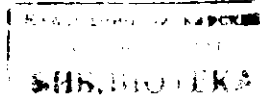


57.26.21
Т38

Министерство образования и науки Российской Федерации
Кабардино-Балкарский государственный университет

ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД



НАЛЬЧИК 2005

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Допущено Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специализации 011030 – "Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность"

ПАЛЬЧИК 2005

УДК 628:3.628.1
ББК 20.1:26.220.8:38.761.204
Ш 12

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии Кабардино-Балкарской
государственной сельскохозяйственной академии,
А.А. Беев

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой сельскохозяйственных машин
Кабардино-Балкарской
государственной сельскохозяйственной академии
М.Х. Каскулов

Шаов А.Х., Хараев А.М.

Ш 12. Технологии очистки природных и сточных вод: Учебное пособие. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2005. – 103 с.

В пособии изложены современные основные способы очистки природных и сточных вод. Рассмотрены вопросы, связанные с правилами отбора проб для анализа, и виды классификации природных вод.

Издание предназначено для студентов химического факультета, а также будет полезно всем, кто интересуется проблемами охраны окружающей среды.

УДК 628:3.628.1
ББК 20.1:26.220.8:38.761.204

ISBN 5-7558-0345-5

© Кабардино-Балкарский
государственный университет, 2005

Введение

Вода является одним из самых сложных веществ в природе, как с химической, так и с физической точек зрения.

С учетом изотопов водорода и кислорода, существующих в природе, очевидно, что вода представляет собой смесь 18 различных веществ.

Вода является физико-химической средой, где происходят процессы обмена веществ, приводящие к разрушению и восстановлению живых тканей. Это, прежде всего реакции окисления, в результате которых образуется вода. Например, у верблюда в результате окисления жиров в горбу может образовываться до 40 л воды; грызуны же, живущие в пустыне, могут обходиться без воды в течение полугода, что объясняется, по-видимому, ее образованием вследствие клеточного окисления.

Известно, что биологические растворы, присутствующие в организме животных как позвоночных, так и беспозвоночных, имеют ионный состав, очень сходный с составом морской воды. В принципе на этом основаны гипотезы о зарождении первых живых клеток именно в воде морей и океанов.

Запасы воды на земном шаре оценивают в $1,46 \cdot 10^9$ км³, но $1,37 \cdot 10^9$ км³ из них приходится на моря и океаны; около 60 млн. км³ – на подземные, главным образом солоноватые, воды и всего лишь около 30,5 млн км³ составляют пресные воды. Практически все запасы пресной воды (97 %) сосредоточены в горных ледниках и полярных шапках, которые находятся в отдаленных суровых и малолюдных просторах Земли и практически не используются человеком. Менее 3 % от общего количества пресной воды, или 876000 км³, находится в реках, озерах и почве. Это всего 0,06 % всех водных ресурсов земного шара. Общий годовой сток всех рек мира составляет 37300 км³, включая около 1500 км³ воды, получаемой от таяния антарктических и арктических ледников, а также айсбергов.

Человечество ежегодно потребляет более 8000 км³ воды для удовлетворения своих потребностей, и не должно было бы возникнуть никаких проблем. Но водные ресурсы по суше распределены крайне неравномерно. Это обусловлено неравномерным выпадением атмосферных осадков.

Ежегодно с поверхностей морей и океанов испаряется около 450 тыс. м³ воды или слой толщиной в 1,2 м, а с поверхности суши – 71000 км³ воды. Таким образом, со всей поверхности земного шара испаряется примерно 520 тыс. км³ воды, и такое же количество ее выпадает в виде осадков.

Существуют районы, где количество выпадающих ежегодно осадков превышает количество воды, испаряющейся с поверхности Земли (центральные и северные районы России, США, Европы, Канады, большинство областей тропической зоны Южной Америки, Азии и Африки и т.д.); наряду с избыточно увлажненными районами имеются обширные, т.н. аридные и полупустынные, засушливые области, где выпадает осадков значительно меньше, чем испаряется воды. Это районы, охватывающие многочисленные пустыни, полупустынные и засушливые территории, на которых годами не выпадает

дождь (в Нубийской пустыне вблизи Вад-Хальфа, где находится Асуанская плотина, дожди не выпадают десятилетиями).

Дефицит в пресной воде на сегодняшний день испытывает большинство промышленно развитых стран мира.

Одним из вариантов решения проблемы водного голода может быть эффективная очистка сточных вод и их повторное использование.

Есть вариант решения проблемы обеспечения водой населения и промышленности – использование арктических и антарктических ледовых материков. Практически неограниченное количество пресной воды, необходимой для хозяйственно-питьевых целей промышленности и ирригации, можно получить путем опреснения соленой воды Мирового океана, а также подземной минерализованной воды.

Глава I. Водные ресурсы и проблема воды. Требования к воде. Выбор источника водоснабжения

Физические константы воды отличаются большим количеством аномалий. Так, температура кипения воды в 100°C является завышенной из-за ассоциации молекул воды через водородные связи; при замерзании воды объем ее увеличивается; в твердой фазе имеет шесть аллотропных форм, одна из которых – лед; лед образуется из воды при $^{\circ}\text{C}$, и плотность его равна $0,916\text{ г/см}^3$ (он легче воды); в определенных условиях при замерзании воды образуются снег или иней.

Еще сравнительно недавно предполагали, что вода не всегда замерзает при низких температурах. «Новое» состояние воды как-бы открыто путем конденсации паров в кварцевых капиллярных трубках. Только при температуре -50°C такая «вода» переходит в стекловидное состояние. При нагреве до $700-800^{\circ}\text{C}$ она распадается и превращается в обычную воду.

Плотность «новой» воды с измененным построением молекул оказалась равной $1,4\text{ г/см}^3$. По плотности она напоминает вазелин. Плотность обычной воды принимается за 1 г/см^3 (точнее она равна $0,999\text{ г/см}^3$). При температуре около 4°C (точнее $3,982^{\circ}\text{C}$) и нормальном давлении у обычной воды наблюдается максимальная плотность.

Оказалось, что в определенных условиях меняется и показатель преломления воды, который в естественных условиях равен $1,33$; установлено, что в некотором состоянии вода имеет показатель преломления $1,49$.

Вязкость воды также имеет аномалию: при повышении давления эта константа понижается, в отличие от других жидкостей; чистая вода растворяет и ионизирует ряд веществ. Она обладает способностью разрывать связи между катионами и анионами, т.е. вызывает электролитическую диссоциацию веществ. С другой стороны, вода обуславливает и химическое разложение веществ благодаря явлению гидролиза.

Но исследования последних лет не подтвердили существование «нового» состояния воды.

Каждая технология предъявляет к воде свои требования. Так, в производстве синтетического каучука применяют умягченную и частично обессоленную воду с удельным электрическим сопротивлением, превышающим $1\cdot 10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$; при получении особо качественных сортов каучука используют глубокообессоленную воду.

Самые высокие требования к обессоленной воде, перекрывающие требования всех других отраслей промышленности, предъявляют производства электронной техники. В производстве электронных приборов применяют обессоленную воду трех марок – А, Б, В. Воду марки А принято называть особо чистой. Ее, как и воду марки Б, получают путем дополнительной, т.н. финишной очистки воды марки В. Воду марки В получают на установках

централизованной подачи воды. В зависимости от производительности различают установки УЦ-2, УЦ-10, УЦ-25.

Основные характеристики названных марок воды приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика воды	Марка воды		
	А	Б	В
Уд. эл. объемное сопротивление при $20 \pm 2^{\circ} \text{C}$, Мом см, не менее	18	10	1
Перманганатная окисляемость в пересчете на O_2 , мг/л, не более	1	1	1,5
Содержание, мг/л: кремниевой кислоты меди железа	$\leq 0,01$ $\leq 0,005$ $\leq 0,03$	$\leq 0,05$ $\leq 0,005$ $\leq 0,03$	$\leq 0,2$ $\leq 0,005$ $\leq 0,03$
Содержание микрочастиц, > 20 мкм	отсутствие	отсутствие	не реглам.
pH	5,8-7,0	5,8-7,0	—

Воды открытых водоемов обычно загрязнены органическими веществами природного происхождения и отходами, попадающими с бытовыми и промышленными сточными водами. Состав воды открытых источников также подвержен сезонным колебаниям, особенно во время паводков. Поэтому вода, получаемая из таких источников, хотя и соответствует требованиям ГОСТа на питьевую воду, часто недостаточно свободна от примесей, мешающих получению особо чистой обессоленной воды. Предприятиям, применяющим в своей технологии высокоомную обессоленную воду, рекомендуется в качестве источника для ее получения использовать подземные (артезианские) воды, качество которых более стабильно. Тем не менее артезианские воды весьма разнообразны, и каждое предприятие (особенно таких точных отраслей промышленности, как производство киноплёнки, радио- или электронная) для многих технологических процессов вынуждено создавать свою систему водоснабжения, отдельную от коммунального хозяйства.

1. Отбор, консервация и хранение проб воды для анализа

Природную воду, прежде чем пустить на технические или бытовые цели, необходимо тщательно проанализировать на содержание в них различных возможных загрязнителей естественного и антропогенного происхождения.

Для получения точных результатов анализа основную роль играет правильный отбор и хранение пробы. Ошибки, возникающие в результате не точного отбора пробы, в дальнейшем исправить невозможно.

При отборе воды необходимо соблюдать следующие основные требования: а) проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее взятия; б) пробу воды следует отбирать, хранить, транспортировать и работать с ней так, чтобы свойства воды и определяемых в ней компонентов остались неизменными; в) объем пробы должен быть достаточным и соответствовать применяемой методике анализа.

Но условия отбора проб могут быть настолько разнообразными, что в каждом отдельном случае их необходимо подробно описывать. Взятие пробы должны проводить ответственные работники. Выбор места отбора воды должен соответствовать целям анализа. Поэтому перед забором пробы нужно обследовать притоки реки, источники загрязнения воды и другие обстоятельства.

Для забора воды лучше использовать бутылку из белого стекла со стеклянными или полиэтиленовыми пробками. Перед забором воды посуду необходимо предварительно ополаскивать забираемой водой. Если проба берется из глубины водоисточника, к пробке крепят тросик, а к бутылке – груз. Забор пробы производят, спустив бутылку на необходимую глубину и выдернув пробку.

При определении некоторых веществ недопустимо перемешивание забираемой воды вытесняемым из бутылки воздухом. В таком случае в бутылку для забора воды вставляют пробку с длинной стеклянной трубкой, идущей до дна бутылки, и короткой, оканчивающейся у пробки. При заборе воды через длинную трубку заливается вода, а через короткую вытесняется воздух. При выполнении анализов в этих случаях также нельзя допускать контакта воды с воздухом. Например, отбор из бутылки аликвоты воды производится не перемешиванием воды, а с помощью сифонной трубки. После наполнения сосуда воду наливают через край для того, чтобы в нем не оставалось воздуха.

Затем на бутылку обязательно наклеивают этикетку, в которой указывают условия забора пробы.

Если необходим анализ воды на несколько компонентов, выполняемый по отдельным методикам, то для каждого анализа следует забирать воду в отдельную бутылку. Такая процедура позволит предотвратить потерю некоторых (летучих) компонентов из воды и влияние на нее воздуха, который может попасть в бутылку при отборе аликвоты.

Пробы воды из водопроводных кранов необходимо брать следующим образом: на кран надевают резиновый шланг, другой конец которого опускают в бутылку до дна и заливают воду до полного вытеснения воздуха из бутылки.

Следует отметить разнообразие требований при заборе воды для тех или иных анализов, поэтому в каждом отдельном случае следует поступать, исходя из местных условий, из задач анализа и соблюдая приведенные выше принципиальные положения.

Анализ пробы необходимо производить по возможности быстрее после забора воды. Это связано с тем, что с течением времени солевой и газовый состав отобранной пробы изменяется. Так, в результате биопроцессов изменяется концентрация в воде ионов аммония, нитратов, фосфатов, сероводорода, диоксида углерода (или карбонат-ионов). Изменение газового состава приводит к изменению и концентраций ионов водорода. При длительном хранении из стекла выщелачиваются микрокомпоненты, окисляется двухвалентное железо, а трехвалентное выпадает в виде гидроксида в осадок.

Изменение солевого и газового состава резко повышается при плохой укупорке пробы и вскрытии посуды во время анализа. В таком случае кроме процессов, указанных выше, наблюдается превращение гидрокарбонат-ионов в карбонат-ионы. Выпадающие в осадок карбонат кальция и гидроксид трехвалентного железа адсорбируют часть микрокомпонентов. Исходя из сказанного, при вскрытии пробы следует определять компоненты воды в определенной последовательности: pH; сероводород; углекислый газ; двухвалентное железо; трехвалентное железо; аммоний. Другие, более устойчивые компоненты, необходимо определять позднее.

Если нет возможности провести анализ на месте забора, то воду транспортируют в лабораторию после предварительного ее консервирования. Так как консервирование не обеспечивает постоянного состава пробы на неограниченное время, то пробы следует анализировать не позднее, чем на третий день после их отбора.

Пробу для определения сероводорода отбирают отдельно. Она консервируется на месте забора добавлением 10 мл 10 %-ного раствора ацетата кадмия или цинка на 1 л пробы. Пробу на содержание кислорода анализируют на месте ее забора.

Пробы для определения микрокомпонентов, за исключением проб для определения урана, германия, мышьяка, бора и галоидов, подкисляют соляной кислотой до pH ~ 2. Для этого в бутылку с водой приливают соляную кислоту (1:1) из расчета 1 мл на 500 мл воды.

Изменение концентрации цинка, марганца, железа в природных водах зависит от физико-химических свойств природных вод. Быстрее всего изменения происходят в водах, хранение которых сопровождается выпадением осадка. Консервация соляной кислотой с pH 1-2 позволяет без заметного изменения концентрации указанных микроэлементов (Zn, Mn, Fe) хранить пробы в течении трех месяцев.

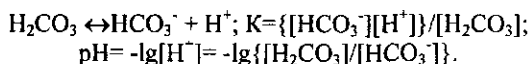
Проба воды для определения, например, фенолов и цианидов, консервируется добавлением щелочи до pH 11; для определения нефтепродуктов и жиров – добавлением 0,5 мл серной кислоты на 1 л воды; для определения алюмосодержащих синтетических моющих средств – добавлением 2-4 мл хлороформа на 1 л пробы.

2. Физико-химические и химические показатели природных вод

Природные воды, находящиеся в непрерывном контакте с атмосферой, почвой, грунтом и недрами земли, представляют собой различающиеся по составу растворы минеральных веществ, газов и органических веществ. Природные воды также являются средой обитания микробов, растений и других живых организмов и, следовательно, содержат продукты обмена веществ. В настоящее время в природных водах находят > 65 элементов.

К физическим показателям качества воды относятся: **температура** – она значительно колеблется для вод открытых водоемов и довольно стабильна для подземных источников; **прозрачность и мутность** – для вод открытых водоемов она зависит от сезона (паводок) и сброса сточных и ливневых вод; желтовато-зеленый цвет разных оттенков объясняется присутствием в воде окрашенных органических веществ главным образом гумусового происхождения (гуминовые и фульвокислоты) и коллоидных соединений железа; **вкус** – различают 4 вкуса воды, обусловленные количеством, природой и соотношением солей и органических веществ: **соленый, горький, сладкий и кислый**; **запахи** – они могут быть естественного и искусственного происхождения (для определения интенсивности запахов по стандарту используют пятибалльную систему).

К химическим показателям качества воды относятся: **pH** – для природной воды колеблется в пределах 6,5-8,5. Буферность воды определяется растворенной в воде угольной кислотой и гидрокарбонат-ионами:



Для такой буферной системы концентрация катионов водорода с добавлением меняется незначительно, т.к. pH ее определяется не концентрацией кислоты и ее соли, а отношением этих концентраций. Указанная буферная система играет большую роль как в процессах самоочищения воды, так и в процессах ее очистки и обеззараживания; **окисляемость** – она характеризуется присутствием восстанавливающих примесей, в основном примесей органического происхождения. На практике для определения окисляемости применяют главным образом 2 способа – **перманганатный и бихроматный**. Методика первого значительно проще, чем второго. Но перманганатный метод позволяет определять меньше окисляемых органических веществ, чем бихроматный. Поэтому выбор способа зависит от поставленной задачи; **азотсодержащие соединения** – ионы аммония, нитриты, нитраты – образуются главным образом в результате разложения белковых веществ. Процесс разложения протекает че-

рез стадии образования аминокислот и их солей, аминов и амидов: чем больше в воде ионов аммония и нитритов, тем «моложе» источник загрязнения воды. В некоторых случаях эти загрязнения имеют минеральное происхождение; **хлориды и сульфаты** – хлориды, гидросульфаты, сульфаты – почти всегда в тех или иных количествах присутствуют в природных водах. Рост содержания этих ионов в данной природной воде, как правило, определяется сбросом в нее сточных вод промышленных предприятий.

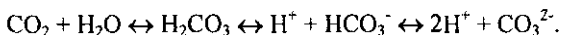
В природных водах различают бикарбонатную и карбонатную **щелочность**, обусловленную присутствием соответственно гидрокарбоната и карбоната натрия. При некоторых приемах обработки воды появляется и гидратная щелочность, из щелочных металлов преобладают ионы натрия.

Жесткость воды определяется присутствием солей кальция и магния. Их источником являются известняки и доломиты. Обогащение воды солями жесткости происходит в соответствии с реакцией: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Некарбонатная жесткость определяется присутствием кальциевых и магниевых солей серной, соляной и азотной кислот.

Железо может присутствовать в природных водах в виде солей, гидроксидов и в виде комплексных соединений с органическими веществами. Форма присутствия железа зависит от pH среды и природы органических веществ. Соотношение катионов двух- и трехвалентного железа определяется насыщенностью воды кислородом и углекислым газом. Несмотря на сравнительно малое содержание (от десятков мкг до нескольких мг в 1 л), присутствие железа вносит очень большие осложнения при использовании такой воды в технических целях.

В чистой воде, контактирующей с воздухом, содержание кислорода при данном давлении зависит в основном от температуры. Некоторое влияние на насыщение воды кислородом оказывает содержание солей. Диоксид углерода встречается во всех водах. Сравнительно большое содержание углекислого газа (в виде аниона солей) не может быть объяснено только поглощением его из воздуха, а связано и с жизнедеятельностью населяющих воду микроорганизмов. В воде имеет место следующее равновесие:



Часть свободного диоксида углерода, необходимая для равновесия с бикарбонатами, называют равновесной; избыточный углекислый газ (сверх равновесного) называют агрессивным.

Соединения кремния в природных водах обнаруживаются в трех состояниях: анионное, гидросиликатное и в открытых водоемах. Несмотря на сравнительно малое содержание кремния (1-20 мг/л), он представляет большую опасность как накипеобразователь.

Микроэлементами называют примеси, присутствующие в воде в количествах, значительно меньших 1 мг/л. К ним относятся йод, бром, фтор, калий, медь, селен и ряд других.

3. Классификация природных вод

Из-за многообразия природных вод большое значение имеет их классификация. По В.И. Вернадскому существует 485 видов природных вод и их он делит на 4 основные группы в зависимости от степени минерализованности (в г/л): пресные – < 1; солоноватые – 1-10; соленые – 10-50; рассолы – > 50. В свою очередь пресные воды подразделяют на: воды малой минерализованности (200 мг/л), средней минерализованности (200-500 мг/л) и повышенной минерализованности (500-1000 мг/л).

В основу классификации О.А. Алекина положены два принципа: содержание преобладающих ионов и соотношение между ионами. По преобладающему аниону все воды делят на 3 класса: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные. Эти классы дают представление о гидрохимическом «облике» воды.

Каждый класс по преобладающему катиону делят на группы кальциевых, магниевых и натриевых вод. В пределах группы выделяются 4 типа вод. Содержание солей в различных типах вод можно представить следующим образом:

1 тип: $[\text{HCO}_3^-] > \Sigma\{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]\}$ (щелочные, мягкие воды; солевой состав представлен такими соединениями, как гидрокарбонаты кальция, магния, натрия и сульфатом и хлоридом натрия);

2 тип: $[\text{HCO}_3^-] < \Sigma\{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]\} < \Sigma\{[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]\}$ (воды большинства рек и озер малой и умеренной минерализованности, содержащие гидрокарбонаты и сульфаты кальция и магния, хлориды магния и натрия);

3 тип: $\Sigma\{[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]\} < \Sigma\{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]\}, [\text{Cl}^-] < [\text{Na}^+]$ (воды морей, океанов, соленых озер, содержащие гидрокарбонаты и сульфаты кальция и магния, хлориды магния и натрия);

в 4 типе вод отсутствуют бикарбонат-ионы; воды этого типа – кислые (болотные, вулканические, кислые сточные воды).

Классификация О.А. Алекина представляет интерес для гидрохимии, т.е. для характеристики вод с позиций их генезиса.

Для задач, связанных с очисткой воды, с ее кондиционированием, значительно более интересной представляется классификация, предложенная Л.А. Кульским на основе систематизации примесей в воде по их фазово-дисперсному состоянию, которая представлена в табл. 2.

При этом природная вода рассматривается не как раствор солей, а как система, которая в реальных условиях может быть не только гомофазной, но и гетерофазной. Набор методов очистки воды предопределяется формой и составом примесей, находящихся в воде. Сказанное наглядно видно из табл. 3.

Методы деминерализации различают по тому, что удаляется из раствора: вода или присутствующие в ней соли. Вода удаляется дистилляцией, вымораживанием, экстракцией кристаллогидратами или органическими растворителями и обратным осмосом. К методам удаления солей относятся ионный обмен и электродиализ.

Таблица 2

Группа	Размер частиц, мкм	Характеристика примесей
Гетерогенная система		
I - взвеси	10^{-1}	Суспензии и эмульсии, обуславливающие мутность воды, а также микроорганизмы и планктон
II – коллоидные растворы	$10^{-1} - 10^{-2}$	Коллоиды и высокомолекулярные соединения, обуславливающие окисляемость и цветность воды, а также вирусы
Гомогенная система		
III – молекулярные растворы	$10^{-2} - 10^{-3}$	Газы, растворимые в воде, органические вещества, придающие ей запахи и привкусы
IV – ионные растворы	10^{-3}	Соли, основания, кислоты, придающие воде минерализованность, жесткость, щелочность или кислотность

Присутствие в природной воде растворенных органических веществ биологического происхождения является результатом процессов разложения и дальнейшего превращения отмерших высших водных растений, планктонных и бентосных организмов различных бактерий и грибов. При этом в воду выделяется большое количество низкомолекулярных спиртов, карбоновых кислот, оксикислот, кетонов, альдегидов, фенолсодержащих веществ, обладающих сильным запахом.

Органические вещества способствуют развитию микроорганизмов, выделяющих во внешнюю среду сероводород, аммиак, органические сульфиды, дурно пахнущие меркаптаны. Интенсивное развитие и отмирание водорослей вызывает появление в воде полисахаридов, шавелевой, винной и лимонной кислот, а также вещества типа фитоцинодов. В продуктах распада водорослей содержание фенола в 20-30 раз превышает ПДК (0,001 мг/л).

Таблица 3

Гетерогенные системы		Гомогенные системы	
Группа 1	Группа 2	Группа 3	Группа 4
Механическое безреагентное разделение	Окисление хлором, диоксидом хлора, озоном и др.	Десорбция газов и легколетучих органических соединений при аэрировании	Перевод ионов в малодиссоциирующее соединение
Адгезия на гидроксидах Al или Fe и зернистых высокодисперсных материалов	Адсорбция на гидроксидах Al и Fe, а также на высокодисперсных минералах	Окисление хлора диоксидом хлора, озоном и др.	Перевод ионов в малорастворимые соединения
Агрегация при помощи флокулянтов	Агрегация при помощи высокомолекулярных флокулянтов катионного типа	Адсорбция на активированных углях и др. материалах	Фиксация ионов на твердой фазе ионитов
Флотация	Вирулицидное воздействие	Экстракция органическими растворителями	Сепарация ионов при различном фазовом состоянии воды
Бактерицидное воздействие на патогенные микроорганизмы и споры	—	Эвапорация. Биохимический распад	Использование подвижности ионов в электрическом поле

4. Основные методы опреснения природных вод

4.1. Опреснение соленых вод методом дистилляции

Устройства для испарения воды относительно просты, пар практически не содержит растворенных солей и поэтому дистилляция как метод получения пресной воды широко применяется давно. Этот метод многократно совершенствовался и в настоящее время считается самым перспективным.

Принцип работы простейшей испарительной установки таков: исходная морская вода подается через конденсатор-подогреватель в испаритель, где за счет тепла греющего пара или горячей воды, циркулирующих по трубкам змеевика, расположенного в слое воды, нагревается и испаряется. Образующийся пар, кото-

рый называют вторичным, поступает в конденсатор, где он охлаждается исходной водой и превращается в дистиллят, направляемый потребителю. Тепло конденсации используется для предварительного нагрева подпиточной воды испарителя. Для исключения выноса капелек кипящего рассола вместе с паром из испарителя, предусмотрено специальное сепарирующее устройство.

Обычно в испарителе выпаривается от 20 до 50 % поступающей в него воды. Оставшийся рассол периодически удаляется. Этот процесс называют продувкой испарителей.

Названная схема одноступенчатого испарения неэкономична, т.к. требует большого расхода топлива на выработку дистиллята.

Эффективность процесса испарения повышают увеличением числа ступеней опреснительной установки. При такой схеме вторичный пар предыдущей ступени используется в качестве греющего пара для испарения воды в последующей ступени.

При работе опреснительных установок в результате нагревания солевой воды происходит отложение солей, которые образуют слой накипи на греющих элементах испарителей и конденсаторов. Накипь уменьшает температуру нагрева воды, снижает теплопередачу и ухудшает работу аппаратов. Поэтому должны быть приняты меры по ее предупреждению или удалению.

Опреснение соленых вод для водоснабжения крупных водопотребителей осуществляется преимущественно при помощи испарительных, или т.н. термодистилляционных, установок большой производительности.

Использование атомной энергии в мирных целях сделало термодистилляцию одним из наиболее перспективных направлений для опреснения высокоминерализованной воды в крупных масштабах.

Основные усилия исследователей направлены на совершенствование двух типов дистилляционных установок: многоступенчатых установок мгновенного испарения и многокорпусных выпарных установок, оборудованных длиннотрубчатыми вертикальными выпарными аппаратами с падающей пленкой жидкости, либо аппаратами с вынесенной из трубки зоной кипения.

Многокорпусные выпарные установки представляют собой ряд последовательно работающих аппаратов, в которых испарение воды происходит за счет тепла конденсации вторичного пара предыдущей ступени, за исключением первого аппарата, где вскипание воды осуществляется при нагревании ее теплом, получаемым от внешнего источника. Сконденсированный вторичный пар отводится в виде дистиллята.

Опреснительные установки такого типа обладают удовлетворительными габаритными и весовыми показателями и широко применяются на морских судах.

Все установки с погруженными поверхностями теплообмена весьма неэкономичны и не избавляют от необходимости периодической очистки греющихся элементов от накипи. Поэтому создан более совершенный стандартный выпарной аппарат – вертикальный испаритель с длинными трубка-

ми, работающий по принципу падающей пленки, со сравнительно высоким коэффициентом теплопередачи, в котором морская вода вводится сверху и под действием начальной скорости и силы тяжести стекает в виде тонкой пленки по вертикальным трубкам в нижнюю часть аппарата.

Предотвращение накипеобразования осуществляется за счет введения затравочных кристаллов мела.

Поиски исследований в направлении сокращения расходов тепла и уменьшения поверхности нагрева привели к созданию нового типа дистилляционных установок мгновенного испарения, которые стали конкурировать с выпарными установками с погружными элементами и установками, оборудованными длиннотрубчатыми вертикальными выпарными аппаратами либо с падающей пленкой, либо с вынесенной зоной кипения.

Работа многоступенчатых установок мгновенного испарения основана на принципе вскипания воды с поверхности струи, впрыскиваемой в испаритель через сопла или распылитель и нагретой предварительно до температуры, превышающей температуру насыщения в испарительной камере, где поддерживается вакуум.

Предварительный нагрев воды осуществляется в каскаде последовательно расположенных испарителей за счет тепла конденсации вторичных паров. Дополнительный нагрев воды в первом испарителе производится теплом от внешнего источника – ТЭЦ, АЭС и др.

