

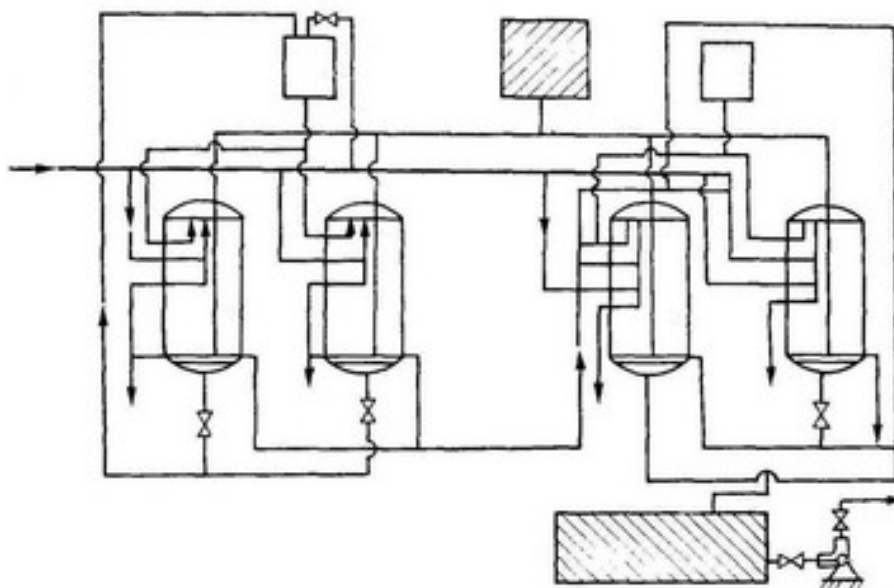
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ІМЕНІ О. М. БЕКЕТОВА

К. Б. Сорокіна

СПЕЦІАЛЬНІ МЕТОДИ ВОДОПІДГОТОВКИ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 5-6 курсів денної і заочної
форм навчання спеціальностей
7.06010108 «Водопостачання та водовідведення» та
7.06010302 «Раціональне використання і охорона водних ресурсів»)*



ХАРКІВ – ХНУМГ – 2014

Сорокіна К. Б. Спеціальні методи водопідготовки: Конспект лекцій (для студентів 5-6 курсів денної і заочної форм навчання спеціальностей 7.06010108 «Водопостачання та водовідведення» та 7.06010302 «Раціональне використання і охорона водних ресурсів») / К. Б. Сорокіна; Харк. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Х. : ХНУМГ, 2014. – 96 с.

Автор: К. Б. Сорокіна

Рецензент: доц., канд. техн. наук В. О. Ткачов

Рекомендовано кафедрою водопостачання, водовідведення та очищення вод, протокол № 1 від 27.08.2013 р.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	4
ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО СКЛАД ГОМОФАЗНИХ ДОМІШОК ПРИРОДНИХ ВОД.....	5
ЗМ 1.1. ЗМ'ЯКШЕННЯ. ІОННИЙ ОБМІН. ДЕЗОДОРАЦІЯ. ФТОРУВАННЯ. ДЕФТОРУВАННЯ.....	7
Тема 1. Зм'якшення води.....	7
Тема 2. Застосування іонного обміну для очистки води.....	16
Тема 3. Дезодорація води.....	25
Тема 4. Фторування води.....	34
Тема 5. Дефторування води.....	40
ЗМ 1.2. ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ. ОПРІСНЕННЯ І ЗНЕСОЛЕННЯ.....	45
Тема 6. Знезалізнення води.....	45
Тема 7. Опріснення і знесолення води.....	56
ЗМ 1.3. ДЕГАЗАЦІЯ. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ОБРОБКА. СПЕЦІАЛЬНІ МЕТОДИ.....	72
Тема 8. Дегазація води.....	72
Тема 9. Електрохімічна обробка води.....	77
Тема 10. Радіаційне очищення води.....	86
Тема 11. Очищення води від радіоактивних елементів.....	91
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	96

ВСТУП

Навчальна дисципліна “Спеціальні методи водопідготовки” належить до циклу нормативних дисциплін із спеціальностей 7.06010108 «Водопостачання та водовідведення» та 7.06010302 «Раціональне використання і охорона водних ресурсів».

Предметом вивчення дисципліни “Спеціальні методи водопідготовки” є методи, способи, технологічне оформлення та конструктивні особливості апаратів для видалення з природних та стічних вод речовин, які знаходяться у розчиненому стані.

Метою вивчення дисципліни є формування у майбутніх фахівців знань, пов’язаних з вирішенням питань очищення води від розчинених в ній домішок для доведення якості природної води до показників питної, підготовки глибокоочищеної води, а також обробки стічних вод з метою виділення з них цінних речовин, організації безстічного водопостачання та зменшення шкідливого впливу стічних вод на навколишнє середовище.

Основними завданнями, що мають бути вирішені в процесі викладення дисципліни, є теоретична і практична підготовка студентів з таких питань:

- основні положення та вимоги державних стандартів до якості води, використовуваної для питного та технічного водопостачання;
- класифікації домішок природних вод та процесів підготовки води відповідно до фазово-дисперсного стану домішок;
- основні процеси, які можуть бути застосовані для видалення з води розчинених домішок;
- конструктивні особливості технологічного оформлення видалення з води розчинених домішок;
- основні принципи розрахунку установок для видалення з води розчинених домішок

Дане видання покликане допомогти студентам у вивченні дисципліни і для цього містить теоретичний матеріал з усіх змістових модулів, контрольні питання і рекомендовану літературу.

При роботі з поданою інформацією слід звертати увагу на визначення, класифікації, тези, виділені *курсивом* і **жирним** шрифтом.

Уважне вивчення приведеної інформації і схем, опрацювання контрольних питань допоможуть студентам успішно справлятися із завданнями поточного і підсумкового контролю.

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО СКЛАД ГОМОФАЗНИХ ДОМІШОК ПРИРОДНИХ ВОД

Природна вода є багатокомпонентною динамічною системою, до складу якої входять гази, мінеральні й органічні речовини, що знаходяться в істинно розчиненому, колоїдному і завислому станах, а також мікроорганізми. У вигляді іонів, недисоційованих молекул, колоїдів і суспензій у природних водах міститься понад 50 елементів, проте тільки деякі з них, найбільш важливі, зустрічаються у значних кількостях.

З *розчинених газів* у природних джерелах найчастіше присутні кисень, азот, вуглекислий газ, рідше – сірководень та ін. Кількісний вміст газів у воді багато в чому залежить від їх природи, парціального тиску, температури, складу водного середовища та інших чинників.

З речовин, дисоціюючих у водних розчинах на іони, у воді розчиняються більшість мінеральних солей, кислот і гідроксидів. Найбільш поширені в природних водах гідрокарбонати, хлориди і сульфати лужноземельних і лужних металів, у меншій мірі – їх нітрати, нітрити, силікати, фториди, фосфати.

Найзначнішими постачальниками *органічних речовин* у природну воду є ґрунтовий і торф'яний гумус, продукти життєдіяльності й розкладання рослинних і тваринних організмів, стічні води побутових і промислових підприємств. Для технології очищення води найбільший інтерес представляють гумусові речовини, що розділяються на гумінові, ульмінові, кренові, апокренові (фульвокислоти) та інші кислоти, а також їх розчинні у воді солі.

Гумінові й апокренові кислоти можуть знаходитися в ґрунті у вільному стані, у вигляді солей з катіонами лужних і лужноземельних металів, комплексних і внутрішньокмплесних сполук із залізом, алюмінієм, марганцем, міддю і, нарешті, у вигляді адсорбційних органомінеральних сполук.

Наземна рослинність, вищі водні рослини, актиноміцети і фітопланктон виділяють безколірні або забарвлені, без запаху або із запахом речовини, частина з яких перетворюється на гумусові сполуки.

Для водоймищ особливу небезпеку становлять стічні води, у складі яких є білки, жири, вуглеводи, органічні кислоти, ефіри, спирти, феноли, нафта та ін.

Взимку кількість органічних речовин мінімальна, проте в період повені й паводків, а також влітку в період масового розвитку водоростей - «цвітіння» водоймищ – вона підвищується.

Наявність у воді органічних речовин різко погіршує органолептичні показники води, підвищує кольоровість, спінюваність, негативно діє на організм людини і тварин.

У більшості випадків *іонний склад* природних вод визначається катіонами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} і аніонами HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Катіони H^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} та ін. і аніони OH^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , F^- , I^- , HPO_4^{2-} , HSO_4^- , HSiO_3^- , HS^- та ін. у природній воді містяться в незначній кількості, проте їх вплив на властивості і якість води іноді також дуже великий.

З урахуванням ступеня мінералізації природні води ділять на *прісні, мінералізовані, з морською солоністю і розсоли* – що відповідно містять до 1, від 1 до 25, від 25 до 50 і понад 50 г/дм³ солей.

Катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} присутні у всіх мінералізованих водах. Їх джерелом є природні поклади вапняків, гіпсу і доломіту. У маломінералізованих водах більше всього катіонів Ca^{2+} . Із збільшенням ступеня мінералізації води вміст іонів Ca^{2+} швидко падає і рідко перевищує 1 г/дм³. Вміст же катіонів Mg^{2+} в мінералізованих водах може досягати декількох грамів, а в солоних озерах - декількох десятків грамів на 1 дм³ води.

Катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} в істинно розчиненому стані знаходяться в дуже невеликих концентраціях. Велика частина заліза і марганцю в природних водах міститься у вигляді колоїдів і суспензій. У підземних водах сполуки заліза і марганцю переважають у вигляді гідрокарбонатів, сульфатів і хлоридів, у поверхневих - у вигляді органічних комплексних сполук (наприклад, гуміновокислих) або у вигляді тонкодисперсної суспензії.

Вміст аніонів Cl^- і SO_4^{2-} в природних водах коливається в широких межах (від долей міліграма до декількох грамів на літр) і обумовлений вимиванням солевмісних порід або скиданням у водоймища промислових і побутових стічних вод. Наявність у воді більше 500 мг/дм³ сульфатів або 350 мг/дм³ хлоридів надає їй солоноватий присмак і призводить до порушення діяльності шлунково-кишкового тракту людей. Вода з великим вмістом хлоридних і іонів сульфату має також підвищену корозійну активність, вищу некарбонатну жорсткість, руйнує залізобетонні конструкції.

Сполуки азоту зустрічаються в природній воді у вигляді катіонів амонію NH_4^+ , нітритних NO_2^- і нітратних NO_3^- аніонів. Поява цих іонів у природних водах пов'язана з розкладанням різних складних органічних речовин тваринного й рослинного походження, а також білкових речовин, які потрапляють у водойми з побутовими стічними водами.

У природних водах в дуже малих кількостях містяться іони F^- , Br^- , I^- і ін., що значно впливають на здоров'я людини. Так, нестача або надлишок фтору в питній воді викликає руйнування зубів і зміни в скелеті, відсутність або нестача йоду призводить до захворювання людей ендемічним зобом і т.д.

До складу природних вод можуть входити також іони радіоактивних елементів, що поступають у воду в результаті вимивання радіоактивних мінералів або випробувань атомної зброї і скидання відпрацьованих вод атомних реакторів.

