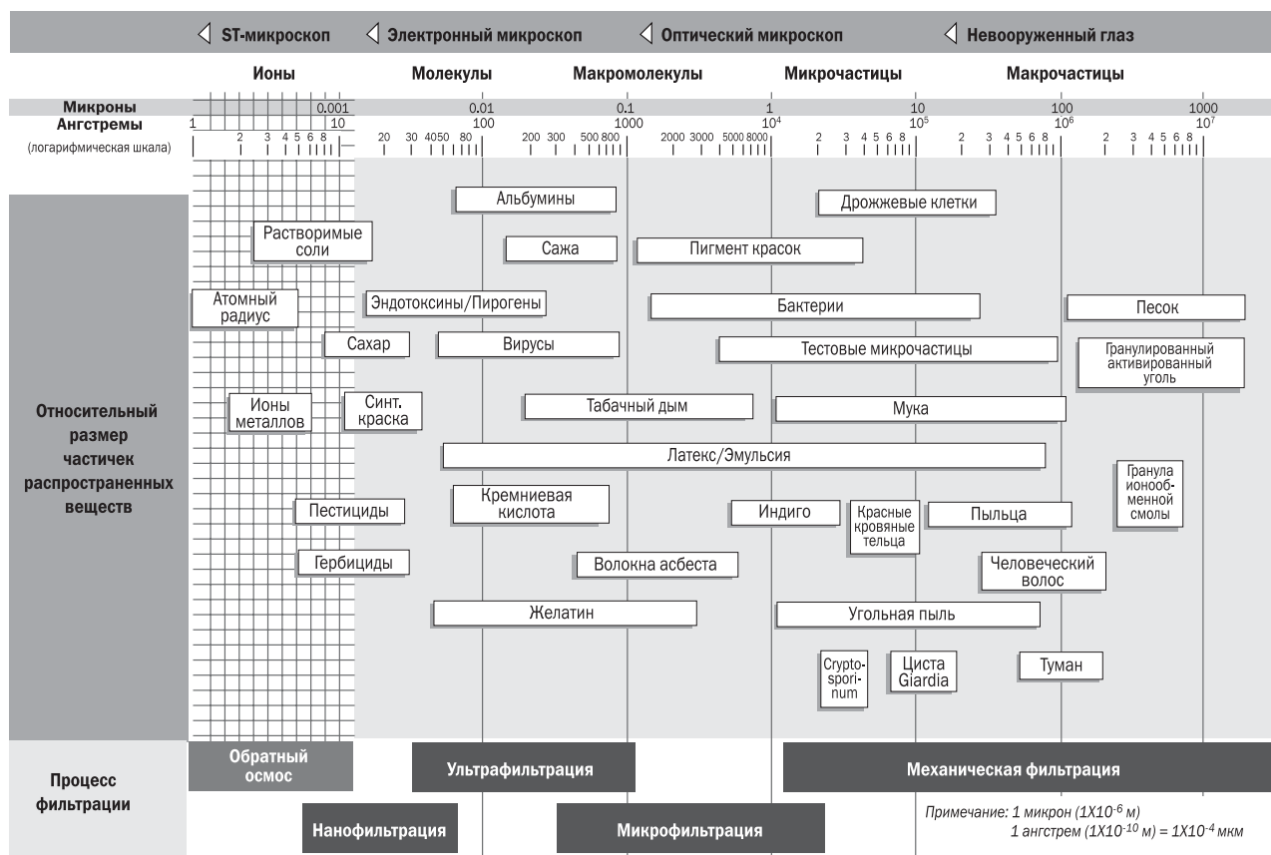


Рисунок 50. Фильтрующая способность мембранных аппаратов

Обратный осмос (размеры пор 1–15 Å, рабочее давление 0,5–8,0 МПа) применяется для деминерализации воды, задерживает практически все ионы на 92–99 %, а при двухступенчатой системе и до 99,9 %.

Нанофильтрация (размеры пор 10–70 Å, рабочее давление 0,5–8,0 МПа) является разновидностью обратного осмоса, в котором используются поры более крупного размера, задерживающие «крупные» многовалентные ионы железа, кальция, стронция, хрома, сульфат-ионы и т.д. на 80–90 %, но слабо задерживают одновалентные ионы натрия, хлоридов – на 30–50 %. Используют для отделения красителей, пестицидов, гербицидов, сахарозы, некоторых растворенных солей, органических веществ, вирусов и др.

Ультрафильтрация (размеры пор 30–1000 Å, рабочее давление 0,2–1,0 МПа) применяется для отделения некоторых коллоидов (кремния, например), вирусов (в том числе полиомиелита), угольной сажи, разделения на фракции молока и др.

Микрофильтрация (размеры пор 500–20000 Å, рабочее давление от 0,01 до 0,2 МПа) используется для отделения некоторых вирусов и бактерий, тонкодисперсных пигментов, пыли активных углей, асбеста, красителей, разделения водо-масляных эмульсий и т.п. Чем более крупные поры образованы в мембране, тем более понятен процесс фильтрации через мембрану, тем более он по физическому смыслу приближается к так называемому механическому фильтрованию.

Обратноосмотические и нанофильтрационные мембраны являются абсолютно непроницаемыми для любых микроорганизмов. Поэтому вода после обработки на таких установках является стерильной.

Сущность метода обратного осмоса заключается в следующем. Если с одной стороны полупроницаемой мембраны, которая пропускает только молекулы воды, поместить чистую воду, а с другой стороны – водный раствор какого-либо вещества (т. е. очищаемую воду), то в такой системе будет наблюдаться следующее. Благодаря диффузии из-за разности концентраций молекул воды в разных отсеках происходит переход молекул воды в объем с их меньшей концентрацией (рис. 51а), т. е. в отсек солевого раствора, объем которого постепенно увеличивается, раствор разбавляется, разность концентраций молекул воды уменьшается, тормозя дальнейший их односторонний перенос. В состоянии равновесия уровни в обеих частях ячейки не будут изменяться, а установившееся гидростатическое давление определяется как осмотическое давление раствора (рис. 51б). Если со стороны раствора приложить внешнее давление, превышающее осмотическое, то скорость перехода молекул воды из раствора через полупроницаемую мембрану будет большей, чем скорость перехода в раствор. Это приведет к получению чистой воды в отсеке за мембраной и концентрированию примесей в растворе, к которому приложено внешнее давление (рис. 51в).