В таких установках морская вода проходит последовательно через ряд теплообменников-конденсаторов, встроенных в испарители, где нагревается, а затем многократно испаряется в камерах испарения. Пар конденсируется на трубках конденсатора и в виде дистиллята стекает в находящиеся под ними поддоны, откуда выводится к потребителю. Неиспарившаяся вода в первой ступени переливается в качестве питательной во второй испаритель и т.д. Концентрация солей по ступеням нарастает, так что из последнего испарителя рассол забирается насосом и удаляется в сток. Давление в испарителях от ступени к ступени уменьшается, и температура кипения воды соответственно снижается, что обеспечивает невыпадение солевых отложений. Установки мгновенного испарения бывают с поверхностной и бесперфорационной конденсацией водяных паров. В первых вторичный пар конденсируется путем охлаждения через стенку вторичным потоком холодной воды, а во вторых – путем смешения с потоком охлажденного рециркулирующего дистиллята. Установки мгновенного испарения оборудованы испарителями адиабатного типа. Соленая вода подается в трубчатый конденсатор, расположенный в верхней части камеры испарения. Здесь она предварительно нагревается, а затем поступает через нижнюю часть испарителя в подогреватель, где происходит дальнейший ее нагрев паром. Из подогревателя, в котором вода находится под избыточным давлением и поэтому не кипит, она перекачивается через распылитель снова в камеру испарения, где поддерживается вакуум, при котором температура насыщения ниже температуры поступающей воды, вследствие чего часть воды мгновенно испа-

ряется. Пар конденсируется на трубках конденсатора и стекает в поддон, откуда откачивается в резервуар пресной воды.

Адиабатные испарители имеют ряд преимуществ перед испарителями, применяемыми в установках многокорпусной выпарки: они выгодно отличаются тем, что испарение происходит как с поверхности зеркала воды, так и с поверхности капле струи; на поверхности капле струи отсутствует пена, что уменьшает унос капле рассола; в подогревателях-конденсаторах соленая вода не кипит, что снижает накипеобразование на греющихся трубках.

К недостаткам установок мгновенного испарения следует отнести малую степень упарки в сравнении с прямоточной выпаркой.

4.2. Опреснение соленой воды методом дистилляции с использованием промежуточных гидрофобных теплоносителей

При опреснении соленых вод методом дистилляции крайне сложными оказались вопросы, связанные с предотвращением накипеобразования и коррозии на греющихся поверхностях теплообменной аппаратуры, а в связи с этим вопросы повышения коэффициента теплопередачи.

При низких значениях коэффициента теплопередачи (1500-2000 ккал/(ч·м²·°С) растут амортизационные затраты, а следовательно, и увеличиваются капиталовложения на строительство опреснительных установок. Исследования по решению этих вопросов привели к выбору бесповерхностной системы, где теплообмен между гидрофобным теплоносителем и морской водой осуществляется в капельных или струнных теплообменниках.

В качестве гидрофобных теплоносителей могут быть использованы различные смеси предельных и непредельных углеводородов, различные типы парафинов, фторированные масла и другие.

Гидрофобный теплоноситель должен удовлетворять следующим условиям: практически полная нерастворимость в воде, хорошая разделяемость с водой, способность не образовывать эмульсии, практически полное отсутствие сорбционной способности по отношению к солям, растворенным в опресняемой воде, термическая устойчивость (температура разложения теплоносителя в зависимости от принятой схемы дистилляции должна соответствовать 200-500° С) и значительная теплоемкость.

Группа исследователей под руководством проф. Е.Д. Мальцева в качестве гидрофобных теплоносителей рекомендовала смесь: дифенил (23,6 %) + дифенилоксид (76,4 %) и парафин с молекулярной массой 400 а.е.м.

Опреснение соленых вод с помощью промежуточных гидрофобных теплоносителей может осуществляться по двум схемам: с гидрофобным теплоносителем тяжелее воды и с гидрофобным теплоносителем легче воды.

Принцип действия дистилляционных установок с гидрофобным теплоносителем тяжелее воды заключается в следующем: в контактный тепло-

обменник через перфорированную поверхность, расположенную в верхней части установки, вводится гидрофобный теплоноситель, нагреваемый дистиллятом второго контура. Тепло дистилляту второго контура передается через обычный трубчатый теплообменник теплоносителем первого контура энергетического источника.

Во избежание выноса гидрофобного теплоносителя в трубчатый теплообменник напорная емкость разделена перегородками на отсеки.

Из контактного теплообменника гидрофобный теплоноситель поступает в находящуюся под вакуумом емкость, куда он впрыскивается через специальную распределительную систему под поверхность движущегося в емкости потока соленой воды. Капли или струи теплоносителя, пересекая этот поток сверху вниз, отдают тепло соленой воде и собираются в нижней части емкости под вакуумом; из данного отсека гидрофобный теплоноситель насосом подается снова в контактный теплообменник.

Нагретая в вакуумированной камере соленая вода испаряется под вакуумом, конденсируясь в трубчатом конденсаторе, и отводится в виде товарного дистиллята. Рассол из вакуумированной камеры сбрасывается непрерывно или периодически через специальные отсеки.

Принцип действия установки для дистилляции с гидрофобным теплоносителем легче воды такой же, с той лишь разницей, что нагретый гидрофобный теплоноситель, всплывая, пересекает поток морской воды снизу вверх.

Преимуществами метода являются: простота технологической схемы и устройства теплообменников; возможность циркуляции в схеме морской воды со значительной степенью упарки; возможность опреснения больших объемов морской воды; малый процент амортизации основных сооружений.

Недостатками метода являются: большая энергоемкость; возможность загрязнения и выноса гидрофобного теплоносителя из системы.

4.3. Закономерности процесса образования накипи при опреснении

Появление накипи уменьшает сечение трубок теплообменников, из-за чего снижается расход циркулирующей воды, а значит, падает производительность установок. Слой накипи приводит и к уменьшению коэффициента теплопередачи. Возрастание при этом температурного напора вызывает повышение температуры конденсации пара и увеличение его расхода.

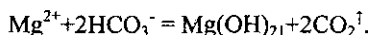
В связи с этим заранее приходится планировать работу опреснительных установок с периодическим их выключением для чистки от накипи. Чистка трубок, осуществляемая механическим или техническим способом, требует много времени, повышает износ трубок и вызывает большие трудозатраты.

Твердые отложения образуются в результате различных физико-химических процессов, вызываемых нагреванием и упариванием опресняемой воды.

Установлено, что основными накипеобразователями являются нерастворимые соединения Са и Mg: карбонаты и сульфаты кальция и гидроксид магния. Карбонат кальция выпадает при нагреве воды согласно схемы:



сульфат кальция образуется вследствие понижения его растворимости и увеличения концентрации катионов кальция и сульфат-анионов при повышении температуры воды и ее упаривании; гидроксид магния выпадает в результате уменьшения его растворимости при повышении температуры и в результате образования гидроксид-анионов при разложении гидрокарбонат-аниона, дающий в сочетании с катионом магния гидроксид данного металла:



Растворимость карбоната кальция сравнительно мало зависит от температуры, поэтому при условии полного термического распада гидрокарбонатов образования твердой фазы CaCO_3 произойдет и без упаривания питательной воды.

Сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ будет выпадать из раствора в том случае, когда по достижении некоторой концентрации при упаривании воды ПР ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} превысит соответствующую величину ПР сульфата кальция.

Сказанное позволяет предположить, что твердая фаза карбоната кальция в большей своей части может быть задержана при предварительной обработке морской воды, а выпадение гипсовой накипи можно регулировать рациональной организацией режима продувки испарителей.

Образование карбонатной накипи связано с растворимостью диоксида углерода в воде, которая меняется в результате изменения температуры и давления. С повышением температуры растворимость CO_2 в воде уменьшается и поэтому в процессе нагревания часть углекислоты удаляется в паровую фазу. При недостатке растворенной углекислоты в результате нарушения динамического равновесия находящихся в растворе углекислых соединений часть гидрокарбонат-анионов распадается и равновесие $2\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ сдвигается вправо. Это приводит к дополнительному образованию также карбонат-анионов, которые, реагируя с присутствующими в воде ионами кальция, и образуют карбонатную накипь. Но в результате предварительной подготовки воды при добавлении в нее различного рода реагентов с целью предупреждения образования накипи, а также вследствие повышения солесодержания воды при ее упаривании, кристаллизация карбоната кальция задерживается, а растворимость повышается. Поэтому для поддержания углекислотно-кальциевого равновесия необходимо определить количество равновесной углекислоты. Если в воде количество углекислоты меньше равновесной, то такая вода будет нестабильной и склонной давать кар-

бонатные отложения. Если же в воде количество углекислоты больше равновесной, то вода будет агрессивной и способной к растворению карбоната кальция.

Зависимость равновесной концентрации углекислоты от температуры воды, щелочности, общего соледержания и концентрации ионов кальция выражается формулой И.Э. Апельцина:

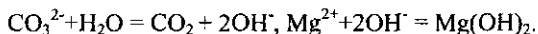
$$[\text{CO}_2]_{\text{равн.}} = [(K_2/K_1) \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}] f_{\text{HCO}_3^-}^2 \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} [\text{HCO}_3^-] [\text{Ca}^{2+}],$$

где $f_{\text{HCO}_3^-}$, $f_{\text{Ca}^{2+}}$ – коэффициенты активности соответствующих ионов; $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ – произведение растворимости карбоната кальция.

На практике для оценки стабильности воды по карбонату кальция в отношении выделения его из раствора обычно пользуются методом, который заключается в определении индекса насыщения раствора карбонатом кальция, как $I = \text{pH}_0 - \text{pH}_s$, где pH_0 – водородный показатель воды, замеренный прибором; pH_s – значение водородного показателя равновесного насыщения воды данного химического состава карбонатом кальция. Если $I = 0$ или $\text{pH}_0 = \text{pH}_s$, то вода стабильна; при $I > 0$, т.е. когда $\text{pH}_0 > \text{pH}_s$, в воде содержится недостаточное количество диоксида углерода по сравнению с равновесной концентрацией и из такой воды будет выделяться карбонатная накипь; если $I < 0$, то это указывает на избыточное содержание углекислого газа по сравнению с равновесной концентрацией, и карбонат кальция выделяться не будет.

Кроме условий углекислотно-кальциевого равновесия имеется ряд факторов, которые влияют на скорость кристаллизации карбоната кальция и тем самым на скорость распада гидрокарбоната кальция. Так, присутствие в некоторых случаях органических веществ сильно тормозит процесс распада гидрокарбонатов, а наличие тонкодисперсной взвеси (карбонатный шлам, гидроксид железа) приводит к его ускорению.

Установлено, что накипь, состоящая преимущественно из карбоната кальция, образуется при температуре до 80°C . При температурах выше 80°C начинается гидролиз карбонатных ионов с образованием гидроксид-ионов, дающих в сочетании с катионом магния гидроксид магния, выпадающий в осадок:



При температуре $80\text{-}100^\circ \text{C}$ при опреснении морской воды наряду с карбонатом кальция в составе накипи в преобладающем количестве содержится гидроксид магния.

Одновременно возрастает содержание сульфата кальция. При этом в процентном отношении доля сульфата кальция особенно заметно увеличивается при высоких концентрациях рассола.

Сульфат кальция может выделяться при нагревании минерализованной воды в виде трех модификаций: дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; ангидрита CaSO_4 , имеющих различную растворимость.

При температуре ниже 100°C из раствора выделяется в основном полуводный сульфат кальция, но он никогда не является стабильным соединением. Стабильным соединением может быть двухводный гипс при температуре до 40°C .

Полугидрат из раствора выделяется сразу по достижении концентрации, при которой произведение активностей катионов кальция и сульфат-анионов превышает соответствующую величину ПР полугидрата сульфата кальция, ангидрит же может некоторое время находиться в состоянии пересыщения.

В связи с тем, что растворимость в воде полугидрата сульфата кальция больше, чем ангидрита, то образование сульфатной накипи в испарителях, работающих при температурах выше 100°C , будет определяться в основном кристаллизацией ангидрита.

Сульфат кальция будет выпадать из раствора в том случае, когда произведение активностей ионов кальция и сульфат анионов станет больше предела их растворимости. Предельно допустимая концентрация катионов кальция будет равна

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{пред}} = [\text{ПР}(\text{CaSO}_4)]/([\text{SO}_4^{2-}]^2),$$

где ПР – произведение растворимости сульфата кальция; f – коэффициент активности иона, находящегося в растворе.

Предельные концентрации ионов для различной температуры воды и степени ее упаривания определяются теоретическими расчетами для отдельных конкретных случаев работы установки.

Зная величину предельной концентрации катионов кальция, можно найти величину степени упаривания и соответствующее ей солесодержание воды, а следовательно, и величину продувки.

Размер продувки системы подсчитывают по формуле

$$D_{\text{пр}} = (D_{\text{пар}} S_{\text{исх}}) / (S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}}),$$

где $D_{\text{пр}}$ и $D_{\text{пар}}$ – количество продувочной воды и пара; $S_{\text{исх}}$ и $S_{\text{кон}}$ – исходное и конечное солесодержание морской воды.

Таким образом, можно теоретически рассчитать величину продувки испарителей в зависимости от степени упаривания морской воды для создания безнакипного режима работы опреснительной установки.

4.4. Механизм процесса накипобразования

К настоящему времени не существует единой точки зрения на механизм процесса образования накипи и имеющиеся теории и рассуждения, по-

видимому, следует рассматривать как приближенные рабочие гипотезы, которые нуждаются в дополнительных разработках.

Многие исследователи механизм выпадения солей в твердый осадок объясняли как процесс, при котором концентрация всех солей достигает предела насыщения при выпаривании воды в кольцевой пленке на границе паржидкость-поверхность нагрева, т.е. перегревом в колечке рассола, заключенного между пузырьком пара и покидаемой им поверхностью нагрева. Еще существует предположение, что явление накипеобразования связано с состоянием электрического неравновесия поверхностей, имеющих локальные положительные и отрицательные электрические заряды. По этой гипотезе считалось, что накипеобразование обусловлено силами притяжения электронов и когезией. Явление накипеобразования рассматривалось как процесс ионно-солевого обмена между поверхностью и рассолом.

Современные представления о механизме накипеобразования основываются на ряде положений, характеризующих явление накипеобразования как сложный электрохимический процесс кристаллизации, зависящий от целого ряда физико-химических и тепломеханических факторов.

Установлено, что в зависимости от концентрации рассола и температуры в испарителе образуются накипи, различные по теплофизическим и механическим свойствам и структуре. Так, при концентрации рассола в 3-4,5 % образуется рыхлая, порошкообразная накипь с мелкозернистой аморфной структурой, представляющей губчатую массу, состоящую из отдельных очень мелких кристаллов.

При концентрациях рассола в 5-11 % образуется пористая твердая накипь со среднезернистой кристаллической структурой в виде ноздреватой массы, включающей пустоты, и с повышенным термическим сопротивлением.

При концентрациях 15-20 % и выше образуется очень плотная твердая накипь с крупнозернистой кристаллической структурой.

При этом, имея одинаковую массу, более плотная накипь образует более тонкий слой на поверхности нагрева и обладает большим коэффициентом теплопроводности. Различные по своим физико-химическим свойствам соли, находящиеся в растворах, выделяются в накипь различного химического состава и механических свойств.

В процессе дистилляции твердая фаза образуется как непосредственно на поверхностях нагрева испарителя, так и в объеме кипящей воды, когда часть накипи отлагается на поверхностях теплообмена, а другая часть образует шлам, легко удаляемый продувкой.

Часто процесс накипеобразования рассматривают как процесс кристаллизации. Согласно такой теории процесс выделения твердой фазы обусловлен наличием центров кристаллизации, скоростью их возникновения и скоростью кристаллизации. В отсутствие центров кристаллизации водный раствор в испарителях может находиться в состоянии некоторого пересыщения.

Введение в такой раствор различного рода частиц взвеси ускоряет процесс кристаллизации. Центрами кристаллизации в испарителях могут быть различного характера примеси, которые содержатся в морской воде в виде мельчайших частиц.

Существует еще мнение, что интенсивность кристаллизации в значительной степени зависит от идентичности кристаллической структуры частиц взвеси со структурой кристаллов накипеобразователя и от наличия частиц, способных сорбировать на своей поверхности ионы и молекулы кристаллизующегося вещества.

Возможно также самопроизвольное возникновение центров кристаллизации в виде микрокристаллов, образующихся в массе пересыщенного рассола в результате гетерофазных флуктуаций, т.е. местных отклонений от равномерного распределения молекул и появление отдельных участков, имеющих такое же расположение молекул, как в кристалле. Понятно, что характер процесса кристаллизации будет зависеть от величины образующихся кристаллических зародышей.

Согласно термодинамической теории образования новой фазы Я.И. Френкеля, существует некоторый критический размер зародыша для данной степени пересыщения, устойчивость которого определяется величиной свободной энергии. Когда размер микрокристалла больше критического, затраты энергии на его рост будут минимальными и скорость кристаллизации будет возрастать. Полагают, что одновременно будет происходить и агломерация микрокристаллов, что способствует ускорению процесса кристаллизации.

При размерах кристаллических зародышей меньше критических величина затрачиваемой энергии на сохранение их устойчивости превышает энергию на их разрушение, что приводит к растворению таких кристаллов.

С увеличением степени пересыщения водного раствора энергия, затрачиваемая на образование критического зародыша, будет уменьшаться и, следовательно, размер критического зародыша будет меньшим, и более вероятным будет факт его возникновения. Согласно молекулярно-кинетической теории образования и роста кристаллов, после появления зародышей начинается фаза их роста, обусловленная т.н. линейной скоростью кристаллизации.

Все выше сказанное означает, что процесс кристаллизации солей складывается из последовательного составления отдельных слоев и их постепенного наращивания. Но необходимо заметить, что все рассуждения основываются на представлениях об идеально построенных кристаллах. Установлено, что рост кристаллов возможен и при меньших пересыщениях раствора, что ставит под сомнение предположение о росте кристаллов через образование двумерных зародышей. Ясно, что неправильности решетки оказывают значительное влияние на механизм роста кристалла и исключают возникновение двумерных зародышей. Не исключено также возникновение центров кристаллизации и на поверхности раздела фаз пар-жидкость, т.е. на стенках пузырьков пара, образующихся при кипении воды, что обусловлено сорбцией поверхностью пузырька молекул накипеобразователя. Устойчивые зародыши

кристаллов могут образовываться и непосредственно на поверхностях стенок испарителей, т.к. энергия, затрачиваемая на их образование на твердой стенке, будет значительно меньше энергии, необходимой для образования зародыша в свободном объеме воды. Ясно, что интенсивность процесса накипеобразования будет зависеть от качества поверхности стенки. При наличии шероховатостей и различного рода углублений, трещин величина работы, связанной с образованием зародышей, может быть настолько незначительной, что возможно получение накипи и из ненасыщенного раствора.

В начале процесса накипеобразования характеризуется возникновением центров кристаллизации преимущественно на стенках испарителя. Затем происходит образование центров кристаллизации из пересыщенного солевого раствора в перегретом граничном слое и во всем объеме испаряемой воды. При этом частицы накипеобразователей частично отлагаются на теплообменных поверхностях под действием сил адгезии или адсорбции, а частично образуют шлам, удаляемый продувкой. Исходя из того, где будет преобладать образование центров кристаллизации (в объеме раствора или на поверхности стенок испарителя), определяется характер накипи, выделяющейся в виде шлама или в виде твердой накипи.

4.5. Методы предотвращения накипеобразования на поверхности нагрева теплообменной аппаратуры опреснительных установок

Обработку морской воды в опреснительных установках делят на предварительную, при которой соли кальция и магния выводятся перед системой, и внутрисистемную, когда накипеобразующие компоненты выделяются на кристаллической затравке, циркулирующей в установке и имеющей такой же состав, как накипь, или осаждаются в виде шлама и периодически удаляются во время продувки.

Исходя из сказанного, возможны следующие методы борьбы с накипеобразованием:

1) реагентные методы, в свою очередь подразделяемые на а) физические, при которых вводимые в воду затравки не вступают в химическую реакцию с водой; к ним относится метод контактной стабилизации (введение затравки, применение различных присадок в виде антинакипинов); б) химические, к которым относятся предварительное подкисление, подщелачивание, содово-известковый способ, предварительная ионообменная обработка, термомеханическая обработка воды и др;

2) безреагентные методы, связанные в основном с электрообработкой воды. К ним относятся магнитная, ультразвуковая, электроразрядная и электрополяризационная обработка воды.

Каждый из названных методов имеет свои преимущества и недостатки, в зависимости от выбранной технологии опреснения.

4.5.1. Реагентные методы обработки соленой воды

4.5.1.1. Метод контактной стабилизации

Он заключается в том, что в нагретую и испаряемую морскую воду добавляют порошкообразные присадки в виде тонкоразмолотых гипса, карбоната кальция (в виде технического мела, алебастра), гидроксида магния, кварцевого песка и других. Частицы зернистых присадок служат центрами кристаллизации веществ, образующих накипь, и благодаря большой удельной поверхности этих частиц создаются условия, при которых большая часть накипеобразующих соединений кристаллизуется на поверхности частиц зернистой присадки, а не греющихся элементах.

Скорость роста кристаллов при наличии центров кристаллизации определяется уравнением

$$v=A \cdot S \cdot D(C-Z) / \delta,$$

где A – константа; S – поверхность кристалла; D – коэффициент диффузии; δ – толщина слоя жидкости вокруг кристалла; C – концентрация кристаллизующегося вещества; Z – растворимость кристаллизующегося вещества.

Для условий кристаллизации на поверхности зернистой присадки допускают, что: S – зависит от крупности частиц зернистой присадки, а при рассмотрении общего эффекта кристаллизации – от удельной поверхности присадки и ее дозы; D – зависит от температуры и природы диффундирующих ионов; δ – зависит от свойств зернистой присадки, температуры воды и скорости перемещения частиц присадки относительно воды; $C-Z$ – характеризует пересыщение раствора кристаллизующимся веществом; степень пересыщения может быть представлена как разность произведения активных концентраций соответствующих ионов и их произведения растворимости.

Таким образом, процесс кристаллизации будет зависеть от вида и дозы зернистых присадок, от удельной поверхности кристаллов, а также от температуры процесса кристаллизации. При этом затравка должна быть той же модификации, что и накипь, а концентрация затравки для предотвращения накипеобразования зависит от температурного режима работы опреснительных установок. В качестве затравок часто используют мел, т.к. он дешевый и недефицитный материал.

Добиться предотвращения накипеобразования с помощью затравки можно только в опреснительных установках, оснащенных выпарными аппаратами специальной конструкции. Необходимым условием поддержания безнакипного режима работы опреснителей является отсутствие кипения морской воды непосредственно у поверхности теплообмена. В связи с этим в конструкции выпарных аппаратов предусматривают перенесение зоны кипения из трубок греющей камеры в надтрубное пространство.

4.5.1.2. Обработка морской воды антинакипинами

Антинакипины представляют собой ПАВ, которые при добавлении в испаряемую воду способствуют замедлению процесса кристаллизации карбоната и сульфата кальция и тем самым снижают накипеобразование на поверхностях нагрева опреснителей.

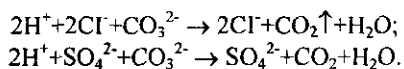
Существуют антинакипины, обладающие свойствами осаждать накипеобразователи в виде шлама, удаляемого во время продувки испарителей. Но они не нашли практического применения из-за их значительного расхода.

Из числа антинакипинов, обладающих поверхностно-активными свойствами, для предупреждения накипеобразования могут быть использованы некоторые моющие средства и препараты, применяемые в текстильной промышленности, а также танины – препараты, применяемые в кожевенной промышленности, и полифосфаты. При введении названных веществ в испаряемую воду происходит их адсорбция на микрокристаллах накипи и поверхностях нагрева, в результате чего поверхность зародышевых кристаллов покрывается мономолекулярной оболочкой, препятствующей дальнейшему их росту.

Основным требованием, предъявляемым к антинакипинам является сохранение их устойчивости в условиях длительного кипения воды при высоких температурах. Но не все антинакипины обладают достаточной термической стойкостью и поэтому не могут быть применены во всех случаях обработки питательной воды испарителей.

4.5.1.3. Метод предварительного подкисления

Метод предварительного подкисления морской воды техническими кислотами с целью предотвращения накипеобразования на греющихся поверхностях теплообменной аппаратуры опреснительных установок состоит в следующем: серная или соляная кислота в морской воде диссоциируют с образованием катионов водорода. Находящиеся в природной воде гидрокарбонат и карбонат кальция также диссоциируют на соответствующие ионы. В результате подкисления образуются диоксид углерода и вода, а накипеобразующие вещества переходят в растворимые соединения:



Такая технология предусматривала дозирование кислоты в избытке с тем, чтобы бикарбонат полностью прореагировал.

После удаления в декарбонизаторе образовавшегося углекислого газа вводился гидроксид натрия для нейтрализации избыточной кислоты, которая

вызывала коррозию. Обработанная таким образом морская вода поступала затем в систему испарителей.

Метод предварительного подкисления широко применяется преимущественно в многоступенчатых установках мгновенного испарения, а также в многокорпусных выпарных установках.

Недостаток предварительной кислотной обработки морской воды заключается в предотвращении отложений только лишь щелочной накипи карбоната кальция, гидроксида магния; опасность образования отложений сульфата кальция не исключается. Наоборот, использование серной кислоты для нейтрализации из-за увеличения сульфат-анионов может способствовать выделению сульфатной накипи. Из-за этого максимальная рабочая температура морской воды не должна превышать 110-120° С, а степень концентрирования в установках мгновенного испарения должна быть не более 2,5-2,7, а в установках прямоточного выпарного типа – 3-4.

Другим недостатком данного метода обработки воды является то, что не исключается полностью ее коррозионное действие на металлы. При этом стоимость оборудования, связанная с необходимостью применения коррозионноустойчивых металлов, возрастает.

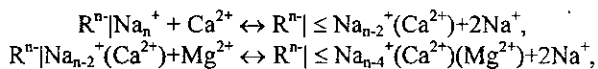
Технология подкисления должна предусматривать тщательный контроль за дозировкой кислоты, т.к. ошибки в дозировке могут привести к интенсивной коррозии металлических поверхностей. Для этих целей используют автоматические устройства, которые одновременно исключают и опасность в обращении с кислотой.

4.5.1.4. Метод ионообменного умягчения в сорбционных колоннах

Этот метод предусматривает обработку соленой воды ионообменными смолами (натрий-катионирование), что позволяет избирательно удалять катионы кальция и магния или снижать их концентрацию путем обмена на катионы натрия, не способные образовывать накипи.

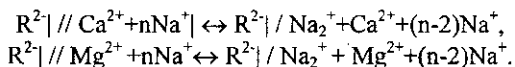
Пропускание природной воды через ионообменные смолы позволяет значительно увеличить степень упаривания морской воды в системе и, главное, вести процесс дистилляции при более высоких температурах, не опасаясь выделения сульфата кальция. В качестве ионообменных смол могут быть использованы катиониты марок КУ-1, КУ-2-8, КБ-4 и другие.

Процесс обмена катионов кальция и магния природной воды на катионы натрия можно изобразить следующими схемами:



где R – сложный многовалентный анион катионита, не обладающий подвижностью; n – значение его валентности.

Процесс регенерации истощенного катионита выражают таким образом:



Коэффициент при катионе натрия n (n>2) показывает, что ионы натрия расходуются при регенерации катионита в количестве, не эквивалентном вытесненным катионам кальция и магния, в связи с действием противоионного эффекта.

Практически при регенерации, содержащиеся в истощенной воде ионы кальция и магния, замещаются на ионы натрия при пропускании через слой ионообменной смолы концентрированного рассола – продувочной упаренной морской воды из испарителей.

В отличие от метода контактной стабилизации (введение затравки) предварительное ионообменное умягчение позволяет использовать высокопроизводительные выпарные аппараты с высокоинтенсивным теплообменом.

Недостаток ионообменного способа предотвращения накипеобразования состоит в необходимости более сложной и дорогой аппаратуры.

4.5.1.5. Дистилляция при низких температурах

Среди всех методов особое место занимает метод, исключаящий накипеобразование и дополнительные эксплуатационные расходы – дистилляция при низких температурах, не вызывающих разложение бикарбонатов. Этот метод имеет ограниченное применение из-за использования низкопотенциального теплоносителя с температурой, не превышающей 50-60° С. Поэтому процессы испарения и конденсации проводят под глубоким вакуумом порядка (4-8)10⁻² атм.

Низкий предел рабочих температур морской воды уменьшает полезный температурный перепад в теплообменных аппаратах, в результате чего снижается производительность опреснителей.

При наличии источников низкопотенциального тепла этот метод может быть с успехом применен для установок различной производительности, т.к. все эксплуатационные расходы при этом исключаются. Соленая вода этим методом опресняется на стационарных установках небольшой производительности, установленных на некоторых морских судах.

4.5.1.6. Термический и термохимический методы умягчения морской воды

Этот метод впервые был предложен И.З. Макинским в 1946 г. для умягчения питательной воды паровых котлов, но может быть применен и для предупреждения накипеобразования в опреснительных установках.

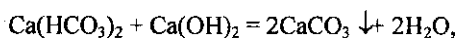
Сущность данного метода заключается в том, что до поступления в испарители морская вода подвергается термической обработке в специальных емкостях, расположенных перед опреснительной установкой.

Термическая обработка сводится к нагреву морской воды острым паром давлением 6-10 атм. путем барботирования, что исключает накипеобразование на теплообменных поверхностях.