Катіони Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Se^{6+} , As^{3+} , As^{5+} та ін., що відносяться до отруйних, у природних водах зустрічаються, як правило, в незначних кількостях і потрапляють в них у великих об'ємах в результаті скидання неочищених стічних вод. Наявність у воді декількох мг/дм³ отруйних речовин робить шкідливий вплив на організм людини і теплокровних тварин, а також згубну дію на рибу і їх кормові ресурси.

ЗМ 1.1. ЗМ'ЯКШЕННЯ. ІОННИЙ ОБМІН. ДЕЗОДОРАЦІЯ. ФТОРУВАННЯ. ДЕФТОРУВАННЯ

ТЕМА 1. ЗМ'ЯКШЕННЯ ВОДИ

1. Основи процесів і класифікація методів зм'якшення води.
2. Термічний метод зм'якшення води.
3. Реагентні методи зм'якшення води.
4. Термохімічний метод зм'якшення води. Регенерація вапна з осаду водозм'якшувальних установок.

1. Основи процесів і класифікація методів зм'якшення води

Зм'якшенням води називається процес видалення з води *катіонів жорсткості*, тобто Ca^{2+} і Mg^{2+} .

Відповідно до вимог ГОСТ 2874-82 [1] жорсткість води, призначеної для господарсько-побутових цілей, не повинна перевищувати 7 мг-екв/дм³. За узгодженням з органами санітарно-епідеміологічної служби ця норма може бути збільшена 10 мг-екв/дм³.

У більшості випадків використовувані вододжерела мають жорсткість, що відповідає нормі для господарсько-побутових вод, і зм'якшення не потребують. Зм'якшення води проводиться в основному при її підготовці для технічних цілей. Наприклад, жорсткість води, використовуваної для барабанних котлів, не повинна перевищувати 0,005 мг-екв/дм³.

Загальна жорсткість води є сумою *карбонатної (тимчасової)* і *некарбонатної (постійної) жорсткості*. **Карбонатна жорсткість** обумовлена присутністю у воді в основному гідрокарбонатів Ca^{2+} і Mg^{2+} . **Некарбонатна жорсткість** обумовлена присутністю кальцієвих і магнієвих солей сірчаної, соляної і азотної кислот.

Для зм'якшення води застосовують наступні **методи**:

- **термічні**, засновані на нагріванні води, її дистиляції або виморожуванні;
- **реагентні**, при яких іони Ca^{2+} і Mg^{2+} , що знаходяться у воді, зв'язуються різними реагентами в практично нерозчинні сполуки;
- **іонного обміну**, засновані на фільтруванні зм'якшуваної води через спеціальні матеріали, що обмінюють вхідні в їх склад іони Na^+ , H^+ на іони Ca^{2+} або Mg^{2+} , що містяться у воді;
- **комбіновані** – різні поєднання перерахованих методів.

Вибір того або іншого методу зниження жорсткості визначається якістю вихідної води, необхідною глибиною зм'якшення і техніко-економічними міркуваннями.

Відповідно до вимог [3] при зм'якшенні підземних вод слід застосовувати іонообмінні методи; при зм'якшенні поверхневих вод, коли одночасно потрібне і освітлення води, - вапняний або вапняно-содовий метод, а при необхідності глибокого зм'якшення води - подальше катіонування.

При отриманні води, придатної для господарсько-питних потреб, звичайно зм'якшують тільки частину води з подальшим змішанням її з вихідною водою.

2. Термічний метод зм'якшення води

Термічне зм'якшення води застосовують при використанні карбонатних вод, які надходять для живлення котлів низького тиску, а також під час використання реагентних способів зм'якшення. Цей спосіб ґрунтується на зміщенні **карбонатної рівноваги** після нагрівання води в бік утворення карбонату кальцію:



Рівновага зміщується за рахунок зниження розчинності оксиду вуглецю (IV), що викликається підвищенням температури і тиску. Кип'ятінням можна повністю видалити оксид вуглецю (IV) і тим самим набагато знизити карбонатну кальцієву жорсткість. Проте повністю усунути вказану жорсткість не вдається, оскільки карбонат кальцію, хоч і трохи (13 мг/дм³ при 18°C), але все таки розчиняється у воді.

За наявності у воді гідрокарбонату магнію процес його осадження відбувається таким чином: спочатку утворюється порівняно добре розчинний (110 мг/дм³ при 18°C) карбонат магнію:



Ця сіль при тривалому кип'ятінні гідролізує, внаслідок чого випадає осад малорозчинного (8,4 мг/дм³) гідроксиду магнію:



Таким чином, при кип'ятінні води жорсткість, обумовлена наявністю гідрокарбонатів кальцію і магнію, значно знижується.

Кип'ятінням частково усувається також жорсткість, обумовлена наявністю сульфату кальцію, розчинність якого падає до 0,65 г/дм³ при температурі 100°C.

Для нагріву води застосовують **підігрівачі змішуючого або каскадного типу**. Підігрівач **змішуючого типу** (рис. 1.1) – металева ємкість з

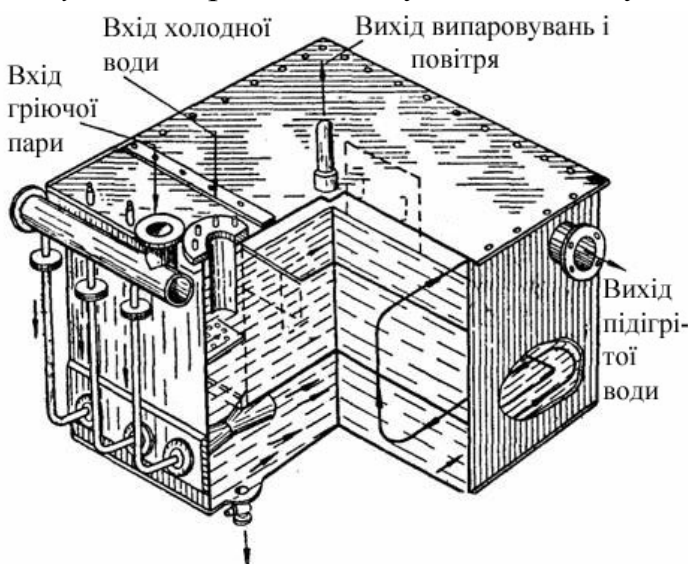


Рис. 1.1 – Схема підігрівача змішуючого типу

перегородками, до якої підводиться оброблювана вода і пара, що гріє. Змішання води з парою відбувається за допомогою пароструминних сопел. **Каскадний підігрівач** (рис. 1.2) виготовляється у вигляді колонки з дірчастими перегородками-тарілками, якими назустріч один одному рухаються зм'якшувана вода і пара, що гріє.

Термозм'якшувач системи Кон'єва (рис. 1.3) складається з плівкового змішуючого підігрівача освітлювача із завислим осадом і похилих сепараційних перегородок.

Заздалегідь підігріта в апараті оброблювана вода поступає через ежектор на розетку плівкового підігрівача і розбризкується над вертикально розташованими трубами, стікаючи по ним назустріч гарячій парі. Далі вода центральною трубою через дірчасте днище надходить в освітлювач, в шарі завислого осаду

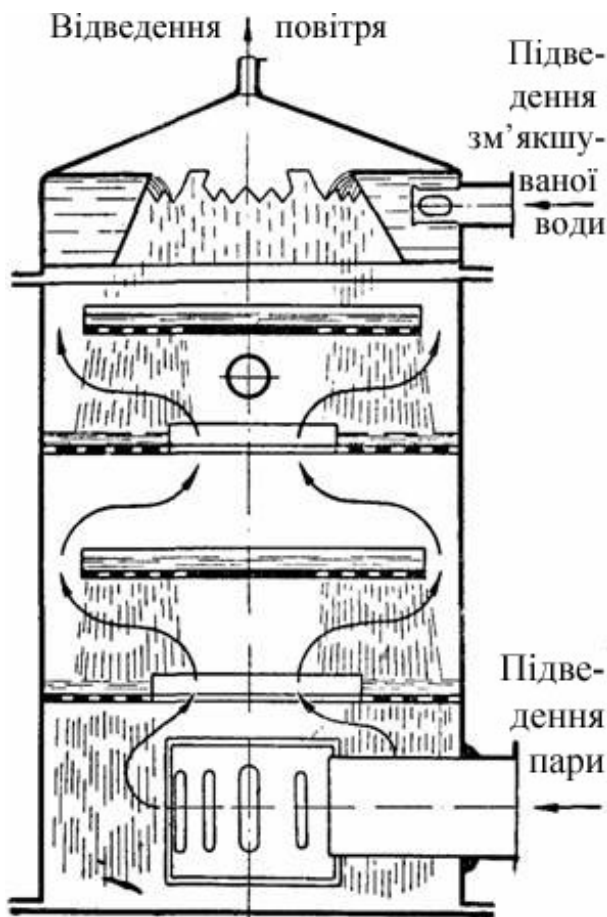


Рис. 1.2 – Схема каскадного підігрівача

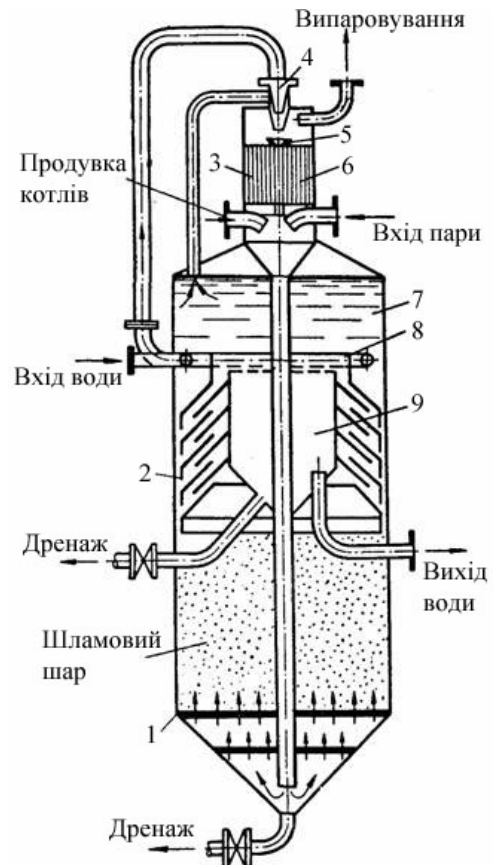


Рис. 1.3 – Схема термозм'якшувача системи Коп'єва:

- 1 – дірчасте днище; 2 – сепаруючі перегородки; 3 – плівковий підігрівач;
4 - ежектор; 5 – розпилююча розетка;
6 - концентричні труби; 7 – освітлювач;
8 – кільцева охолоджуюча труба;
9 – камера освітленої води

якого затримуються солі кальцію і магнію, що утворюються при нагріванні води. Вуглекислота і кисень, що виділяються разом з надлишком пари, виводяться з апарату. Час перебування води в термозм'якшувачі – 30-45 хв.

3. Реагентні методи зм'якшення води

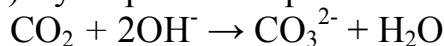
Зм'якшення води *реагентними методами* засноване на обробці її такими реагентами, аніони яких утворюють з катіонами Ca^{2+} і Mg^{2+} малорозчинні сполуки: CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ та інші з подальшим їх відділенням в освітлювачах і освітлювальних фільтрах. Як *реагенти для зм'якшення води* застосовують вапно, кальциновану соду, гідроксиди натрію і барію та інші речовини.