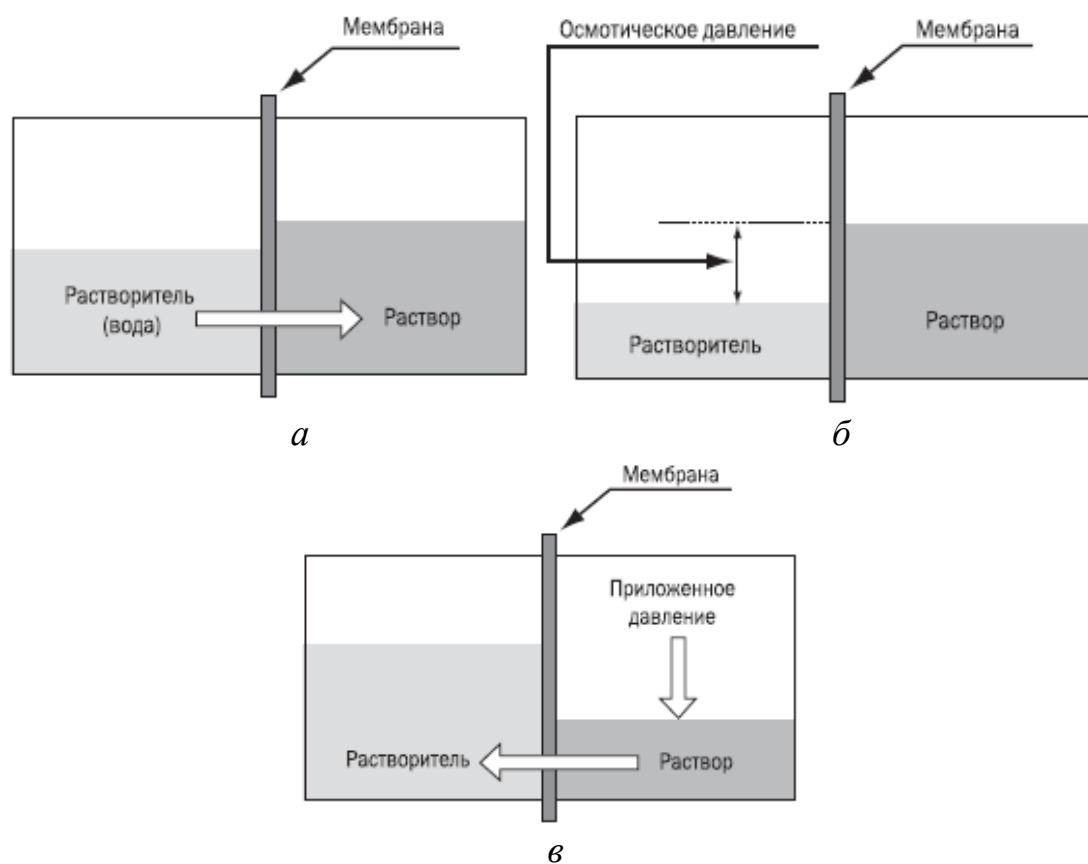


Рисунок 51. Принципиальная схема прямого и обратного осмоса:
а – начало осмотического переноса; *б* – равновесное состояние; *в* – обратный осмос

Мембраны могут иметь различную структуру (рис. 52).

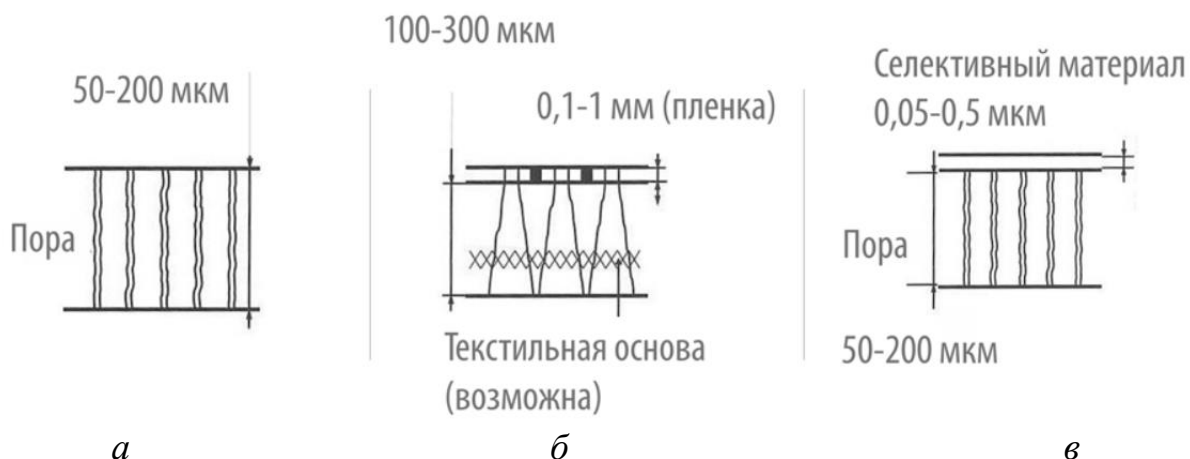


Рисунок 52. Структура мембран:

a – однородная, *б* – асимметричная, *в* – композитная

Однородные (симметричные) мембраны характеризуются однородностью структуры по всей толщине. Они могут быть пористыми или плотными. Могут быть использованы в микрофильтрации.

Асимметричные мембраны изготавливаются из одного материала и образованы двумя наложенными друг на друга слоями: наружной пленкой, имеющей очень малую толщину (0,1–1,0 мкм), и гораздо более толстым (100–300 мкм) подстилающим слоем, часто упрочняемым текстильной основой. Способность таких мембран к разделению в первую очередь определяется свойствами наружной пленки, тогда как подстилающий слой обеспечивает механическую прочность мембраны, не оказывая сопротивления переносу вещества. Мембраны с асимметричной структурой используются в ультрафильтрации, обратном осмосе и нанофильтрации.

Композитные мембраны стали разрабатывать сравнительно недавно. Они позволяют формировать слой исключительно тонкой пленки на имеющейся пористой основе, которая сама по себе иногда тоже является асимметричной. Два соединяемых материала обычно имеют разную природу, что позволяет наилучшим образом использовать свойства каждого из них (механические свойства одного и селективность другого). Композитные мембраны используются в ультрафильтрации, обратном осмосе и нанофильтрации.

Мембраны, используемые в баромембранных технологиях, должны иметь:

- однородную характеристику по размерам для высокой селективности;
- анизотропное строение;
- высокую проницаемость (удельную производительность);
- химическую стойкость по отношению к рабочим, регенерирующим и стерилизующим средам;
- стабильность характеристик во времени;
- механическую прочность.

Этим требованиям удовлетворяют в основном мембраны с асимметричной структурой и композитные мембраны, в которых имеется крупнопористая подложка (целлюлозная, лавсановая, полисульфоновая) с нанесенным на нее очень тонким фильтрующим слоем из ацетатов целлюлозы или ароматических полиамидов. Обычно композиционные тонкослойные мембраны имеют следующую структуру: нижний слой представляет собой крупнопористую армирующую подложку, на которую нанесена тонкопористая ультрафильтрационная мембрана толщиной около 1 мкм, покрытая третьим ультратонким (толщиной около 0,03 мкм) рабочим разделительным слоем, имеющим защитное покрытие. Функциональное назначение основы – воспринимать механические нагрузки, а каждый слой с высокой пористостью поддерживает следующий слой с меньшим размером пор.

Для производства ультрафильтрационных мембран также используют неорганические (керамические) материалы на основе оксидов Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO_2 . Керамические мембраны характеризуются долговечностью, высокой физической, химической и бактериальной стойкостью, что позволяет им работать в самых жестких условиях. Их применение ограничено нижним пределом размеров пор – около 0,05–0,10 мкм и невысокой плотностью упаковки в мембранных модулях.

Помимо прочего, чем меньше размер задерживаемых частиц, и, соответственно, пор мембраны, тем больше должно быть прикладываемое давление (табл. 9).

Таблица 9. Сравнение свойств разных типов мембран

Процесс	Обратный осмос	Нанофильтрация	Ультрафильтрация	Микрофильтрация
Тип мембраны	Асимметричная	Асимметричная	Асимметричная	Асимметричная, симметричная
Поддерживающий слой, мкм	150	150	150–250	10–150
Разделительный слой, мкм	1	1	1	–
Размер удаляемых частиц, мкм	0,001–0,0001	0,010–0,001	0,10–0,01	4,00–0,01
Материал мембраны	Ацетаты целлюлозы, композитные	Ацетаты целлюлозы, композитные	Ацетаты целлюлозы, полисульфон, ПВДФ, композитные	Ацетаты целлюлозы, полипропилен, полисульфон, ПЭ, ПВДФ, лавсан, фторопласты
Рабочее давление, МПа	1,00–7,00	0,35–1,50	0,05–0,70	0,01–0,30

Полупроницаемые мембраны, используемые в установках обратного осмоса, нано- и ультрафильтрации, выпускаются в форме пленок и пластин, полных волокон, трубчатых и рулонных элементов. За счет высокой плотности упаковки мембран и, соответственно, большой удельной площади поверхности наибольшее распространение получили аппараты с рулонными фильтрующими элементами.

Рулонный нанофильтрационный или обратноосмотический мембранный элемент представляет собой неразборную конструкцию в виде цилиндра, закрытого с торцов перфорированными крышками.

Сборка элементов начинается с заготовки мембранных пакетов – двух мембранных листов прямоугольной формы, накладываемых один на другой, когда барьерные слои оказываются наружу. Внутри между мембранами прокладывается дренажный материал (ткань) для отвода пермеата (фильтрата). Края пакетов проклеиваются (иногда используется температурная сварка) по всему периметру, за исключением одной короткой стороны. Этой короткой стороной мембранные пакеты (один или несколько) присоединяются (приклеиваются) к центральной перфорированной трубе сбора и отвода пермеата таким образом, чтобы пермеат мог беспрепятственно отводиться от внутренних поверхностей мембранных листов и через дренажную ткань попадать в центральную трубу (рис. 53).