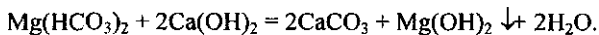
Термический метод умягчения морской воды отличается технической простотой, не требует затрат на химреагенты, но имеет вместе с тем существенные недостатки, которые не позволяют его применять в промышленных условиях без дополнительной химической обработки. Главным из них, пожалуй, является высокий расход пара, который не компенсирует отсутствие расходов на химреагенты. Поэтому названный метод пришлось модернизировать тому же автору в 1949 г в термохимический метод умягчения морской воды. Этот метод осуществляется при температуре выше 100° С и применяется в основном при подготовке воды для питания паровых котлов.

В качестве реагентов используют известь и соду, реже гидроксид и карбонат натрия. Известково-содовую обработку при термохимическом умягчении можно сочетать с фосфатным доумягчением или магниальным обескремниванием.

При термохимическом умягчении в исходную морскую воду сперва вводят известь для удаления карбонатной жесткости:



при этом магниевая жесткость переходит в кальциевую с образованием осадка гидроксида магния:



Следует отметить, что известью удаляется только карбонатная жесткость.

В дальнейшем воду подвергают термическому умягчению в специальных емкостях, где нагревается смешением с паром до температуры 140-170° С, для осаждения основной части сульфата кальция. При этом жесткость воды снижается до 16-20 мг-экв./л. Окончательное глубокое умягчение осуществляется последующим натрий-катионированием в фильтрах, регенерируемых продувочной водой испарителей или котлов.

Жесткость воды после такой обработки достаточно мала, вследствие чего продувочной воды испарителей хватает для регенерации катионита. При этом содержание сульфатов снижается в 4-5 раз, жесткость воды снижается до 0,05-0,1 мг-экв./л при некотором уменьшении общего солесодержания.

4.5.1.7. Принципиальная схема работы термохимической опреснительной установки

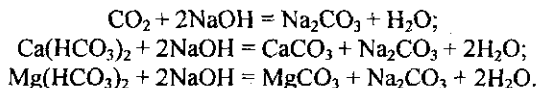
Она состоит в том, что предварительно подогретая в теплообменниках до температуры $70-80^{\circ}\text{C}$ умягченная вода поступает в специальную емкость, куда снизу подается известковое молоко 5-10 %-ной концентрации (в пересчете на оксид кальция) дозатором. Расход данного реактива, в пересчете на CaO , $1,5 \text{ кг/м}^3$ умягченной воды. Время пребывания воды в емкости с известковым раствором около 10 минут. Затем вода поступает в термоумягчитель, где нагревается до температуры 160°C смешением ее с паром. В термоумягчителе происходит осаждение основной части сульфата кальция за счет понижения его растворимости при нагревании.

Далее вода перекачивается через механические фильтры и поступает на катионитовые фильтры. Жесткость воды после этой стадии понижается до $0,15-0,2 \text{ мг-экв./л.}$ Из катионитовых фильтров вода через мерные баки и подогреватели подается с температурой 100°C в испарители.

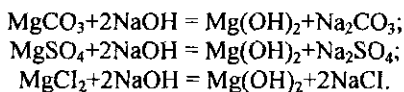
Термохимическое опреснение для обеспечения безнакипного режима работы установок может осуществлено с использованием щелочных реагентов (гидроксида и карбоната натрия).

Установлено, что при введении в обрабатываемую воду едкого натра карбонатная жесткость снижается, а образующаяся при этом сода способствует частичному удалению некарбонатной кальциевой жесткости (сульфатов) в количестве, эквивалентном образовавшемуся карбонату натрия.

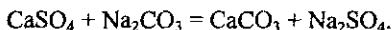
Вводимая щелочь в первую очередь вступает в реакцию с растворенным в воде диоксидом углерода и гидрокарбонатами:



Дальнейшее добавление в обрабатываемую воду гидроксида натрия приводит к осаждению магния в виде его гидроксида:



Образующаяся сода устраняет некарбонатную кальциевую жесткость:

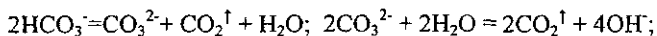


Приведенные реакции свидетельствуют, что гидроксид натрия необходимо вводить в обрабатываемую воду в количестве, эквивалентном $J_{\text{к}} + J_{\text{Мг}} + (\text{CO}_2)$, где $J_{\text{к}}$ – карбонатная жесткость исходной воды, мг-экв./л; $J_{\text{Мг}}$ – магниевая жесткость исходной воды, мг-экв./л; (CO_2) – содержание в исходной воде свободного диоксида углерода, мг-экв./л.

Взаимодействие гидроксида натрия с бикарбонатами и свободным углекислым газом дает карбонат натрия в количестве, эквивалентном $2J_{\text{к}} + (\text{CO}_2)$. Общее количество карбоната натрия для обработки воды эквивалентно кальциевой жесткости исходной воды (J_{Ca}).

4.5.1.8. Обработка воды хлорным железом

Обработка воды хлорным железом заключается в следующем: данный реагент диссоциирует при растворении $\text{FeCl}_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$; гидрокарбонаты и карбонаты разлагаются согласно следующих схем:



гидроксильные группы, соединяясь с катионами трехвалентного железа и магния, образуют соответствующие гидроксиды. Реакция образования гидроксида трехвалентного железа является преобладающей, поэтому количество гидроксида магния даже недостаточно, чтобы оно привело к образованию накипи.

Захват гидроксильных групп катионами трехвалентного железа обеспечивает разложение ионов карбонатов и в результате предотвращает образование как карбонатной, так и магниевой накипи. Гидроксид трехвалентного железа выпадает в виде шламовых частиц, которые служат центрами кристаллизации накипеобразователей и способствуют выпадению в шлам оставшейся части карбонатной и магниевой накипи.

Для предотвращения накипеобразования количество хлорида трехвалентного железа должно составлять 100 г на тонну морской воды для вакуумных испарителей и 180-200 г/м³ – для атмосферных.

В связи с тем, что излишняя доза хлорида железа может вызвать коррозию металлических частей аппаратуры, в каждом конкретном случае необходимо экспериментально уточнять количество данного реагента, необходимое для исключения образования накипи.

Хлорид железа вводят в воду в виде 5-10 %-ного водного раствора, а металлические части аппаратуры, соприкасающиеся с хлоридом железа, делают из кислотоупорных материалов.

Хлорид железа – гигроскопическое соединение, поэтому его нужно хранить в закрытых герметично бочках в порошкообразном состоянии.

Применение хлорида железа (III) против накипеобразования несколько ограничено его относительно высокой стоимостью, поэтому целесообразно

его использовать в том случае, когда реагент является побочным продуктом, который вырабатывается на близлежащих заводах.

4.5.2. Безреагентные методы обработки соленой воды

К ним относятся магнитная, ультразвуковая, высокочастотная, электроразрядная, электрополяризационная обработка воды.

Данные методы являются весьма экономичными, не требуют применения реагентов и сколько-нибудь значительных затрат электроэнергии; они также полностью автоматизированы; отсутствует необходимость в каком-либо контроле обслуживания; просты в практическом использовании.

4.5.2.1. Магнитная обработка воды

Установлено, что эта процедура не только снижает накипеобразование, создавая благоприятные условия для выделения твердой фазы не в форме накипи, а в виде суспензии, но и снижает интенсивность протекания коррозионных процессов.

При магнитной обработке воды не уменьшается содержание солей жесткости, а лишь изменяется их физическое состояние (форма и величина кристаллов), благодаря чему растворенные в воде накипеобразующие соли теряют способность отлагаться в виде накипи на внутренней поверхности теплообменных аппаратов, выделяются в толще воды как шлам, постепенно оседающий на дно теплообменника и легко удаляемый с продувочной водой.

Процесс магнитной обработки происходит в аппаратах, через которые пропускается соленая вода, заключенных между мощными электромагнитами или постоянными магнитами.

Магнитные аппараты рекомендуют устанавливать на вертикальных участках трубопроводов. Вода должна проходить аппарат в направлении снизу вверх, чтобы обеспечить равномерное заполнение его водой и исключить возможность образования воздушных пробок.

Эффективность работы аппарата повышается с увеличением плотности магнитного поля. Поэтому важно, чтобы при конструировании магнитных аппаратов правильно выбирали их оптимальные размеры.

Механизм воздействия магнитного поля на обрабатываемую воду еще до конца не изучен, а объясняется гипотезой, основанной на современных представлениях о структуре жидкостей и природных магнитных свойствах, присутствующих ионам и молекулам. Предполагают, что под влиянием магнитного поля молекулы и ионы растворенных в воде солей деформируются, т.к. электроны находятся не только под действием силы, существующей благодаря наличию поля ядра, но и силы, возникающей при пересечении магнитных силовых линий маг-

нитного поля, которая, по-видимому, создает дополнительный момент, ведущий к ослаблению связей между составными частями молекулы.

При этом нарушается электростатическое взаимодействие между ионами, и изменяются условия кристаллизации. Вероятно, начинается процесс перекристаллизации. Интересно отметить, что катионы кальция после магнитной обработки начинают видоизменять кристаллы кальцита с $\rho=2,3-2,6$, образуя новые структурные ионные решетки ромбической системы, и кальцит превращается в неустойчивую модификацию карбоната кальция – арагонит с $\rho=2,9-3,0$. Дальнейшая перекристаллизация арагонита в кальцит сопровождается увеличением объема и, следовательно, разрыхлением накипи, в результате чего прочность накипи снижается, и в случае правильно рассчитанных параметров магнитных аппаратов она выпадает в виде шлама и удаляется из системы.

Другое предположение исходит из того, что под действием магнитного поля молекулы перегруппировываются. В результате ослабления электростатических сил взаимодействия между ионами и изменения структуры раствора происходит выпадение солей в виде шлама, который должен быть своевременно удален для обеспечения успешного применения магнитной обработки.

Эффективность воздействия магнитного поля на накипеобразующие свойства воды определяется условиями, в которых происходит ее обработка, и зависит от напряженности магнитного поля, скорости прохождения через аппарат, степени нагрева воды и солевого содержания.

Лучшего эффекта можно добиться при увеличении напряженности магнитного поля аппарата, снижении скорости протекания воды через него, а также при уменьшении степени нагрева обработанной воды при прочих одинаковых условиях оказывает большее влияние на эффект изменения накипеобразования, чем скорость движения воды. С повышением солевого содержания воды эффект магнитной обработки снижается. Исходя из различного солевого состава, разного характера примеси и температуры воды, а также различных условий ее последующего использования, следует в различных условиях ожидать различный эффект от магнитной обработки воды и поэтому требуется тщательная отработка параметров, которым должны удовлетворять магнитные установки.

Эффективность магнитного метода обработки воды измеряется коэффициентом K (к.п.д.), который показывает процент снижения накипеобразования в обработанной воде по сравнению с накипеобразованием той же воды, не прошедшей магнитной обработки и аналитически выражается формулой

$$K = [(d_n - d_0)/d_n] \cdot 100 \%,$$

где d_n – количество накипи, выделившейся из воды, не прошедшей магнитной обработки; d_0 – количество накипи, выделившейся из воды, обработанной магнитным полем.

Поступающая на магнитную обработку вода не должна содержать механических примесей, которые могут привести к закупорке рабочих отверстий аппаратов.

Магнитную обработку воды необходимо сочетать с хорошо организованным и своевременным удалением шлама из теплообменных аппаратов. Наиболее эффективными в данном случае служат периодические и непрерывные продувки.

4.5.2.2. Ультразвуковая обработка воды

Сущность данного метода заключается в том, что при воздействии на соленую воду ультразвуковым полем происходит временное изменение физических свойств воды, из-за непрерывно меняющейся ориентации молекул воды и ионов солей. При этом накипеобразующие вещества выпадают в виде нерастворимого шлама, концентрирующегося в нижней части теплообменного аппарата и легко удаляемого с продувочной водой.

Если магнитный метод можно считать методом предварительной обработки питательной воды, то ультразвуковой метод относится к методу обработки соленой воды непосредственно в теплообменных аппаратах и применяется как с целью снижения ее накипеобразующих свойств, так и с целью ликвидации образовавшейся ранее накипи.

Кристаллизация в ультразвуковом поле сопровождается рядом сложных явлений, конечное действие которых в основном сводится к измельчению выпадающих из раствора отдельных кристаллов. Известные предположения о механизме действия ультразвука на процесс кристаллообразования основываются на ряде гипотез, сущность которых сводится к непосредственному нарушению процесса спокойной кристаллизации солей накипи при механическом воздействии на них упругих колебаний ультразвукового поля. Полагают, что слой накипи и металлическая стенка значительно отличаются друг от друга по своим упругим свойствам, а следовательно, по акустическим сопротивлениям. Амплитуда колебаний слоя накипи оказывается больше амплитуды колебаний стенки, т.к. акустическое сопротивление металлической стенки более чем в 10 раз превышает акустическое сопротивление слоя накипи. Это приводит к тому, что связь накипи со стенкой нарушается и накипь отслаивается от поверхности теплообменного аппарата.

Другое предположение основано на явлении ультразвуковой кавитации, т.е. образовании пустот в жидкости, вызванном тем, что жидкая среда в некоторых точках всегда ослаблена включениями газа или твердых примесей и в момент прохождения фазы разрежения возникают разрывы жидкости. При заполнении кавитационных пузырьков растворенными газами и парами жидкости, а затем при периодических фазах сжатия и разрежения происходит рост кавитационных пузырьков за счет подсосывания растворенного воздуха и непрерывная пульсация в соответствии с колебаниями давления в звуковой

волне. При определенных размерах, когда собственная частота колебаний сравнивается с частотой их вынужденных пульсаций, пузырьки захлопываются. При этом появляются огромные давления и электрические разряды, которые разрушают кристаллы слоя накипи.

Существует также предположение, что появляется усталостный излом связей граничных кристаллов накипи со стенкой теплообменника или с прилегающими к ним более плотными слоями накипи под действием знакопеременных изгибающих усилий. В результате возникают напряжения сдвига и локальные изгибающие моменты, нарушающие кристаллические связи.

С ростом кристаллов накипи может меняться и их собственная частота колебаний. В определенный момент может возникнуть явление резонанса, когда частота колебаний кристаллов накипи совпадает с частотой возмущающих ультразвуковых волн, сообщаемых водному пространству теплообменника вибратором. Это и приводит к разрушению накипи.

Все вышеназванные предположения сводятся в конечном итоге к тому, что в массе воды будут появляться раздробленные кристаллы накипи, часть которых будет вновь растворяться, а остальные, соединяясь и укрупняясь, будут осаждаться в нижнюю часть теплообменного аппарата в виде шлама и удаляться во время продувок.

4.5.2.3. Электроразрядный и электрополяризационный способы обработки воды

Смысл названных способов заключается либо в пропускании через воду периодических разрядов электричества, накапливаемого в конденсаторе, и автоматически, через определенные промежутки времени, разряжающегося в воду через специальные электрохимически нейтральные электроды, либо в создании постоянной разности потенциалов.

Физический смысл происходящих при этом процессов изучен еще недостаточно глубоко. Но общая картина наблюдаемых эффектов позволяет отнести эти способы к числу весьма перспективных. При этих способах обработки вода теряет способность образовывать накипь, что может быть объяснено переориентировкой ионов или приведением их в возбужденное состояние, при котором они не кристаллизуются. Изменение характеристик воды, которое является кратковременным и зависит от приложенного напряжения, через которое вода возвращается в первоначальное состояние с неизменными свойствами, можно регулировать.

4.5.2.4. Основы процесса электрохимического опреснения воды

Процесс опреснения соленых вод методом электродиализа основан на удалении ионов солей из раствора под действием поля постоянного электрического тока с помощью селективно-проницаемых ионитовых мембран. Отделение

ионов солей от воды можно наблюдать, если в ванну с соленой водой поместить катод и анод, соединенные с источником постоянного электрического тока. Под действием разности потенциалов начинается перемещение ионов в соответствии со знаком их заряда, т.е. катионы передвигаются к катоду, а аниону – к аноду. При разрядении ионов на катодной пластине выделяется натрий, который мгновенно растворяется водой с образованием щелочи, и свободный водород в виде пузырьков газа. Одновременно на аноде выделяются кислород и хлор, и образуется соляная кислота: $Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$. Около катода и анода вода становится соответственно щелочной и кислой. Если разделить ванну ионопроницаемыми мембранами на три отдела, то соленая вода, находящаяся между мембранами, постепенно опресняется. Это происходит из-за того, что в электродных отделах накапливаются катионы водорода и анионы гидроксильных групп, которые участвуют в переносе электричества через центральную камеру (отдел), где они, соединяясь, образуют воду. Ионы же натрия и хлора, перешедшие в электродные камеры, удаляются из них вместе с кислотой и щелочной водой. Но из-за процесса диффузии происходит одновременно и хаотическое перемещение ионов водорода и гидроксила, а также ионов солей, в результате чего последние снова возвращаются из анодной и катодной камер в центральную. Для исключения диффузии необходимо, чтобы ионопроницаемые мембраны обладали селективностью, т.е. способностью пропускать ионы с зарядом одного знака: положительно заряженные мембраны (анионоактивные) должны пропускать только анионы, а отрицательно заряженные (катионоактивные) – только катионы. Известен ряд селективнопроницаемых мембран, обладающих большим сопротивлением диффузии и высокой электропроводностью: гомогенные (поликонденсационные, внутримономерные, привитые, активированные), гетерогенные, пропиленовые ионитовые мембраны. Они отличаются своими физико-химическими свойствами; они изготавливаются с фиксированными ионогенными группами, электрическое поле которых создает условия для избирательной ионопроводности, т.е. исключает возможность пропускания через мембрану ионов, одинаково заряженных с фиксированными ионами в полимерной матрице мембраны.

Получение селективных ионообменных мембран создало возможность применения многокамерных электродиализаторов со многими парами катионо и анионоактивных мембран, которые представляют собой ванны, состоящие из 100-200 гидравлических камер, которые могут быть соединены последовательно или параллельно с горизонтальной или вертикальной циркуляцией воды.

Более современными являются электродиализные ванны фильтропресного типа. В них мембраны, расположенные между катодом и анодом, разделены рамками из диэлектрика. Под действием электрического поля ионы, находящиеся в растворе, приходят в упорядоченное движение. Катионы движутся в одном направлении, а анионы в противоположном. При этом избирательнопроницаемые мембраны исключают возможность обратного поступления ионов в обессоленную воду. Таким образом из нечетных камер ни анио-

ны, ни катионы не могут пройти в соседние камеры вследствие того, что знак их заряда совпадает со знаком соответственно катионоактивных и анионоактивных мембран. В результате концентрация солей в воде одних камер (четных) начинает падать, т.е. происходит процесс опреснения, а в нечетных, наоборот, концентрация солей возрастает, что приводит к образованию рассола. Полученная обессоленная вода и концентрированный раствор отводятся из системы. Количество электричества, которое необходимо теоретически затратить на опреснение воды в этом процессе, можно определить по формуле $(It)_{\text{теор}} = 26,8(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}})$, где I – сила тока, А; t – время прохождения тока, ч; $C_{\text{нач}}$, $C_{\text{кон}}$ – концентрации солей в опресняемой воде до и после ее обработки, г-экв./л. Фактическое же количество затрачиваемой электроэнергии будет больше теоретически вычисленного из-за диффузионного сопротивления мембран, недостаточной их селективности, возрастания разницы концентраций солей в обессоленных и рассольных камерах и зависит от плотности тока, числа камер и солености воды.

В общем случае расход электрической энергии на процесс электролиза определяют по соотношению $W = [26,8(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}})/\eta_z](E_z + nE_n)$, где E_z – падение напряжения на электродах, В; E_n – сумма потерь напряжения на преодоление омических сопротивлений мембран, обессоленной воды и рассола, а также мембранных потенциалов, В; n – количество камер в ванне; η_z – коэффициент выхода по току, представляющий отношение теоретически необходимого количества электричества к фактическому расходу (равен 0,9-0,95).

4.5.2.5. Ионитовые мембраны

Важнейшей составной частью электродиализных опреснительных установок являются ионообменные мембраны. От их свойств, качества и стоимости во многом зависит эффективность и экономичность электрохимического процесса опреснения соленых вод. Механической прочностью мембран в значительной степени определяется их толщина, от которой в свою очередь зависит электросопротивление мембраны. Идеальная мембрана должна иметь толщину в несколько молекул, что практически неосуществимо из-за нарушения ее механических свойств, к которым относятся прогибы под давлением, хрупкость или незначительная сопротивляемость ударам и вибрациям, пластическая деформация и т.д. Применение слишком тонких мембран ограничивается конструктивными особенностями мембранных сборок и рабочими условиями, характеризующимися скоростью протекания воды и потерями напора через мембрану.

Ионитовые мембраны готовят из органических ионообменных смол (катионитов и анионитов), представляющих собой практически нерастворимые в воде соли, кислоты или основания, активные группы которых способны к обменным реакциям в растворах. В зависимости от способа получения мембраны делят на гетерогенные, гомогенные и пропиточные. Гетерогенные ионитовые

мембраны могут быть получены из отходов при производстве ионообменных смол. Большинство известных способов изготовления гетерогенных мембран сводится к смещению тонкоизмельченного ионита с инертным полимером (ПЭ, ПВХ, тефлон), придающим мембранам механическую прочность и эластичность. Гомогенные ионитовые мембраны получают различными способами. Наиболее совершенные мембраны по своей обменной емкости были получены методом радиационной прививки мономеров к полиэтилену.

Гомогенные мембраны по сравнению с гетерогенными обладают хорошей однородностью и лучшими электрохимическими свойствами – повышенной электропроводностью и селективностью. Но увеличение емкости таких мембран сопровождается уменьшением прочности, и поэтому они уступают по механическим свойствам гетерогенным мембранам. Пропиточные мембраны получают обработкой пористых пленок (пергамента) водными растворами мономеров. Срок эксплуатации, в течение которого сохраняются удовлетворительными электрохимические и механические свойства мембран около 2 лет.

Санитарно-гигиенические исследования воды, полученной с названных мембран, показали, что они безвредны для здоровья и не выделяют вредных примесей в процессе эксплуатации, что позволяет применять их для получения воды питьевого качества.

4.6. Гелиоопреснение. Метод солнечной дистилляции

Одним из методов опреснения соленых вод является непосредственная дистилляция под воздействием солнечных лучей. При интенсивности солнечного излучения порядка 3000-6000 ккал/м² в сутки, что соответствует географической широте южных районов России, удельная производительность солнечных опреснителей составляет 4-6 л/м² в сутки. Максимальная производительность может достигать 10 л/м² в сутки, а в некоторых конструкциях гелиоустановок – 20 л/м² в сутки. Сущность данного метода состоит в том, что под воздействием солнечной радиации в бассейне, заполненном соленой водой, происходит ее испарение, а дистиллят, образующийся при конденсации пара на наклонных, охлаждаемых воздухом поверхностях крыши из стекла или пластмассы, собирается в желобах, расположенных в нижней ее части; оставшийся рассол удаляется в дренаж.

Солнечная дистилляция выгодно отличается от других методов опреснения, т.к. требует сравнительно меньших эксплуатационных расходов. Недостатки гелиоопреснения: большие капиталовложения из-за сложности конструкций и слишком больших параметров сооружений; низкая выработка на единицу поверхности солнечных опреснителей.

Неконтролируемые изменения погоды, облачность, широта места, сезонные колебания температур сильно затрудняют и ограничивают применение метода солнечной дистилляции.

4.6.1. Солнечные опреснители парникового типа

Солнечные опреснители парникового типа (или «горячий» ящик) представляют собой бассейн, выполненный в виде длинных плоских лотков, заполненных соленой водой. Сверху бассейн закрыт прозрачной оболочкой из стекла или полимерной пленки. Дно бассейна окрашивается в черный цвет для лучшего поглощения солнечного тепла. За счет солнечной энергии вода в бассейне нагревается. Испарившаяся вода конденсируется на прозрачной оболочке, охлаждаемой вследствие конвекции окружающего воздуха, и стекает по ней в сборные желоба, которыми отводится в резервуар опресненной воды. Невыпаренный рассол периодически удаляется из опреснителя. Наиболее распространенные из гелиоустановок нашли опреснители парникового типа. Площадь остекления в них составляет от 90 до 4500 м², а средняя производительность – от 4,1 до 5,2 л/м² в сутки.

4.6.2. Солнечные опреснители с вынесенной зоной конденсации

Их принцип работы основывается на разграничении процессов нагрева, испарения и конденсации. В отличие от парниковых опреснителей данные процессы происходят в изолированных аппаратах. Примером такого типа опреснителей могут служить установки с концентраторами солнечной энергии.

Такой опреснитель состоит из парового котла в виде стальной трубы, помещенной в фокусе отражателя, и многотарельчатого конденсатора. Нагреваясь под действием отраженных солнечных лучей, соленая вода в котле испаряется, пар поступает в нижнюю часть конденсатора, а образующийся дистиллят стекает по тарелкам в приемный резервуар.

Несмотря на высокую производительность, опреснители с зеркальными концентраторами солнечной энергии ввиду относительно высокой стоимости получили ограниченное применение и используются главным образом в переносных и передвижных малогабаритных установках.

4.6.3. Солнечные опреснители, совмещенные с крышами-бассейнами

Известно, что из-за нагрева плоских крыш жилых и производственных зданий микроклимат в них нарушается, что отрицательно влияет на здоровье живущих и работающих в таких помещениях людей. Поэтому предлагают т.н. водонаполненные покрытия – плоские крыши с устройством по всей их площади бассейнов, заполненных слоем воды толщиной от 2,5 до 50 см. По периметру бассейн ограничен глухими парапетами. Испарение воды приводит к отбору части тепла, поступающего внутрь здания, что способствует созданию в помещениях подходящего микроклимата. Такие крыши применяются в основном при строительстве крупных производственных зданий.

Проектирование солнечных опреснителей, совмещенных с крышами-бассейнами, должно вестись на основе тщательного анализа климатологических характеристик района строительства, теплотехнических и экономических расчетов. Необходимо еще помнить, что эффективность процесса солнечной дистилляции относительно мала по сравнению с методами опреснения в испарителях с паровым обогревом. Но такое сравнение справедливо, если не учитывать значительных расходов греющего пара, необходимого для работы многокорпусных испарителей и соответствующего увеличения эксплуатационных затрат, которые на гелеустановках невелики. Совместное использование крыш-ванн в качестве своего рода кондиционеров зданий и одновременно в качестве оснований стационарных солнечных опреснителей позволит в значительной степени уменьшить затраты на строительные материалы, а также стоимость как самих опреснителей, так и покрытий, охлаждаемых испарением воды для создания микроклимата, при строительстве некоторых типов зданий в районах жаркого климата.

4.6.4. Тепловой баланс и принцип расчета солнечных опреснителей

При проектировании солнечных опреснителей необходимо правильно выбрать толщину слоя воды, особенно для гелеустановок, совмещенных с крышами-бассейнами. При незначительной глубине бассейна с очищаемой водой производительность установки будет неравномерной в течение суток: обычно дистилляция начинается утром, когда под действием солнечных лучей вода нагревается ~ до 50⁰ С, и продолжается во второй половине дня в течение нескольких часов после захода солнца, до момента, пока температура очищаемой воды не сравняется с температурой поверхности крыши, после чего процесс дистилляции прекращается. Максимальная производительность таких опреснителей наблюдается в послеполуденные часы, когда вода в них прогревается примерно до 70⁰ С.

На любой глубине температура воды колеблется относительно некоторого среднего значения и с увеличением глубины размах колебаний уменьшается.

Теплообмен, совершающийся в бассейне конечной глубины за некоторый период времени ΔZ , сводится к равенству между алгебраической суммой подводимого к испаряющейся воде и отводимого тепла и изменением теплосодержания воды: $(Q_k - Q_d + Q_a - Q_{ж} + Q_t + Q_{тп} - Q_n) F \Delta Z = F H C Y \Delta t$, где Q_k – тепло, поглощенное поверхностью воды в результате коротковолнового облучения; Q_d – энергия длинноволнового излучения; Q_a – длинноволновое излучение атмосферы, поглощенное поверхностью воды; $Q_{ж}$ – затраты тепла на испарение; Q_t – турбулентный теплообмен с атмосферой; $Q_{тп}$ – тепло, поступающее с водой, пополняющей бассейн; Q_n – теплообмен с покрытием; F – площадь зеркала бассейна; H – глубина бассейна; Δt – средняя по вертикали разность температур слоя воды; C – удельная теплоемкость воды; Y – обменная масса воды.

Уровень воды в бассейне необходимо поддерживать постоянным, его пополнение должно осуществляться в соответствии со скоростью испарения.

На испарение каждого литра воды требуется 580 ккал тепла, но часть этого тепла теряется: тепло, удаленное с отводимым дистиллятом и продувочной водой; тепло, переданное излучением от поверхности соленой воды и дна бассейна его крыше; тепло, теряемое через дно, крышу и стенки опреснителя; теплопотери в результате конвективного переноса и утечек паров воды через неплотности конструкции опреснителя. Установлено, что эффективность использования солнечной энергии составляет 30-50 %.