Зм'якшення води *вапнуванням* застосовують при високій карбонатній і низькій некарбонатній жорсткості води, а також у разі, коли не потрібно видаляти з води солі некарбонатної жорсткості. Як реагент використовують *вапно*, яке вводять у вигляді розчину або суспензії (молока) в заздалегідь підігріту оброблювану воду.

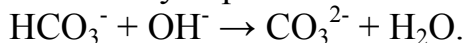
Розчиняючись, вапно збагачує воду іонами OH^- і Ca^{2+}

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-.$$

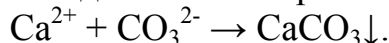
Збагачення води іонами OH^- призводить до зв'язування розчиненого у воді вільного оксиду вуглецю (IV) з утворенням карбонатних іонів



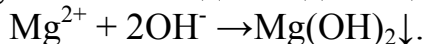
і до переходу гідрокарбонатних іонів у карбонатні



Підвищення концентрації іонів CO_3^{2-} в оброблюваній воді і наявність в ній іонів Ca^{2+} , що містяться у вихідній воді і введені з вапном, призводить до підвищення добутку розчинності і осадженню малорозчинного CaCO_3 :



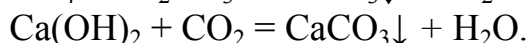
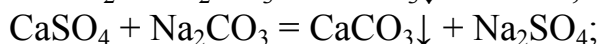
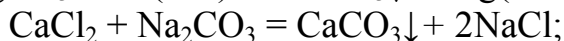
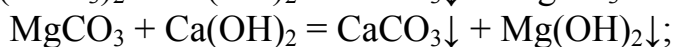
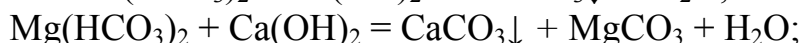
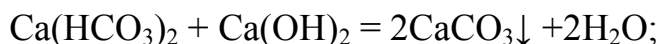
При додаванні надлишку вапна в осад випадає і гідроксид магнію:



Для поліпшення видалення грубодисперсних і колоїдних домішок і зниження лужності води одночасно з вапнуванням застосовують коагуляцію цих домішок. Як коагулянт звичайно використовують сульфат заліза (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Залишкова жорсткість зм'якшеної води при декарбонізації може бути одержана на 0,4-0,8 мг-екв/дм³ більше некарбонатної жорсткості, а лужність 0,8-1,2 мг-екв/дм³.

Сутність **вапняно-содового** методу зм'якшення води зводиться до наступних основних процесів:

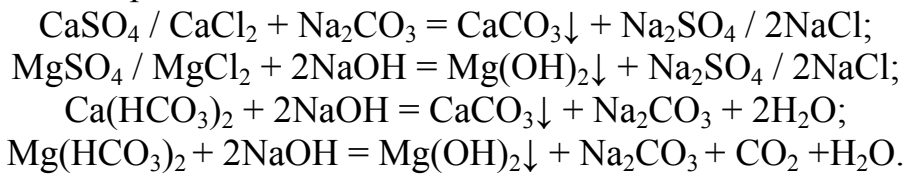


Цим методом залишкова жорсткість може бути доведена 0,5-1, лужність - до 0,8-1,2 мг-екв/дм³.

При вапняно-содовому методі зм'якшення води утворювані CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можуть пересичувати розчини і довго залишатися в колоїдно-дисперсному стані. Перехід їх у грубодисперсний шлам тривалий, особливо при низьких температурах і наявності у воді органічних домішок. Останні діють як захисні колоїди і при великій їх кількості жорсткість води при реагентном методі зм'якшення може знижуватися всього на 15-20%. У подібних випадках перед зм'якшенням або в процесі зм'якшення з води видаляють органічні домішки коагулянтами.

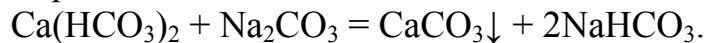
При вапняно-содовому методі часто процес проводять в дві стадії. Спочатку видаляють з води органічні домішки і велику частину карбонатної жорсткості, застосовуючи солі алюмінію або заліза з вапном, створюючи при цьому оптимальні умови для протікання процесу коагуляції. Потім, вводячи соду і решту вапна, дозм'якшують воду. Якщо видалення органічних домішок проводиться спільно із зм'якшенням води, то як коагулянти застосовують виключно солі заліза, оскільки при високому значенні рН води, необхідному для видалення магнієвої жорсткості, солі алюмінію не утворюють сорбційно-активного гідроксиду.

При зм'якшуванні води **содово-натрієвим** методом воду обробляють содою і гідроксидом натрію:



З огляду на те, що сода утворюється при реакції гідроксиду натрію з гідрокарбонатом, потрібна для добавки у воду доза її значно зменшується. При високій концентрації гідрокарбонатів у воді і низькій некарбонатній жорсткості надлишок Na_2CO_3 може залишатися в зм'якшеній воді. Тому даний метод застосовується лише з урахуванням співвідношень між карбонатною і некарбонатною жорсткістю. Якщо карбонатна жорсткість приблизно рівна некарбонатній, соду можна зовсім не додавати, оскільки необхідна кількість її для зм'якшення такої води утворюється в результаті взаємодії гідрокарбонатів з NaOH . Доза кальцинованої соди збільшується у міру підвищення некарбонатної жорсткості води.

Для зм'якшення води, що вживається для живлення парових котлів низького тиску, може використовуватися **содо-регенеративний метод**, заснований на відновленні соди в процесі зм'якшення:

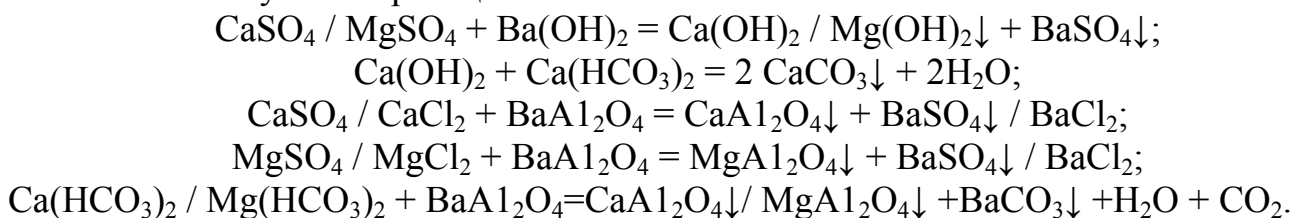


Гідрокарбонат натрію, потрапляючи в котел із зм'якшеною водою, розкладається під впливом високої температури:



Сода, що утворюється при розкладанні гідрокарбонату натрію, разом з надмірною содою, введеною спочатку у водозм'якшувач, тут же в котлі гідролізує з утворенням гідроксиду натрію і оксиду вуглецю (IV). Останній з продувочною водою поступає у водозм'якшувач, де використовується для видалення із зм'якшуваної води гідрокарбонатів кальцію і магнію. Недолік цього методу полягає в тому, що накопичення великої кількості CO_2 в процесі зм'якшення призводить до корозії металу і підвищення вмісту сухого залишку в котельній воді.

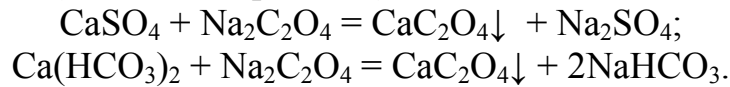
Барієвий метод зм'якшення води застосовують в поєднанні з іншими методами. Спочатку вводять барійвміщуючі реагенти у воду (BaCO_3 , Ba(OH)_2 , BaAl_2O_4) для усунення сульфатної жорсткості, потім після освітлення води її обробляють вапном і содою для подальшого зм'якшення. Хімізм процесу можна описати наступними реакціями:



Барієвий метод застосовують дуже рідко через високу вартість барієвих реагентів. Для підготовки питної води внаслідок токсичності барієвих реагентів він не придатний. Крім того, сульфат барію, що утворюється, осідає дуже повільно, що вимагає відстійників великих розмірів.

Оксалатний метод зм'якшення води заснований на малій розчинності у

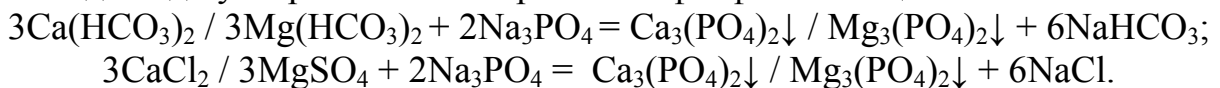
воді оксалата кальцію ($6,8 \text{ мг/дм}^3$ при 18°C):



Метод відрізняється простотою технологічного і апаратного оформлення, проте застосовується для зм'якшення невеликих кількостей води через високу вартість реагенту.

Фосфатний метод зм'якшення води як самостійний не застосовують у зв'язку з високою вартістю реагентів. Фосфати застосовують для дозм'якшення води після її обробки іншими реагентами, наприклад вапном і содою.

Як реагенти використовують три- або динатрійфосфат. При додаванні цих реагентів до води утворюються малорозчинні фосфати кальцію і магнію:



Процес фосфатного дозм'якшення води проводять звичайно при температурі вище за 100°C . Залишкова жорсткість при цьому досягається $0,04\text{--}0,05 \text{ мг-екв/дм}^3$.

У технологічних схемах реагентного зм'якшення води, як і в схемах освітлення і знебарвлення, використовуються наступне обладнання: апаратура для приготування і дозування реагентів, змішувачі, відстійники або освітлювачі, фільтри і пристрої для стабілізаційної обробки води.

На рис. 1.4 показана схема водозм'якшувальної установки, що включає найбільш компактний пристрій для зм'якшення води вапняним або вапняно-содовим методами – вихровий реактор (спирактор). Реактор має залізобетонний або сталевий корпус,

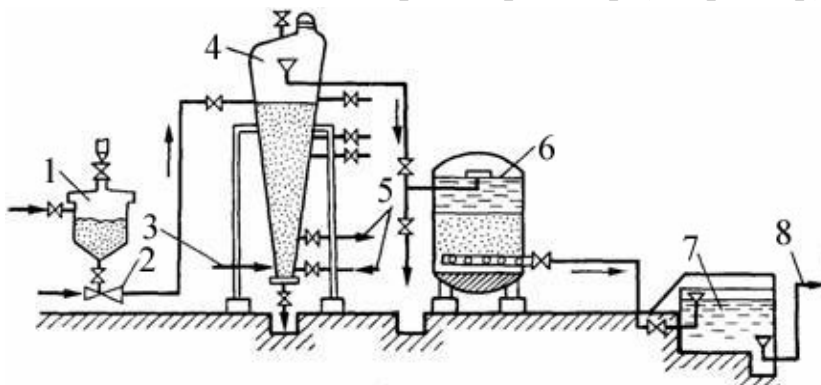


Рис. 1.4 – Водозм'якшувальна установка з вихровим реактором:

1 – бункер з контактною масою; 2 – ежектор; 3 – подача вихідної води; 4 – вихровий реактор; 5 – введення реагентів; 6 – освітлювальний фільтр; 7 – резервуар зм'якшеної води; 8 – відведення зм'якшеної води

або сталевий корпус, звужений донизу і наповнений приблизно до половини висоти контактною масою. Як контактну масу застосовують кварцевий пісок або мармурову крихту з розміром зерен $0,2\text{--}0,3 \text{ мм}$ з розрахунку 10 кг на 1 м^3 об'єму реактора. Вода поступає в нижню, звужену частину вихрового реактора через патрубков, приварений по

дотичній до корпусу. Завдяки цьому в реакторі виходить гвинтовий висхідний потік рідини. Контактна маса зважується у висхідному потоці води, піщинки стикаються одна з одною і на їх поверхні інтенсивно кристалізується CaCO_3 ; поступово піщинки перетворюються на кульки правильної форми. Коли діаметр кульок збільшується до $1,5\text{--}2 \text{ мм}$, крупну, найбільш важку контактну масу випускають з нижньої частини реактора і довантажують свіжу. Вихрові реакто-

ри не затримують осаду гідроксиду магнію, тому їх слід застосовувати спільно зі встановленими за ними фільтрами

У технологічних схемах реагентного зм'якшення води з освітлювачами замість вихрових реакторів застосовують змішувачі, краще всього вертикальні (вихрові). У освітлювачах слід підтримувати постійну температуру, не допускаючи коливань більш 1°C протягом години, оскільки виникають конвекційні струми, взмучення осаду і його винесення.