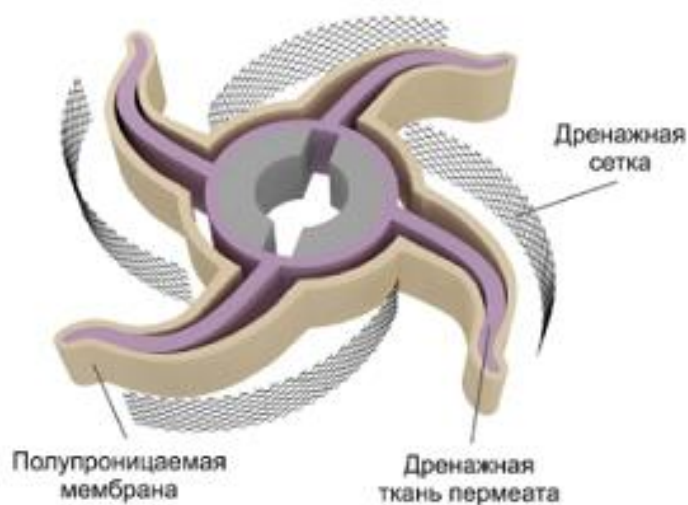


Рисунок 53. Сечение мембранного элемента

Затем этот пакет (или несколько пакетов) плотно накручивается на центральную перфорированную трубу, но при наложении на соседний мембранный пакет прокладывается дополнительный лист (листы – если используется несколько мембранных пакетов) дренажной сетки (спейсера). Эта сетка обеспечивает целостность и прочность мембранного элемента и требуемое расстояние между пакетами мембран для прохождения исходной воды и концентрата. Толщина такой сетки, как правило, 0,71 и 0,86 мм соответственно. Сетка также способствует турбулизации потока исходной воды между поверхностями мембран, что позволяет снизить эффект

концентрационной поляризации. Из-за повышения концентрации растворенных веществ у поверхности мембраны снижаются ее селективность и удельная производительность, что в итоге может стать фактором, лимитирующим проницаемость мембран, и привести к частичному их разрушению и модификации мембран.

После завершения намотки поверхность мембранного элемента заключается в легкий корпус (защитное покрытие), основное назначение которого – обеспечить требуемые геометрические размеры элемента и предохранить пакеты мембран от повреждений в процессе транспортировки и монтажа. Торцы мембранного элемента закрываются перфорированными крышками, которые обеспечивают соблюдение геометрических размеров и прочность мембранного элемента, а также предохраняют от так называемого телескопического эффекта, когда мембранные пакеты могут смещаться относительно друг друга. Таким образом, поток исходной воды может проходить вдоль мембранных листов, а образующийся после разделения пермеат будет отводиться по центральной трубе (рис. 54).



Рисунок 54. Строение обратноосмотического элемента в сборе

Если в мембранном корпусе устанавливается несколько мембранных элементов, то они устанавливаются последовательно – друг за другом. При этом центральные трубы пермеата между мембранами объединяются специальными муфтами (рис. 55). Наиболее часто сами корпуса мембранных элементов не соединяются между собой. Но в случае использования мембран в сложных условиях, таких как высокие значения рабочих давлений (и изменяющихся давлений), переменная температура, частое проведение химических промывок, рекомендуется применять мембранные элементы со специальными крышками. Минимальное количество элементов в корпусе – один, а максимальное, как правило, – восемь.

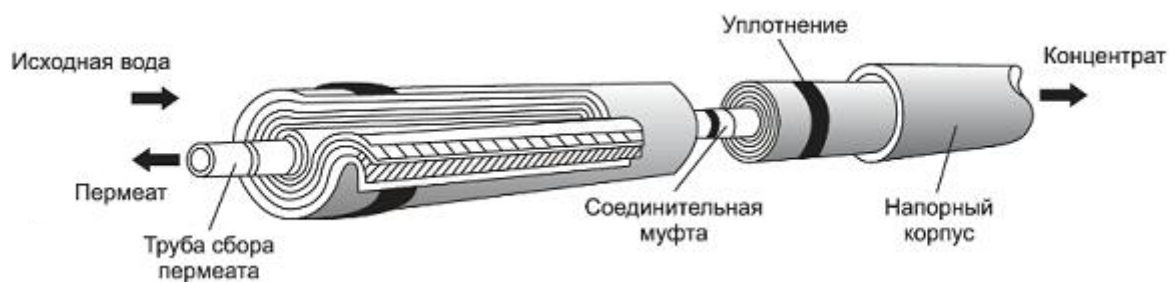


Рисунок 55. Сборка блока фильтрующих элементов

Обычно несколько модулей собирают в мембранную сборку (каскад). Пример представлен на рисунке 56.

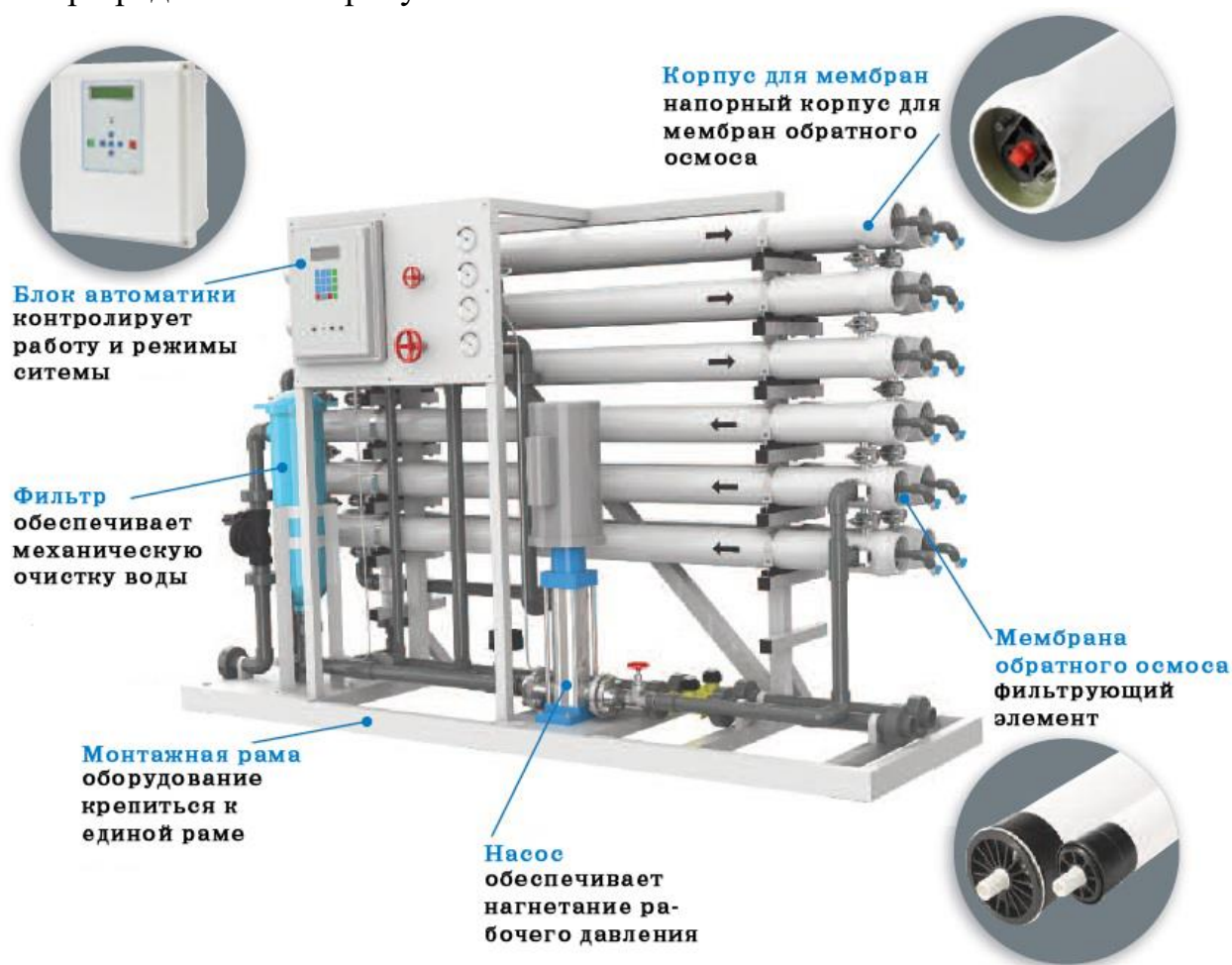


Рисунок 56. Промышленный мембранный модуль

Для более глубокой очистки воды используют многоступенчатые мембранные модули, где модуль второй ступени является барьерным.