Больше всего тепла теряется в результате излучения от поверхности соленой воды и дна бассейна и составляет ~ 25 %, затем следуют потери солнечной энергии, отраженной и поглощенной крышей (~ 20 %) и теплопотери, связанные с конвекцией воздуха в опреснителе (~ 10 %). Величина теплового потока через основание бассейна составляет только ~ 2 %. Выработка дистиллята прямо пропорциональна интенсивности солнечной радиации.

Размеры солнечных опреснителей характеризуются в основном их производительностью, которая приблизительно может быть вычислена исходя из формулы $Q = (K E)/580$, где Q – удельная производительность опреснителя, л/м² в сутки; K – коэффициент использования солнечной энергии (~ 0,3-0,5); E – интенсивность солнечной радиации, ккал/м² в сутки; 580 – расход энергии на нагревание и испарение 1 кг воды.

4.7. Опреснение воды вымораживанием в естественных условиях

Ценным источником пресной воды могут быть айсберги, для чего предполагается транспортировка ледяных гор к берегам стран с жарким климатом, где наиболее остро ощущается недостаток воды. Каждый такой айсберг может давать сотни тысяч тонн пресной воды. Такой способ получения пресной воды может рассматриваться как перспективный для засушливых районов земного шара с крайне неблагоприятными климатическими условиями. Для районов нашей страны, испытывающих дефицит воды, более приемлемым и считаются другие способы опреснения соленых вод вымораживанием в условиях, приближенных к естественным. Одним из таких способов является метод (автор С.Ю. Геллер) для районов со среднесуточной температурой зимой не ниже $(-3 \div -4)^{\circ} \text{C}$ и с чередованием отрицательных ночных и положительных дневных температур в интервале $(-5 \div +5)^{\circ} \text{C}$. Такой опреснитель представляет собой незначительные по глубине бассейны, расположенные один над другим террасами. Дно каждого бассейна имеет волнистый профиль и уклон в сторону нижележащего сборного резервуара. Высота углублений дна бассейна составляет ~ 5 см. Соленая вода подается в верхний бассейн и в течение ночи при отрицательных температурах замерзает, образуя корку частично опресненного льда толщиной 1-3 см. Утром незамерзшая

соленая вода выпускается в нижние бассейны, а лед опускается на дно. Днем с повышением температуры лед начинает таять. Первые порции талой воды обычно содержат некоторое количество солей, и их сбрасывают в нижележащие бассейны. При дальнейшем таянии льда получается пресная вода, которая направляется в сборный резервуар. Процесс опреснения воды в ниже-расположенных бассейнах протекает точно таким же образом. Суточная производительность 1 м² площади бассейна равна 5-7 л пресной воды. Опреснитель прост по устройству и не требует квалифицированного ухода.

Другой способ опреснения воды с использованием природного холода разработан для районов с суровой зимой. От вышеназванного он отличается тем, что в течение всей зимы происходит послойное намораживание соленой воды в виде бунтов льда толщиной до 5 м. Весной, когда воздух прогревается выше 0° С, лед начинает таять. При этом раньше стекает замерзший в солевых прослойках между кристаллами пресного льда рассол, который при температуре -1,9° С переходит полностью в жидкое состояние и отводится в сток. Оставшийся лед содержит незначительное количество солей и может быть использован для получения опресненной воды в течение летнего периода.

Опреснительная установка, работающая по такому способу намораживания льда, представляет собой спланированные площадки, ограниченные бортами высотой 50-60 см. Дно площадок и их борта могут быть выполнены из бетона или деревянных досок. Над площадкой на высоте 20-30 см устраивается дырчатое перекрытие из железобетонных колосников или деревянных брусьев. Такое перекрытие позволяет регулировать подачу теплого воздуха в нижнюю часть бунта через специальные окна, открываемые шиберами, и тем самым поддерживать необходимый тепловой режим установки, а также обеспечивает сток воды и рассола изо льда через поддон в резервуар пресной воды. При намораживании бунта соленую воду подают по распределительной сети труб, расположенных над площадками, и с помощью форсунок или отверстий в трубках разбрызгивают с таким расчетом, чтобы она успевала замерзнуть. Намораживание льда происходит слоями высотой 3-5 см. Когда общая высота ледяного бунта достигнет требуемой величины (3-5 м), его покрывают сверху теплоизоляционным материалом, чтобы замедлить таяние льда и обеспечить получение пресной воды до осени.

В качестве теплоизоляционных материалов используют антисептические опилки или камышит, которые укладываются на слой полиэтиленовой пленки с целью исключения возможности загрязнения верхнего слоя льда. Установлено, что намораживание бунтов льда высотой > 5 м целесообразно из-за плохого их прогревания и меньшего выхода пресной воды. Наиболее эффективен процесс опреснения соленого льда в рассматриваемых условиях, когда лед тает при температуре от +0,5 до +4,0° С. Медленное таяние льда позволяет уменьшить также размеры площадок.

Выход пресной воды при растапливании 1 м³ льда зависит от содержания опресняемой воды и составляет от 0,6 (при солености 30 г/л) до 0,9 м³ (при солености 5 г/л).

Преимуществом способа являются: простота технологической схемы и устройства конструкций; относительно низкая стоимость строительных материалов; малый процент амортизации основных сооружений; удобство эксплуатации при отсутствии необходимости в квалифицированном обслуживании.

Недостатками способа являются: низкая удельная производительность; сравнительно высокие капитальные затраты на сооружение; ограниченные возможности применения естественного вымораживания в промышленных масштабах и невозможность его использования для любого географического района с различными климатическими условиями.

4.7.1. Опреснение воды вымораживанием в искусственных условиях

Метод вымораживания начинает успешно конкурировать с такими известными и относительно широко применяющимися методами, как дистилляция и электродиализ.

Морскую воду можно охлаждать: косвенным вымораживанием, при котором тепло кристаллизации отнимается от раствора соли через стенку; испарением воды в вакууме; прямым охлаждением соленой воды при непосредственном контакте ее с гидрофобным холодильным агентом, причем тепло кристаллизации отнимается испарением хладагента.

Наиболее перспективными хладагентами считаются бутан, пропан, изобутан, фреоны ФС-318, Ф-12, Ф-142 и другие не смешивающиеся с водой и нетоксичные вещества.

Опреснение воды вымораживанием состоит из трех основных операций: образование кристаллов льда, отделение их от рассола и плавление льда.

При замерзании воды кристаллы льда практически не содержат солей и представляют собой чистую воду в твердой фазе, но отделение их от рассола представляет значительную трудность, т.к. лед и оставшийся концентрированный рассол почти не отличаются по плотности, и автоматического отделения разнородных фаз, подобного сепарации пара в процессах дистилляции, не происходит.

Промытые кристаллы льда расплавляют путем конденсации на них находящихся под давлением паров охлаждающего агента или за счет тепла энергетических установок.

4.7.2. Замораживание воды охлаждением через теплопередающую стенку

Соленая вода в такой установке поступает сначала в два теплообменника, где она предварительно охлаждается потоками тающего пресного льда

и отводимого в сток холодного рассола, а затем в льдогенератор, внутри которого частично замораживается.

Лед образуется за счет циркулирующего по змеевикам хладоагента, в качестве которого используется рассол, охлаждаемый до температуры $-8\text{--}10^{\circ}\text{C}$ холодильной машиной. Для интенсификации процесса замораживания вода перемешивается мешалками. Этим достигается снижение образования слоя льда на поверхности теплообмена и увеличение коэффициента теплопередачи. Время пребывания воды в льдогенераторе составляют 45-60 мин. За это время треть поступающей в него воды успевает замерзнуть. Из льдогенератора смесь льда и рассола поступает на ленточный транспортер. Незамерзший рассол стекает в промежуточный, а затем через второй теплообменник удаляется из системы. Оставшийся лед перемещается транспортером через плавильную камеру, где соприкасается с теплым воздухом, подаваемым воздуходувкой, и тает. Часть талой воды сбрасывается вместе с рассолом, промывая кристаллы льда, а очищенный лед постепенно растапливается и попадает в сборник пресной воды, откуда через первый теплообменник подается потребителю. Установка имеет производительность около 40 т в сутки. Удельный расход электрической энергии составляет 40 кВт·ч на 1 тонну опресненной воды. Выход пресной воды на 1 т соленой колеблется от 0,2 до 0,3 м³ в зависимости от ее солесодержания.

Способ контактного вымораживания через теплопередающую стенку неэкономичен и не может, по-видимому, рассматриваться в применении к крупным промышленным установкам. Однако он широко используется в установках малой производительности (40 кг/ч).

4.7.3. Замораживание путем испарения соленой воды под вакуумом

В связи с тем, что с понижением давления вода начинает кипеть при температуре ниже 100°C можно создать такое низкое давление, что вода будет закипать при температуре ее замерзания. Например, при $P=3,3$ мм рт.ст. вода кипит при температуре $-3,3^{\circ}\text{C}$, при этом образуются водяные пары и лед в отношении 1:7,5. Таким образом, вода становится хладоагентом, ее испарение происходит при непосредственном контакте с соленой водой, и это исключает необходимость устройства теплопередающей стенки и обеспечивает высокий коэффициент теплопередачи, а значит, и малые температурные перепады. Поэтому энергетические затраты, связанные с потерями тепла, сокращаются.

Один из принципов опреснения воды замораживанием в условиях глубокого вакуума состоит в следующем: соленая вода насосом подается в теплообменник, где предварительно охлаждается до температуры -1°C потоками пресной воды и рассола. Далее вода впрыскивается в вакуумный замораживатель и там из-за низкого давления начинает кипеть при температуре $-3,9^{\circ}\text{C}$. Примерно 7 % ее испаряется, а около половины превращается в лед. Отделение и отмывка кристаллов льда от рассола происходят на ленточном транс-

портере, с помощью которого чистый лед перемещается в плавильную камеру. В ней лед растапливается при контакте с водяными парами, отсасываемыми из вакуумного замораживателя и сжимаемыми компрессором. Отделяющийся рассол перекачивается насосом через теплообменник в промежуточную емкость, а затем удаляется в сток. Пресная вода специальным насосом через теплообменник подается в барометрический конденсатор, откуда поступает через специальный бак к потребителю.

4.7.4. Прямое замораживание соленой воды при непосредственном контакте ее с гидрофильными хладагентами

К легкокипящим не смешивающимся с водой хладагентам относятся сжиженные газы: бутан, изобутан, фреоны, которые кипят при температуре и давлениях, близких к атмосферному. Последнее обстоятельство исключает трудности, связанные с необходимостью поддержания глубокого вакуума, а значит, позволяет сократить габариты оборудования.

В 1959 году японский специалист Уmano предложил установку, отличительной особенностью которой является возможность регулирования процесса замораживания изменением температурного перепада. Это позволило получать крупные кристаллы льда, которые лучше очищаются от рассола. Отделение льда от рассола производилось на специальной горизонтальной центрифуге. Суть работы данной установки заключается в том, что соленая вода, пройдя сначала дезэратор, где происходит удаление растворенных в ней газов, а затем фильтр, поступает в теплообменник. Здесь она предварительно охлаждается до -2°C и далее перекачивается в замораживатель. Одновременно в него подается жидкий бутан, вследствие испарения которого образуются кристаллы льда. Пары бутана отсасываются компрессором и подаются в конденсатор-плавитель, совмещенный с отстойником-разделителем. Смесь кристаллов льда с рассолом направляется в центрифугу, где происходит сепарация и очистка кристаллов льда от солей и рассола. Очищенный лед транспортером переводят в плавитель, где тает под действием тепла сжатых паров бутана. Пройдя отстойник-разделитель, смесь жидкого бутана и пресной воды расслаивается. Бутан возвращается в замораживатель, а пресная вода отводится к потребителю.

Установка высокоэкономичная: удельный расход электрической энергии составляет $8-9 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$.

4.7.5. Газгидратный процесс опреснения воды

Опреснение соленых природных вод методом вымораживания может быть осуществлено не только посредством образования твердой фазы в виде кристаллов льда, но и путем получения твердых кристаллогидратов или газгидратов, которые представляют собой соединения хладагента с водой.

В качестве хладагентов, обладающих способностью образовывать газ-гидраты, используют метан, этан и другие углеводороды, галоидпроизводные метана, фторхлорпроизводные предельных углеводородов, хлор, диоксид углерода и другие. Названные газы при определенных условиях (Т и Р) в результате контакта с водой образуют твердые кристаллогидраты, которые можно изобразить общей формулой $mMnH_2O$, где М – молекула гидратобразующего газа; m – количество молекул газа; n – количество молекул воды.

Газгидраты – это льдоподобные кристаллы, состоящие из молекул воды и неполярных молекул газов. На каждую молекулу гидратобразующего газа приходится от 7 до 18 молекул воды. Различные гидратобразующие агенты отличаются по своим свойствам и стоимости. Для того чтобы газгидратный метод опреснения воды был экономичным, нужно найти такие гидратобразующие вещества, которые отвечали бы определенным требованиям: выбранные газы должны обеспечить получение по возможности наиболее крупных и плотных кристаллогидратов, что облегчило бы их отделение от рассола; газы должны при положительной температуре образовывать кристаллогидраты, что снижает потери тепла; возникают трудности, связанные с необходимостью повышения давления и в связи с этим увеличивается строительная стоимость опреснителя; гидратобразующие газы должны иметь низкую температуру кипения, минимальную растворимость в воде, быть нетоксичными, взрывобезопасными и дешевыми. Лучшее всего этим требованиям удовлетворяет пропан – он не ядовит, малорастворим в воде; кристаллогидрат его, содержащий 17 молекул воды на одну молекулу газа, образуется при температуре $+1,7 \div +5,7^\circ \text{C}$ и давлении до 5 атм; рабочие температуры процесса близки естественной температуре морской воды. При сравнительно низкой теплоте гидратобразования пропан обладает способностью присоединять наибольшее число молекул воды, является относительно недорогим и вполне доступным для широкого использования.

При контакте пропана с водой получают кристаллогидраты в виде снегообразной массы, состоящей из хлопьев размером 0,5-3 мм и имеющей влажность 80-90 %. Сверху они покрыты пленкой рассола с повышенной концентрацией солей. Отделение кристаллогидратов от захватываемого ими рассола представляет значительную трудность. Пропан также взрывоопасен, поэтому обращаться с ним нужно осторожно.

Технологическая схема опреснительной кристаллогидратной установки состоит из 4-х основных процессов, которые протекают в такой последовательности: кристаллизация, сепарация, очистка, плавление.

Образование кристаллогидратов происходит при смешении жидкого газа с водой. При этом часть газа испаряется, охлаждая воду, а другая часть, соединяясь с ней, образует кристаллогидраты. Процесс осуществляют в специальном реакторе-кристаллизаторе, в который снизу подается газ, а сверху –

соленая вода. Для интенсификации гидратобразования используют мешалки, перемешивающие смесь.

Сепарацию кристаллогидратов от суспензии проводят различными методами: фильтрование, центрифугирование, прессование или под действием гравитационных сил.

Фильтрование заключается в пропускании смеси кристаллов и рассола через различного рода фильтры – карусельный фильтр или вакуум-фильтр. Задержанные кристаллогидраты промываются водой. Центрифугирование заключается в отделении кристаллов от рассола вследствие отжатия жидкой фазы к стенкам центрифуги в результате возникающей центробежной силы. Благодаря специальной конструкции аппарата кристаллогидраты задерживаются, а затем под действием тепла плавятся, образуя газ и пресную воду. Рассольную пленку от кристаллогидратов можно отделить еще путем прессования смеси с последующей отмывкой кристаллов пресной водой, образующейся в результате их плавления. Метод сепарации кристаллогидратов от рассола под действием гравитационных сил основан на принципе расслоения смеси вследствие разницы плотностей составляющих ее компонентов. Процесс ведут в специальных гравитационных колоннах, где происходит разделение кристаллогидратов, рассола и жидкого газа. Кристаллы всплывают в бункер-плаватель, предварительно промываясь пресной водой, рассол же, на котором плавают слой кристаллов, автоматически удаляется из колонны по достижении расчетного уровня.

Технология опреснения соленых вод методом гидратации была разработана в США в 1959 году.

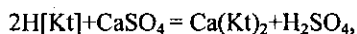
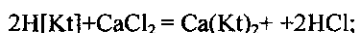
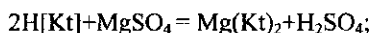
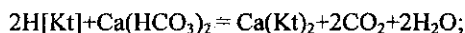
4.8. Опреснение воды методом ионного обмена

При содержании в природных водах растворенных солей в количестве от 3 до 10-11 г/л становится технически возможным и экономически целесообразным опреснение воды ионитовым методом.

Принцип действия ионно-обменных установок заключается в последовательном пропускании соленой воды через два рода фильтров, загруженных соответственно катионо- и анионообменными смолами, с периодической их регенерацией кислотой и щелочью.

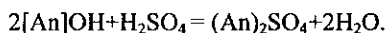
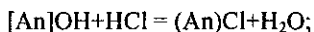
В фильтре, загруженном Н-катионитом, происходит обмен катионов, содержащихся в исходной воде, на катионы водорода. Полученная Н-катионированная вода проходит через фильтр, загруженный анионитом в гидроксильной или гидрокарбонатной форме. В этом фильтре происходит процесс обмена анионов кислот, содержащихся в Н-катионированной воде, на анионы гидроксильных или гидрокарбонатных групп, которые, вступая дальше во вторичный процесс взаимодействия с катионами водорода, приводят к обессоливанию воды. После истощения ионно-обменной способности смолы подвергают регенерации. Катионит регенерируется кислотой (серной

или соляной), а анионит – щелочью или содой (едким натром или карбонатом натрия). Для проведения катионного обмена используют катиониты, представляющие собой высокомолекулярные соединения сульфостирольного или карбоксильного типа, практически нерастворимые в воде. Являясь электролитами, как и все соли или кислоты, катиониты способны диссоциировать в растворителе на катионы и анионы. Но в отличие от обычных солей или кислот, образующих при диссоциации подвижные ионы, анионы катионита неподвижны из-за больших размеров и громоздкого строения. Катионы же катионита, обладая подвижностью, способны замещать катионы, находящиеся в растворе. Обмен катионов обессоливаемой воды на катионы, которыми обогащен катионит, происходит в соответствии со следующими реакциями:

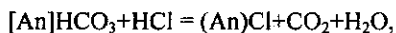
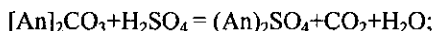


где Kt – нерастворимый в воде сложный комплекс катионита, играющий роль аниона. При фильтровании обессоливаемой воды через катионит гидрокарбонаты распадаются с выделением углекислого газа и воды; в итоге солесодержание воды снижается на величину, эквивалентную щелочности воды, а вместо сернокислых и хлористых солей и нитратов в подаваемой обессоливаемой воде образуются эквивалентные им количества сильных минеральных кислот.

Для проведения процесса анионного обмена используют аниониты – высокомолекулярные соединения, которые представляют собой основания или соли с нерастворимым катионом. Анионы, растворенные в воде, могут легко обмениваться местами с анионами анионита. Процесс замещения анионов обессоливаемой воды на анионы в гидроксильной форме, которыми заряжен анионит, можно выразить уравнениями:



Обмен анионов обессоливаемой воды на анионы в карбонатной и гидрокарбонатной форме, которыми предварительно обогащен анионит, происходит в соответствии со следующими схемами:



где An – практически нерастворимый в воде сложный органический комплекс анионита, играющий роль катиона.

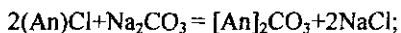
При фильтровании природной воды через катионит или анионит происходит постепенное истощение в них запаса обменных ионов, которые замещаются извлекаемыми из воды катионами и анионами. После истощения обменной способности катионита необходимо осуществлять его регенерацию для восстановления запаса обменных катионов. Регенерацию проводят путем пропускания через слой катионообменной смолы раствора серной или соляной кислоты относительно высокой концентрации.

Время перевода на регенерацию сильнокислотных катионитовых фильтров устанавливается по показателям кислотности и жесткости фильтрата, а момент отключения сульфитоугольных фильтров – по проскоку щелочной воды и повышению солесодержания фильтрата, которое не должно превышать 1,2 г/л.

Процесс регенерации катионитовых фильтров в опреснительных ионообменных установках складывается из 4-х последовательных операций: а) взрыхление ионита исходной или частично опресненной водой снизу вверх с интенсивностью 3-5 л/сек на 1 м² в течение 20 минут для устранения спрессованности ионита; б) перевод катионитового материала, истощенного по кальцию, в натрий-форму путем обработки его регенеративными нейтральными водами анионитовых фильтров; в) собственно регенерация – пропускание через слой ионита раствора серной или соляной кислоты с концентрацией от 5 до 10 %. При этом содержащиеся в растворе кислоты катионы водорода замещают сорбированные катионитом из воды катионы, которые переходят в раствор, и обменная способность катионита восстанавливается; г) отмывка катионита исходной или частично опресненной после анионитовых фильтров водой от продуктов регенерации, состоящих в основном из сульфата натрия, и от неизрасходованного регенерационного раствора. Отмывку проводят обычно пропусканием воды сверху вниз. В результате регенерации катионита кислотами большая часть ионогенных групп катионита переводится в H-форму.

Регенерация анионитовых фильтров по истощении их обменной емкости в схеме опреснения ионитами осуществляют пропусканием через слой истощенного анионита 4-5 %-ного раствора едкого натра или карбоната или гидрокарбоната натрия. Процесс регенерации истощенного анионита можно представить уравнениями:

для слабоосновного анионита: $(An)_2SO_4 + 2NaOH = 2[An]OH + Na_2SO_4$;



для сильноосновного анионита: $[An]_2CO_3 + 2NaOH = [An]OH + Na_2CO_3$.

Анионитовые фильтры отключаются на регенерацию, когда фильтр начинает давать кислый фильтрат. Процесс регенерации анионитовых фильтров складывается из 3-х последовательных операций: а) взрыхление только умягченной H-

катионированной или отмывочной водой анионитовых фильтров; б) собственно регенерация – пропускание раствора едкого натра или соды с концентрацией 4-5 %. При этом в зависимости от применяемого реагента происходит замещение задержанных при фильтровании анионов анионами гидроксильных, карбонатных или гидрокарбонатных групп и обменная способность анионита восстанавливается; в) отмывка анионитовых фильтров от продуктов регенерации.

4.8.1. Характеристика ионитов и факторы, влияющие на ионный обмен

Эффективность действия ионита или его обменная способность равна количеству ионов, которые могут быть задержаны 1 м^3 , и измеряется в г-экв/ м^3 . Различают полную обменную способность ионита, характеризующуюся тем количеством ионов, которое может поглотить данный ионит до его полного истощения, когда концентрация солей в фильтрате станет равной концентрации их в растворе, и рабочую обменную способность ионита, определяемую количеством ионов, которое поглощается 1 м^3 ионита в рабочих условиях, и рассчитывается по определенной допустимой величине концентрации удаляемого иона в фильтрате.

Рабочая обменная способность определяет объем ионита, необходимого для загрузки фильтров при заданных условиях их эксплуатации. Рабочая обменная способность ионита зависит от вида извлекаемых из обессоливаемой воды катионов или анионов, соотношения различных ионов в исходном растворе, скорости фильтрования опресняемой воды через ионит, высоты слоя ионита, значения pH воды, режима эксплуатации фильтра по допустимому проскоку ионов в фильтрат и удельного расхода регенерирующего вещества. В зависимости от режима эксплуатации ионитовых фильтров величина рабочей обменной способности будет меняться в соответствии с требованиями к опресняемой воде. Так, на опреснительных ионно-обменных установках рабочая обменная способность ионита будет значительно больше, чем при необходимости полного обессоливания воды, когда требуется выключать, например Н-катионитовый фильтр на регенерацию в момент проскока в фильтрат натрия, т.к. рабочая обменная способность по катиону натрия почти для всех катионитов более чем в два раза ниже, чем по катионам кальция и магния. Таким же образом при опреснении воды, когда в ней допускается относительно высокое остаточное солесодержание, рабочую обменную способность слабоосновного анионита можно существенно увеличить, выключая анионитовый фильтр в момент проскока в фильтрат сульфат-аниона, если к этому моменту содержание хлорид-аниона в частично опресняемой воде не превысит допустимой величины. Так как рабочая обменная способность почти всех анионитов по сульфат-аниону на 40-50 % больше, чем по хлорид-аниону, то проскок анионов хлора в фильтрат наблюдается значительно раньше, чем проскок анионов SO_4^{2-} . Влияние значений pH на рабочую обменную способность ионитов проявляется по-разному; так, для катионитов повышение pH фильтруемой воды приводит к ее возрастанию,

а для слабоосновных анионитов – к снижению. С возрастанием скорости фильтрования рабочая обменная способность ионита понижается из-за сокращения времени контакта между ионитом и опресняемой водой. При расчете катионитовых фильтров значения рН опресняемой воды и скорость фильтрования не учитывают, т.к. водородный показатель воды изменяется в небольших пределах, а высота слоя загрузки и принимаемая скорость фильтрования практически не оказывают заметного влияния на рабочую обменную способность ионита. Рабочая обменная способность катионита или анионита в значительной степени зависит от их качеств, которые характеризуются грануметрическим составом, размером зерен, коэффициентом неоднородности, объемом межзернового пространства, механической прочностью, химической и термической стойкостью, а также гидравлическими характеристиками ионита. Иониты загружаются в стандартные напорные фильтры, которые обычно применяются на станциях химводочистки.

Высота слоя загрузки ионообменным материалом принимается не менее 2 м. При этом для обеспечения расширения ионита при его взрыхлении на 40-50 % должна быть создана водяная подушка над слоем загрузки, составляющая ~50 % его высоты. Для опреснения воды используют из отечественных ионита типа: катионитов КУ-1, КУ-2-8, СБС, сульфуголь (сильнокислотные), КБ-ЧП-2 (слабокислотные) и анионитов АН-2ФН, АН-2ФГ, АН-18-6, АН-7к (слабоосновные) и ЭДЭ-10П, АВ-17-6, АВ-16 (сильноосновные).

4.8.2. Выбор схемы ионитового обессоливания воды

Этот выбор зависит в первую очередь от качества исходной воды, ее соледоержания, потребной глубины обессоливания и применяемых ионитов.

Наибольшее распространение нашла схема, в которой при фильтровании исходной воды через сильнокислотный катионит происходит обмен катионов жесткости (кальция и магния) и катионов натрия на катион водорода, содержащийся в катионите. Это приводит к распаду гидрокарбонатов с выделением углекислоты и образованию серной и соляной кислот, обусловленному соединением переходящих в раствор ионов водорода с сульфатными и хлоридными ионами. После катионитового фильтра вода поступает на фильтр, загруженный слабоосновным анионитом, в котором происходит процесс обмена анионов сильных кислот (сульфатных и хлоридных) на анионы гидроксидов.

4.9. Опреснение воды методом обратного осмоса

Осмоз – это процесс самопроизвольного перетекания менее концентрированного раствора в более концентрированный через разделяющую их полупроницаемую мембрану. Если в сосуд между соленой и пресной водой поместить полупроницаемую перегородку, способную пропускать воду и задерживать гидратированные ионы растворенных в воде солей, то можно наблюдать, как пресная

вода начинает поступать в отсек с соленой водой. Переток чистой воды происходит из-за разницы концентраций жидкости по обеим сторонам мембраны. Через какое-то время уровень пресной воды станет заметно ниже уровня соленого раствора. Разница уровней в момент установившегося равновесия и будет характеризовать осмотическое давление растворенного вещества в растворе. Осмотическое давление зависит от разности концентрации солей в растворах. Существует несколько гипотез, которые объясняют процесс осмотического переноса воды через полупроницаемую мембрану: а) предполагают, что большее давление со стороны чистой воды вызвано большей концентрацией молекул в единице ее объема по сравнению с раствором, где часть объема занимают ионы солей. Поэтому количество переносимых к мембране из-за теплового движения молекул пресной воды будет больше, чем молекул поступающих со стороны соленой воды, а следовательно, и давление со стороны пресной воды будет больше, чем со стороны раствора. Еще необходимо учесть, что размеры ионов солей больше размеров молекул воды. Например, вода проходит через поры диаметром более $3,5 \text{ \AA}$, тогда как ионы солей могут проникать только через поры размером больше $5,0 \text{ \AA}$; б) полагают, что при осмотическом процессе фильтрации существует возможность адсорбции молекул воды на поверхности мембраны. Возникающий при этом слой пресной воды способствует осмотическому перетоку. Существуют и другие гипотезы о механизме осмотического процесса, которые также убедительны, но они нуждаются в дополнительном подтверждении.

Если создать в растворе давление, превышающее осмотическое давление, то возникает миграция молекул воды в направлении, обратном ее естественному движению, т.е. вода из раствора начинает перетекать через мембрану в пресную воду. Такой процесс называют обратным осмосом.

Опреснение природной воды методом обратного осмоса основывается на процессе перетекания потока воды при создании избыточного дополнительного давления, превышающего $P_{осм}$, в направлении от раствора к пресной воде через разделяющие полупроницаемые мембраны.