Швидкість руху води в нижній вузькій частині вихрового реактора рівна 0,8-1 м/с; кут конусності $15-20^{\circ}$; швидкість висхідного потоку у верхній частині на рівні водовідвідних пристроїв – 4-6 мм/с. Їх виконують напірними або відкритими. Гідравлічний опір контактної маси складає 0,3 м на 1 м висоти.

При невеликих витратах зм'якшуваної води може бути застосована водоочисна установка типу «Струмінь». Оброблювана вода ділиться на три струмені. Перший, основний струмінь, поступає в підігрівач, а потім - в жолоб змішувача йоржистого типу, де до неї додаються реагенти. Другий струмінь прямує в дво-хярусний сатуратор, де насичується вапном; третій - в дозатори-змішувачі, що подають в жолоб змішувача розчин соди або, в разі потреби, розчин коагулянта. Вода з доданими до неї реагентами поступає у вертикальний відстійник, потім на фільтри. Час перебування води у відстійнику складає 2-4 год. залежно від температури води.

4. Термохімічний метод зм'якшення води. Регенерація вапна з осаду водозм'якшувальних установок

Для економії реагентів і зниження жорсткості до 0,5 мг-екв/дм³ комбінують реагентний і термічний методи зм'якшення. Таке зм'якшення води проводять звичайно при температурі води вище за 100°C . Інтенсивнішому зм'якшенню води при її підігріві сприяє: утворення важких і крупних пластівців осаду, якнайшвидше його осадження внаслідок зниження в'язкості води при нагріванні; скорочується також витрата вапна, оскільки вільний оксид вуглецю (IV) видаляється при підігріві до введення реагентів.

Термохімічний метод може застосовуватися з додаванням і без додавання коагулянта, оскільки велика щільність осаду виключає необхідність в його обважненні й осадженні.

Застосовують термохімічне зм'якшення виключно при підготовці води для парових котлів, оскільки в цьому випадку найраціональніше використовується теплота, витрачена на підігрів води.

Як реагенти при цьому методі зм'якшення застосовують в основному вапно і соду, рідше – гідроксид натрію і соду. Застосування гідроксиду натрію замість вапна декілька спрощує конструкцію установок для приготування і дозування реагентів, проте економічно така заміна не виправдана у зв'язку з високою вартістю реагенту.

Для забезпечення видалення некарбонатної жорсткості води соду додають з надлишком.

Для реалізації термохімічного зм'якшення може бути використана схема, показана на рис. 1.5. Спочатку вода підігрівається до $100-105^{\circ}\text{C}$, внаслідок чого відбувається її часткове зм'якшення. У нижню частину підігрівача додають ре-

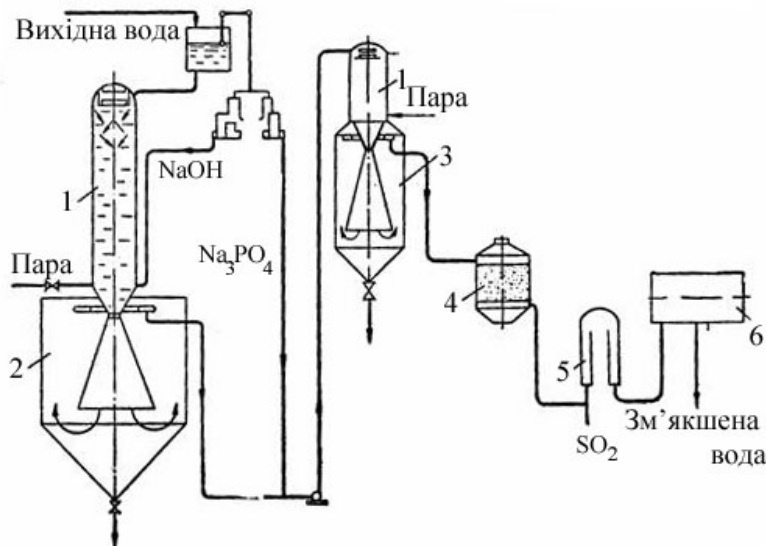


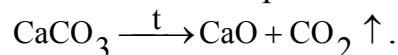
Рис. 1.5 – Схема термохімічної установки з фосфатним дозм'якшенням:

1 – каскадний підігрівач; 2 – освітлювач; 3 – реактор-дозм'якшувач; 4 – фільтр; 5 – пристрій для нейтралізації за допомогою SO_2 ; 6 – збірний бак

ді зм'якшення складається в основному з CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Кількість перехідного в осад CaCO_3 за еквівалентними співвідношеннями приблизно в 3,5 рази більше вживаного для обробки води CaO . Фактично у зв'язку з винесенням частини осаду з водою і втратами при транспортуванні можна розраховувати на отримання в осаді CaO приблизно в 1,5 раза більше кількості, витраченого для обробки води. За наявності кальцієвої некарбонатної жорсткості ця кількість збільшується за рахунок CaCO_3 , що осаджується содою.

Таким чином, при **регенерації CaO з осаду водозм'якшувальних установок** одержувана кількість не тільки могла б забезпечити власні потреби установок, але і використання частини продукту в інших цілях.

Найдоцільніше одержувати CaO із зернистого осаду вихрових реакторів. Цей осад є майже чистим CaO . При випуску з вихрових реакторів він має вологість близько 50% і легко віддає частину вологи при підсушуванні на повітрі, після чого його можна піддавати випаленню при 1100°C для отримання CaO



$\text{Mg}(\text{OH})_2$, що міститься в осаді, при випаленні переходить в MgO . При великій кількості магнезії з часом регенований осад все більше буде їм забруднюватися з одночасним зниженням вмісту кальцію. У цьому випадку до регенованого осаду необхідне додавання свіжого вапна для підтримки необхідної активності реагенту.

Процес регенерації може протікати за наступною схемою (рис. 1.6). Вологість осаду знижується до 35%, після чого відбувається його випалення в роторній печі, що обертається із швидкістю 1 об./хв. і має ухил $i=0,04$ для полегшення переміщення підсушеного осаду у напрямі входу в піч гріючої пари. Осад, що виходить, охолоджується в повітряній сорочці і прямує в бункер. В установці передбачені пристрої для знепилювання газів, що відходять.

агенти (сода і вапно або гідроксид натрію) і в освітлювачі протягом 1-1,5 години протікає друга фаза зм'якшення води. Далі при необхідності глибокого зм'якшення вода поступає в другий підігрівач, де нагрівається до $130-150^\circ\text{C}$; туди ж додають розчин фосфатів і вода дозм'якшується протягом 30 хв. Далі зм'якшена вода освітлюється фільтруванням і стабілізується з метою регулювання рН.

Осад водозм'якшувальних установок при вапняному і вапняно-содовому методу

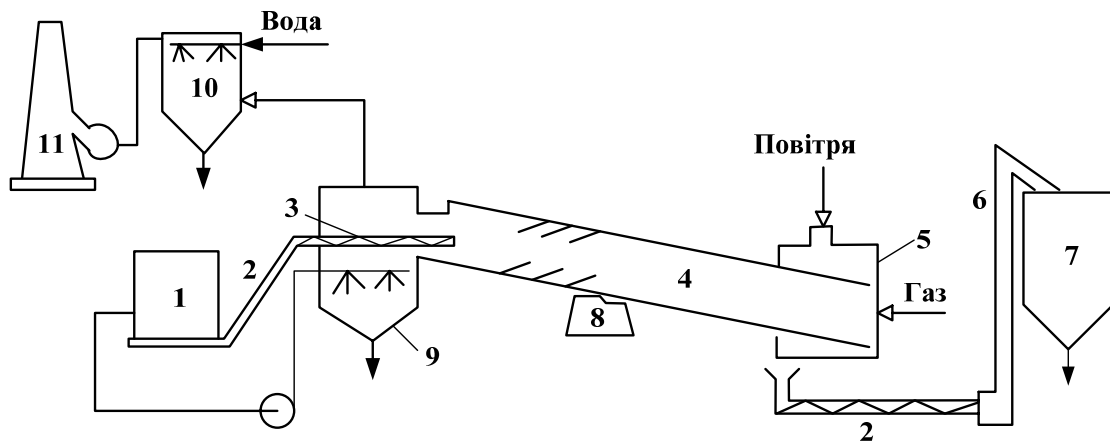


Рис. 1.6 – Схема установки для регенерації осаду з відстійників або освітлювачів водозм'якшувальних установок:

- 1 – центрифуга; 2 – транспортер; 3 – шнековий живильник; 4 – роторна піч;
 5 – охолоджувальна сорочка; 6 – елеватор; 7 – бункер для регенованого продукту;
 8 – привід печі; 9 – скруббер 1 ступеня для знепилювання газів, що відходять;
 10 – скруббер 2 ступеня; 11 – димар

Контрольні запитання:

1. З якою метою здійснюють зм'якшення води?
2. Які види жорсткості вам відомі?
3. Які є способи зм'якшення води?
4. Що впливає на вибір способу зм'якшення води?
5. Як здійснюється термічний, термохімічний та іонообмінний способи зм'якшення води?
6. У чому полягає суть термічного способу зм'якшення води?
7. Запишіть та поясніть рівняння вуглекислотної рівноваги.
8. Які апарати використовують для термічного зм'якшення води?
9. Поясніть схему каскадного підігрівача.
10. Поясніть схему термозм'якшувача системи Коп'єва.
11. У чому полягає суть реагентних способів зм'якшення води?
12. Які процеси протікають при вапняковому зм'якшенні води?
13. Які особливості вапнякового зм'якшення води?
14. Які процеси протікають при вапняково-содовому зм'якшенні води?
15. Які процеси протікають при содово-натрієвому зм'якшенні води?
16. Які особливості содово-натрієвого зм'якшення води?
17. Які процеси протікають при фосфатному зм'якшенні води?
18. Які процеси протікають при барієвому зм'якшенні води?
19. Реагентне зм'якшення води із застосуванням вихрових реакторів.
20. У чому полягає суть термохімічного зм'якшення води?
21. Поясніть схему термохімічної установки з фосфатним дозм'якшенням.
22. Термохімічне зм'якшення води в установках типа «Струя».
23. Регенерація вапна з осаду водозм'якшувальних установок.