Промывку мембран осуществляют в очередности: щелочь/вода/кислота/вода.

3.4.4. Электродеионизация

Сущность метода заключается в использовании направленного движения ионов под действием электрического поля [13]. Между катодом и анодом, погруженными в водный раствор, помещаются катионообменные и анионообменные мембраны. При наложении разности потенциалов положительно заряженные ионы начинают двигаться к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду. При этом катионы не могут проходить через положительно заряженную мембрану, а анионы проходят свободно. Аналогично анионы задерживаются отрицательно заряженной мембраной, а катионы проходят через нее. Таким образом, в камерах, образованных отрицательно и положительно заряженными мембранами, раствор концентрируется, а в смежных камерах раствор обессоливается (рис. 57).

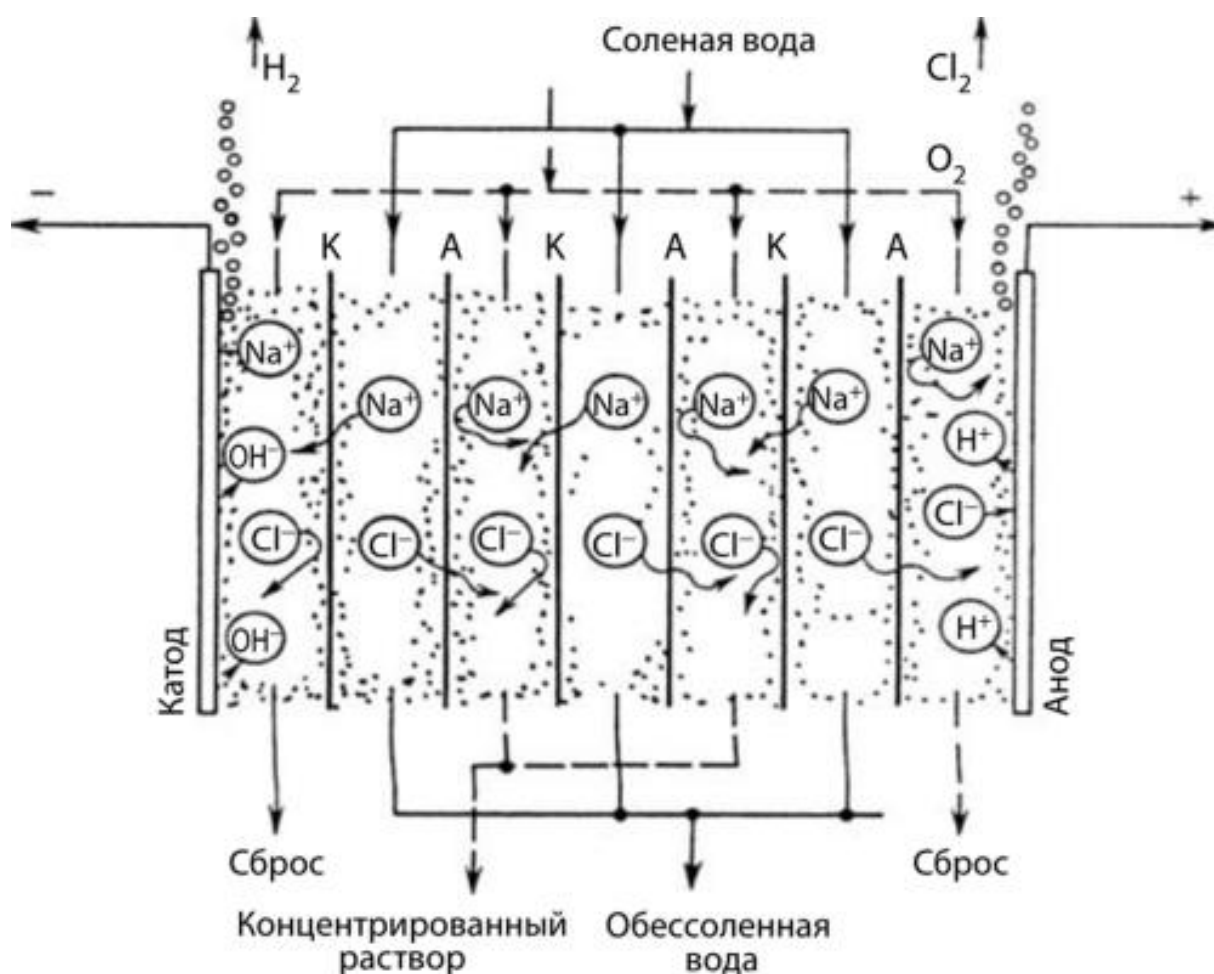


Рисунок 57. Принцип работы электродеионизационной установки

В приэлектродных камерах осуществляется электролиз:

на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;

на аноде: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$.

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow (1/2) \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

Для того чтобы осуществить опреснение воды, используют ионообменные мембраны, селективные по отношению к различным ионам, осуществляющие перенос либо катионов, либо анионов.

К ионообменным мембранам предъявляются два главных требования: высокая электропроводность и высокая селективность – высокая проницаемость для одних ионов и высокое диффузионное сопротивление для ионов с противоположным знаком заряда. Кроме того, мембраны должны обладать высокой механической прочностью, небольшой степенью набухания.

Селективность ионитовых мембран – способность пропускать ионы с зарядом одного знака – обусловлена наличием в их полимерной матрице фиксированных ионогенных групп. Электрическое поле, создаваемое ионогенными группами, препятствует прохождению через мембрану ионов с зарядом того же знака, что и заряд ионогенной группы.

Существуют два различных типа ионообменных мембран: гетерогенные и гомогенные.

Гетерогенные мембраны получают путем смешения тонко измельченного ионита с пленкообразующим связующим (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид). Получение пленок или листовых мембран осуществляется методом каландрирования или сухого формования. Часто листы мембран «армируют» путем запрессовывания в них сеток из шелка или стойкого в кислотах и щелочах искусственного волокна. Эти мембраны обладают относительно невысокой электропроводностью и селективностью. С целью увеличения электропроводности гетерогенных мембран и повышения их селективности катионитовые мембраны подвергают обработке сульфидирующими агентами.

Гомогенные мембраны получают путем введения ионных групп в полимерную пленку двумя методами:

- 1) сополимеризацией имеющего активные группы мономера со «сшивающим» агентом, например, сополимеризацией пропилстиролсульфоната с дивинилбензолом;

- 2) получением пленки сополимера с введением в готовую пленку активных групп, например, сульфированием стиролдивинилбензольной пленки.

В настоящее время в практике опреснения воды методом электродиализа применяются аппараты конструкции фильтр-пресс. Они представляют собой сборку из чередующихся камер дилуата и рассола, разделенных катионитовыми и анионитовыми мембранами, между которыми находятся рамки из диэлектрика. Толщина рамки определяет толщину камеры. Каналы для подвода и отвода воды в камерах образованы с помощью отверстий в рамках.

Анод и катод в аппарате укрепляются в торцевых плитах. Через отверстия в плитах «пропущены» стяжные болты, с помощью которых происходит сжатие конструкций. Уплотнение всей сборки происходит по площади соприкосновения поверхностей рамок и мембраны (рис. 58). Вся сборка находится в электрическом поле постоянного тока между парой электродов, расположенных по торцам аппарата.