Осмоз может происходить без фазовых превращений, когда молекулы воды мигрируют через каналы мембраны, слишком узкие для миграции ионов растворенных веществ. Такое явление получило название гиперфильтрации. Также установлено, что осмос может происходить и при диффузии воды через мембрану с конденсацией ее на противоположной поверхности последней. Это явление названо осмотической дистилляцией.

В качестве мембраны для опреснения природных вод используют ферроцианид меди $Cu_2Fe(CN)_6$, который обладает наилучшей селективностью.

Производительность установки, работающей на принципе обратного осмоса, определяется, в случае гиперфильтрации, диаметром пор мембраны, которые должны лежать в пределах $3,5-5,0 \text{ \AA}$ и должны характеризоваться однородностью или же степенью диффузии водяного пара через зазор в случае осмотической дистилляции.

Применение метода обратного осмоса при современной конструкции соответствующих аппаратов ограничено из-за образования на поверхности мембраны соленасыщенной пленки, которая значительно снижает производительность таких аппаратов.

4.10. Опреснение природных вод методом экстракции

Названный метод основан на том, что растворимость воды в контакте с некоторыми органическими растворителями может меняться с изменением температуры. Подбирая вещества, в которых хорошо растворяется вода или которые могут экстрагировать из соленой воды соли, можно добиться, незначительно меняя температуру, разделения растворителя и воды. Для этого соленую воду необходимо сначала смешать с органическим растворителем для получения концентрированного рассола и экстракта, содержащего воду, а затем при нагревании отделить от растворителя, который можно снова использовать в системе. Опресненная вода и рассол после дополнительной сепарации от остатков растворителя отводятся по назначению.

В качестве растворителей могут быть использованы соединения, содержащие сильно-электроотрицательные группы, например, кислород, азот, фосфор и другие.

Установлено, что наилучшими свойствами обладают азотсодержащие соединения, особенно вторичные и третичные амины – метилпентиламин, этилизопропиламин, этилвторбутиламин и другие, а также некоторые органические кислоты и спирты.

Принцип экстракционного опреснения природной воды заключается в том, что исходная соленая вода и растворитель подаются с двух противоположных сторон в экстракционную колонну. После их смешения экстракт, содержащий значительное количество воды и небольшое количество солей, направляется сначала в теплообменники, а затем в подогреватель, где за счет внешнего источника тепла дополнительно нагревается до температуры сепарации (~55° С). Нагретый экстракт далее поступает в сепаратор, где происходит его разделение на воду и растворитель. Отделенный растворитель подается через теплообменник и охладитель обратно в экстракционную колонну, а вода, содержащая около 0,3 % солей и 0,02 % аминов, пройдя через теплообменник и паровой десорбер или другой аппарат для извлечения растворителя, направляется потребителю.

Достаточно экономичное извлечение растворителя из опресненной воды можно осуществить отгонкой паром. Небольшие остаточные количества (1-2 мг/л) растворителя можно удалять на оросительных фильтрах в процессе бактериального разложения.

Как будут влиять остаточные количества аминов на организм человека до конца не ясно, поэтому степень очистки опресненной воды от аминов определить или задать довольно затруднительно.

Метод экстракции выгодно отличается от других методов опреснения сравнительно небольшим расходом тепла и возможностью использования источников низкопотенциального тепла. Низкие температуры процесса экстракционного опреснения исключают проблемы коррозии и накипеобразования, присущие большинству других способов. Но необходимо предусмотреть предварительное извлечение магния, т.к. амины осаждают его гидроксид при высоких значениях водородного показателя.

5. Очистка окрашенных сточных вод

В большинстве водопотребляющих технологических процессах синтеза органических красителей и процессах с их использованием образуются окрашенные сточные воды.

Критерием загрязненности сточных вод при сбросе их в водоемы является ухудшение качества природных по причине изменения их органолептических свойств, появления вредных веществ для человека, животных, птиц, кормовых и промысловых организмов, а также нарушение процессов самоочищения и санитарного режима поверхностных источников.

Красители всех классов, кроме сернистых, являются трудно биохимически окисляемыми соединениями. Их относят к ядам локального действия, обладающими токсическим и угнетающим воздействием на микроорганизмы.

Сбросы окрашенных сточных вод в водоемы отрицательно влияют на светопрозрачность воды и на ассимиляцию водорослей, повышают минерализацию, а последнее отрицательно сказывается на вкусовых качествах воды при использовании водоисточника для питьевых целей. Увеличение минерализации также может угнетать биохимическую жизнь в водоеме: особенно сильное воздействие при этом оказывают красители, содержащие медь и хром. Большинство красителей при концентрации более 25 мг/л замедляют ход биохимической очистки сточных вод. Данное значение принято как ПДК в стоках перед централизованными станциями аэрации. Присутствующие в окрашенных стоках ПАВ, обладая специфическими физико-химическими способностями к пенообразованию, эмульгированию, наносят также большой урон водоемам. Пенообразование ухудшает естественную аэрацию водоемов и замедляет процессы их самоочищения. Пенообразование, вызываемое ПАВ, сильно снижает эффективность работы очистных сооружений. Проблемы снижения количества очищаемых вод остро стоит для красильно-отделочных фабрик, на которых образуются значительные их объемы, составляющие для некоторых современных предприятий более 40 тыс.м³ в сутки. В красильных ваннах кроме красителей содержатся в больших концентрациях и другие загрязнения, поэтому необходимо все без исключения отработанные красильные растворы до процесса промывки изделия отводить в отдельную сеть высококонцентрированных стоков и подвергать самостоятельной очистке на

цеховых выпусках или направлять в сильнозагрязненный поток, подвергаемый локальной обработке на внутриплощадочных очистных сооружениях.

Наиболее рациональная схема канализования красильно-отделочных производств предусматривает разделение промышленных стоков на 4 потока: а) высококонцентрированный по органическим красителям (отработанные красильные рабочие растворы и стоки от химических станций), требующий автономной очистки с целью обесцвечивания; б) высококонцентрированный по ПАВ и отделочным препаратам (отработанные рабочие растворы после отделки, беления и др. процессов), требующий автономной очистки для удаления ПАВ и текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ); в) сильнозагрязненные стоки (первые промывные воды от процессов крашения, отделки и т.п.), требующие предварительной локальной очистки для удаления красителей, ПАВ и ТВВ перед выпуском в городскую канализацию для направления на централизованные станции аэрации; г) слабозагрязненные стоки (все прочие производственные сточные воды), не требующие предварительной очистки перед сбросом в городскую канализацию.

На предприятиях бытовой химии обычно устраивают смешанные системы канализации: начальные участки канализационных сетей выполняют по отдельной системе с самостоятельной предварительной очисткой потоков сточных вод, содержащих одинаковые по физико-химическому составу загрязнения, остальные – по общесплавной. Окрашенные сточные воды, содержащие ПАВ, фосфор- и хлорорганические соединения, соли тяжелых металлов, направляют на самостоятельные или объединенные сооружения локальной очистки. Отведение этих потоков единой сетью, т.е. их смешение делает чрезвычайно сложной локальную обработку, способы и технологические параметры которой определяются свойствами отдельных специфических загрязнений. Смешение производственных и ливневых сточных вод и их усреднение перед локальной обработкой могут быть рекомендованы только при незначительном объеме производственных стоков (до 200-300 м³/сут). Условием создания общесплавной системы канализации является выпуск похожей продукции, а также расположение предприятия в городе, имеющем общесплавную канализацию.

Система канализации анилинокрасочных предприятий достаточно сложна, т.к. проводимые в них технологические операции являются совокупностью большого числа производств, отличающихся друг от друга как по химизму осуществляемых процессов, так и по составу и количеству образующихся сточных вод. На таких предприятиях предусматриваются в основном местные системы водооборота или многоступенчатые системы с регенерацией ценных компонентов. Образующиеся окрашенные сточные воды разделяют на два потока: высококонцентрированные стоки фильтратов готовой продукции и сильнозагрязненные воды от промывки оборудования, мытья полов, помещений и т.п.

Фильтраты после регенерации (выделения красителей) или подвергают дальнейшей более глубокой физико-химической очистке с целью последующего использования их в производстве хлора, водорода, поваренной соли, или направляют вместе с промывными стоками на локальные очистные сооружения.

5.1. Методы очистки сточных вод

Все известные методы физико-химической очистки окрашенных сточных вод подразделяют на 3 основные группы: а) методы, обеспечивающие извлечение загрязнений переводом их в осадок или флотошлам путем сорбции на хлопьях гидроксидов металлов, образующихся при реагентной обработке сточных вод. К этим методам относятся коагуляция, реагентная напорная флотация, электрокоагуляция и другие.

Недостатками названных методов являются: невысокая степень очистки, особенно по обесцвечиванию; необходимость эмпирического подбора реагентов или материала электродов, что усложняет обработку смеси стоков с часто изменяющимся составом; трудность в автоматизации дозировки реагентов; образование значительного количества влажных осадков или флотошлама и необходимость в дополнительных сооружениях для их обезвоживания, а также складирования или захоронения, что не исключает возможности загрязнения почвы и подземных водоносных слоев; б) сепаративные методы – сорбция на активных углях и макропористых ионитах, обратный осмос, ультрафильтрация, пенная сепарация, электрофлотация.

Названные методы, за исключением двух последних, обеспечивают высокую степень очистки сточных вод, но требуют предварительной механо-химической обработки для удаления нерастворимых примесей, что вызывает все недостатки, присущие первой группе методов. Кроме того, они сложны в аппаратном оформлении, имеют высокую себестоимость очистки. Их применение может быть рентабельным в технологических системах замкнутого водоснабжения промышленных предприятий; в) деструктивные методы, основанные на глубоких превращениях органических молекул в результате редокс-процессов. Они обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с названными выше методами очистки: высокой эффективностью и технологичностью, компактностью и простотой автоматизации и управления. В большинстве случаев при их реализации не образуются осадки, в очищаемую воду не вносятся дополнительные загрязнения, которые в виде хлоридных, сульфатных и других ионов характерны для реагентных методов обработки.

Деструктивная очистка, основанная на окислительно-восстановительных реакциях, вызванных различными физико-химическими процессами, позволяет, например, изменять структуру органических красителей вплоть до нарушения хромофорно-ауксохромного строения с последующим глубоким их расщеплением до более простых, легкоокисляемых органических продуктов или минеральных соединений, а также обеспечивает полную деградацию ПАВ с потерей их поверхностно-активных свойств.

Из деструктивных методов чаще применяют очистку сточных вод окислителями, реагентной восстановительно-окислительной, электрохимической и электрокаталитической деструкцией.

В качестве окислителей в основном используют озон, пероксид водорода, хлор и некоторые его соединения.

Установлено, что при обработке растворов, содержащих смесь красителей и ПАВ, даже при полном обесцвечивании происходит только частичное окисление последних.

Это означает, что при озонировании происходит окисление отдельных функциональных групп органических красителей без разрушения ароматических колец, т.е. процесс обесцвечивания связан с разрывом наиболее слабой – N=N- связи в молекуле. При наличии в системе посторонних (кроме красителей и ПАВ) примесей существенным образом увеличивается расход озона и продолжительность обработки воды на основной процесс обесцвечивания.

Недостатками методами озонирования являются: невысокая степень окисления химически стойких органических веществ, в результате чего возможно образование еще более токсичных примесей; большие дозы озона и энергоемкость при его получении, достигающая 8,4-11 кВт на 1 кг озона; сложность аппаратурного оформления узла генерирования окислителя.

В технологии водоочистки особый интерес представляет экологически чистый окислитель – пероксид водорода. Концентрированный пероксид водорода бурно реагирует со многими органическими веществами, окисляя их до воды и углекислого газа, но в разбавленных растворах, к которым относится большинство категорий сточных вод, этот процесс протекает очень медленно, и поэтому применяют катализаторы. При этом окислительным агентом является не сам пероксид водорода, а продукты его распада, имеющие более высокие редокс-потенциалы. Но жидкофазный процесс на гранулированном катализаторе приводит к перерасходу окислителя из-за существенного влияния диффузионных ограничений, а гомогенный катализ ионами металла переменной валентности требует необходимости создания дополнительных технологических узлов улавливания и регенерации катализатора. Более прогрессивным решением вопроса использования пероксида водорода в очистке сточных вод считается ведение процесса окисления органических загрязнений после предварительного концентрирования их на специально подобранном адсорбенте-катализаторе. При этом глубокая деструкция пероксидом водорода органических загрязнений происходит не в жидкой фазе, а на поверхности адсорбента-катализатора, что обеспечивает возможность организации процесса в оптимальных, с точки зрения закона действующих масс, условиях.

Несмотря на многие положительные свойства пероксида водорода, исследования его в качестве окислителя при очистке окрашенных сточных вод не пошли дальше лабораторных испытаний.

Применение пероксида водорода в современных мощных производствах со значительным количеством сточных вод вряд ли приемлемо из-за дефицитности и высокой стоимости реагента.

Деструктивные превращения под воздействием хлора и его производных считаются не только эффективными по степени обесцвечивания красителей и снижения ХПК, но и достаточно экономичными процессами.

Свободный или в соединениях хлор, способный вступать в реакции хлорирования и окисления органических веществ и других примесей воды, характеризует концентрацию т.н. активного хлора (а.х.). Он обладает высоким окислительным потенциалом и окислительной дешевизной. Аппаратурное оформление современных хлораторных достаточно компактно и легко может быть автоматизировано. На практике обработку хлором или гипохлоритом часто сочетают с коагулированием, с УФ- и γ -облучением, позволяющими существенно повысить степень очистки. Такое усиливающее действие эффективно только в тонком слое обрабатываемой воды и может быть использовано для очистки малых объемов стоков.

Недостатки использования «активного хлора» – высокая хлороемкость многих сточных вод большой окисляемости; изменение солевого состава воды и увеличение плотного остатка; возможность образования хлорпроизводных и хлоратов, подлежащих дальнейшему удалению. Сам процесс очистки также длителен – около 1-2 часов, а при такой эксплуатации в обработанной воде остается значительное количество а.х., что требует принятия специальных мер для дехлорирования. Все это сдерживает широкое применение данного метода.

5.2. Метод реагентной деструкции

Сущность процесса реагентной деструкции заключается в разрушении красителей и ПАВ, с помощью кислотного гидролиза, восстановление атомарным водородом в момент его выделения при взаимодействии подкисленного серной кислотой стока с железными стружками, щелочного гидролиза и адсорбции продуктов расщепления органических веществ на хлопья гидроксидов железа при последующем подщелачивании.

Химизм этого процесса сводится к восстановлению почти не подвергающихся ни химическому окислению азо- и нитросоединений, входящих в состав большинства красителей, до аминосоединений и последующему окислению нестойких аминосоединений. Последние окисляются в щелочной среде до диоксида углерода, аммиака и воды, а часть продуктов восстановления окисляется до нерастворимых в воде соединений и выпадает в осадок. Щелочная среда способствует также освобождению очищаемого стока от растворенного железа. При этом на хлопьях образующихся гидроксидов железа сорбируются органические загрязнения, которые не подвергаются деструкции, такие как ТВВ, а также некоторые ПАВ и красители.

Основными факторами, определяющими технологическую эффективность очистки окрашенных сточных вод деструктивным методом, являются степень восстановления молекул красителей атомарным водородом, а также

выход железа в реакторе. При недостаточном количестве растворившегося железа, обработанная сточная вода имеет остаточную окраску и высокое ХПК. Избыточное количество растворенного железа приводит к перерасходу подщелачивающего реагента и чрезмерному увеличению объема образовавшихся осадков при нейтрализации жидкости.

Для нейтрализации сточных вод после осуществления контакта с железными стружками в реакторе обычно используют известь в виде 5 %-ного раствора известкового молока. При этом в сточной жидкости протекают различные реакции обмена, нейтрализации, осаждения. Для определения количества извести, расходуемой в этих процессах, достаточно располагать химическим составом сточных вод.

Скорость процесса растворения железных стружек зависит от концентрации кислоты, температуры жидкости, перемешивания. Увеличение количества кислоты ускоряет процесс, но превышение ее сверх оптимального значения вызывает значительное возрастание себестоимости очистки сточных вод за счет перерасхода как кислоты, так и подщелачивающего реагента, также из-за обработки большего объема образующегося осадка.

На действующих технологических системах реагентно-деструктивной очистки для отделения от сточной жидкости шлама, состоящего в основном из продуктов гидролиза ионов железа, нерастворимых солей кальция и сорбированных на них растворимых и коллоидных органических соединений нашли применение осветлители со взвешенным слоем осадка.

Установлено, что задерживающая их способность составляет 96-98 % при концентрации веществ в осветленной жидкости до 50 мг/л. Такой большой вынос взвеси из осветлителей вызван уменьшением силы сцепления между отдельными частицами гидроксида железа в результате адсорбции на них органических веществ и в особенности нерасщепленных в процессе деструкции ПАВ.

Метод реагентной восстановительно-окислительной деструкции широко применяют при очистке сточных вод красильно-отделочных производств предприятий легкой промышленности. Несмотря на достаточно высокую степень очистки окрашенных сточных вод деструктивным методом в большинстве случаев, особенно при выпуске сточных вод в маломощные водоемы, требуется их доочистка.

5.3. Метод электрохимической деструкции

Сущность данного метода заключается в обработке сточной жидкости в аппарате с нерастворимыми в условиях анодной поляризации электродами.

Для успешного осуществления электролиза необходимо наличие в воде хлорид-ионов, соответствующий подбор анодного материала и определенные режимные параметры обработки. Глубина минерализации органических

загрязнений при этом определяется как электродными редокс-потенциалами, так и объемными реакциями под воздействием продуктов электролиза.

При электролизе в присутствии хлорид-ионов находящиеся в стоке органические загрязнения могут разрушаться из-за непосредственных электрохимических редокс-процессов на электродах, а также вследствие проходящего в объеме обрабатываемого раствора химического окисления активным хлором и кислородом.

Наиболее важным условием, необходимым для успешного осуществления электролиза и направления электрохимического процесса по нужному пути, является выбор материала электродов, который определяется в основном природой исходного и конечного продуктов электрохимической реакции, а также химической устойчивостью данного электрода и его инертностью по отношению к среде, в которой протекает электролиз.

Загрязнители воды являются растворами электролитов, т.к. в них всегда присутствуют посторонние ионы в той или иной концентрации, а также OH^- и H^+ , образующиеся при диссоциации воды. Наличие в сточных водах различных ионов сильно сказывается на ходе процесса электролиза, электрохимических показателях работы электролизаторов, эффективности очистки воды и т.п.

При электрохимической деструкции органических загрязнений основным окислительным агентом является активный хлор, поэтому при недостаточном содержании хлорид-ионов в сточной воде в нее добавляют раствор хлорида натрия.

Увеличение температуры от 20 до 80° С практически не оказывает влияние на скорость и эффективность процесса электрохимического обезвреживания красильных растворов. Это связано с тем, что с увеличением температуры уменьшается растворимость хлора и повышается непродуцируемый вынос его в атмосферу.

Влияние pH среды на процесс электрохимической деструкции связано с соотношением содержания активного хлора в формах NClO , ClO^- или Cl_2 , обладающих различными окислительно-восстановительными потенциалами.

Исходя из редокс-потенциалов, наиболее эффективно окислительные процессы должны протекать в слабокислой среде (pH \approx 5), где содержание хлорноватистой кислоты максимально, но на практике наибольшая окислительная способность проявляется в нейтральной среде. Данный факт связан с тем, что при pH \approx 7,0-7,5 содержание хлорноватистой кислоты и гипохлорит-ионов \sim одинаково и система обладает максимальной активностью, т.е. максимум скорости окисления в нейтральных растворах гипохлоритов обусловлен только свойствами окислительной системы.

5.4. Режимные параметры электролиза. Метод электрокаталитической деструкции

Основными параметрами, обеспечивающими глубокие деструктивные разрушения органических примесей при электрохимической обработке сточных вод, являются анодная плотность тока и продолжительность электролиза.

Плотность тока выражает скорость электрохимической реакции. Она не влияет на превращения в объеме электролита, а является характеристикой процессов на границе электрод-раствор.

С увеличением продолжительности обработки и плотности тока степень окисления красителей (по ХПК) монотонно возрастает.

В технологии очистки сточных вод методом электрохимической деструкции широко распространены однопоточные многоячеечные аппараты щелевого типа с плоскопараллельными электродами. Движение жидкости в таком электроореакторе осуществляется в узком пространстве между электродами, в основном в горизонтальной плоскости, при изменении направления потока жидкости из одной электролитической ячейки в другую на 180° .

При электрохимическом окислении из-за недостаточно высокого окислительного потенциала системы, происходит разрушение преимущественно легко-окисляемой части органических примесей без глубокого их расщепления. Исходя из этого для достижения высокой степени очистки электролиз необходимо вести при параметрах, обеспечивающих значительный избыток активного хлора, т.е. следует повышать окислительный потенциал системы путем увеличения продолжительности обработки и плотности тока. Но это ведет к значительному увеличению расхода электроэнергии и накоплению остаточного активного хлора, обладающего значительной окислительной способностью.

При избытке активного хлора по отношению к текущему значению ХПК в электролизере более чем в 4-6 раз окислительно-восстановительный потенциал системы стабилизируется и скорость окисления красителей замедляется. Это связано с накоплением в растворах химически стойких продуктов превращения органических примесей, которые трудно окисляются активным хлором даже при большом его избытке. При этом высокая окислительная способность остаточного активного хлора полностью не используется. Этим и вызвана целесообразность использования при электрохимической деструкции органических примесей в сточных водах катализаторов разложения остаточного активного хлора на хлорид-ионы и атомарный кислород, обладающий еще более высокой реакционной способностью, чем активный хлор.

Совместное применение катализаторов и электрогенерируемых окислителей позволяет полнее и целенаправленнее использовать окислительную мощность реагентов, достичь глубокой минерализации органических веществ. В присутствии катализаторов происходит ускорение разложения активного хлора с образованием реакционно-способного атомарного кислорода, который и обуславливает повыше-

ние скорости и глубины минерализации органических веществ. В качестве катализаторов при таком методе водоочистки используют катионы металлов с переменной валентностью: кобальт, никель, медь, железо, олово, марганец, а также различные активированные угли. Высокая окислительная способность растворов активного хлора наблюдается в присутствии марганца, который по сравнению с другими металлами способен изменять свою степень окисления на 4 и 5 единиц (от +2 до +7), оставаясь устойчивым в водном растворе. Энергетические затраты при последующем окислении марганца мало зависят от степени его окисления, т.е. ион марганца может одновременно реагировать с несколькими молекулами активного хлора.

Процесс электрохимической деструкции с каталитическим окислением органических примесей проводят двумя способами: введением в электродное пространство вместе с потоком жидкости подвижного гомогенного или гранулированного неподвижного гетерогенного катализатора, а также путем введения катализатора в поток жидкости после электролиза в специальном реакторе. Преимуществом первой схемы является возможность многократно использовать хлорид-иона в одном и том же электроореакторе, т.к. атомарный кислород, образующийся при разложении активного хлора, немедленно вступает в реакцию окисления из-за своей термодинамической неустойчивости или рекомбинируется в молекулярный кислород, а хлорид-ион снова разряжается на аноде с образованием в объеме раствора активного хлора. Концентрация хлорид-иона в электролизере остается почти неизменной, хотя они непрерывно участвуют в окислительно-восстановительных процессах, из-за чего увеличивается общий выход активного хлора.

Применение гомогенных катализаторов в технологии водоочистки экономически нецелесообразно, т.к. если их не возвращать повторно в цикл очистки, то себестоимость обработки жидкости будет высокая. Снизить себестоимость очистки можно созданием дополнительных узлов улавливания и регенерации катализаторов, что, в свою очередь, усложняет технологическую схему.

С технологических и экономических позиций более перспективным является применение в отдельном реакторе твердых катализаторов, выполняющих роль активных центров гетерогенного катализа. В таком случае электролизер может служить для минерализации легкоокисляемых органических соединений и получения активного хлора в необходимом количестве. Последний потом используется в реакторе для синтеза активированного атомарного кислорода, обеспечивающего глубокое каталитическое окисление остаточных трудноокисляемых продуктов электрохимического превращения. Это позволяет снизить затраты и в значительной степени повысить эффективность очистки воды от трудноокисляемых органических загрязнений за счет полного использования окислительной способности остаточного активного хлора. Процесс глубокой минерализации органических примесей на стадии катализа определяется в основном закономерностями ОВР в растворах кислородсодержащих соединений хлора. Установлено, что использова-

ние катализаторов полностью подавляет процесс образования необладающих окислительной способностью хлоратов, а разложение компонентов активного хлора (НСЮ и СЮ) протекает по кислородному маршруту реакций с возможными параллельными и конкурирующими процессами образования активированного атомарного кислорода и неактивного молекулярного кислорода. Образование кислорода в той или иной форме определяется типом и активностью катализатора, правильный подбор которого позволяет целенаправленно, с точки зрения окисления органических веществ, организовать процесс глубокой очистки сточных вод на оптимальном уровне.

5.5. Особенности окисления органических загрязнений в процессе гетерогенно-каталитического разложения активного хлора

Каталитические процессы в области охраны окружающей среды наиболее широкое распространение получили при обезвреживании газовых выбросов промышленных предприятий. В технологии водоочистки их пока применяют крайне редко. Но уже в ближайшем будущем следует ожидать неперенное использование катализаторов в системах очистки воды, основанных на окислительно-восстановительных реакциях. Применительно к методу электрокаталитической очистки окрашенных сточных вод необходимо иметь в виду, что скорость и направление гетерогенно-каталитического распада остаточного активного хлора определяется главным образом температурой и рН среды, а также природой и концентрацией применяемого катализатора. Разложение активного хлора предопределяет закономерности окисления органических примесей. Среди гетерогенных катализаторов практический интерес для процессов очистки сточных вод имеет хром, кобальт, никель и марганец. Наибольшей каталитической активностью обладают оксид никеля (II), оксид кобальта Co_3O_4 и оксид марганца (IV). В случае применения оксида трехвалентного хрома наблюдается окрашивание раствора в желто-зеленый цвет из-за перехода в воду катионов шестивалентного хрома.

Это исключает применение оксидов хрома в качестве катализаторов процесса восстановления активного хлора. Обнаружено, что пиролюзит (MnO_2) значительно активнее всех других соединений марганца. Его высокая каталитическая активность объясняется присутствием оксидов с разновалентными ионами марганца, процентное содержание которых в пиролюзите составляет: MnO_2 – 77,9; Mn_2O_3 – 0,7; MnO – 0,5 и примеси – 20,9. К таким же результатам приходят и в случае Co_3O_4 , имеющего в составе также разновалентные ионы кобальта (Co^{2+} и Co^{3+}), что способствует снижению энергетического барьера и облегчению электронных переходов в процессе разложения активного хлора. Для оксида двухвалентного никеля высокая каталитическая активность может быть связана с развитой поверхностью катализатора.

5.6. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки сточных вод

При очистке воды, как и во многих других технологических процессах, возникают большие затруднения, связанные с малым размером частиц примесей и высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью системы. Интенсификация таких процессов во многих случаях может быть достигнута за счет укрупнения частиц в агрегаты под действием коагулянтов и флокулянтов и особенно их смесей. Перспектива возрастающего потребления этих реагентов сохранится на будущее благодаря простоте, универсальности и надежности данного метода.

Низкомолекулярные неорганические или органические электролиты, приводящие к агрегации частиц, называют коагуляторами. Частным случаем коагуляторов являются коагулянты – гидролизующие соли, например, сульфаты и галогениды многозарядных катионов (алюминия, железа, титана и др.). К флокулянтам относятся неорганические или органические высокомолекулярные соединения (ВМС), способствующие образованию агрегатов за счет объединения нескольких частиц через макромолекулы адсорбированного или химически связанного полимера.