ТЕМА 2. ЗАСТОСУВАННЯ ІОННОГО ОБМІНУ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДИ

1. Суть іонного обміну. Характеристика іонітів. Регенерація іонітів. Апаратурне оформлення іонообмінного очищення води.
2. Зм'якшення води катіонуванням.
3. Знезалізнення води катіонуванням.
4. Опріснення і знесолення води іонним обміном.

1. Суть іонного обміну. Характеристика іонітів. Регенерація іонітів. Апаратурне оформлення іонообмінного очищення води

Суть іонного обміну заснована на здатності *іонообмінних матеріалів* або *іонітів* поглинати з розчину електроліту позитивно і негативно заряджені іони в обмін на еквівалентну кількість однойменно заряджених іонів іоніту.

Здатність іонітів до іонного обміну пояснюється їх специфічною структурою, що складається з твердої нерозчинної у воді *молекулярної сітки (матриці)*, до окремих місць якої на поверхні і всередині її маси приєднані хімічно активні *функціональні групи* атомів іоніту, що мають електричний заряд. Цей заряд компенсується протилежним за знаком зарядом рухомого *протиіона*, здатного переміщуватися усередині гранули іоніту і обмінюватися з іншими іонами в розчині. Фіксовані іони з протиіонами утворюють *іоногенні*, або *активні групи*.

Іоніти з однотипними функціональними групами називаються *монофункціональними*, а що мають різні функціональні групи - *поліфункціональними*.

З електрохімічної точки зору кожна молекула є своєрідним твердим електролітом. У результаті електролітичної дисоціації іоніту навколо нерозчинного у воді ядра утворюється іонна атмосфера, обмежений навколо молекули іоніту простір, в якому знаходяться рухомі й здатні до обміну іони.

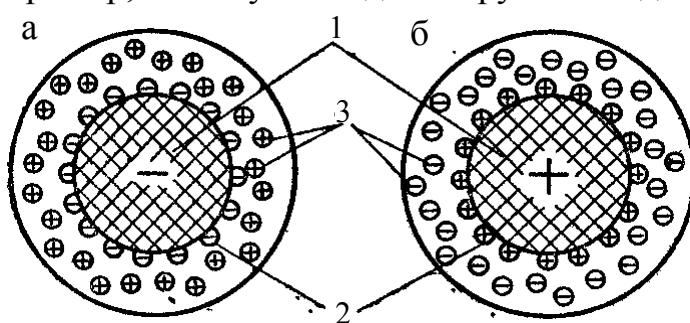


Рис. 2.1 - Схема структури молекули іоніту:

- 1 – твердий багатоатомний каркас іоніту;
2 – пов'язані з каркасом нерухомі іони активних груп; 3 – обмежено рухомі іони активних груп, здатні до обміну

На рис. 2.1 у спрощеному вигляді зображена схема структури молекули іоніту. Залежно від характеру активних функціональних груп іоніту його рухомі, здатні до обміну іони можуть мати або позитивні заряди (рис. 2.1, а), тоді такий іоніт називають *катіонітом*, або негативні заряди (рис. 2.1, б), тоді такий іоніт називають *аніонітом*.

Процес обробки води методом іонного обміну, в результаті якого відбувається обмін катіонів, називається *катіонуванням*. Процес обробки води методом іонного обміну, в результаті якого відбувається обмін аніонів, називається *аніонуванням*.

Катіоніти за складом розділяють на *мінеральні* й *органічні*, які, в свою чергу, розділяються на катіоніти *природного* і *штучного походження*. Мінеральні катіоніти природного походження характеризуються відносно малою обмінною здатністю і недостатньою стійкістю, що призвело до їх поступової заміни штучними катіонітами. У практиці водопідготовки з катіонітів природного походження іноді застосовують глауконітовий пісок і гумусове вугілля. Мінеральні катіоніти штучного походження готують змішанням розчину сульфату алюмінію з розчинами соди і рідкого скла.

Частіше за інших в технології підготовки води застосовують органічні катіоніти штучного походження. Вони можуть містити такі *функціональні групи*: сильнокислотні сульфогрупи (SO_3^-) або фосфорні групи (PO_3^-), слабокислотні карбоксильні групи (COO^-) та ін. Відповідно катіоніти підрозділяють на *сильнокислотні*, які обмінюють іони в будь-якому середовищі, і *слабокислотні*, які обмінюють іони тільки в лужному середовищі.

Як *обмінні іони* в катіонітах можуть бути присутні катіони H^+ , Na^+ , NH_4^+ .

Фізичні властивості катіонітів залежать від їх фракційного складу, механічної міцності й насипної щільності. Фракційний (або гранулометричний) склад характеризує експлуатаційні властивості катіонітів і визначається ситовим аналізом. При цьому враховуються: середній розмір зерен, ступінь однорідності й кількість пилоподібних частинок, не придатних до використання.

Енергія входження різних катіонів у катіоніт за величиною їх динамічної активності може бути охарактеризована для однакових умов наступним рядом: $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$, тобто чим більший заряд катіонів, тим більша їх енергія входження в катіоніт. Для катіонів однакової валентності енергія входження залежить від ступеня їх гідратації.

Аніоніти містять наступні хімічно активні *функціональні групи*: слабоосновні первинні ($-\text{NH}_2$), вторинні ($=\text{NH}$), третинні ($-\text{N}$) аміногрупи, сильноосновні четвертинні амонієві групи ($-\text{N}^+\text{R}_3$). Залежно від хімічного складу аніоніти діляться на *слаbasisновні*, здатні до обміну аніонів тільки в кислому середовищі, і *сильноосновні*, що обмінюють іони в будь-яких середовищах.

До складу аніонітів можуть бути введені різні обмінні аніони. У практиці водопідготовки такими *обмінними аніонами* є OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- .

Якість аніонітів визначається тими ж показниками, що і катіонітів. З них основним показником є робоча обмінна ємкість. На протвагу катіонітам, робоча обмінна ємкість яких підвищується із збільшенням рН фільтрованої води, робоча обмінна ємкість аніонітів тим більше, чим нижча величина рН, тобто чим вище кислотність фільтрованої води.

Слаbasisновні аніоніти характеризуються неоднаковою здатністю до поглинання різних аніонів; для більшості з них справедливим є такий ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, в якому кожен попередній аніон поглинається активніше і в більшій кількості, ніж наступний. Аніони слабких кислот (HSiO_3^- , HCO_3^-) не вступають в обмінні реакції із слаbasisновними аніонітами. Сильноосновні аніоніти здатні витягувати з води аніони як сильних, так і слабких кислот, що містяться в ній. Проте сильноосновні аніоніти значно дорожче слаbasisновних, тому вони за-

стосовуються в основному для поглинання аніонів кремнієвої кислоти в установках для повного хімічного знесолення і знекремнювання води.

У воді всі іоніти розбухають, збільшуючись в об'ємі. Відношення об'ємів однакових мас іонітів у набряклому і повітряно-сухому станах називається **коефіцієнтом набухання**. Він виражається відношенням насипної щільності повітряно-сухого і набряклого іонітів.

Кожен іоніт володіє певною **обмінною ємкістю**, що виражається кількістю іонів, які іоніт може обміняти протягом циклу фільтрування.

У практиці водопідготовки обмінну ємкість іоніту виражають у грам-еквівалентах затриманих катіонів на 1 м³ катіоніту, що знаходиться в набряклому стані після перебування у воді, тобто в такому стані, в якому іоніт знаходиться у фільтрі.

Розрізняють такі **види обмінної ємкості**:

1) **статичну обмінну ємкість** (СОЄ) – визначається шляхом контакту в колбі певної кількості іоніту і розчину солей протягом 24-48 годин;

2) **динамічну (робочу) обмінну ємкість** (ДОЄ, РОЄ) іоніту, яка характеризується кількістю іонів, яка поглинається 1 м³ іоніту, до досягнення у фільтраті допустимої концентрації іону, що видаляється, (тобто до «проскакування»);

3) **повну обмінну ємкість** (ПОЄ) іоніту, що характеризується тією кількістю іонів, яка може поглинути даний іоніт до його повного виснаження, коли концентрація солей у фільтраті стане рівною концентрації їх в розчині.

Робоча обмінна ємкість визначає об'єм іоніту, необхідного для завантаження фільтрів за заданих умов їх експлуатації. РОЄ залежить від виду витягваних з оброблюваної води катіонів або аніонів, співвідношення різних іонів у вихідному розчині, швидкості фільтрування води, що знесолюється, через іоніт, висоти шару іоніту, значення рН води, режиму експлуатації фільтру по проскакуванню іонів, що допускається, у фільтрат і питомої витрати регенеруючої речовини. Окрім цього, робоча обмінна ємкість катіоніту або аніоніту в значній мірі залежить від їх якостей, які характеризуються гранулометричним складом, розміром зерен, коефіцієнтом неоднорідності, об'ємом міжзернового простору, механічною міцністю, хімічною і термічною стійкістю, а також гідравлічними характеристиками іоніту.

Після заміни обмінних іонів іоніту іонами розчинених у воді електролітів іоніт виснажується і втрачає здатність обмінювати іони. **Регенерація іонітів**, тобто відновлення їх обмінної ємкості, досягається фільтруванням через шар виснажених іонітів регенераційних розчинів, в якості яких застосовують:

при Na-катіонуванні – NaCl;

при NH₄- катіонуванні – NH₄Cl;

при H-катіонуванні – HCl, розбавлений розчин H₂SO₄;

при OH-аніонуванні – NaOH, NH₄OH;

при CO₃-аніонуванні - Na₂CO₃, NaHCO₃.

Найчастіше іоніти завантажуються у стандартні напірні фільтри, які звичайно застосовуються на станціях хімводоочистки.

Регенерація іоніту проводиться в три послідовних етапи:

1 – розпушування завантаження іонообмінного фільтру при подачі розпушуючої води зверху вниз;

2 – пропуск регенераційного розчину (власне регенерація). Залежно від того, як пропускається через фільтр регенераційний розчин, фільтри можуть бути:

- *паралельноточні*, в яких оброблювана вода і регенераційний розчин пропускаються через фільтр в одному напрямі;
- *протиточні*, в яких вода і регенераційний розчин пропускаються через фільтр у протилежних напрямках;

3 – відмивання завантаження фільтру від регенераційного розчину і продуктів регенерації.

Іонообмінні фільтри за принципом дії підрозділяють на чотири типи:

- катіонітні;
- аніонітні;
- змішаної дії;
- безперервної дії.

Фільтри змішаної дії підрозділяються, в свою чергу, на насипні з внутрішньою і зовнішньою регенерацією і наливні.

Крім того, розрізняють фільтри першого, другого і третього ступеня.

За конструктивним оформленням розрізняють однопверхові й двоповерхові іонітні фільтри. В останніх в одному корпусі об'єднуються два фільтри, що мають роздільне керування.

Окрім вертикальних іонітних фільтрів іноді застосовують горизонтальні іонітні фільтри.