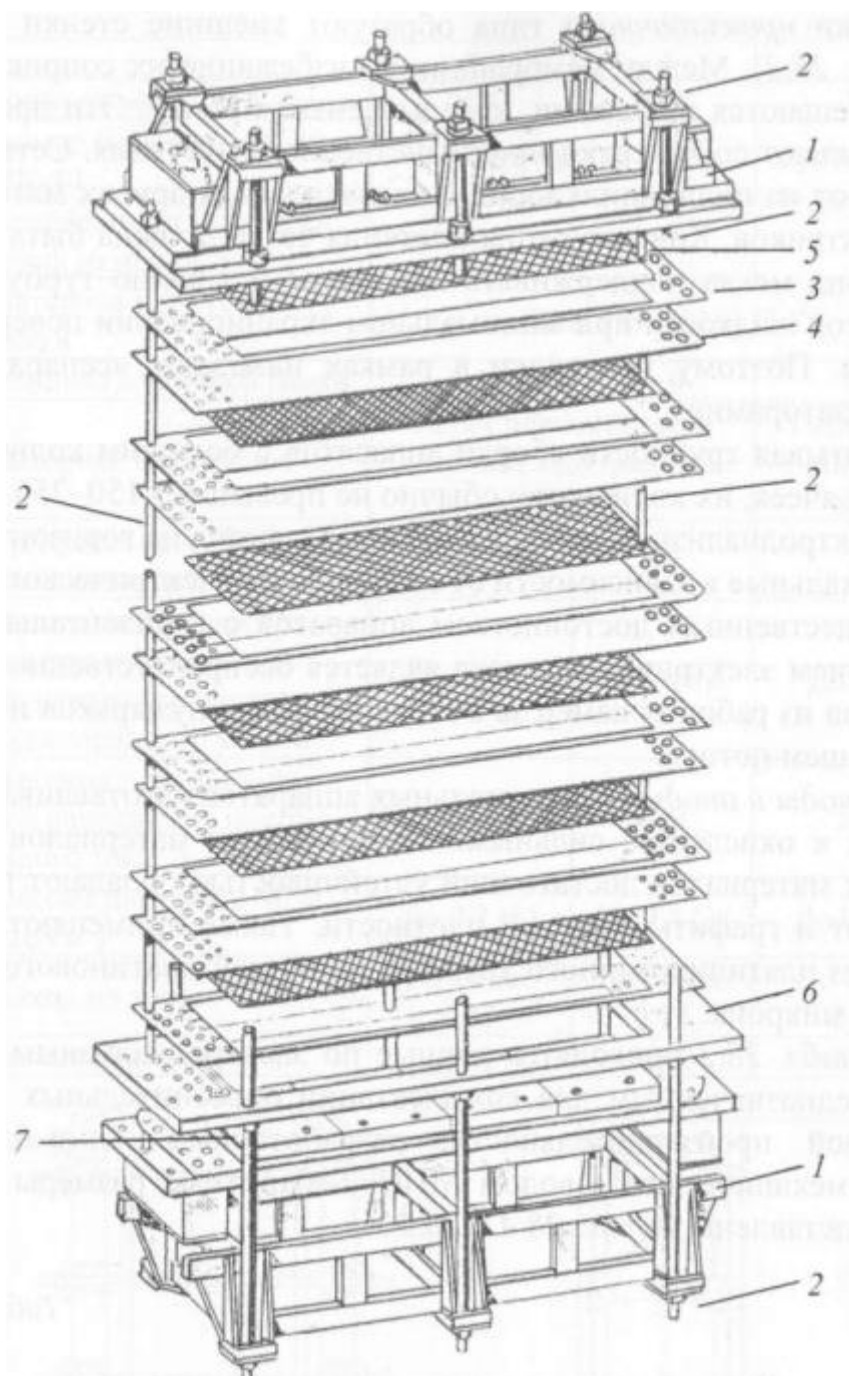


Рисунок 58. Устройство электродиализного аппарата типа фильтр-пресс:

1 – нажимные плиты; 2 – стяжные болты; 3 – рамки; 4 – мембраны;
5 – сепараторная сетка; 6 – электродная камера; 7 – электроды

Учитывая трудности сборки аппаратов с большим количеством рабочих ячеек, их количество обычно не превышает 150–250 штук. Пример промышленной установки для электродиализа приведен на рисунке 59.



Рисунок 59. Промышленная электродеионизация

Электродиализные аппараты подразделяются на горизонтальные и вертикальные в зависимости от направления электрического поля.

В связи с тем, что используемые в электродиализных аппаратах ионообменные мембраны могут «отравляться» органическими веществами (анионообменные мембраны) и многовалентными катионами (катионообменные мембраны), что приводит к ухудшению их свойств (электропроводности и селективности) исходная вода, подаваемая на блок опреснения электродиализом, должна отвечать следующим требованиям:

- содержать взвешенных веществ не более 1,5 мг/л;
- иметь цветность не выше 20°;
- содержать ограниченное количество органических веществ;
- окисляемость ее не должна превышать 5 мг/л;
- содержать железа не более 0,05 мг/л;
- содержать марганца не более 0,05 мг/л.

В случаях, когда величины перечисленных показателей в опресняемой воде превышают указанные пределы, надлежит предусматривать сооружения для предварительной обработки воды.

Таким образом, рассмотрев разные методы обессоливания воды, можно свести данные о них в единую таблицу 10.

Таблица 10. Сравнение методов обессоливания

Параметр	Ионный обмен	Обратный осмос	Электродиализ
Надежность	Макс	Ср	Мин
Степень обессоливания	Макс	Ср	Мин
Удаление органики	Мин	Макс	Мин
Удаление микрофлоры	Мин	Макс	Ср
Удаление взвесей	Мин	Макс	Мин
Удаление растворенных газов	Мин	Мин	Мин
Требования к подготовке	Мин	Макс	Макс
Энергозатраты	Мин	Макс	Макс
Расход реагентов	Макс	Мин	Мин
Расход питающей воды	Мин	Макс	Макс
Объем отходов	Мин	Макс	Ср
Возможность переработки отходов	Макс	Мин	Мин
Возможность сброса отходов	Мин	Макс	Ср

3.5. Обеззараживание воды

Обеззараживание воды может быть осуществлено следующими методами:

- термически;
- воздействием окислителей (хлор, диоксид хлор, гипохлориты натрия и кальция, озон, йод, перманганат калия и т. д.);
- физическим воздействием (ультрафиолетовым облучением, радиоактивным излучением, ультразвуком).

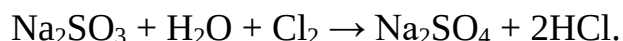
Из перечисленных окислителей на практике отдают предпочтение хлору, озону, гипохлориту натрия, а из физических методов – ультрафиолетовому облучению.

Обеззараживанию подвергается вода, уже прошедшая предшествующие стадии обработки – коагулирование, осветление и обесцвечивание в слое взвешенного осадка (или отстаивание), фильтрование, так как в фильтрате отсутствуют частицы, на поверхности или внутри которых могут находиться в адсорбированном виде бактерии и вирусы, оставаясь, таким образом, вне воздействия обеззараживающих средств.

Эффект обеззараживания воды контролируют, определяя общее число бактерий в 1 см³ воды и количество индикаторных бактерий группы кишечной

палочки в 1 л воды после ее обеззараживания. По ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая» общее число бактерий в 1 см³ неразбавленной воды должно быть не более 100, а количество бактерий группы кишечной палочки в 1 л (коли-индекс) – не более 3. Объем воды, в котором содержится одна кишечная палочка (коли-титр), должен быть не менее 300 мл.

В случаях, когда приходится использовать повышенные дозы хлорсодержащих веществ, впоследствии необходимо проводить дехлорирование воды, которое осуществляют при фильтровании воды через активный уголь (безреагентный метод) или дозирование сульфита натрия, связывающего хлор по уравнению:



4. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В работе любого химического производства образуются сточные воды, имеющие в своем составе достаточно обширную номенклатуру веществ, с использованием которых сопряжено данное производство, а также образующихся в самом процессе (табл. 11). Помимо прочего, любое предприятие имеет ливневые сточные воды и канализацию.

Основными загрязнителями в концентрациях, превышающих ПДК, являются соли тяжелых металлов, нефтепродукты, фенолы, аммиак и взвешенные вещества. Наиболее распространенными и в то же время трудноудаляемыми загрязнениями являются тонкодисперсные взвеси, представляющие собой твердые частицы размером менее 100 мкм, а также нерастворимые жидкие частицы, образующие с водой устойчивые эмульсии самопроизвольно не коагулирующие и не расслаивающиеся в течение длительного времени, в частности, поверхностно-активные вещества.