С целью ускорения процесса осаждения, повышения скорости фильтрации и вообще выделения мелкодисперсных взвешенных частиц и коллоидов в сточных и питьевых водах, а также в различных технологических суспензиях их обрабатывают коагулянтами. В качестве последних чаще всего используют соли алюминия и железа, которые, гидролизуясь, образуют гидроксиды. Они коагулируют, что приводит к взаимному слипанию взвешенных и коллоидных частиц очищаемой воды с коллоидными частицами гидроксидов и увеличению скорости их осаждения. Механизм коагуляционной очистки воды на примере с сульфатом алюминия, как наиболее распространенного коагулянта, сводится к следующему: при приготовлении рабочих растворов коагулянта в разбавленных водных растворах при $\text{pH} < 3$ катион алюминия существует в виде аквакомплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ октаэдрической структуры. Каждая из 6 молекул первой координационной сферы связаны водородными связями с двумя молекулами воды второй сферы. Обмен молекул воды, координированных ионами алюминия, протекает по диссоциативному механизму. При повышении значений pH раствора более 3 (3,8-4,9) и концентрации катионов алюминия не более 10^{-3} г-ион/дм³ образуются мономерные аквагидрохсокомплексы по схеме



Предполагают, что при этом диссоциативное взаимодействие происходит между протоном одной из 6 молекул первой (внутренней) координационной сферы в аквакомплексе алюминия с молекулой воды второй сферы с одновре-

Скорость быстрой коагуляции находится в прямой зависимости от температуры, расстояния и особенно численной концентрации частиц, а также в обратной зависимости от динамической вязкости и радиуса частиц. По мере понижения температуры значительно повышается вязкость дисперсионной среды, уменьшается степень гидролиза коагулянта. Увеличение вязкости снижает интенсивность броуновского движения и в итоге скорость коагуляции, что и отмечается в практике очистки воды коагулянтами в зимнее время, когда температура воды понижается до 4°C и менее. Из-за малой кинетической энергии шарообразных агрегатов образуются слабые рыхлые хлопья. В этом случае для улучшения качества коагуляционной очистки воды применяют повышенные дозы коагулянта или его дробное дозирование при одновременном увеличении щелочного резерва (подщелачивание), что приводит к увеличению степени гидролиза и численной концентрации частиц. Оказалось эффективным применение коагулянтов с повышенной основностью (α_0) – гидроксосульфатов и гидроксохлоридов алюминия. Они представляют собой полимерные гидроксокомплексы и требуют значительно меньшего щелочного резерва. Полезным оказывается также использование смешанных коагулянтов – смеси солей алюминия и железа, а также замутнителей и флокулянтов. Соли железа гидролизуются в большей степени и являются центрами коагуляции, в результате которой образуются плотные, крупные и достаточно прочные хлопья. Флокулянты способствуют укреплению частиц, что благоприятствует их коагуляции, при этом значительно повышается скорость седиментации. В качестве замутнителей применяют мелкодисперсные глины, ил и другие. Они играют роль заправки и образуют неустойчивую полидисперсную систему, в которой значительно улучшаются условия гетерокоагуляции. В природной воде, цветной или мутной, содержатся коллоидный гумус и минеральные взвешенные вещества, которые имеют, как правило, отрицательный заряд. В процессе очистки ее коагулянтами, например, сульфатом алюминия, в результате гидролиза образуется коллоидный гидроксид алюминия. Это означает, что в коагуляции участвуют разнородные частицы, т.е. происходит гетерокоагуляция. Образовавшиеся в процессе гидролиза коагулянта положительно заряженные полиядерные аквагидроксокомплексы алюминия – мицеллы и более крупные шарообразные агрегаты золя, а также и менее полимеризованные аквагидроксокомплексы хемосорбируются на поверхности глинистых или других минеральных частиц очищаемой воды. При этом происходит взаимодействие с гидратной оболочкой глинистой частицы с образованием водородных связей и одновременно нейтрализуется заряд. В результате этого частицы взвеси покрываются плотным слоем частиц гидроксида алюминия. Таким образом, взвешенные вещества (замутнители) играют роль поверхности, провоцирующей первые этапы адсорбционно-коагуляционного взаимодействия, и способствуют образованию плотных агрегированных структур. Благодаря большому количеству центров кристаллизации структура получается менее разветвленной и более плотной.

Весь процесс осветления воды, начиная с образования мицелл – первых “кирпичиков” построения структуры хлопьев и заканчивая их осаждением, условно делят на несколько этапов. На первом этапе, после введения коагулянта в очищаемую воду, происходит гидролиз его с образованием мицелл и последующим их агрегированием в более крупные шарообразные частицы золя (около 0,01-0,1 мкм). Появляется опалесценция. Этот период называют стадией скрытой коагуляции. Затем начинается период построения цепочных структур и образования огромного количества мельчайших хлопьев, которые агрегируются в более крупные и, достигнув определенных размеров, под действием силы тяжести оседают. Наступает стадия седиментации. Эти этапы не следуют строго друг за другом, а перекрываются, усложняя процесс осветления.

При очистке воды, особенно от окрашенных, а также от взвешенных минеральных веществ главную роль играют первичные частицы – мицеллы и более крупные шарообразные частицы золя, характеризующиеся большой поверхностной энергией. Начальным актом очистки воды считают взаимодействие димеров и других полиядерных аквагидроксокомплексов с ионно- и молекулярнорастворенными, а затем и коллоидными веществами. Процесс обесцвечивания преимущественно протекает на стадии формирования шарообразных агрегатов, а осветление – на стадии построения цепочечных структур.

Первичные мельчайшие частицы золя гидроксида алюминия, сыграв свою основную роль в очистке воды, объединяются в большие хлопья и тонут. Для достижения эффективной очистки воды от коллоидно-взвешенных веществ необходимо обеспечить наиболее благоприятные условия для гидролиза коагулянтов и максимальную скорость образования мицелл и первичных агрегатов золя на первом этапе, а также максимальную скорость образования достаточно крупных и быстрооседающих хлопьев на последующем этапе. Для быстрого осаждения хлопьев в отстойниках они должны быть размером около 0,003-0,007 м и иметь большую плотность. Последняя зависит от относительного содержания в их структуре твердых частиц и жидкости и определяется по формуле:

$$\rho_x = \rho_{ж} + \delta(\rho_t - \rho_{ж}),$$

где ρ_x – плотность хлопьев; $\rho_{ж}$ – плотность жидкости; ρ_t – плотность твердых частиц; δ – объем твердых частиц в единице объема хлопьев.

В результате использования коагулянтов наряду с осветлением воды от взвешенных веществ одновременно осуществляется ее обесцвечивание – очистка от гумусовых и других органических веществ, а также удаление от ионных примесей. Окрашивающие вещества с помощью алюминиевого коагулянта удаляются лучше, чем при использовании сульфата железа, т.к. последний образует окрашенные хелаты, и поэтому его не рекомендуют в качестве коагулянта для очистки воды, содержащей гуминовые вещества.

Из солей железа в качестве коагулянтов чаще всего используют сульфаты железа и хлорид трехвалентного железа. Применяются также вещества, получаемые хлорированием железной стружки в водной среде и анодным растворением железа в растворах хлорида натрия или серной кислоты. Соли железа обладают лучшими коагуляльными свойствами в интервале рН 3,5-6,5 или 8-11. Обесцвечивание воды лучше протекает при рН 3,5-5,0. Соли железа предпочтительно применять при очистке мутных стоков жестких вод с высокими значениями рН, а также при очистке стоков. Они устраняют запахи и привкусы, вызванные присутствием сероводорода, удаляют соединения мышьяка, марганца, меди, а также способствуют окислению органических соединений. По сравнению с солями алюминия соли железа могут применяться при очистке вод с более разнообразным солевым составом и различными значениями рН, оказывают лучшее действие при низких температурах, характеризуются большой прочностью и гидравлической крупностью хлопьев.

Недостатками солей железа как коагулянтов являются: повышенные кислотные свойства, которые оказывают корродирующее действие на аппаратуру; при взаимодействии ионов железа с некоторыми органическими соединениями образуются растворимые сильно окрашенные комплексы; образовавшиеся хлопья при очистке воды имеют менее развитую поверхность; при использовании в качестве коагулянтов солей двухвалентного железа необходимо применять известь и хлор для окисления железа до трехвалентного – иначе сильно замедляется процесс хлопьеобразования.

Большой эффект при очистке воды дает применение смешанных коагулянтов, представляющих собой смесь солей алюминия и железа. В таком случае значительно расширяется область оптимальных значений рН благодаря разнообразию продуктов гидролиза и физико-химических свойств последних. При очистке воды смешанным коагулянтом даже при низкой температуре не наблюдается “отлежки” (осадков оксида железа), что обусловлено образованием и осаждением хлопьев до фильтров. Хлопья осаждаются равномернее, чем в случае применения коагулянтов порознь, и в отстойниках достигается более полное осветление, что позволяет значительно уменьшить нагрузку на фильтры.

5.6.1. Получение и свойства флокулянтов

Флокулянты подразделяются на три группы: неорганические полимеры, природные высокомолекулярные соединения, синтетические органические полимеры.

Наиболее распространенным неорганическим флокулянтом является активная кремниевая кислота, которая получается путем конденсации низкомолекулярных кремниевых кислот или их труднорастворимых солей. Она представляет собой анионный полиэлектролит. Степень полимеризации макромолекул активной кремниевой кислоты (АКК), изоэлектрическая точка и

свойства растворов АКК зависят от способов их получения, продолжительности и условий хранения растворов и других факторов. Растворы АКК не относятся к стандартным растворам, продуктам с определенными свойствами и не выпускаются промышленностью, а готовятся путем обработки жидкого стекла различными реагентами непосредственно перед употреблением (хранение растворов АКК более недели не рекомендуется из-за их неустойчивости). В связи с этим трудно дать однозначную характеристику состава и свойств растворов активной кремниевой кислоты.

Приготовление АКК состоит из трех стадий: а) разложение силикатов натрия с выделением кремниевых кислот (активация жидкого стекла); б) полимеризация (поликонденсация) кремниевых кислот с образованием высокомолекулярных продуктов (созревание АКК); в) разбавление полученной АКК с целью предотвращения дальнейшей полимеризации и гелеобразования.

5.6.2. Флокулянты природного происхождения

Вытяжки из некоторых растений использовали для очистки воды еще до н.э. в Индии, а яичный белок – для осветления вин в древней Греции. Интенсивное использование флокулянтов началось с 50-х годов 20-го века, после того, как в США было предложено использовать картофельный крахмал для ускорения седиментации и обезвоживания шламов уранового производства и обогащения фосфорсодержащих руд.

Большое число флокулянтов получают из растительного сырья. Наиболее распространены крахмал, целлюлоза и их производные, гуаровые смолы, гумусовые вещества и некоторые другие. Они представляют собой анионные полиэлектролиты, молекулярная масса которых колеблется от нескольких сот тысяч до нескольких миллионов. Преимуществом природных флокулянтов является их безвредность для человека и отсутствие токсических свойств. Наилучшими флокулирующими свойствами обладают картофельный крахмал, состоящий на 80 % из амилопектина и содержащий до 0,13 % фосфора. Крахмалы, не содержащие эфиров фосфорной кислоты, обладают слабой флокулирующей способностью в нейтральной среде, но эта способность существенно улучшается в сильнощелочных растворах ($pH > 10$), когда происходит диссоциация слабокислотных гидроксильных групп ядра α -глюкозы. Обработкой крахмала хлорноватистой кислотой получают т.н. окисленный крахмал – продукт, в котором одновременно с декстринизацией часть гидроксильных групп боковых цепей окислена в карбоксильные. Они представляют собой анионный полиэлектролит, который успешно применяют как флокулянт глинистых частиц. Флокулянты на основе крахмала во многих странах применяют для очистки питьевой воды: декстрин – крахмал с уменьшенным содержанием амилозы, имеющий меньшую молекулярную массу, и получаемый обработкой крахмала кислотой, является неионным

флокулянт; обычно он более эффективен, чем сам крахмал в широком интервале pH; альгинат натрия – соль полиальгиловой кислоты, имеющий состав основного звена $C_5H_5O_2(OH)_2COON$. Это белый порошок, хорошо растворимый в воде, достаточно устойчивый при хранении при комнатной температуре. Типичный анионный полиэлектролит. Молекулярная масса альгината находится в пределах 15000-170000 а.е.м. Получают данный продукт из высушенных морских водорослей обработкой карбонатом натрия.

Альгинат натрия и его смеси с минеральными коагулянтами применяют для очистки природных и сточных вод в США, Японии, Англии, Болгарии, Франции и других странах. В России альгинат натрия используют в пищевой и других отраслях промышленности, но для очистки воды пока не применяется.

Из-за нерастворимости в воде целлюлоза в качестве флокулянта не используется, но ее производные нашли применение для очистки воды: метил-, карбоксиметил-, оксизтилцеллюлоза. Они являются водорастворимыми анионными полиэлектролитами. Наиболее распространенным производным целлюлозы является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-CМЦ).

К флокулянтам природного происхождения также относятся гуаровые смолы, в которых активным началом служит галактоманноза $C_5H_5O_2(OH)CH_2OH$; хитозан, у которого состав элементарного звена $C_5H_5O_2(OH)(NH_2)CH_2OH$; лигносульфоновые кислоты и их соли.

5.6.3. Синтетические высокомолекулярные флокулянты

Они получили гораздо более широкое распространение и применение, чем флокулянты природного происхождения, т.к. эти вещества имеют большую молекулярную массу.

Введением в них различных заместителей и функциональных групп легче варьировать их химический состав, пространственную структуру и заряд, а следовательно, и флокулирующую способность по отношению к конкретным дисперсиям. Их производство обычно обходится дешевле, чем выделение флокулянтов из природного сырья. Немаловажно и то, что в растворах синтетических флокулянтов менее интенсивно развиваются микроорганизмы, разлагающие активный компонент, чем в растворах природных соединений.

В качестве флокулянтов используют органические полимеры, относящиеся к различным классам, или сополимеры с разнообразными функциональными группами.

Синтетические высокомолекулярные флокулянты (ВМФ) делят на неионные, анионные и катионные соединения.

Наиболее распространенным и эффективным неионным флокулянтом является полиэтиленоксид (ПЭО) с элементарным звеном $-CH_2-CH_2-O-$.

Важное преимущество ПЭО как флокулянта заключается в отсутствии заметной зависимости его флокулирующей способности от pH раствора. Не-

достатком является малая прочность флокул из-за слабого закрепления макромолекул на поверхности большинства частиц и их легкая разрушаемость при продолжительном перемешивании.

Полиэтиленоксид оказался эффективным флокулянтom суспензий глинистых минералов, углей, флотоконцентрата и отходов флотации углеобогашения, карбонатного шлама, золей золота, иодида серебра и других дисперсных систем.

Среди анионных флокулянтов наиболее известным и часто применяемым синтетическим флокулянтом является полиакриламид (ПАА), у которого элементарное звено имеет формулу $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-$. Полиакриламиды являются малотоксичными соединениями; они широко применяются в водоподготовке, в очистке промышленных сточных вод, для флокуляции и флокулярной флотации большого числа минеральных суспензий – при извлечении минералов из различных руд, в углеобогашении, в пищевой промышленности и т.п. К анионным флокулянтам синтетического происхождения относятся также гипан (гидролизованный полиакрилонитрил); сополимеры акриламида, акрилонитрила и акрилатов; метасол (сополимер метакриламида с метакрилатом натрия); полистиролсульфокислота; натриевые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот; комета (нейтрализованная на 50-60 % щелочью метакриловая кислота).

Коллоидные примеси природных и промышленных сточных вод, частицы большинства суспензий заряжены отрицательно. Поэтому наиболее эффективными регуляторами устойчивости обычно встречающихся на практике дисперсий являются катионные флокулянты. Наиболее простым по строению катионным полиэлектролитом является полиэтиленимид (ПЭИ), который может иметь два вида элементарного звена: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)-$.

Полиэтиленимин хорошо растворяется в воде, спирте, ацетоне, хлороформе; он является слабым основанием, его водные растворы имеют щелочную реакцию. Полиэтиленимин в разбавленных водных растворах постепенно разлагается с выделением аммиака и с деструкцией макромолекул.

С солями меди, цинка, кобальта, никеля, свинца и некоторых других металлов ПЭИ образует интенсивно окрашенные прочные комплексные соединения. Он взаимодействует с белками, поливинилсульфокислотой, полиметакрилатом натрия, карбоксиметилцеллюлозой и другими водорастворимыми соединениями, содержащими кислотные группы, с образованием нерастворимых в воде полимер-полимерных комплексов. Полиэтиленимин – умеренно токсичное вещество, но из-за того, что его мономер – этиленимин – является канцерогенным соединением и возможно наличие его следов в продукте, то производство данного полиэлектролита в промышленных масштабах в нашей стране не разрешено.

Четвертичные аммониевые соли на основе полистирола – катионные флокулянты, практически полностью диссоциирующие в водном растворе. Формула элементарного звена имеет вид $-\text{CH}_2-\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]-$. Их получают обработкой полистирола или поливинилтолуола монохлорметилловым эфиром с

последующим аминированием продуктов реакции третичными аминами. Наиболее эффективным из этой группы флокулянтов является поли-2-винил-N-бензилтриметиламмоний хлорид, который часто обозначают как ВПК-101 (водорастворимый полимер катионный). Он представляет собой вязкую жидкость желтого цвета, содержит до 20 % полимера и не более 5 % хлорида натрия. Данный флокулянт, исходя из способа получения, иногда называют ВА-2.

Флокулянты серий ВА и ВПК реагируют с гумусовыми веществами с образованием нерастворимых в воде комплексов, адсорбируются на отрицательно заряженных частицах коллоидных загрязнений воды, связывая их в крупные хлопья. Эти реагенты хорошо поглощаются также дисперсными частицами углей, оксидов, бактериальных культур и других, вызывая их агрегацию. Часто при этом с помощью ВПК удается сфлокулировать мелкие частицы, которые не агрегируют в присутствии высокомолекулярных неионных или анионных полимеров. Флокулянты ВПК с успехом могут быть использованы для очистки оборотных вод углеобогащения, концентрирования клеточных суспензий, для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих фабрик и т.п.

Флокулянт ППС – полимер пиридиновой соли. Его получают полимеризацией 2-метил-5-винилпиридина и диметилсульфата, взятых в эквивалентных количествах и в присутствии веществ, предотвращающих образование сшитых нерастворимых в воде продуктов. Состав элементарного звена ППС имеет вид: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}^+(\text{CH}_3)[\text{SO}_2\text{OCH}_3])^-$.

Полимер пиридиновой соли представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в воде и метаноле, слабо растворим в этаноле. Молекулярная масса данного флокулянта гораздо выше (10^4 - $3 \cdot 10^6$), чем у других катионных полимерных флокулянтов. Этим и объясняется высокая флокулирующая активность ППС.

В нашей стране ППС производят в виде геля с содержанием основного вещества 40-60% и в виде твердого вещества с содержанием полимера 90-95%. ППС является умеренно токсичным веществом, его применение допущено для использования в питьевом водоснабжении.

Полидиметиламиноэтилметакрилаты (поли-ДМАЭМА) представляют собой соль (в основном сульфат или ацетат) третичного амина. Элементарное звено имеет вид:



Их получают полимеризацией мономера в уксуснокислой среде в присутствии персульфата аммония. Растворяется в воде, ацетоне, метаноле, бутаноле, нерастворим в бензоле и четыреххлористом углероде. В разбавленных растворах на свету, в присутствии ионов железа, карбонатов и силикатов и при нагревании выше 25°C происходит деструкция полимера.

Амифлок – сополимер метакриламида и диэтиламиноэтилметакрилата в отношении 65:35. Его используют как флокулянт в бумажной промышленности.

Полиаминоалкиловые эфиры метакриловой кислоты (ПААЭМАК) представляют собой соли третичных аминов (или соответствующие четвертичные аммониевые соли) с составом элементарного звена

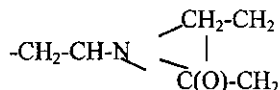


где R-CH₃, C₂H₅, C₆H₄CH₂; An-Cl, CH₃COO⁻, (SO₃OCH₃).

Получают их полимеризацией мономеров в органических растворителях; они растворяются в воде, метаноле, этаноле.

Данные флокулянты (ПААЭМАК) являются сильноосновными катионными флокулянтами, имеющими высокую флокулирующую активность по отношению к отрицательнозаряженным дисперсным частицам. Они используются при флотации минеральных руд.

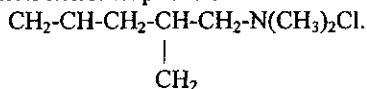
Поливинилпирролидоны (ПВП). Они имеют элементарное звено



Они растворяются в воде, спиртах, этиленгликоле, глицерине, аминах, хлороформе и других.

Поливинилпирролидоны применяются как для флокуляции, так и для стабилизации различных дисперсных систем, в том числе лекарственных и биологических суспензий.

Полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДАА или ВПК-402) – гетероциклический сильноосновной катионный полимер (четвертичная аммонийная соль) с формулой элементарного звена



Получают флокулянт радикальной полимеризацией мономера, который в свою очередь готовят из аллилхлорид и диметиламина нагреванием в щелочной среде.

5.7. Внутриводная очистка и утилизация сточных вод

Из-за несогласованности хозяйственной деятельности общества с законами природы происходит нарушение экологического равновесия между обществом и окружающей природной средой, заключающееся в превышении потенциальной возможности естественной природной среды к самоочищению. Неперерабатываемые загрязняющие вещества в виде техногенных и биогенных отходов, выбросов, сбросов производственно-хозяйственной и

коммунально-бытовой деятельности общества постепенно концентрируются в окружающей природной среде.

Загрязняющие воду вещества оказывают вредное воздействие на организм человека и животных; попадая в почву, они загрязняют ее и растениеводческую продукцию токсическими веществами. Особая тревога связана с накоплением в воде и почве биогенных веществ, которые поступают со сточными водами животноводческих комплексов, хозяйственно-бытовых предприятий и производств сельскохозяйственной продукции. Загрязнение почвы техногенными веществами резко изменяет жизненные условия почвенных макро- и микроорганизмов. Одни погибают и, наоборот, стимулируется рост других. Все это приводит к нарушению соотношения между отдельными группами организмов и удлинению сроков самоочищения почвы.

Тяжелые металлы и токсические вещества, если они малоподвижны, также могут накапливаться в почве в больших концентрациях, а затем поступать в растения, где их содержание может достигать токсических уровней.

Коммунально-бытовые, пищевые, животноводческие сточные воды характеризуются высоким содержанием биогенных элементов, что обуславливает особое направление в их использовании в сельском хозяйстве на земельных полях орошения (ЗПО). В них образуются большие количества органических веществ, содержащих различные формы азота, фосфора, сероводорода, индола и других соединений, обладающих высокой токсичностью. В сточных водах также содержатся патогенные микроорганизмы и яйца гельминтов, вызывающие инфекционные болезни у животных и человека. При хранении этих отходов на открытых площадках происходит выделение в атмосферу сернистых соединений, аммиака и других веществ, а при внесении необоснованных норм в почву – загрязнение самой почвы, поверхностных и грунтовых вод, растительной продукции. Для исключения загрязнения окружающей среды сточными водами, содержащими различные ингредиенты в концентрациях, опасных для жизни животных и человека, необходим строгий контроль, заключающийся в соблюдении санитарных разрывов между площадями их использования и жилой зоной, а также поверхностными водами, проведение мелиоративных мероприятий на участках полива при высоком уровне залегания грунтовых вод, ограждение и обваливание участков, подбор техники, технологии и норм полива, посев кормовых культур и т.д. Один из возможных путей широкого применения сточных вод, который сводит к минимуму загрязнения окружающей среды – обеспечение замкнутого цикла биогенных веществ: почва – растение – потребитель продукции растениеводства – отходы от потребителя продукции растениеводства – почва. Организация ЗПО при городах и поселках, заводах и фабриках, перерабатывающих сельскохозяйственную продукцию, животноводческих фермах и комплексах – важное звено в системе мер по охране окружающей среды и рациональному использованию сточных вод в орошаемом земледелии. Орошение сточными

водами сельскохозяйственных угодий позволяет полностью прекратить их сброс в водоемы. Образуются они постоянно и по сравнению с минеральными удобрениями не требуют затрат на производство.

Основные вещества, загрязняющие окружающую среду, поверхностные и грунтовые воды, поступают с хозяйственно-бытовыми, промышленными и животноводческими сточными водами. Поэтому технология их очистки развивается в направлении интенсификации процессов биохимической и физико-химической очистки, конечная цель которых – повторное использование очищенных сточных вод в промышленном производстве и сельском хозяйстве. В первую очередь они проходят предварительную механическую очистку от нерастворенных и частично коллоидных загрязняющих веществ в отстойниках, септиках и осветлителях, где жидкость осветляется и хлорируется. Затем осветленная сточная жидкость подается на биологические фильтры и в азотенке, где искусственно создаются условия для окисления органических веществ сточных вод до оксидов. Но в сточных водах животноводческих комплексов из-за высокого содержания органических и минеральных веществ даже после двухступенчатой биологической очистки не обеспечивается допустимое санитарными нормами снижение минеральных и биогенных веществ.

Хозяйственно-бытовые и промышленные сточные воды после биологической очистки до сброса в водоисточники должны дополнительно пропускаться через активированный уголь или озонироваться, но в производственных условиях это трудно осуществимо. Поэтому в ряде случаев не обеспечивается полное удаление из сточных вод вредных примесей, патогенных микроорганизмов и яиц гельминтов. Установлено, что искусственные очистные сооружения часто работают неэффективно и сточные воды очищаются не более чем на 80-90 %.

Сброс недоочищенных сточных вод в открытые водоемы делает их непригодными для водоснабжения, рыбоводства, хозяйственных, культурно-спортивных и других целей. Также установлено, что с помощью одних сооружений искусственной биологической очистки невозможно очистить весь объем сточных вод. Поэтому сточные воды, прошедшие сооружения искусственной биологической очистки, должны использоваться в системах оборотного водоснабжения и на ЗПО.

При вторичном использовании сточных вод на ЗПО полная биологическая очистка не нужна, т.к. при этом снижается их удобрительная ценность.

Опыт использования сточных вод на ЗПО показывает, что почва сама является эффективным естественным биологическим фильтром, способствующим полному их самоочищению.

Одним из наилучших, с санитарно-гигиенической точки зрения (а также соблюдения правил ООС), методов естественной биологической очистки и утилизации сточных вод является способ, при котором сточные воды вносятся непосредственно в корнеобитаемый слой почвы на глубину 40-60 см по кротовинам, гончарным или полиэтиленовым трубам. Перед использованием

сточных вод на ЗПО их следует подвергать только механической очистке от взвесей, мусора и песка в отстойниках.

Полагают, что эффективность очистки хозяйственно-бытовых сточных вод от патогенных микроорганизмов в 3-3,5 раза выше, если они поступают в почву, покрытую многолетними травами. Особенно интенсивно сточные воды очищались от кишечной палочки при участии в покрове канареечника тростниковидного и овсяницы. Эти растения в 2 раза эффективнее поглощают азот, поступивший в почву со сточными водами.

При внутрипочвенной очистке сточных вод яйца гельминтов, попавшие в почву на глубину 60 см, погибают по причине недостаточного содержания кислорода и избытка углекислоты, вредных газов (метан, аммиак, сероводород), а также наличия в почве клещей, водорослей, грибов и актиномицетов.

Все сказанное означает, что внутрипочвенный способ очистки сточных вод как метод естественной почвенно-биологической очистки их на ЗПО пригоден к широкому внедрению в практику сельскохозяйственного производства. Он оказывает не только положительное влияние на химический состав, агрофизические свойства орошаемых почв и урожайность сельскохозяйственных культур, гигиенические условия труда поливальщика, но и обеспечивает высокое качество очистки сточных вод и охрану окружающей природной среды при сравнительно низких капитальных затратах на строительство естественных очистных сооружений, внутрипочвенных систем и их эксплуатацию по сравнению с искусственными очистными сооружениями. В естественной почвенно-биологической очистке сточных вод важная роль принадлежит почве, поглощающей запахи, практически все биогенные и минеральные вещества, сапрофитным микроорганизмам, участвующим в окислении и сбраживании органических загрязняющих веществ, разрушении целлюлозы, минерализации азотистых и безазотистых органических веществ до простых соединений (углекислый газ, вода и оксиды), и сельскохозяйственным культурам, усваивающим питательные вещества сточных вод и уничтожающим патогенные микроорганизмы. Продукты разрушения используются в качестве питательных элементов сельскохозяйственными растениями, почвенными микроорганизмами, простейшими и беспозвоночными животными.

Естественная почвенно-биологическая очистка сточных вод на ЗПО при внутрипочвенном способе весьма эффективна при небольших нагрузках сточных вод на 1 га (по азоту – не более 300 кг для однолетних трав и до 600 кг вносимых дробно для пропашных культур и многолетних трав). Они очищаются до состояния питьевых вод – полностью теряются окраска и запах, снижается до 80 % концентрация растворенных веществ, до 99 % поглощаются почвой соли аммония, общий азот и фосфор, до 99 % – соли калия; органические загрязняющие вещества на 98-100 % разрушаются почвенными микроорганизмами, обогащая почву питательными веществами и гумусом.

Оптимальное содержание в почве органического вещества и большая мощность гумусированного корнеобитаемого слоя оказывают решающее влияние на количество удерживаемой сточной воды, скорость ее распространения и степень очистки. Хорошо окультуренная среднесуглинистая и тяжелосуглинистая почвы очищают сточные воды на 95-99 %, а патогенные микроорганизмы под влиянием биологических процессов теряют свою жизнеспособность. Таким образом происходит самообезвреживание и очистка сточных вод и самой почвы.

6. Очистка сточных вод от нефтепродуктов

Производственные сточные воды нефтебаз кроме обычных загрязнителей содержат в значительных количествах нефтепродукты.

Их поведение в сточных водах определяется происхождением, видом и товарным сортом. Источниками получения нефтепродуктов служит природная нефть, которая представляет собой очень сложную смесь органических соединений переменного состава. В состав нефти также входят различные смолы, асфальтены, сера.