Можуть застосовуватися фільтри для безперервного протиточного процесу іонного обміну з виносною регенерацією іонітів. Процес здійснюється в послідовно включених колонах (робочій, регенераційній, відмивній). У робочих і регенераційних колонах використовується компактний рухомий шар іоніту, а в відмивних – псевдозріджений. На цих установках автоматично підтримуються на заданому рівні витрати вихідної води, регенераційного розчину, відмивної води, а циркуляція іоніту регулюється шляхом зміни інтервалу часу, протягом якого спорожнюється бункер відмивної колони. При зміні складу вихідної води відповідно змінюється швидкість введення реагенту, регенераційного розчину і швидкість циркуляції іоніту. Транспортування іоніту здійснюється гідравлічним способом. Кожна колона розраховується відповідно до характеристик здійснюваного в ній процесу. Колони оснащені пристроями для розподілу потоків рідини в шарі іоніту.

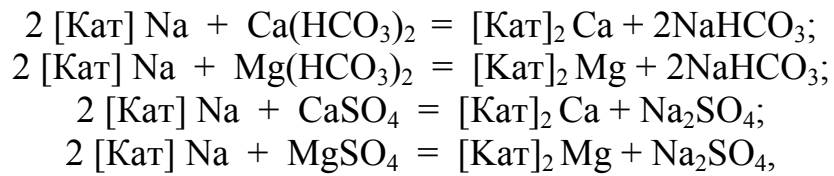
2. Зм'якшення води катіонуванням

Вибір методу катіонування води визначається вимогами, що ставляться до обробленої води, складом домішок, розчинених у вихідній воді, і техніко-економічними міркуваннями.

Натрій-катіонітовий метод зм'якшення води (Na-катіонітовий) застосовують для зм'якшення підземних і поверхневих вод із вмістом завислих речовин не більше 5-8 мг/дм³ і кольоровістю не більше 30 град.

Жорсткість води може бути знижена при одноступінчастому Na-катіонуванні до 0,03-0,05, при двоступінчастому - до 0,01 мг-екв/дм³.

При фільтруванні води через шар Na-катіоніту відбуваються наступні реакції обміну:



де [Кат] - нерозчинна матриця полімеру.

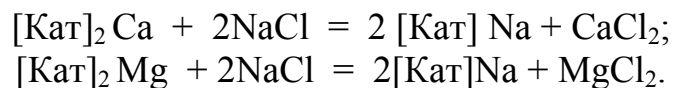
Після виснаження робочої обмінної ємкості катіоніту він втрачає здатність зм'якшувати воду.

Процес обробки води на катіонітових фільтрах складається з наступних послідовних операцій:

- 1) фільтрування води через шар катіоніту до моменту досягнення жорсткості, що гранично допускається, у фільтраті (швидкість фільтрування в межах 10-25 м/год.);
- 2) розпушування шару катіоніту висхідним потоком незм'якшеної води, відпрацьованого регенерата або відмивних вод (інтенсивність потоку 3-4 л/с м²);
- 3) спуску водяної подушки, щоб уникнути розбавлення регенеруючого розчину;
- 4) регенерації катіоніту за допомогою фільтрування відповідного розчину (швидкість фільтрування 3-5 м/год.);
- 5) відмивання катіоніту незм'якшеною водою (швидкість фільтрування 8-10 м/год.).

На регенерацію звичайно витрачають близько 2 год., з них на розпушування – 10-15 хв., на фільтрування регенеруючого розчину – 15-30, на відмивання – 30-60 хв.

Регенерація виснаженого Na-катіоніту досягається фільтруванням через нього розчину куховарської солі. У процесі регенерації відбуваються наступні реакції:



Куховарська сіль застосовується для регенерації завдяки її доступності, а також внаслідок утворення добре розчинних солей CaCl_2 і MgCl_2 , які легко видаляються з регенераційним розчином і відмивною водою.

Найбільш простою є схема одноступінчатої катіонітової установки (рис. 2.2). Вода, минувши Na-катіонітові фільтри, збирається в бак, з якого подається споживачу. У складі установки передбачено устаткування для проведення розпушування завантаження фільтрів, пропуску регенераційного розчину і відмивання завантаження. За схемою, показаною на рис. 2.3, можна досягти глибшого зм'якшення води за рахунок двоступінчастої обробки води. У цьому випадку у фільтрах 1 ступеня вода піддається зм'якшуванню до залишкової жорсткості 0,1-0,2 мг-екв/дм³. Потім на фільтрах 2 ступеня жорсткість заздалегідь зм'якшеної води знижується до 0,02-0,01 мг-екв/дм³.

Одноступінчаста схема Na-катіонування має недоліки, що обмежують її застосування: неможливість глибокого зм'якшення води; відносно питома витрата солі на регенерацію; неповне використання ємкості поглинання фільтру.

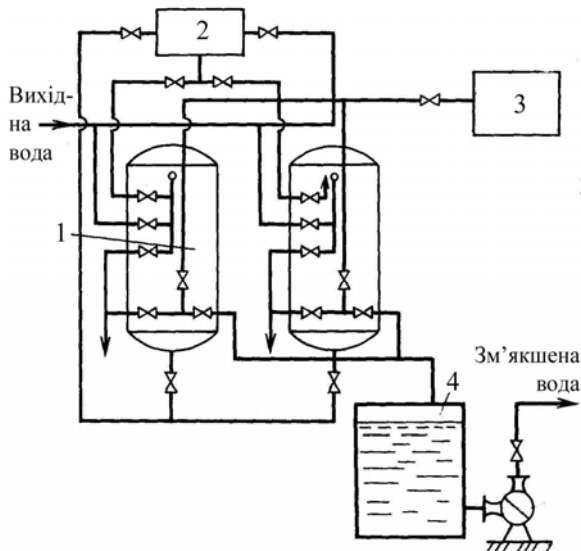


Рис. 2.2 – Схема одноступінчастого Na-катіонування води:

1 - Na-катіонітовий фільтр; 2 – бак з розчином куховарської солі; 3 – бак з частково зм'якшеною водою для розпушування катіоніту; 4 – резервуар зм'якшеної води

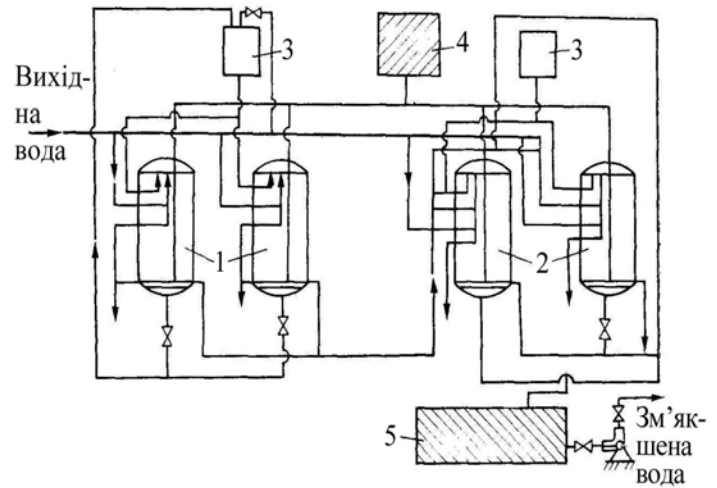


Рис. 2.3 – Схема двоступінчастого Na-катіонітового зм'якшення води:

1 - Na-катіонітові фільтри 1 ступеня;
2 - Na-катіонітові фільтри 2 ступеня;
3 – баки з розчином солі; 4 – бак з водою для розпушування; 5 - резервуар зм'якшеної води

Фільтри 2 ступеня створюють свого роду бар'єр, перешкоджаючи проскакуванню іонів, що видаляються, при випадкових відхиленнях в роботі фільтрів 1 ступеня; тому фільтри 2 ступеня називають **бар'єрними**. При їх наявності спрощується експлуатація установки, оскільки катіонітові фільтри першого ступеня відключаються на регенерацію не за проскакуванням іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , що вимагає ретельного контролю жорсткості води після цих фільтрів, а за кількістю води, пропущеної через них. Невелике підвищення кількості солей жорсткості після фільтрів першого ступеня не небезпечно, оскільки вони будуть затримані бар'єрними фільтрами. Ємкість поглинання на фільтрах і термін їх корисної роботи при двоступінчастому катіонуванні збільшуються. У зв'язку з тим, що фільтри другого ступеня несуть невелике навантаження по зниженню жорсткості води, термін їх роботи до регенерації досягає 150-200 год.

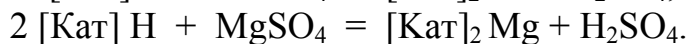
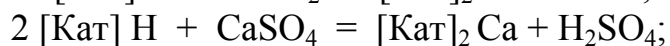
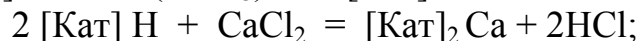
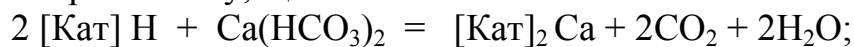
Слід мати на увазі, що при пропуску регенераційного розчину (у даному випадку NaCl) зверху вниз у процесі регенерації повний обмін Na^+ на Ca^{2+} і Mg^{2+} , що містяться в катіоніті, відбувається у верхніх шарах завантаження фільтру. При пропусканні розчину NaCl зверху вниз в ньому зростає концентрація катіонів Ca^{2+} , що витісняються з катіонітів, і Mg^{2+} і знижується концентрація катіонів Na^+ .

Збільшення концентрації протиіонів (у даному разі Ca^{2+} і Mg^{2+}) в регенераційному розчині пригнічує дисоціацію виснаженого катіоніту і ослабляє процес іонного обміну. Виникаючий при цьому **протиіонний ефект** гальмує реакцію регенерації, внаслідок чого в міру руху регенеруючого розчину в нижні шари катіоніту регенерація останнього відбувається менш повно і деяка кількість катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} залишається невитісненими з нижніх шарів катіоніту. Для

усунення цього явища необхідно одночасно пропускати через катіоніт свіжі порції розчину реагенту і відводити продукти регенерації.

Водень-натрій-катіонітовий метод зм'якшення води.

Обробка води водень-катіонуванням (Н-катіонуванням) заснована на фільтруванні її через шар катіоніту, що містить як обмінні іони катіони водню:



При Н-катіонуванні води значно знижується її рН через кислоти, що утворюються у фільтраті.

Оксид вуглецю (IV), що виділяється при Н-катіонуванні, можна видалити дегазацією і в розчині залишаться мінеральні кислоти в кількостях, еквівалентних вмісту сульфатів і хлоридів у вихідній воді.

З наведених раніше реакцій для Na-катіонітового методу зм'якшення води видно, що лужність води у процесі іонного обміну не змінюється. Таким чином, змішуючи кислий фільтрат після Н-катіонітових фільтрів з лужним фільтратом після Na-катіонітових фільтрів можна одержати зм'якшену воду з різною лужністю. У цьому полягає перевага Н-Na-катіонітового методу зм'якшення води.

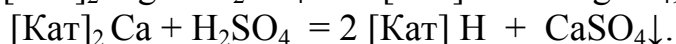
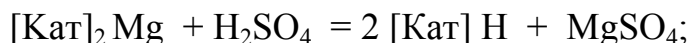
Н-Na-катіонітовий метод застосовують для обробки підземних і поверхневих вод із вмістом завислих речовин не більше 5-8 мг/дм³. Застосовуються паралельне, послідовне і змішане Н-Na-катіонування.