Таблица 11. Пример состава загрязнений на различных предприятиях химической отрасли [3]

Источники загрязнения	Состав загрязнения
Заводы по производству минеральных и неорганических солей	Неорганические кислоты, щелочи, соли (фториды, сульфаты, фосфаты, карбонаты и др.), тяжелые металлы
Заводы основного органического и нефтехимического синтеза	Жирные кислоты, ароматические соединения, спирты, альдегиды и др.
Заводы по производству синтетических смол, полимеров, синтетических волокон и т. п.	Высокомолекулярные вещества, мономеры и др.
Нефтеперерабатывающие заводы, предприятия по термической переработке топлив	Нефтепродукты, масла, асфальтены и смолы, фенолы, сероорганические соединения, амины и нитросоединения, поверхностно-активные вещества, соли тяжелых металлов и др.
Целлюлозно-бумажная промышленность	Органические вещества (легко окисляемые сахара, органические кислоты, лигнин и его производные, фенолы, фурфурол, скипидар), соединения серы, хлор, минеральные примеси

Существует множество методов очистки сточных вод (рис. 60), которые, как и в случае со схемами водоподготовки, подбирают с учетом специфики работы предприятия, количества и качества образующихся сточных вод, а также нормируемых показателей качества очищенной воды. Эффективность различных методов очистки сточных вод приведена в таблице 12 [2].

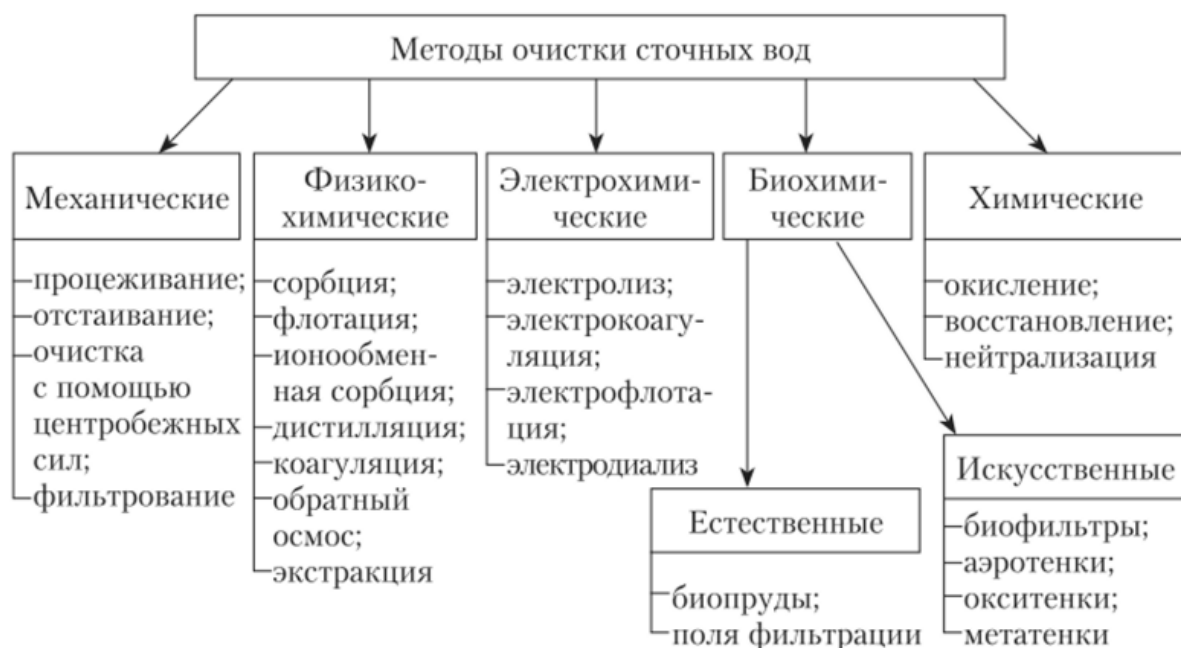


Рисунок 60. Способы очистки сточных вод

Таблица 12. Эффективность некоторых методов водоочистки

Метод очистки	Удаляемые примеси	Степень очистки, %
Биохимическая очистка: – одноступенчатая – двухступенчатая	Органические соединения, нефтепродукты	55–90 93–99
Отгонка	Аммиак	95–95
Ионный обмен	Азот- и фосфоросодержащие соединения, анионные поверхностно-активные вещества	80–95
Электродиализ	Растворенные вещества	10–40
Адсорбция углем	Органические соединения	90–98
Фильтрация	Взвешенные вещества	60–90
Обратный осмос	Растворенные вещества	65–90
Дистилляция	Растворенные вещества	90–98
Флотация	Масла, нефтепродукты, смолы, ПАВ, волокнистые материалы	50–95
Коагуляция	Растворенные и коллоидные органические и неорганические вещества	50–95

5. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Задача 1. Определение щелочности воды

Для определения щелочности воды заданы: объем пробы воды на анализ $V_{\text{пр}}$ (см^3), количество кислоты, затраченное на титрование, $V_{\text{к}}$ (см^3) с концентрацией $C_{\text{к}}$ ($\text{моль}_\text{э} / \text{дм}^3$). При использовании таблицы 13 определить:

- общую щелочность (1–4; 17–20), гидратную щелочность (1–4; 13–20), содержание компонентов общей щелочности (1–20);
- объем соляной кислоты, необходимый для проведения анализа (5–16), содержание компонентов общей щелочности (1–20).

Щелочность воды ($\text{ммоль}_\text{э} / \text{кг}$) рассчитывается по закону эквивалентов следующим образом:

$$\text{Щ} = \frac{C_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}$$

В таблице 3 указаны соотношения между различными формами щелочности в зависимости от содержания $\text{Щ}_\text{о}$ и $\text{Щ}_\text{фф}$.

Таблица 13. Варианты задач для определения щелочности воды

Вариант	$V_{\text{пр}}, \text{см}^3$	$C_{\text{к}}, \text{моль}_\text{э} / \text{дм}^3$	$V_{\text{к}} (\text{Щ}_\text{о}), \text{см}^3$	$V_{\text{к}} (\text{Щ}_\text{фф}), \text{см}^3$	Величина показателя качества воды, $\text{ммоль}_\text{э} / \text{дм}^3$				
					$\text{Щ}_\text{о}$	$\text{Щ}_\text{фф}$	CO_3^{2-}	OH^-	HCO_3^-
1	20	0,1	1,19	0	x	x	x	x	x
2	20	0,1	0,62	0	x	x	x	x	x
3	20	0,1	0,32	0,32	x	x	x	x	x
4	20	0,1	0,41	0,41	x	x	x	x	x
5	20	0,1	x	x	6,22	2,70	x	x	x
6	20	0,1	x	x	6,22	2,57	x	x	x
7	20	0,1	x	x	5,00	2,72	x	x	x
8	20	0,1	x	x	4,20	4,20	x	x	x
9	20	0,1	x	x	3,40	3,40	x	x	x
10	20	0,1	x	x	8,60	0	x	x	x
11	20	0,1	x	x	8,20	4,10	x	x	x
12	20	0,1	x	x	5,20	3,80	x	x	x
13	10	0,1	x	0	24,10	x	x	x	x
14	20	0,01	x	0	0,77	x	x	x	x
15	20	0,1	x	0	3,40	x	x	x	x
16	20	0,01	x	0	0,05	x	x	x	x
17	20	0,1	12,35	0	x	x	x	x	x
18	10	0,1	2,50	0	x	x	x	x	x
19	20	0,1	0,68	0	x	x	x	x	x
20	20	0,1	1,54	0	x	x	x	x	x

Задача 2. Определение жесткости воды

В воде присутствуют примеси, массовое содержание которых известно ($C_{\text{прим}}$, мг/кг). Пользуясь исходными данными, предоставленными в таблице 14, рассчитать величину заданного показателя качества воды, среди которых:

- солесодержание ($C_{\text{сол}}$, мг/кг);
- содержание хлорид-ионов ($C_{\text{Cl-}}$, мг/кг);
- жесткость общая, кальциевая, магниевая, карбонатная, некарбонатная;
- щелочность общая (J_o , J_{Ca} , J_{Mg} , J_k , $J_{нк}$, Π_o , ммоль_э/кг).