В производственных сточных водах нефтебаз загрязнителями является сложная смесь нефтепродуктов переменного состава и разнообразных физико-химических свойств. Основными особенностями, определяющими поведение нефтепродуктов в воде, являются их меньшая плотность по сравнению с плотностью воды и низкая растворимость. Попавшие в воду нефтепродукты в основном находятся в грубодисперсном состоянии и по причине меньшей плотности легко выделяются на поверхности воды, образуя плавающую пленку. Некоторая часть нефтепродуктов может оказаться в тонкодисперсном состоянии, образуя эмульсию «нефть в воде».

Образовавшаяся эмульсия является довольно устойчивой системой, которая не разрушается в течении длительного времени. Устойчивость эмульсии зависит от крупности и концентрации эмульгированных частиц, электрокинетических свойств системы, поверхностного натяжения жидкости, наличия в воде стабилизаторов эмульсии и другие. Крупность эмульгированных частиц является одним из главных факторов устойчивости эмульсии.

Определяющим устойчивости эмульсии служит поверхностное натяжение жидкости. Оно в сточных водах нефтебаз может существенно понижаться под влиянием эмульгаторов; например, мыла и синтетические моющие средства, используемые при моечных операциях.

При слабой интенсивности механического взаимодействия образуется малоконцентрированная эмульсия, которая уже после отстаивания в течение 2 часов имеет содержание нефтепродуктов 20-30 мг/л.

При значительной интенсивности взаимодействия сред в эмульсии после 2 ч отстаивания их остается до 100-300 мг/л и более. Сильно загрязненными являют-

ся воды, образующиеся при зачистке и мойке танков наливного судна, которые производятся в случае приема более качественного продукта, чем перевозимый прежде, а также при периодической зачистке танков от осадков.

В связи с применением химических реагентов эти воды представляют собой очень стойкую эмульсию с содержанием нефтепродуктов 70-120 г/л и соды до 100 г/л.

Из примесей, входящих в состав нефтепродуктов и попадающих в сточные воды нефтебаз, наиболее опасным из-за высокой токсичности является тетраэтилсвинец (ТЭС). Он представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с плотностью 1,65 г/см³. В воде ТЭС нерастворим, но хорошо растворяется в углеводородах, спиртах, эфире, ацетоне. При хранении этилированного бензина в течении длительного времени в осадок может выпасть до 15 % окислившегося ТЭС, который при зачистке резервуаров попадает в сточные воды.

Из всех методов очистки сточных вод наиболее простым является механическая. Практическое значение имеют отстаивание, центрифугирование, фильтрование. По причине сложности состава очищаемых нефтесодержащих вод и высоких требования к степени очистки в технологических схемах очистных станций используются комбинации различных методов.

6.1. Очистка сточных вод в нефтеловушках

Отстаивание является наиболее простым и дешевым технологическим способом выделения дисперсных примесей из воды, в основе которого лежит разделение в поле гравитационных сил в условиях покоя или медленно движущегося потока жидкости. При этом взвешенные вещества с плотностью, большей плотности воды, осаждаются, вещества с меньшей плотностью, наоборот, всплывают. Основная масса нефтепродуктов в грубодиспергированном и некоторая часть в эмульгированном состоянии из сточных вод удаляются в отстойных сооружениях (нефтеловушках). Они применяются при содержании нефтепродуктов в сточных водах более 100 мг/л. Конструктивно нефтеловушки представляют собой горизонтальные, вертикальные и радиальные отстойники, дополнительно оборудованные для сбора и удаления всплывающих нефтепродуктов. На нефтебазах чаще всего используют горизонтальные нефтеловушки. Они представляют собой прямоугольные резервуары, в которых из медленно движущегося потока сточных вод выделяются всплывающие нефтепродукты и оседающие механические примеси. Для удаления всплывающего слоя предусмотрены нефтесборные щелевые поворотные трубы, а для сбора осадка – приямок в начале сооружения и уклон днища по всей длине.

Для облегчения удаления всплывающего слоя нефтепродуктов в зимнее время по периметру нефтеловушки предусмотрен обогрев с помощью паровых или водяных змеевиков, расположенных на глубине 0,2 м от поверхности воды.

Длину нефтеловушки находят расчетным путем исходя из времени отстаивания $\tau=h/v$, где h – рабочая глубина нефтеловушки, м; v – расчетная скорость всплывания нефтяных частиц, м/с. В нефтеловушках кроме всплывания взвешенных нефтепродуктов происходит выделение механических примесей в осадок. Распределение осадка по длине нефтеловушки неравномерно. Наибольшее его количество выпадает в начале сооружения на участке длиной до 5-6 м. Дальше до конца сооружения высота слоя незначительна и остается постоянной по длине. С увеличением продолжительности пребывания под водой осадок уплотняется. Масса осадка по сухому веществу составляет 80-120 г/м³ сточных вод, а содержание нефтепродуктов в осадке 15-20 % (масс.). Осадок, выпадающий в начале нефтеловушки, имеет угол естественного откоса 25-30° и не сползает. Для сдвигания выпавшего осадка к сборному приямку нефтеловушки оборудуют скребковым устройством. Удаление осадка из приямка производится чаще всего гидроэлеваторами.

Эффективность очистки воды при двухчасовом отстаивании ограничивается остаточным содержанием 50-300 мг/л и более в зависимости от дисперсности частиц нефтяной эмульсии. Наиболее эффективным оказалось применение тонкослойного отстаивания. В тонкослойных элементах уменьшается путь движения выделяемых частиц, а значит, сокращается время отстаивания.

6.2. Отстаивание сточных вод с нефтепродуктами в песколовках

Для обеспечения нормального функционирования основных отстойных сооружений целесообразно из сточных вод предварительно выделять тяжелые минеральные примеси. Они снижают подвижность осадка, увеличивают нагрузку на скребковые механизмы, отлагаются в трубопроводах, лотках, водораспределительных устройствах, водных камерах, вызывают преждевременный износ оборудования. На очистных станциях эту задачу выполняют вспомогательные отстойные сооружения (песколовки). Песколовки бывают горизонтальные и вертикальные. Для очень малых расходов сточных вод иногда применяют упрощенные устройства – шелевые песколовки.

6.3. Очистка сточных вод в гидроциклонах

Основой процесса центрифугирования является разделение суспензий и эмульсий в поле центробежных сил. Центрифугирование проводят в аппаратах, называемых центрифугами и гидроциклонами. Жидкость, поступающая тангенциально в цилиндрическую часть гидроциклона, образует вихревой поток, который постепенно перемещается в конусную его часть. Часть жидкости уходит из аппарата с твердой фазой через отверстие в вершине конуса, а другая (основная) часть жидкости резко поворачивает вверх и создает внутренний восходящий поток, который удаляется из гидроциклона через сливное отверстие.

6.4. Очистка сточных вод от нефтепродуктов фильтрованием

Эмульгированные и тонкодиспергированные нефтепродукты, оставшиеся в сточной жидкости можно выделить фильтрованием. Наибольшее распространение получила фильтрующая среда из кварцевого песка и антрацитовой крошки. Процесс взаимного прилипания веществ тесно связан с показателем смачиваемости. Смачиваемость веществ вызвана средством молекулярного строения в их поверхностных областях.

Сила прилипания частиц нефтепродуктов к поверхности загрузки фильтра пропорциональна поверхностному натяжению на границе нефтепродукт-вода и размером удваиваемых частиц.

Очистку воды на фильтре и его регенерацию производят в такой последовательности: нефтесодержащая вода равномерно попадает на поверхность загрузки и, проходя фильтр сверху вниз, отводится через трубопровод; по мере накопления в загрузке нефтепродуктов повышается гидравлическое сопротивление, и к концу цикла фильтрования уровень воды поднимается над загрузкой на 0,5-0,7 м. Для проведения регенерации снижают уровень воды до поверхности загрузки и включают привод механизма регенерации. При этом нижняя ветвь скребкового механизма захватывает нижние слои загрузки и равномерно подает их на транспортную ленту. Насыпной слой загрузки на ленте отжимается барабанами, а отжатый продукт (нефтяная масса) стекает по ленте и желобу в сборник. Отжатая в барабанах загрузка равномерно распределяется по поверхности, и по мере удаления нижних слоев формируется новый фильтрующий слой. Для более полного удаления нефтепродуктов осуществляется двукратное и трехкратное отжатие загрузки, сопровождаемое орошением водой с температурой 40-50⁰ С.

6.5. Очистка сточных вод от нефтепродуктов флотацией

Наиболее эффективной и экономичной является воздушная (пенная) флотация. В связи с тем, что газы являются гидрофобными веществами, в жидкой среде они способны активно взаимодействовать только с гидрофобными поверхностями других дисперсных примесей. Чем выше степень гидрофобности, тем больше вероятность их закрепления на пузырьках. Гидрофильные поверхности веществ с пузырьками газа не взаимодействуют.

Флотационная очистка сточных вод в технологическом и экономическом планах эффективна при извлечении примесей, обладающих естественной гидрофобностью. При отсутствии такой способности у примесей сточных вод флотация возможна только с использованием специальных флотореагентов, которые регулируют степень гидрофобности поверхностей извлекаемых частиц. Исходя из способа введения в очищаемую жидкость пузырьков воздуха различают механическую флотацию, пневматическую флотацию и флотацию с выделением воздуха из рас-

твора. Последним достижением в данной области технологии являются электрохимическая и химическая флотации, в которых пузырьки газа образуются в результате электролиза воды или химических реакций.

6.6. Очистка сточных вод от нефтепродуктов физико-химическими и химическими методами

Методы механической очистки эффективны для выделения из воды частиц нефтепродуктов размерами 10 мкм и более. Остающиеся в воде очень малые по размеру дисперсные примеси образуют устойчивую коллоидную систему. Агрегативная устойчивость такой дисперсной системы определяется степенью дисперсности, поверхностными и электрокинетическими свойствами частиц, а также наличием других примесей.

Одним из распространенных методов нарушения агрегативной устойчивости таких систем является коагуляция.

Для ускорения процессов хлопьеобразования при коагуляции, увеличения скорости осаждения хлопьев и повышения качества очистки воды применяют флокуляцию, которая в отличие от коагуляции протекает без изменения электрических свойств частиц. Основным механизмом флокуляции является адсорбция макромолекул флокулянта на поверхности частиц примесей в воде. Скорость и эффективность процесса флокуляции зависит от состава сточных вод, температуры, интенсивности перемешивания и последовательности введения коагулянтов и флокулянтов. Остаточное содержание мазута в обоих случаях не превышает 5-10 мг/л.

Для глубокой очистки воды от нефтепродуктов, находящихся в тонкоэмульгированном и растворенном состояниях, применяется сорбционный метод. Различают три разновидности сорбции: адсорбцию, абсорбцию и хемосорбцию. При адсорбции поглощение осуществляется поверхностью твердого или жидкого сорбента; при абсорбции – всей массой жидкого сорбента; сорбция, сопровождаемая химическим взаимодействием сорбента с поглощаемым веществом, получила название хемосорбции.

Адсорбция является обратимым процессом. В качестве адсорбентов используют различные природные и искусственные пористые материалы: золу, кокосовую мелочь, торф, активные глины, активированные угли.

Основной технологической характеристикой адсорбентов является активность, под которой понимают количество поглощаемого вещества на единицу объема или массы адсорбента.

Динамическая активность характеризуется максимальным количеством вещества, поглощенного единицей объема или массы адсорбента до момента появления сорбируемого вещества в фильтрате при пропускании сточной воды через адсорбер.

Для более глубокой очистки сточных вод от растворенных в них нефтепродуктов, оставшихся после механической, физико-химической или биологической очистки, используют метод химического окисления органических примесей озоном. В процессе озонирования наряду с окислением органических веществ происходит обесцвечивание, дезодорация и обеззараживание сточной воды, а также насыщение ее кислородом.

Расход озона на окисление 1 мг нефтепродуктов зависит от степени загрязнения сточных вод и времени контакта их с озono-воздушной смесью.

При невозможности повторного использования или сброса очищенных сточных вод в окружающую среду в районах с высокой испаряемостью их направляют на испарительные пруды, предназначенные для удаления жидкой фазы под воздействием природных факторов испарения.

Испарительные пруды устраиваются на значительном удалении от населенных пунктов. Днище и стенки прудов должны иметь изолирующий экран для предохранения грунтовых вод от загрязнения.

Наличие нефтяной пленки на поверхности пруда затрудняет и препятствует испарению воды. Поэтому содержание нефтепродуктов в воде, подаваемой на испарение, не должно превышать 15-30 мг/л.

Вода из секций испарительного пруда забирается насосами и подается на центробежные форсунки. Распыление ее увеличивает суммарную поверхность контакта жидкости с воздухом, и ускоряется испарение. Неиспарившаяся вода снова подается в секцию пруда.

Различают статистическую и динамическую активность адсорбента. Статистическая активность выражается максимальным количеством вещества, поглощенного единицей объема или массы адсорбента к моменту достижения равновесия.

6.7. Очистка сточных вод от нефтепродуктов биохимическими методами

Растворенные в сточных водах нефтепродукты обезвреживают биохимическим путем, т.е. с помощью микроорганизмов – минерализаторов, которые используют органические вещества в процессе своей жизнедеятельности.

Биохимическое разрушение органических веществ осуществляется как в аэробных, так и анаэробных условиях. Анаэробную очистку сточных вод проводят с использованием анаэробных микроорганизмов-минерализаторов, т.е. не нуждающихся в кислороде. Конечными продуктами анаэробного распада органических веществ являются газы: метан, диоксид углерода, водород, азот, сероводород. В воде остается некоторое количество жирных кислот, сульфидов, гуминовых веществ и других труднорастворимых соединений. Анаэробный процесс осуществляется в двух температурных областях: 20-35⁰ С (т.н. мезофильное сбраживание) и 45-55⁰ С (т.н. термофильное сбраживание). Анаэробный метод применяют при очень большой concentra-

ции органических веществ в производственных сточных водах, чаще для минерализации органических осадков сточных вод.

Конечными продуктами полной аэробной минерализации органических веществ служат диоксид углерода, вода, нитраты, нитриты и другие соединения. В продуктах минерализации остаются некоторые количества неокисленных и трудноокисляемых веществ. Аэробный процесс используют в основном для биохимической очистки сточных вод, содержащих органические загрязнения.

В районах, в которых вообще запрещен сброс сточных вод, а испарительное удаление невозможно по климатическим условиям, обезвреживание сточных вод осуществляется термическим путем (сжиганием).

7. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения

Водоснабжение является одной из важнейших отраслей техники, направленной на повышение уровня жизни людей, благоустройство населенных пунктов, развитие промышленности и сельского хозяйства. Снабжение населения кондиционной водой в необходимом количестве имеет важное социальное и санитарно-гигиеническое значение, предохраняет людей от различных заболеваний, распространяемых через воду.

Данные о качестве питьевой воде основаны на ГОСТе 2874-82 и ограничены 28 ведущими показателями. Для нужд современных городов, промышленных предприятий и энергохозяйств необходимо большое количество воды, строго отвечающей по своим качествам требованиям ГОСТа. Решение этих важных задач требует тщательного выбора источников водоснабжения, строительства очистных сооружений.

Важной водохозяйственной проблемой является плановое проведение широких комплексных мероприятий по защите от загрязнения почвы, воздуха и воды, оздоровление целых рек и речных бассейнов.

Необходимо отметить, что естественные биологические процессы самоочищения водоемов на сегодня недостаточны. Поэтому важное значение в охране водных ресурсов и их рациональном использовании приобретают физико-химические методы улучшения качества воды и обезвреживания стоков, позволяющие повторно использовать воду в технологических процессах, и таким образом снизить нагрузку на водоемы. Применение физико-химической обработки решает проблему использования очищенных сточных вод для нужд технического водоснабжения и создания на этой базе замкнутых циклов.

Источниками водообеспечения централизованных систем водоснабжения являются подземные и поверхностные воды и атмосферные осадки.

Для технического водоснабжения промышленных предприятий можно использовать доочищенные сточные воды.

Состав природных вод постоянно изменяется в результате протекающих в них процессов окисления и восстановления, седиментации диспергированных и коллоидных примесей и солей, как следствие изменения давления и температуры; ионообмена между водой и донными отложениями; обогащения вод микроэлементами вследствие биохимических процессов; смешения вод различного питания. В поверхностных водотоках наблюдается самоочищение воды за счет физических и биологических процессов, чему способствует аэрация, перемешивание, декантация взвесей, разбавление загрязнений в большой массе воды. Под действием простейших водных организмов, микробов-антагонистов, бактериофагов и антибиотиков биологического происхождения, под влиянием биохимических и окислительных процессов погибают патогенные бактерии и вирусы. Самоочищение воды не обеспечивает необходимого ее качества для производственных и хозяйственно-питьевых целей. Поэтому практически всегда поверхностная вода нуждается в кондиционировании ее свойств с их доведением до требований потребителя.

Хозяйственная деятельность человека существенно влияет на состояние водоисточников как в качественном, так и в количественном отношении. Одним из ее факторов является смыв с сельскохозяйственных полей химических удобрений и сброс в водоемы недостаточно очищенных сточных вод и вод тепловых и атомных электростанций. Из-за этого интенсивно развивается планктон и макрофиты, вызывающие зарастание водоемов, повышение цветности воды, возникновение привкусов и запахов, что ухудшает санитарное состояние водоисточников.

Качество воды природных источников определяют по наличию в ней веществ неорганической и органической природы, а также микроорганизмов и характеризуют различными физическими, химическими, бактериологическими и биологическими показателями.

Выбор и оценка качества источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения должны производиться в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.03-87 «Правила выбора и оценка качества источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения».

Различают воду, используемую для: хозяйственно-питьевых целей, а также в отдельных отраслях пищевой и бродильной промышленности; сельскохозяйственных целей – для орошения, в животноводстве; охлаждения; паросилового хозяйства, технологических целей промышленности; заводные нефтяных пластов.

Хозяйственно-питьевая вода должна быть безвредна для здоровья человека, иметь хорошие органолептические показатели и быть пригодной для использования в быту. Основные показатели качества хозяйственно-питьевой воды регламентированы ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством».

Отдельные производства пищевой промышленности, кроме требований ГОСТ 2874-82, предъявляют к воде дополнительные условия. Например, в воде,

используемой в пивоварении, не должны содержаться сульфаты, а концентрация железа не должна превышать 0,1 мг/л; в воде для винокуренного производства не должно содержаться хлоридов магния и кальция; в воде для сахарного производства должно содержаться минимальное количество солей и т.д.

При оценке качества питьевой воды особое внимание уделяется щелочам, т.к. они служат активными пептизаторами и переводят в коллоидное состояние грубодисперсные вещества, создавая опасность загрязнения пара. Однако присутствие в воде щелочи заметно уменьшает растворимость соединений железа, предотвращая коррозию металла. В таких условиях образующийся при коррозии гидроксид двухвалентного железа выделяется из раствора на поверхность металла, образуя плотную защитную пленку. Поэтому рекомендовано поддерживать в питательной воде минимальное содержание щелочи (едкого натра) в пределах 25-50 мг/л.

Обработка воды с целью подготовки ее для питья, хозяйственных и производственных целей представляет собой комплекс физических, химических и биологических методов изменения ее первоначального состава. Под обработкой воды понимают не только очистку ее от ряда нежелательных и вредных примесей, но и улучшение природных свойств путем обогащения ее недостающими составляющими. Методы обработки воды подразделяют на следующие основные группы: а) улучшение органолептических свойств воды (осветление и обесцвечивание, дезодорация и др.); б) кондиционирование минерального состава (фторирование и обесфторирование, удаление ионов тяжелых металлов, обезжелезивание, деманганация, умягчение или обессоливание и др.).

Метод обработки воды выбирают на основе предварительного изучения состава и свойств воды источника, выбранного для использования, и их сопоставления с требованиями потребителя.

7.1. Предочистка фильтрованием через стенки и пористые элементы

При движении воды через сетки, ткани, пористые материалы достигается удаление из нее взвешенных веществ. Процесс осуществляют либо на поверхности, либо в глубине фильтрующего материала. Поверхностное фильтрование происходит при движении воды через объемные элементы из пористых материалов большой толщины (патронные фильтры и фильтры из пористой керамики); сетчатые или тканевые перегородки (фильтрование под давлением или под вакуумом, микрофильтрование); жесткие проницаемые каркасы с предварительно нанесенным фильтрующим слоем.

Основная цель микрофильтрования заключается в удалении планктона, содержащегося в поверхностных водах. При этом удаляются взвешенные частицы растительного, животного происхождения, содержащегося в воде. В зависимости от изменения расходов воды и способности частиц, находящихся в ней, забивать фильтровальные сетки используют различные устройства

для регулирования скорости вращения барабана и один или несколько рядов промывных форсунок.

При мутности воды до 150 мг/л и цветности до 200 град рекомендуют обратку воды флотацией. Это позволяет снизить объем водоочистных сооружений из-за ускорения в 3-5 раз процесса выделения взвеси из воды, отказаться от микрофильтров, улучшить санитарное состояние очистных сооружений.

7.2. Методы обеззараживания воды

При предварительном хлорировании воды, коагулировании ее примесей с последующим отстаиванием и фильтрованием не удается достичь полного удаления болезнетворных микроорганизмов. До 10 % хлоррезистентных бактерий и вирусов, среди которых могут быть и патогенные, сохраняют свою жизнеспособность. Поэтому завершающим этапом подготовки воды питьевого качества является ее обеззараживание. Использование для питья подземной воды в большинстве случаев возможно без обеззараживания.

Качество обеззараживания воды контролируют, определяя общее число бактерий в 1 мл воды и количество индикаторных бактерий группы кишечной палочки в 1 л воды после ее обеззараживания. Согласно ГОСТ 2874-82 общее число бактерий в 1 мл неразбавленной воды должно быть не более 100, а количество бактерий группы кишечной палочки в 1 л – не более 3. Объем воды, в котором содержится одна кишечная палочка, должен быть не менее 300 мл.

В технологии водоподготовки известно много методов обеззараживания воды, которые классифицируют на 4 основные группы: а) термический; б) с помощью сильных окислителей; в) олигодинамия (воздействие ионов благородных металлов); г) физический (с помощью ультразвука, радиоактивного излучения, УФ-лучей).

Из вышеперечисленных методов наиболее широко применяют методы второй группы. В качестве окислителей используют хлор, диоксид хлора, озона, йод, марганцовокислый калий, пероксид водорода, гипохлориты натрия и кальция. В свою очередь из них предпочтение на практике отдают хлору, озону и гипохлориту натрия. Метод обеззараживания воды выбирают руководствуясь расходом и качеством обрабатываемой воды, эффективностью ее предварительной очистки, условиями поставки, транспорта и хранения реагентов, возможностью автоматизации процессов и механизации трудоемких работ.

Обеззараживанию подвергают воду, уже прошедшую предварительные стадии обработки, коагулирование, осветление и обесцвечивание в слое взвешенного осадка (или отстаивание), фильтрование, т.к. в фильтрате отсутствуют частицы, на поверхности или внутри которых могут находиться в адсорбированном виде бактерии и вирусы, оставаясь, таким образом, вне воздействия обеззараживающих агентов.

7.3. Дезодорация воды

Одной из актуальных проблем в области водоподготовки является необходимость дезодорации питьевой воды. Ухудшение вкусовых качеств природных вод вызвано их минеральным и органическим составом. Нежелательные привкусы и запахи придают воде неорганические соединения и органические вещества естественного и искусственного происхождения.

Присутствие в природной воде растворенных органических веществ биологического происхождения является результатом процессов разложения и дальнейшего превращения отмерших высших водных растений, планктонных и бентосных организмов различных бактерий и грибов. При этом в воду выделяется большое количество низкомолекулярных спиртов, карбоновых кислот, оксикислот, кетонов, альдегидов, фенолсодержащих веществ, обладающих сильным запахом.

Органические вещества способствуют развитию микроорганизмов, выделяющих во внешнюю среду сероводород, аммиак, органические сульфиды, дурно пахнущие меркаптаны. Интенсивное развитие и отмирание водорослей вызывает появление в воде полисахаридов, щавелевой, винной и лимонной кислот, а также вещества типа фитонцидов. В продуктах распада водорослей содержание фенола в 20-30 раз превышает ПДК (0,001 мг/л).

Традиционные приемы очистки воды обладают слабо выраженным барьерным действием в основном по отношению к тем химическим загрязнениям, которые находятся в воде в виде взвесей и коллоидов или переходят в нерастворимую форму в процессе очистки и предварительной обработки хлором. По отношению к таким загрязнениям барьерную роль очистных сооружений повышают путем соответствующего подбора реагентов и высокой степени осветления воды.

Универсальных методов дезодорации воды на сегодня не существует, но использование некоторых из них в сочетании обеспечивает требуемую степень очистки. Так, если вещества, вызывающие неприятные привкусы и запахи, находятся во взвешенном и коллоидном состоянии, то хорошие результаты дает их коагулирование. Привкусы и запахи, обусловленные растворенными в воде неорганическими веществами, удаляют дегазацией, обезжелезиванием, обессоливанием и др. Запахи и привкусы, вызванные присутствием в воде органических веществ, отличаются большой стойкостью, поэтому их устраняют путем окисления и сорбции.

Одним из недостатков окислительного метода является необходимость дозирования окислителя в исключительно точном соответствии с уровнем и видом загрязнения воды, что крайне затруднительно, если иметь в виду сложность и длительность многих химических анализов.

Более надежным и экономичным считают применение фильтров с гранулированным активным углем, используемым в качестве фильтрующей загрузки.

Фильтры, загруженные гранулированным активным углем независимо от колебания уровня загрязнения воды, являются постоянно действующим препятствием по отношению к сорбируемым веществам. Но, серьезной проблемой для применения данного метода очистки воды является сравнительно малая поглощающая способность угля, что требует частой его замены или регенерации.

Установлено, что из воды хорошо сорбируются активным углем гидрофобные вещества. Менее эффективно сорбируются активным углем более сильные органические электролиты и многие органические ациклические соединения.

Необходимо отметить, что в условиях повышенного антропогенного загрязнения водоемов для дезодорации воды, удаления токсичных микрозагрязнений следует сочетать методы окисления, сорбции и аэрации.

8. Очистка воды от фтора и железа. Методы обезжелезивания воды

Исходя из ГОСТ 2874-54, содержание фтора в питьевой воде не должно превышать 2,5 мг/л. Поэтому в настоящее время практическое применение нашли несколько методов удаления из воды избыточного фтора: а) сорбция свежевывающим осадком гидроксида магния или алюминия; б) сорбция гранулированным активированным оксидом алюминия; в) сорбция гранулированным гидроксилпатитом.

До выбора метода обезжелезивания должно проводиться ее пробное обезжелезивание, т.к. количественное содержание железа, обычно указываемое в анализах, не дает представления о форме, в которой железо присутствует в воде. Пробное обезжелезивание воды заключается в моделировании обезжелезивающей установки по одному из методов удаления железа из воды: а) аэрацией воды, с последующим ее отстаиванием и фильтрованием; б) коагулированием; в) известкованием; г) хлорированием и коагулированием.

Пробное обезжелезивание воды необходимо проводить у источника водоснабжения сразу после взятия пробы воды, т.к. при транспортировании воды форма железа может измениться, и результаты опыта не будут правильными.

9. Методы дегазации воды

Дегазацией называют процесс удаления из воды растворенных в ней или образующихся в результате ее обработки газов. В основном из воды приходится удалять диоксид углерода, сероводород, кислород и метан. Первые три газа вызывают или катализируют процессы коррозии металла, а диоксид углерода еще вызывает коррозию бетона. Метан, который выделяется из воды в процессе ее обработки, образует с воздухом в помещении водоочистного комплекса взрывоопасную смесь, а сероводород еще придает воде неприятный запах.

Существуют физические и химические методы дегазации воды. Сущность физических методов дегазации заключается в том, что вода с удаляемым газом приводится в контакт с воздухом, если парциальное давление этого газа в воздухе близко к нулю, или создаются условия, при которых растворимость газа в воде становится ничтожно малой.

С помощью первого метода, т.е. аэрации воды, обычно удаляют свободную углекислоту и сероводород, т.к. парциальное давление этих газов в атмосферном воздухе близко к нулю.

Ко второму физическому методу обычно прибегают при удалении из воды кислорода. В данном случае из-за значительного парциального давления кислорода в атмосферном воздухе аэрацией воды кислорода удалить невозможно, поэтому воду доводят до кипения, в результате чего растворимость всех газов в ней падает до нуля. Для этого используют или прием нагревания воды, или понижение давления до величины, при которой вода кипит без дополнительного подогрева в вакуумных дегазаторах.

Для удаления из воды растворенных газов используют различные типы дегазаторов, например такие, как пленочные с различного рода насадками, работающие в условиях противотока дегазируемой воды и воздуха, подаваемого вентилятором; пенные; вакуумные и другие.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Некоторые примеры технологических схем очистки природных и сточных вод

Фильтр для установки в колодце-дождеприемнике

Расход куб.м. в час – не более:

- 1) хозяйственно-фекальные (городские) и сходные по составу промышленные стоки; системы оборотного водоснабжения; ливневые стоки при очистке на локальных очистных сооружениях – 2000;
- 2) стоки от животноводческих комплексов и аналогичных объектов; сильно загрязненные промышленные стоки – 100;
- 3) осадки и шламы с влажностью более 99 %; стоки с переменным и/или неизвестным составом загрязнений; стоки, не допускающие контакта с атмосферой – 2;
- 4) поверхностный (ливневый) сток при обработке непосредственно в колодце-дождеприемнике – без ограничения расхода.