При *паралельному Н-Na-катіонуванні* одна частина води пропускається через Na-катіонітовий фільтр, інша - через Н-катіонітовий фільтр, а потім обидва потоки змішуються.

При *послідовному Н-Na-катіонуванні* частину води пропускають через Н-катіонітові фільтри, потім змішують з рештою води, одержану суміш пропускають через спеціальний дегазатор для видалення оксиду вуглецю (IV), а потім всю воду подають на Na-катіонітові фільтри. При підвищених вимогах до зм'якшення води схема доповнюється Na-катіонітовими фільтрами другого ступеня. До недоліку схеми слід віднести велику витрату електроенергії, що витрачається на проштовхування води через послідовно включені фільтри

Сумісне Н-Na-катіонування проводиться в одному фільтрі, верхнім шаром завантаження якого є Н-катіоніт, а нижнім - Na-катіоніт. Перевагою даної схеми є відсутність кислих стоків, недоліком - складність регенерації для отримання верхнього шару Н-катіоніту і нижнього шару Na-катіоніту.

При регенерації Н-катіонітових фільтрів сірчаною кислотою протікають наступні реакції:



Щоб уникнути забруднення завантаження фільтру гіпсом, регенерацію спочатку проводять 1-1,5%-ним розчином сірчаної кислоти, а потім (при необхідності), коли основна маса Ca^{2+} витіснена, - 5%-ним розчином. Швидкість пропуску регенераційного розчину сірчаної кислоти через шар катіоніту приймають не менше 10 м/год. з подальшим відмиванням катіоніту незм'якшеною

водою, що пропускається через шар катіоніту зверху вниз із швидкістю 10 м/год.

Натрій-хлор-іонітний метод зм'якшення води

Натрій-хлор-іонітний (Na-Cl-іонітний) метод заснований на зм'якшуванні води з одночасним зниженням лужності, здійснюється послідовним фільтруванням оброблюваної води через Na-катіонітовий фільтр першого ступеня, Cl-аніонітовий фільтр і потім Na-катіонітовий фільтр другого ступеня. Другий ступінь Na-катіонування раціонально суміщати в одному фільтрі з Cl-аніонуванням, при цьому знизу завантажуються катіоніт, а зверху - сильноосновний аніоніт.

Іоніти регенерують 5%-ним розчином куховарської солі, внаслідок чого катіоніт переводиться в Na-форму, а аніоніт – в Cl-форму. У натрій-катіонітовому фільтрі відбувається заміщення катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на Na^+ .

У суміщеному натрій-хлор-іонітному фільтрі в шарі аніоніту аніони SO_4^{2-} , NO_3^- , NO^- , HCO_3^- , що містяться в оброблюваній воді, обмінюються на іони хлору, а в шарі катіоніту - катіони жорсткості, що «проскочили», обмінюються на катіони Na^+ .

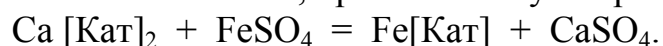
Жорсткість зм'якшеної води складає 0,01 мг-екв/дм³, лужність - 0,2 мг-екв/дм³. На установках продуктивністю від 5 до 50 м³/год. натрій-хлор-іонітний метод зм'якшення води має ряд переваг у порівнянні з водень-натрій-катіонітовим методом: витрачається тільки один реагент - куховарська сіль, відпадає необхідність в кислотному господарстві, не потрібний антикорозійний захист устаткування, трубопроводів і спеціальної арматури. Зменшується кількість устаткування, спрощується контроль за роботою і експлуатацією водозм'якувальної установки.

3. Знезалізнєння води катіонуванням

Проводити знезалізнєння води з використанням іонного обміну доцільно лише в тих випадках, коли одночасно із знезалізнєнням потрібне глибоке зм'якшення води, при цьому за допомогою іонного обміну може бути витягнуто тільки залізо, що знаходиться у воді в іонному вигляді. При цьому оброблювана вода по дорозі до катіонітового фільтру не повинна збагачуватися повітрям.

Як катіоніти для знезалізнєння води часто використовують **катіоніт у натрієвій формі**, який регенерується розчином куховарської солі.

Са-катіонування можна застосовувати тільки в тих випадках, коли одночасне зм'якшення води не потрібне, оскільки при обміні іонів заліза з іонами катіоніту концентрація Са в очищуваній воді збільшується. При використанні фільтрів, завантажених Са-катіонітом, протікає наступна реакція:



Регенерують катіоніт хлоридом кальцію.

При застосуванні іонообмінного методу для знезалізнєння води не потрібен її контакт з повітрям, оскільки при цьому залізо (II) окислюється в залізо (III), і, отже, утворюється осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Внаслідок цього швидкість катіонного обміну у фільтрі зменшується.

Метод застосовується при вмісті заліза до 10 мг/дм³. При більшому вмісті заліза воно може видалятися з води аерацією і фільтруванням до катіонування.

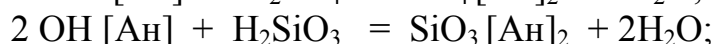
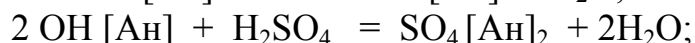
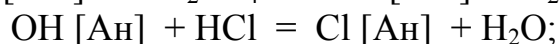
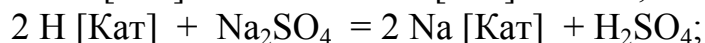
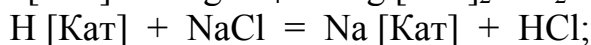
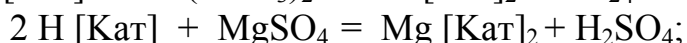
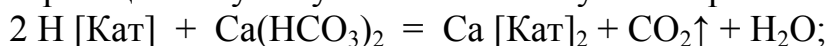
4. Опріснення і знесолення води іонним обміном

Опріснення і знесолення води іонообмінним методом рекомендується при вмісті у вихідній воді: солей до 1500-200, хлоридів і сульфатів – не більше 5 мг/дм³, завислих речовин – не більше 8 мг/дм³, кольоровості – не вище 30 град., перманганатної окислюваності – не більше 7 мгО₂/дм³.

Принцип іонообмінного знесолення полягає в послідовному пропусканні солоної води через два роди фільтрів, завантажених відповідно катіоно- і аніонообмінними смолами, з періодичною їх регенерацією кислотою і лугом.

У фільтрі, завантаженому Н-катіонітом, відбувається обмін катіонів, що містяться у вихідній воді, на катіони водню. Одержана Н-катіонована вода проходить через фільтр, завантажений аніонітом у гідроксильній (ОН-) або гідрокарбонатній (НСО₃⁻) формі. У цьому фільтрі відбувається процес обміну аніонів кислот, що містяться у Н-катіонованій воді, на аніони ОН- або НСО₃⁻, які, вступаючи далі у вторинний процес взаємодії з катіонами водню, призводять до деіонізації (знесолення) води. Після виснаження іонообмінної здатності смоли піддають регенерації. Катіоніт регенерується кислотою (H₂SO₄ або HCl), а аніоніт - лугом або содою (NaOH або Na₂CO₃).

Протікаючі реакції можуть бути описані наступними рівняннями:



Оксид вуглецю (IV), що виділяється у процесі розкладання гідрокарбонатів, видаляється в дегазаторі продуванням через воду повітря або розбризкуванням води в градирні.

Процес регенерації катіонітових фільтрів у схемі опріснювальних іонообмінних установок складається з чотирьох послідовних операцій:

1) розпушування іоніту вихідною або частково знесоленою мінералізованою водою від низу до верху з інтенсивністю 3-5 л/с на 1 м² протягом 20 хв. для усунення спресованості іоніту;

2) переведення катіонітового матеріалу, виснаженого по кальцію, в натрійформу шляхом обробки його нейтральними водами регенерації аніонітових фільтрів;

3) власне регенерація – пропуск через шар іоніту розчину сірчаної або соляної кислоти з концентрацією від 5 до 10%. Іони водню, що містяться в розчині кислот, заміщують сорбовані катіонітом з води катіони, які переходять в розчин, і обмінна здатність катіоніту відновлюється;

4) відмивання катіоніту вихідною або частково знесоленою після аніонітових

фільтрів водою від продуктів регенерації, що складаються в основному з сульфатів натрію, і від невитраченого регенераційного розчину. Відмивання звичайно проводиться пропусканням води зверху вниз. В результаті регенерації катіоніту кислотами велика частина іоногенних груп катіоніту переводиться в Н-форму.

Процес регенерації аніонітових фільтрів складається з трьох операцій:

- 1) розпушування аніонітових фільтрів зм'якшеною Н-катіонуванням або відмивною водою;
- 2) власне регенерація – пропуск розчину їдкого натра або кальцинованої соди з концентрацією 4-5%. При цьому залежно від вживаного реагенту відбувається заміщення затриманих при фільтруванні аніонів аніонами OH^- , CO_3^{2-} або HCO_3^- і обмінна здатність аніоніту відновлюється;
- 3) відмивання аніонітових фільтрів від продуктів регенерації.

Контрольні запитання:

1. У чому полягає суть іонообмінного способу очищення води?
2. Які основні галузі застосування іонообмінних процесів у технології водопідготовки?
3. Принцип дії катіонітів.
4. Принцип дії аніонітів.
5. Сформулюйте визначення повної, статичної і динамічної обмінної ємкості іонітів. Чим вони різняться?
6. Як класифікують іоніти?
7. Які основні властивості іонітів?
8. Чим відрізняються природні мінеральні іоніти від неорганічних та синтетичних полімерних?
9. Як здійснюється процес регенерації іонітів?
10. Які є способи регенерації іонітів?
11. Які реагенти використовуються як регенераційні розчини для іонітів?
12. Як запобігти виникненню протийонному ефекту при регенерації іонітів?
13. Які особливості регенерації Н-катіонітів сірчаною кислотою при зм'якшенні води?
14. Поясніть принцип дії іонітових фільтрів і фільтрів змішаної дії.
15. Як здійснюється іонообмінне зм'якшення води?
16. Як здійснюється іонообмінне знезалізнення води?
17. Як здійснюється іонообмінне знесолення води?

Тема 3. ДЕЗОДОРАЦІЯ ВОДИ (УСУНЕННЯ ЗАПАХІВ, ПРИСМАКІВ І ТОКСИЧНИХ МІКРОЗАБРУДНЕНЬ ВОДИ)

1. Джерела появи в природних водах присмаків і запахів.
2. Методи усунення запахів, присмаків і токсичних мікрозабруднень води.
3. Видалення з води отрутохімікатів.

1. Джерела появи в природних водах присмаків і запахів

Вода, використовувана для господарсько-питних потреб, повинна мати високі органолептичні показники (відсутність забарвлення, каламутності, присмаків і запахів, шкідливих мінеральних і органічних домішок і ін.).

Проблема поліпшення смакових показників води набуває особливого значення у зв'язку з необхідністю використання поверхневих джерел водопостачання, оскільки запасів підземних вод не вистачає. Дезодорація такої води надзвичайно ускладнюється через безперервне забруднення річок, озер та інших водоймищ стоками промислових підприємств, що часто містять значні кількості гомофазних домішок.