Общее солесодержание рассчитывается по сумме содержащихся в воде ионов.

Массовое содержание хлоридов рассчитывается исходя из молекулярных масс соли и ионов хлора, а также их количества в соли.

При расчете жесткости необходимо помнить, что к карбонатной жесткости относится содержание в воде бикарбонатов кальция и магния, к некарбонатной – все остальные.

Таблица 14. Варианты задач для определения жесткости воды

Вариант	Наименование примеси	$C_{\text{прим}}$	$C_{\text{сол}}$	$C_{\text{Cl-}}$	J_o	J_{Ca}	J_{Mg}	J_k	$J_{нк}$	Π_o
		мг/кг			ммоль _э /кг					
1	NaCl CaCl ₂ MgSO ₄	117 5,6 24,8	x	x	x	x	x	-	-	-
2	NaCl Ca(HCO ₃) ₂ Mg(HCO ₃) ₂	29,8 80,1 36,5	x	-	x	x	x	-	-	x
3	Na ₂ SO ₄ Mg(HCO ₃) ₂ MgSO ₄	21,5 109,5 24,2	x	-	x	-	-	x	x	x
4	MgCl ₂ CaSO ₄ CaCl ₂	4,7 13,6 5,6	x	x	x	x	x	-	-	-
5	NaCl CaCl ₂ MgCl ₂	2,9 0,055 0,06	x	x	x	x	x	-	-	-
6	Ca(HCO ₃) ₂ NaCl Mg(HCO ₃) ₂	116,2 5,8 18,3	x	-	x	x	x	x	-	x
7	NaCl CaCl ₂ MgCl ₂	17,6 27,8 4,7	x	x	x	x	x	-	-	-
8	NaCl CaCl ₂ Ca(HCO ₃) ₂	15,8 0,014 88,6	x	x	x	-	-	x	x	x

Вариант	Наименование примеси	С _{прим}	С _{сол}	С _{Cl-}	Ж _о	Ж _{Ca}	Ж _{Mg}	Ж _к	Ж _{нк}	Щ _о
		мг/кг			ммоль/кг					
9	NaCl	5,8								
	Mg(HCO ₃) ₂	8,3	х	х	х	х	х	-	-	х
	Ca(HCO ₃) ₂	40,5								
10	Ca(HCO ₃) ₂	20,3								
	Na ₂ SO ₄	8,6	х	-	х	х	х	-	-	х
	Mg(HCO ₃) ₂	73,0								
11	CaCl ₂	0,006								
	MgSO ₄	0,006	х	х	х	х	х	-	-	-
	NaCl	5,9								
12	CaSO ₄	0,034								
	MgCl ₂	0,048	х	х	х	х	х	-	-	-
	CaCl ₂	0,042								
13	CaCl ₂ Mg(HCO ₃) ₂	18,5								
	Ca(HCO ₃) ₂	73,0	х	-	х	-	-	х	х	х
		110,0								
14	NaCl	20								
	CaCl ₂	0,028	х	х	х	х	х	-	-	-
	MgSO ₄	0,060								
15	NaCl	7,5								
	CaCl ₂	0,028	х	х	х	х	х	-	-	-
	MgSO ₄	0,030								
16	MgCl ₂	153								
	CaCl ₂ Ca(HCO ₃) ₂	27,8	х	-	х	-	-	х	х	х
		24,4								
17	NaCl	88,0								
	CaCl ₂	2,8	х	х	х	х	х	-	-	-
	MgSO ₄	24,4								
18	NaCl Ca(HCO ₃) ₂	58,5								
	MgCl ₂	40,0	х	-	х	-	-	х	х	х
		11,8								
19	CaCl ₂	0,021								
	NaCl	9,8	х	х	х	х	х	-	-	-
	MgSO ₄	0,045								
20	NaCl	23,4								
	CaCl ₂	0,014	х	х	х	х	х	-	-	-
	MgSO ₄	0,030								

Задача 3. Расчет производительности ВПУ

Производительность ВПУ должна быть достаточной для покрытия потерь воды и пара в схеме ТЭС, а также для расхода воды и пара на различные технологические нужды. Исходя из суммы потерь для ГРЭС и отопительных ТЭЦ устанавливается расчетная производительность ВПУ равная 3 % суммарной номинальной паропроизводительности установленных котлов. Кроме того, предусматривается увеличение производительности ВПУ или дополнительная обессоливающая установка. При использовании пара на разогрев мазута производительность ВПУ увеличивается из расчета 0,15 т на каждую тонну сжигаемого мазута. На ТЭЦ с производственной нагрузкой

нужно учитывать восполнение потерь пара и конденсата с 25 %-ным запасом на не возвращаемый объем конденсата. Также нужно учитывать и потери с продувкой котлов и испарителей (0,5–2 % их паропроизводительности).

При проектировании ВПУ для подпитки тепловых сетей в закрытых сетях теплоснабжения учитывают часовые потери теплоносителя, которые составляют 0,75 % объема воды в тепловых сетях, а в случае развитых транспортных магистралей – 0,5 %. Для открытых систем теплоснабжения к вышеперечисленным потерям добавляется расход воды на горячее водоснабжение, который составляет примерно 43 м³ на 1 МВт тепла в случае развитой транспортной магистрали и 56 м³ на 1 МВт отборного тепла при ее отсутствии.

1. Определить производительность ВПУ для промышленной ТЭЦ, сжигающей 400 т/ч мазута. Суммарная паропроизводительность барабанных котлов ТЭЦ равна 1840 т/ч. Продувка котлов – 1 %. На производство передается 110 т/ч пара. Возврат конденсата составляет 70 т/ч.

2. Определить производительность ВПУ для КЭС, работающей на твердом топливе, мощностью 2400 МВт при удельном расходе пара 3 т/МВт для блоков сверхкритического давления.

3. Определить производительность ВПУ для подпитки закрытой тепловой сети, объем воды в которой составляет 1242 м³.

4. Определить производительность ВПУ для ГРЭС мощностью 2900 МВт, сжигающей 680 т/ч мазута. Удельный расход пара 3 т/МВт.

5. Определить производительность ВПУ (т/ч) для промышленной ТЭЦ, сжигающей 9600 т/сут мазута. Суммарная паропроизводительность барабанных котлов ТЭЦ равна 4416 т/сут. Продувка котлов – 1 %. На производство передается 2640 т/сут пара. Возврат конденсата составляет 1680 т/сут.

6. Определить производительность ВПУ для КЭС, работающей на твердом топливе, мощностью 2200 МВт при удельном расходе пара 3,2 т/МВт для блоков сверхкритического давления.

7. Определить производительность ВПУ для подпитки закрытой тепловой сети, объем воды в которой составляет 1500 м³.

8. Определить производительность ВПУ для ГРЭС мощностью 2800 МВт, сжигающей 620 т/ч мазута. Удельный расход пара 3,5 т/МВт.

9. Определить производительность ВПУ для промышленной ТЭЦ, сжигающей 600 т/ч мазута. Суммарная паропроизводительность барабанных котлов ТЭЦ равна 2000 т/ч. Продувка котлов – 1 %. На производство передается 150 т/ч пара. Возврат конденсата составляет 50 т/ч.

10. Определить производительность ВПУ для КЭС, работающей на твердом топливе, мощностью 1800 МВт при удельном расходе пара 3 т/МВт для блоков сверхкритического давления.

11. Определить производительность ВПУ для подпитки закрытой тепловой сети с развитыми транспортными магистралями, объем воды в которой составляет 1118 м³.

12. Определить производительность ВПУ для ГРЭС мощностью 1400 МВт, сжигающей 310 т/ч мазута. Удельный расход пара 2,8 т/МВт.

13. Определить производительность ВПУ для промышленной ТЭЦ, сжигающей 200 т/ч мазута. Суммарная паропроизводительность барабанных котлов ТЭЦ равна 900 т/ч. Продувка котлов – 1 %. На производство передается 110 т/ч пара. Возврат конденсата составляет 95 т/ч.

14. Определить производительность ВПУ для КЭС, работающей на твердом топливе, мощностью 2000 МВт при удельном расходе пара 2,9 т/МВт для блоков сверхкритического давления.