Реконструкция очистной станции промышленных ливнестоков

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

- Суммарный объем барабанов – 3-4,5 м.куб.
- Суммарный объем загрузки фильтров – 1,25 м.куб.
- Транспортный вес оборудования – 4 тонны
- Время монтажа – 8 человеко-часов

ЗАГРЯЗНЕННОСТЬ ВОДЫ ЧЕРЕЗ МЕСЯЦ ПОСЛЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

- Взвешенные вещества – 5 мг/л (исх. 65)
- Жиры – до 0,1 мг/л (исх. 14)
- Нефтепродукты – до 0,1 мг/л (исх. 8)
- Железо – 0, мг/л (исх. 5)

Установка BIOTAL

предназначена для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод жилых и общественных зданий, биологически очищаемых промышленных сточных вод небольших производств, автозаправочных станций (комплексно-хозяйственно-бытовых, дождевых и сточных вод автомоек)

BIOTAL – реализация ряда новых, охраняемых патентами, технических решений, позволивших комплексно решить традиционные проблемы малых очистных сооружений.

Производительность установок BIOTAL от 1,5 до 1000 м³/сут. Установки BIOTAL производительностью до 200 м³/сут изготавливаются серийно из ударопрочного и долговечного пластика фирмы Simona (Германия). Установки большей производительности состоят из типовых модулей на 100 или 200 м³/сут.

BIOTAL устанавливается под землей, полузаглубленно или в отдельно стоящем здании.

Главные отличия технологии BIOTAL от имеющихся на рынке систем биологической очистки: не требуется ассенизационная машина для вывоза продуктов очистки.

Установка производит в результате процесса очистки два конечных продукта, пригодных для непосредственного использования: техническую воду, пригодную для использования во вторичном водообороте; органоминеральные удобрения в форме стабилизированного избыточного активного ила.

Технология очистки разработана таким образом, что при обработке сточных вод не происходит выделение метана и сероводорода, благодаря чему неприятный запах отсутствует на всех этапах обработки сточных вод, что позволяет размещать установку в непосредственной близости к объекту канализования.

Установка полностью автоматизирована, не требует постоянного обслуживающего персонала. Управление процессом очистки производится программным модулем Mitsubishi (Япония), что позволяет оптимизировать происходящие процессы с точки зрения энергозатрат и ресурса техники, в частности, обеспечивает последовательное автоматическое переключение установки в первый, во второй, а затем – в третий режим экономии, при отсутствии притока сточных вод соответственно 1, 24 и 168 часов, и в форсированный режим ± при поступлении сточных вод в количестве, превышающем норму. При помощи инфракрасного блока контроля TELCO (Дания) поддерживается постоянная концентрация активного ила. На дисплее контролера отображается актуальное состояние работы установки, какую фазу очистки сточных вод осуществляет установка в данный момент времени, какие агрегаты работают, и в каком режиме функционирует установка (нормальном, экономичном или форсированном).

Обеспечивается аварийная сигнализация при: отключении электроэнергии; выходе из строя любого из агрегатов; заполнении приемной камеры грубыми нечистотами.

При отключении электроэнергии в установках (до 5 м³/сут) вытесняется из своего объема ранее очищенная вода. В дальнейшем установка работает как многоступенчатый отстойник, обеспечивая очистку сточных вод от жиров и поверхностных нечистот – главных "врагов" дренажных систем. При появлении электропитания установка переходит в нормальный режим работы.

Управляемыми эрлифтами установки создается аккумулирующий объем, обеспечивающий прием залпового сброса сточных вод, что позволяет избежать выноса неочищенной воды. Это обеспечивает соблюдение самых жестких требований, предъявляемых к малогабаритным водоочистным установкам.

За счет особенностей технологического процесса установка выдерживает сброс стоков с повышенными концентрациями химических веществ (марганец, хлор и т.п.), применяемых для промывки систем очистки питьевой воды, что позволяет использовать установку в высокотехнологичных системах водоснабжения и канализации.

Установка изготавливается из полипропилена, который химически не активен, не подвержен коррозии, не пропускает влагу, установка имеет небольшие габариты и малый вес, что позволяет избежать значительных затрат на строительно-монтажные работы.

Все элементы установки, которые со временем могут потребовать ремонта, съемные, так что при ремонте нет необходимости останавливать работу установки или откачивать из нее воду.

В период пуска-наладки и запуска установки в эксплуатацию не требуется протока через нее сточных вод, что позволяет избежать сброса неочищенных сточных вод в водоприемник в период наладки. По мере заполнения, без оттока из установки, в каждом реакторе поступающая сточная вода проходит полный цикл очистки – аэрацию и перемешивание при дефиците воздуха. За период 14 дней активный ил будет практически сформирован, и степень очистки сточных вод будет близка к проектной.

Благодаря новым техническим решениям, высокой надежности и долговечности компонентов установка BIOTAL работает долговременно и стабильно с малыми энергозатратами, обеспечивая качественную очистку сточных вод.

Эффективность очистки сточных вод

Показатель	Значение на установке BIOTAL			Норматив
	Вход	Выход		
		без фильтра	с фильтром	
БПК5, мг O ₂ /л	390	5-7	3	15
ХПК, мг O ₂ /л	480	50	25	100
NH ₄ - N мг/л	20	1	0,2	2
Взвеш. вещества, мг/л	220	5-8	3	15
Коли - индекс	не лимит.	1000	1000	1000

Основные характеристики установок BIOTAL

Тип установки очистки сточных вод	Расчет. к-во об-служ. жителей	Приток (м ³ /сут)	Потр. мощ. (Вт.)	1 реж. (Вт.)	2 реж. (Вт.)	3 реж. (Вт.)	Цена установки (евро)	
BIOTAL-1.5	4	1,5	176	99	74	50	3480	
BIOTAL-2	6	2,0	176	99	74	50	3960	
BIOTAL-3	8	3,0	263	148	111	74	5040	
BIOTAL-4	12	4,0	348	196	147	98	7550	
BIOTAL-5	18	5,0	348	196	147	98	8040	
BIOTAL-7	30	7,0	848	606	454	303	11500	
BIOTAL-10	40	10,0	851	608	456	304	14160	
BIOTAL-15	75	15,0	1691	1208	906	604	17930	
BIOTAL-20	100	20,0	1915	1368	1026	684	23950	
BIOTAL-25	125	25,0	2481	1772	1329	886	26600	
BIOTAL-30	150	30,0	2977	2126	1594	1063	32250	
BIOTAL-40	200	40,0	3969	2834	2125	1417	42940	
BIOTAL-50	250	50,0	4962	3544	2658	1772	49550	
BIOTAL-100	500	100,0	9923	7088	5316	3544	92800	
BIOTAL-200	1000	200,0	Согласно проекту					
BIOTAL-500	2500	500,0						
BIOTAL-1000	5000	1000,0						

СЕПТИКИ Уропог – системы очистки сточных вод и канализации для коттеджа

СЕПТИК – сооружение для очистки небольших количеств (до 25 м³/сут) бытовых сточных вод. Представляет собой подземный отстойник горизонтального типа, состоящий из 1 или нескольких камер, через которые протекает сточная жидкость.

Блага цивилизации в виде сетей водоснабжения и канализации остаются в городе, когда мы из него выезжаем. Природа, одаривая нас тишиной и умиротворением, создает и некоторые неудобства. В городах и крупных населенных пунктах канализация осуществляется с помощью городских инженерных систем. А там, где их нет, на помощь приходят индивидуальные системы очистки сточных вод.

Городские инженерные сети водоснабжения и канализации обычно отсутствуют за пределами населенных пунктов. Там канализация, как правило, осуществляется при помощи локальных систем очистки сточных вод.

В системе очистки сточных вод можно использовать самоочищающую способность почвы. Сущность процесса почвенной очистки состоит в обеспечении эффективной очистки сточных вод на земельном участке, без создания антисанитарных условий или загрязнения природы.

Индивидуальная система очистки сточных вод располагается на собственном земельном участке. Если система очистки воды функционирует неудовлетворительно, то от этого страдает прежде всего лично Вы. Поэтому имеет смысл проследить за тем, чтобы монтаж системы осуществлялся надлежащим образом и компоненты системы работали так, как положено, и применяемые в ней материалы были высококачественными.

Установка, не загрязняющая окружающую среду, о существовании которой можно даже забыть, создает комфортные условия для жизни. Она не распространяет запах, являющийся доказательством непригодной системы канализации, и протекающие стоки не являются угрозой растениям и поверхностным водам. Неуправляемые сточные воды легко попадают, например, в колодцы, загрязняя питьевую воду. Грунтовые воды и воду в местах для купания необходимо защищать от попадания в них неочищенных стоков.

Одна из таких, хорошо себя зарекомендовавших систем, – финская Уропог Sako. Она имеет гигиенический сертификат Госсанэпидслужбы и сертифицирована по ГОСТу, рассчитана на температурные режимы, близкие к российским. Это хорошо действующая система очистки сточных вод не только не вредит окружающей среде, но и позволяет уменьшить затраты на строительство благодаря простоте обслуживания и длительному сроку службы. В ее основе – простое и дешевое решение проблемы очистки сточных вод в фильтрующих грунтах за счет использования самоочищающих способностей почвы. Она устанавливается на собственном участке. При этом не страдает внешний вид земельного участка, так как система монтируется под землей и скрыта от глаз. Она не распространяет запах, и в этом ее преимущество перед канализацией. Протекающие стоки не попадают в колодцы, не угрожают жизни растений, не загрязняют поверхностные и грунтовые воды, места для купания.

Следует отметить, что все вышеперечисленные достоинства работают при условии правильного монтажа системы. Если допущены ошибки, то страдают в первую очередь владельцы участка. Поэтому производители Uronog Sako рекомендуют владельцам тщательно выполнять все инструкции по монтажу, применять высококачественные материалы, а еще лучше – прибегнуть к помощи опытных специалистов.

Uronog Sako рассчитана на обслуживание как одного дома, так и нескольких индивидуальных домов. Она представляет собой полный комплект оборудования, необходимый для осаднения, фильтрации стоков. Весь он умещается на прицепе автомобиля. Приступая к монтажу системы, специалисты учитывают не только количество сточных вод, но и ряд местных факторов: грунт и грунтовые породы, грунтовые воды и колебания уровня вод, высотное расположение и рельеф местности, расположение водозабора, близость и рельеф скального грунта, удаленность от водных систем, климат и подверженность грунта замерзанию. Для отстойника и полей следует выбрать место так, чтобы над ним не проходило автотранспортное движение.

Установки серии ЗЕВС-16 для чистки труб

Компактные установки серии ЗЕВС-16 предназначены для очистки внутренних сетей отопления и водоснабжения, теплообменников.

Принцип действия: электрический разряд на конце рабочего кабеля приводит к возникновению ударной волны и гидродинамических потоков, разрушающих отложения и накипь любой природы.

Артикул	Название	Диаметр прочищаемых труб*, мм	Максимальная длина прочищаемых труб, м**	Вес установки, кг	Габариты, мм	Мощность, Вт
Z-162	ЗЕВС-162	7-25 (50*)	40	62	500x450x250	1500
Z-163	ЗЕВС-163	7-20 (40*)	30	39	600x500x350	1500

* – трубы сетей водоснабжения, отопления и канализации

** – при соответствующем рабочем кабеле

Особенности: прочистка труб от отложений и накипи любой прочно-сти; не повреждается очищаемое оборудование; возможность очистки гнутых и спиралевидных труб; отсутствие механически изнашивающихся частей;

автоматическая сигнализация о плохом заземлении; в комплекте два вида рабочего кабеля; устройство защитного отключения.

Комплектация: установка ЗЕВС, рабочий кабель 2x20 м, рабочий костюм, перчатки.

Дополнительные аксессуары: устройство для очистки аппаратом ЗЕВС в сухом помещении (ZA-1); устройство для подачи воды в горизонтальный теплообменник при очистке установками ЗЕВС (ZA-2); устройство для очистки вертикальных U-образных теплообменников (ZA-3); радиопереговорное устройство (ZA-5)

Сопутствующее оборудование: устройство Торнадо (ТО) (рекомендуется для предварительного засверливания труб, имеющих прочные отложения, занимающие более 50% сечения трубы); пневмопистолет Тайфун (ТН) (рекомендуется для очистки радиаторов отопления, продувки труб теплообменника после очистки, устранения засоров в канализации).

Примеры применений: очистка сетевых подогревателей; очистка змеевиков и систем охлаждения; очистка воздухо- и маслоохладителей; очистка стояков и труб разводки водоснабжения; очистка канализации диаметром до 50 мм (только ЗЕВС-162).

Дренажные системы

Дренаж собирает в области фундамента всю оказавшую разрушительное действие воду. Кроме того, в случае необходимости дренаж предотвращает подъем грунтовых вод слишком быстро к основанию дома. Предохранение фундамента дома и прилегающей к нему территории от разрушительного действия воды важно как с точки зрения состояния дома, так и с точки зрения условий жизни проживающих в нем людей. Для предохранения здания от разрушающего воздействия сырости и плесени, для осушения прилегающих территорий применяются осушительные системы частных домов. Особенно хорошо зарекомендовали себя на российском рынке система дренажа и канализации дождевой воды финского производства Uropog. Ее отличает простота, качество и надежность. Uropog предусматривает дренаж почвенных вод и канализацию дождевой воды.

Устройство такой системы начинается с монтажа дренажной системы. Дренажные трубы прокладывают вдоль дома в траншее, где рассыпан дренажный слой гравия, хорошо пропускающий воду. Сама система представляет собой гофрированную трубу из ПВХ с гладкой внутренней стенкой диаметром 110 или 117 миллиметров и отверстиями. Большая площадь отверстий обеспечивает эффективное осушение. Повороты и ответвления трубопровода делаются при помощи свободно гнущихся патрубков без использования прокладок. Уложенные дренажные трубы засыпают гравием. Затем траншею с трубой и гравием засыпают землей, из которой предварительно выбирают все камни. Если в здании есть помещения, находящиеся под зем-

лей, то на внешней стенке фундамента делается гидроизоляция. Чтобы уменьшить всасывание дождевой воды в почву, находящуюся в непосредственной близости от фундамента, поверхностный слой почвы и расположенный под ней утрамбованный слой земли накрывают полиэтиленовой пленкой и укладывают ее под наклоном от дома.

Нефтеочистители

Объекты применения локальных комплексов очистки нефтесодержащих сточных вод

Прием нефтесодержащих сточных вод может быть осуществлен от гаражей, автостоянок, автомастерских, индивидуальных моечных боксов для автомашин, автомоек, автозаправочных станций, станций технического обслуживания автомобилей, автопарков, авторемонтных предприятий, складов нефтепродуктов (нефтяных терминалов), теплоэнергетических объектов (дизель-электрических и компрессорных станций, котельных с мазутным хозяйством).

Нефтесодержащие сточные воды следует подразделять на производственные и поверхностные сточные воды. Производственные сточные воды могут быть представлены моечными сточными водами от мойки подвижного транспорта, обмывочными сточными водами от обмывки загрязненных поверхностей и смыва проливов нефтепродуктов, промывными сточными водами от промывки деталей двигателя, шасси и кузова автомобиля с целью их очистки в автомастерских и авторемонтных предприятиях. Поверхностные сточные воды (поверхностный сток) поступают в виде дождевых и талых вод от газонов, дорожных покрытий и других открытых грунтовых поверхностей.

Локальные комплексы для очистки нефтесодержащих сточных вод включают следующие сооружения и устройства: каналы для сбора воды, песколовки, пескоуловители с сигнальным устройством, "сухие" колодцы, песко-маслоуловители, пескоилоотделители (отстойники), нефтеотделители с тонкослойными блоками, нефтеотделители с коалесцирующими модулями, нефтеотделители с коагулятором, колодцы для отбора проб, технические колодцы, сигнализатор уровня всплывших нефтепродуктов, блок доочистки с сорбционным фильтром.

Жироочистители

Объекты применения локальных комплексов очистки жиросодержащих сточных вод

Прием жиросодержащих сточных вод может быть произведен от предприятий общественного питания (столовых, ресторанов, баров и гриль-баров, кухонь гостиниц, продовольственных магазинов, предприятий готовых обедов), предприятий по производству мыла и стеарина, предприятий по производству маргарина и растительного масла, малых предприятий по переработке мясных и рыбных продуктов.

Локальные комплексы для очистки жиросодержащих сточных вод включают следующие сооружения и устройства: грязеуловители; жируловители; жиροотделители; технические колодцы; сигнализатор слоя жира и подпора сточных вод.

Электромеханический аппарат для прочистки труб MR (Крот-Мини) Крот-Мини

Компактный и достаточно мощный аппарат для очистки внутридомовых канализационных сетей и других трубопроводов диаметром до 150 мм. Удобная конструкция со спиралью в барабане делает приятной любую "грязную" работу. Для широкого круга потребителей от домовладельцев до служб ЖКХ, гостиниц, автозаправок, промышленных предприятий.

Технические характеристики:

Модификация	Длина спирали, м	Диаметр прочищаемых труб, мм	Количество насадок, шт	Вес в упаковке, кг
MR-A	15,0	25 – 100	4	26,8
MR-B	22,5	25 – 100	4	30,9
MR-C	15,0	32 – 150	4	30,9
MR-D	22,5	32 – 150	4	36,4
MR-E	30,0	32 - 100	4	36,4

Электропитание: 220 В; Мощность: 450 Вт; Крутящий момент: 30 Нм

Особенности: спирали "FLEXICORE", на основе стального закаленного троса, обвитого закаленной спиралью, обладают непревзойденной прочностью и достаточной гибкостью. Спирали настолько прочны, что имеют гарантию 1 год на работу в любых условиях; большой крутящий момент позволяет удалять стойкие загрязнения; спираль находится в барабане, что облегчает переноску и делает работу более чистой и удобной; 4 различных насадки позволяют выполнять полную прочистку труб и удаление посторонних предметов; корпус имеет двойную изоляцию (СЕ стандарт); аппарат комплектуется УЗО, что позволяет использовать его даже во влажных помещениях.

Установка очистки промывных вод «УОПВ»

Установка предназначена для очистки промывных вод гальванического производства, содержащих тяжёлые металлы.

Установка представляет собой комплекс оборудования, включающий следующие узлы: узел предочистки; узел глубокой очистки и обессоливания на двухступенчатом обратноосмотическом модуле; узел реагентной обработки концентрата с последующим разделением суспензии; узел выпарки.

Производительность ($\text{м}^3/\text{час}$) - 1–25; Степень очистки (%) - 98,0.

Установка регенерации отработанного электролита хромирования «УРЭХ»

Установка предназначена для регенерации отработанного электролита хромирования (ОЭХ) с целью повторного использования в ваннах хромирования.

Установка представляет собой комплекс оборудования, включающий: узел ультрафильтрации; узел электромембранной ОЭХ с использованием электроднализатора с ионоселективными мембранами.

Возможна работа отдельных узлов установки как самостоятельных.

Производительность ($\text{м}^3/\text{мес.}$) – 1,2-1,4; Степень очистки (%) – 80,0-90,0.

Установки регенерации и очистки отработанных травильных растворов кислот (ОТР) «УРТР-1», «УРТР-2», «УРТР-3»

Предназначены для регенерации кислот из ОТР на основе серной, соляной, фтористоводородной, ортофосфорной и других кислот и их смесей с одновременной очисткой от примесей тяжелых металлов.

Комплекс оборудования включает: узел механической очистки; электромембранный модуль с ионоселективными мембранами; узел предочистки на плоскопараллельном мембранном модуле (при наличии в отработанном растворе высокомолекулярной органики и ПАВ).

Производительность по умягчённой воде ($\text{м}^3/\text{сут}$) – 0,05-0,6; Выход регенерированной кислоты (%) – до 95,0.

Комплексные очистные сооружения гальванических производств «УМГ»

Установки предназначены для очистки промывных вод и регенерации отработанных травильных растворов и электролитов: хромирования, никелирования, меднения, цинкования, электрополирования.

Комплексная установка очистки сточных вод гальванического производства включает четыре основных узла: узел очистки промывных вод; узел регенерации моющих и обезжиривающих растворов; узел регенерации растворов электролитных ванн; узел регенерации отработанных травильных растворов.

Производительность по очищенной воде ($\text{м}^3/\text{час}$) – 1,0-25,0; Степень очистки от солей тяжелых металлов (%) – не менее 98,0; Степень использования воды (%) – не менее 95,0.

Установка регенерации соляной кислоты из отработанных травильных растворов «ОТР», содержащих хлорид железа «УРТР-4»

Комплекс оборудования, включающий узлы: предочистки; ультрафильтрации; электролиза; гидролиза; адсорбции.

Производительность ($\text{м}^3/\text{час}$) – 0,300; выход соляной кислоты (в пересчете на Cl – ионы), % – не менее 90,0; концентрация регенерированной кислоты, в % масс. – 20 ± 4 .

Ультрафильтрационные установки для разделения водомасляных эмульсий «УМ-Т» и «УМ-Т/ФСУ»

Ультрафильтрационные установки с трубчатыми ультрафильтрами БТУ 0,5/2 предназначены для: регенерации отработанных моющих и обезжиривающих растворов, утилизации отработанных смазочных – охлаждающих жидкостей (СОЖ); улавливания и концентрирования масел и нефтепродуктов постов мойки автотранспортных средств, трюмовых (ляльных) вод судов, балластных вод танкеров, сточных вод, содержащих коллоидные и механические загрязнения, высокомолекулярную органику, эмульгированные масла и другие примеси.

В качестве перерабатываемых сред могут быть: обезжиривающие моющие растворы (ОМР), используемые для мойки металлических поверхностей перед ремонтом или сборкой узлов машин, перед нанесением гальванопокрытий или перед окраской; отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), применяемые для интенсификации процессов резания, шлифования, прокатки, волочения металлов; сточные воды масложиркомбинатов; трюмовые воды судов; сточные воды постов мойки автомашин и другой техники; отстойные воды нефтебаз, балластные воды танкеров, нефтесодержащие воды от очистки акваторий портов и платформ по добыче нефти в море и др.; сточные воды содержащие замасливатели от производства стекловолокна, стеклотканей, синтетических волокон, других эмульсий типа «масло в воде».

Установка представляет собой комплекс оборудования, включающий узлы ультрафильтрации и адсорбции.

Производительность, $\text{м}^3/\text{час}$ – 0,15-6,0; Селективность, %: по взвешенным веществам - 99,9; по нефтепродуктам: УМТ – до 98,0; УМТ-ФСУ – не менее 99,0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кульский Л.А. Основы физико-химических методов обработки воды. – М., 1962. – 220 с.
2. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. – Киев, 1986. – 351 с.
3. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М., 1987. – 479 с.
4. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод. – М., 1977. – 208 с.
5. Строкач П.П., Кульский Л.А. Практикум по технологии очистки природных вод. – Минск, 1980. – 319 с.
6. Максимов В.Ф. и др. Очистка и рекуперация промышленных выбросов. – М., 1981. – 639 с.
7. Методы анализа природных и сточных вод. – М.: Наука, 1977. – 258 с.
8. Хаммер М.Дж. Технология обработки природных и сточных вод. – М., 1979. – 400 с.
9. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Контроль качества воды. – М., 1986. – 158 с.
10. Кожин В.Ф. Очистка питьевой и технической воды. Примеры и расчеты. – М., 1971. – 303 с.
11. Кульский Л.А. и др. Химия и микробиология воды: Практикум. – Киев, 1987. – 174 с.
12. Карелин Я.А., Перевалов В.Г. Очистка сточных вод от нефтепродуктов.-М.-1961.
13. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. – Л., 1983.
14. Полеков С.И. Повышение эффективности водоснабжения химических и нефтехимических предприятий. – М., 1983.
15. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: Изд-во МГУ. – 1996.
16. Николадзе Г.И., Сомов А.А. Водоснабжение. – М. – Стройиздат. –1995.
17. Материалы поисковых Интернет-сайтов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава I. Водные ресурсы и проблема воды. Требования к воде.	
Выбор источника водоснабжения.....	5
1. Отбор, консервация и хранение проб воды для анализа.....	7
2. Физико-химические и химические показатели природных вод...	9
3. Классификация природных вод.....	11
4. Основные методы опреснения природных вод.....	13
4.1. Опреснение соленых вод методом дистилляции.....	13
4.2. Опреснение соленой воды методом дистилляции с использо- ванием промежуточных гидрофобных теплоносителей.....	16
4.3. Закономерности процесса образования накипи при опреснении.....	17
4.4. Механизм процесса накипеобразования.....	20
4.5. Методы предотвращения накипеобразования на поверхности нагрева теплообменной аппаратуры опреснительных установок...	23
4.5.1. Реагентные методы обработки соленой воды.....	24
4.5.1.1. Метод контактной стабилизации.....	24
4.5.1.2. Обработка морской воды антинакипинами.....	25
4.5.1.3. Метод предварительного подкисления.....	25
4.5.1.4. Метод ионообменного умягчения в сорбционных колоннах.....	26
4.5.1.5. Дистилляция при низких температурах.....	27
4.5.1.6. Термический и термохимический методы умягчения мор- ской воды.....	27
4.5.1.7. Принципиальная схема работы термохимической опрес- нительной установки.....	29
4.5.1.8. Обработка воды хлорным железом.....	30
4.5.2. Безреагентные методы обработки соленой воды.....	31
4.5.2.1. Магнитная обработка воды.....	31
4.5.2.2. Ультразвуковая обработка воды.....	33
4.5.2.3. Электроразрядный и электрополяризационный способы обработки воды.....	34
4.5.2.4. Основы процесса электрохимического опреснения воды...	34
4.5.2.5. Ионитовые мембраны.....	36
4.6. Гелиоопреснение. Метод солнечной дистилляции.....	37
4.6.1. Солнечные опреснители парникового типа.....	38
4.6.2. Солнечные опреснители с вынесенной зоной конденсации...	38
4.6.3. Солнечные опреснители, совмещенные с крышами- бассейнами.....	38
4.6.4. Тепловой баланс и принцип расчета солнечных опреснителей...	39
4.7. Опреснение воды вымораживанием в естественных условиях.	40
4.7.1. Опреснение воды вымораживанием в искусственных условиях....	42

4.7.2. Замораживание воды охлаждением через теплопередающую стенку.....	42
4.7.3. Замораживание путем испарения соленой воды под вакуумом...	43
4.7.4. Прямое замораживание соленой воды при непосредственном контакте ее с гидрофильными хладагентами.....	44
4.7.5. Газгидратный процесс опреснения воды.....	44
4.8 Опреснение воды методом ионного обмена.....	46
4.8.1. Характеристика ионитов и факторы, влияющие на ионный обмен	49
4.8.2. Выбор схемы ионитового обессоливания воды.....	50
4.9. Опреснение воды методом обратного осмоса.....	50
4.10. Опреснение природных вод методом экстракции.....	52
5. Очистка окрашенных сточных вод.....	53
5.1. Методы очистки сточных вод.....	55
5.2. Метод реагентной деструкции	57
5.3. Метод электрохимической деструкции	58
5.4. Режимные параметры электролиза. Метод электрокаталитической деструкции.....	60
5.5. Особенности окисления органических загрязнений в процессе гетерогенно-каталитического разложения активного хлора	62
5.6. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки сточных вод	63
5.6.1. Получение и свойства флокулянтов	67
5.6.2. Флокулянты природного происхождения	68
5.6.3. Синтетические высокомолекулярные флокулянты	69
5.7. Внутриводочная очистка и утилизация сточных вод.....	72
6. Очистка сточных вод от нефтепродуктов.....	76
6.1. Очистка сточных вод в нефтеловушках	77
6.2. Отстаивание сточных вод с нефтепродуктами в песколовках...	78
6.3. Очистка сточных вод в гидроциклонах.....	78
6.4. Очистка сточных вод от нефтепродуктов фильтрованием.....	79
6.5. Очистка сточных вод от нефтепродуктов флотацией.....	79
6.6: Очистка сточных вод от нефтепродуктов физико-химическими и химическими методами.....	80
6.7. Очистка сточных вод от нефтепродуктов биохимическими методами.....	81
7. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения..	82
7.1. Предочистка фильтрованием через стенки и пористые элементы...	84
7.2. Методы обеззараживания воды.....	85
7.3. Дезодорация воды.....	86
8. Очистка воды от фтора и железа. Методы обезжелезивания воды.....	87
9. Методы дегазации воды.....	87
Приложение.....	89
Литература.....	100

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Шаов Абубекир Хасанович
Хараев Арсен Мухамедович

ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Редактор *Л.Б. Казанчева*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Е.Г. Скачкова*

Изд. лиц. Серия ИД № 06202 от 01.11.2001.
В печать 11.03.2005. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Печать трафаретная. Бумага газетная. 6.04 усл.п.л. 6.0 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. Заказ № 4382.
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Полиграфическое подразделение КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.