15. Определить производительность ВПУ для подпитки закрытой тепловой сети, объем воды в которой составляет 620 м³.

16. Определить производительность ВПУ для ГРЭС мощностью 3000 МВт, сжигающей 700 т/ч мазута. Удельный расход пара 3 т/МВт.

17. Определить производительность ВПУ для промышленной ТЭЦ, сжигающей 800 т/ч мазута. Суммарная паропроизводительность барабанных котлов ТЭЦ равна 3680 т/ч. Продувка котлов – 1 %. На производство передается 220 т/ч пара. Возврат конденсата составляет 160 т/ч.

18. Определить производительность ВПУ для КЭС, работающей на твердом топливе, мощностью 1200 МВт при удельном расходе пара 3,5 т/МВт для блоков сверхкритического давления.

19. Определить производительность ВПУ для подпитки закрытой тепловой сети, объем воды в которой составляет 1400 м³.

20. Определить производительность ВПУ для ГРЭС мощностью 3000 МВт, сжигающей 690 т/ч мазута. Удельный расход пара 3,1 т/МВт.

Задача 4. Ионный обмен

1. Натрий-катионитный фильтр диаметром 2 м и с высотой слоя натрий-катионита 2,5 м умягчил за межрегенерационный период 785 м³ воды с общей жесткостью 3 ммоль_э/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,1.

2. Натрий-катионитный фильтр диаметром 1,5 м и с высотой слоя натрий-катионита 3 м умягчил за межрегенерационный период 800 м³ воды с общей жесткостью 2,5 ммоль_э/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,15.

3. Натрий-катионитный фильтр диаметром 2 м и с высотой слоя натрий-катионита 3 м умягчил за межрегенерационный период 1100 м³ воды с общей жесткостью 3,5 ммоль_э/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,2.

4. Натрий-катионитный фильтр диаметром 1,5 м и с высотой слоя натрий-катионита 2,0 м умягчил за межрегенерационный период 600 м³ воды с общей жесткостью 5 ммоль_э/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,15.

5. Натрий-катионитный фильтр диаметром 2 м и с высотой слоя натрий-катионита 2,0 м умягчил за межрегенерационный период 800 м³ воды с общей жесткостью 3,5 ммоль/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,15.

6. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,5 м, высота катионита – 2,65 м, динамическая обменная емкость – 500 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 5 м³/ч, составляет 2 ммоль/кг.

7. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,2 м, высота катионита – 2,3 м, динамическая обменная емкость – 400 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 8 м³/ч, составляет 1,5 ммоль/кг.

8. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,4 м, высота катионита – 2,3 м, динамическая обменная емкость – 350 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 6 м³/ч, составляет 1,5 ммоль/кг.

9. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,2 м, высота катионита – 3 м, динамическая обменная емкость – 400 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 7 м³/ч, составляет 4 ммоль/кг.

10. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,0 м, высота катионита – 2,5 м, динамическая обменная емкость – 550 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 8 м³/ч, составляет 4 ммоль/кг.

11. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,5 м, высота катионита – 2,65 м, динамическая обменная емкость – 500 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 5 м³/ч, составляет 4 ммоль/кг.

12. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,2 м, высота катионита – 2,3 м, динамическая обменная емкость – 400 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 8 м³/ч, составляет 3 ммоль/кг.

13. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,4 м, высота катионита – 2,3 м, динамическая обменная емкость – 350 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 6 м³/ч, составляет 3 ммоль/кг.

14. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,2 м, высота катионита – 3 м, динамическая обменная емкость – 400 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 7 м³/ч, составляет 8 ммоль/кг.

15. Определить время работы натрий-катионитного фильтра между регенерациями, если его диаметр составляет 1,0 м, высота катионита – 2,5 м, динамическая обменная емкость – 550 моль/м³, а жесткость воды, пропускаемой со скоростью 8 м³/ч, составляет 8 ммоль/кг.

16. Натрий-катионитный фильтр диаметром 2 м и с высотой слоя натрий-катионита 2,5 м умягчил за межрегенерационный период 785 м³ воды с общей жесткостью 6 ммоль_э/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,1.

17. Натрий-катионитный фильтр диаметром 1,5 м и с высотой слоя натрий-катионита 3 м умягчил за межрегенерационный период 800 м³ воды с общей жесткостью 5 ммоль_э/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,15.

18. Натрий-катионитный фильтр диаметром 2 м и с высотой слоя натрий-катионита 3 м умягчил за межрегенерационный период 1100 м³ воды с общей жесткостью 7 ммоль_э/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,2.

19. Натрий-катионитный фильтр диаметром 1,5 м и с высотой слоя натрий-катионита 2,0 м умягчил за межрегенерационный период 600 м³ воды с общей жесткостью 2,5 ммоль_э/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,15.

20. Натрий-катионитный фильтр диаметром 2 м и с высотой слоя натрий-катионита 2,0 м умягчил за межрегенерационный период 800 м³ воды с общей жесткостью 7 ммоль_э/л. Определите динамическую обменную емкость катионита, а также массу хлорида натрия, которая потребуется для его регенерации, если коэффициент избытка хлорида натрия составляет 1,15.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фурмер, И. Э. Общая химическая технология: учеб. пособие для сред. ПТУ / И. Э. Фурмер, В. Н. Зайцев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – 230 с.
2. Бесков, В. С. Общая химическая технология: учебник для вузов / В. С. Бесков. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 452 с.
3. Кутепов, А. М. Общая химическая технология: химические процессы и реакторы. Промышленные химико-технологические процессы / А. М. Кутепов, М. Г. Беренгартен; Т. И. Бондарева. – 4-е изд., перераб. и доп. – М: ЛЕНАНД. – 2022. – 512 с.
4. Громогласов, А. А. Водоподготовка: процессы и аппараты: учеб. пособие для вузов по спец. «Технология воды и топлива на тепловых электростанциях» / А. А. Громогласов А. С. Копылов, А. П. Пильщиков; под ред. О. И. Мартыновой. – Москва: Энергоатомиздат, 1990. – 271 с.
5. Копылов, А. С. Водоподготовка в энергетике: учебное пособие для вузов / А. С. Копылов, В. М. Лавыгин, В. Ф. Очков. – 2-е изд. – М.: Издательский дом МЭИ, 2006. – 309 с.
6. Филимонова, А. А. Химия водной среды в теплоэнергетике: учеб. пособие / Сост.: А. А. Филимонова, А. А. Чичиров, Н. Д. Чичирова. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2020. – 121 с.
7. Кульский, Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л. А. Кульский. – 3-е изд., перераб. и доп. – Киев: Наук. думка, 1980. – 564 с.
8. Воронов, В. Н. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС: учебное пособие / В. Н. Воронов, Т. И. Петрова; под ред. А. П. Пильщикова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009. – 240 с.
9. Рябчиков, Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
10. Водоподготовка: справочник / Под ред. С. Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
11. Технологические схемы очистки питьевой воды. Расчет и компоновка реагентного хозяйства: методические указания по выполнению курсовых проектов / Сост.: А. В. Приходченко, Д. И. Приходченко, Т. Ф. Рыльцева; М-во образования и науки Рос. Федерации; Волгогр. гос. архит.-строит. ун-т. – Волгоград: ВолГАСУ, 2016. – 30 с.
12. Фрог, Б. Н. Водоподготовка: учеб. для вузов / Б. Н. Фрог, А. Г. Первов. – М.: Издательство АСВ. 2015. – 512 с.
13. Копылов, А. С. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учебное пособие / А. С. Копылов, В. Ф. Очков, Ю. В. Чудова. – Москва: МЭИ, 2016. – 222 с.

Учебное издание

**Смит Регина Анатольевна
Вахрушев Александр Юрьевич**

Водоподготовка в технологии переработки полимеров

Учебное пособие

Редактор и корректор А. А. Чернышева
Техн. редактор Д. А. Романова

Темплан 2026 г., поз. 5092

Подписано к печати 12.05.26.	Формат 60x84/16.	Бумага тип № 1.
Печать офсетная.	Печ.л. 6,5.	Уч.-изд. л. 6,5.
Тираж 20 экз.	Изд. № 41.	Цена «С».
		Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.