Знижені смакові показники природних вод звичайно обумовлюються особливостями їх мінерального і органічного складу. Розрізняють запахи і присмаки, що викликаються неорганічними сполуками (мінеральні солі, сірководень та ін.) і органічними речовинами. До останніх відносять органічні речовини як біологічного походження, так і ті, що вносяться із стоками промислових підприємств.

Поява у воді розчинених **органічних речовин біологічного походження** є наслідком перебігу процесів інтенсивного розпаду і подальшої трансформації залишків вищих водних рослин, а також великої кількості планктонних і бентосних організмів, різних грибів і бактерій. Найінтенсивніше збагачується природна вода органічними речовинами в періоди «цвітіння» водоймищ, оскільки в цей час внаслідок масової життєдіяльності водоростей та інших організмів у воду виділяється велика кількість низькомолекулярних спиртів, альдегідів, кетону, карбонових кислот і оксикислот, фенолвміщуючих та інших речовин, що мають сильний запах.

Скидання промислових стічних вод у природні водоймища призводить до забруднення води різними за складом і властивостями органічними сполуками. Серед них найбільш поширені вуглеводні нафти і нафтопродуктів, феноли і поліфеноли, синтетичні аліфатичні спирти і кислоти, поверхнево-активні речовини, пестициди і т.п.

У деяких випадках органолептичні властивості води можуть погіршуватися в результаті **неправильної експлуатації очисних споруд** або при обробці води неправильно підібраними реагентами або неправильно розрахованими їх дозами.

Єдиних, безвідмовно діючих методів для усунення всіх видів запахів і присмаків не існує, проте деякі з них самі по собі або в поєднанні одного з одним забезпечують необхідний ступінь дезодорації.

2. Методи усунення запахів, присмаків і токсичних мікрозабруднень води

Вибір методу усунення неприємних запахів і присмаків, що виникають в природних водах, залежить від характеру речовин, які викликають їх появу, і стану, в якому ці речовини перебувають (дійсні розчини, гази, колоїди, суспензії).

➡ Речовини, що продукують неприємні запахи і присмаки і знаходяться в стані **суспензій і колоїдів**, видаляють з води **коагуляцією**.

☞ Запахи і присмаки, обумовлені підвищеним вмістом *неорганічних речовин*, що знаходяться в молекулярному і іонному станах, можна видаляти **методами коректування мінерального складу води** (знесоленням, знезалізненням, дегазацією та ін.).

☞ Запахи і присмаки, які викликаються *органічними речовинами* біологічного походження або органічними речовинами, що вносяться промисловими стічними водами, є найбільш стійкими. Видаляють їх в більшості випадків **аеруванням, окисленням або адсорбцією**.

В умовах інтенсивного «цвітіння» водойм або забруднення їх різними інгредієнтами стічних вод дезодорація води повинна здійснюватися поєднанням окислювальних і адсорбційних методів, а також аеруванням, яким можна усунути легколетючі забруднення.

Аеруванням води найлегше видаляються летючі органічні сполуки біологічного походження. Відбувається це, по-перше, за рахунок виділення летючих речовин механічним шляхом, по-друге, - за рахунок окислення розчинених органічних сполук киснем повітря.

На практиці аерування проводять у спеціальних установках – **аераторах барботажного, розбризкуючого і каскадного типів**.

В аераторах **барботажного** типу (рис. 3.1) повітря, що подається повітродувками, розподіляється у воді дірчастими трубами, підвішеними в резервуарі, або пористими пластинами, розташованими на його дні. Перевага першого способу полягає у простоті демонтажу. Розподіл повітря пористими пластинами часто застосовується в аераторах із спіральним рухом води, які використовуються на крупних установках. Глибина шару води в аераторах такого типу коливається від 2,7 до 4,5 м. Дослідження показують, що оскільки рівновага між концентраціями речовин, що мають запах, в рідкій і газоподібній фазах досягається миттєво, висота шару води при барботуванні не відіграє істотної ролі і може бути зменшена до 1-1,5 м. Максимальна ширина резервуару звичайно в два рази більша, ніж

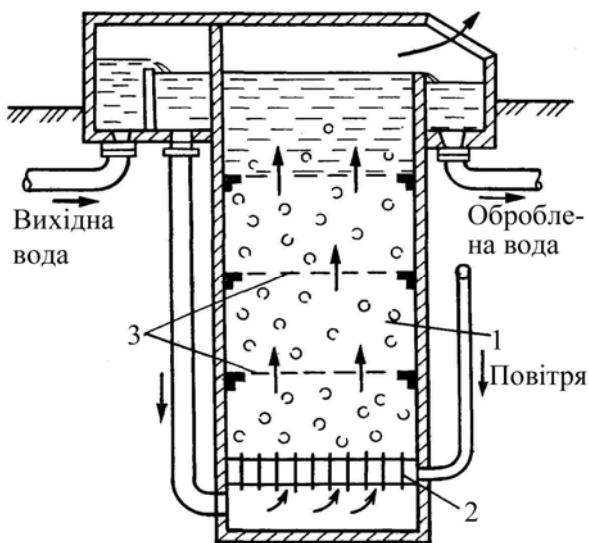


Рис. 3.1 – Аератор барботажного типу:
1 – барботажна камера; 2 - розподільник повітря; 3 – дірчасті пластины

глибина. Площу поверхні вибирають довільно. Час продування повітря, необхідний для завершення процесу дезодорації, як правило, не перевищує 15 хв. Витрата повітря коливається в межах $0,37-0,75 \text{ м}^3/\text{м}^3$ води.

Барботажні установки відкритого типу можуть працювати і при мінусових температурах. Ступінь аерування легко регулюється зміною кількості повітря, що подається. Вартість установок і їх експлуатації невисока.

У **розбризкуючих** аераторах вода розпилюється соплами на дрібні краплі, при цьому збільшується поверхня її контакту з повітрям Основним чинником,

що визначає роботу таких аераторів, є форма сопла і його розміри. Час зіткнення води з повітрям, визначуваний початковою швидкістю струменя і її траєкторією, звичайно складає 2 сек. (для вертикального струменя, який викидається під натиском 6 м).

В аераторах **каскадного типу** оброблювана вода падає струменями через декілька послідовно розташованих водозливів. Час контакту в цих аераторах може бути змінений за рахунок збільшення кількості ступенів. Втрата натиску на аераторах каскадного типу коливається від 0,9 до 3 м

В аераторах **змішаного типу** вода одночасно розбризкується і стікає тонким струменем з одного ступеня на інший. Для збільшення площі зіткнення води з повітрям застосовують керамічні кулі або кокс.

Загальним недоліком аераторів, побудованих на принципі контакту плівки води з повітрям, є їх неекономічність через велику площу, неможливість використання в зимовий час, потребу в потужній вентиляції при установці їх в приміщеннях і, нарешті, схильність до обростання.

Недолік аерування полягає в тому, що цим методом не усуваються стійкі присмаки і запахи, викликані забрудненням природної води промисловими стоками. У цьому випадку воно є лише додатковим заходом. Проте, не зважаючи на появу більш довершених методів дезодорації, аерування і до цього дня відіграє важливу роль завдяки своїй простоті.

Окислювальними методами добре віддаляються з води речовини, що мають сильні відновні властивості. До них відносяться: полі- й одноатомні феноли, дубильні речовини і гумусові кислоти, солі заліза (II), сірководень, нітрит і т.п. Стійкіші сполуки, наприклад вуглеводні нафти і нафтопродуктів, деякі карбонільні сполуки і карбонові кислоти, ряд аліфатичних спиртів і т.п. в умовах обробки питної води активним хлором, оксидом хлора (IV), а іноді й озоном окислюються погано. У деяких випадках сильні окислювачі, взаємодіючи з перерахованими речовинами, не тільки не усувають запахи і присмаки у воді, але значно їх підсилюють.

У той же час дія окислювачів на легкоокислювані сполуки призводить або до повного їх розкладання, або до утворення проміжних речовин, що не впливають на органолептичні показники води. У таких випадках окисленням вода повністю дезодорується і її смак поліпшується.

Сильними **окислювачами**, використовуваними в практиці водоочистки, є *озон, хлор і оксид хлора (IV), перманганат калію*.

Озон є найбільш сильним з усіх відомих в даний час окислювачів. Однією з його переваг з гігієнічної точки зору є нездатність на відміну від хлору до реакцій заміщення. Особливістю озону є те, що він швидко розкладається. З одного боку, це викликає деякі технічні труднощі, а з іншого – створює певні переваги, оскільки навіть при деякому передозуванні залишкові кількості його не можуть бути великі і не потрібне його усунення. Вводити надмірно великі дози озону при обробці питної води не рекомендується, оскільки після неї вода може набувати неприємного ароматичного запаху.

Завдяки високому окислювальному потенціалу озон окисляє речовини, що обумовлюють присмаки і запахи, які звичайно не окислюються іншими реаген-

тами. Тривалість контакту озону з водою не перевищує 10-15 хв.; додаткові сполуки при цьому не утворюються. У зв'язку з тим, що озон поступає у воду з великою кількістю повітря, одночасно відбувається і аерування води. В результаті озонування вода набуває освіжаючого присмаку і запаху, характерного для поверхневих або джерельних вод якнайкращої якості.

Озон обмежено розчиняється у воді, його розчинність значно зменшується при підвищенні температури. Тому, не зважаючи на сильні окислювальні властивості, при великому забрудненні води органічними речовинами озон не дає хорошого дезодоруючого ефекту.

Вуглеводні нафти і аліфатичні спирти окислюються озоном у карбонові кислоти *ступінчасто*: як проміжні продукти утворюються альдегіди і кетон, що часто має сильний і неприємний запах і присмак. Високий дезодоруючий ефект можливий лише при окисленні не тільки вихідних речовин, але і проміжних продуктів реакції. Проте за час обробки води озоном це в ряді випадків не досягається. Реакція окислення припиняється на проміжній стадії і оброблювана вода набуває нового неприємного запаху.

Якщо ж вміст альдегідів і кетону у воді незначний, то окислення їх озоном відбувається з більшою повнотою і концентрації проміжних продуктів знижуються нижче гранично допустимих. При цьому з води практично усуваються запахи і присмаки.

Дозу озону приймають відповідно до величини перманганатної окислюваності води.

Перманганат калію є менш сильним окислювачем, ніж озон; він не вступає в реакції заміщення. До недоліків перманганату калію слід віднести його високу вартість, дефіцитність, а також небезпеку появи залишкових концентрацій, оскільки марганець нормується в питній воді до 0,1 мг/дм³.

Дію звичайних доз хлору на речовини, які додають воді присмаки і запахи, можна підсилити додаванням 0,3-0,5 мг/дм³ перманганату калію перед або після введення хлору. У першому випадку перманганат калію руйнує органічні речовини, вступаючи в реакцію з хлором і створюючи хлорпохідні з різким неприємним запахом, в другому – він розкладає утворювані хлорпохідні. Перманганат калію додають до введення хлору за наявності у воді фенолів. Інші реагенти (коагулянт, активоване вугілля) при цьому слід вводити не раніше, чим через 10-15 хв. після додавання перманганату.

Для усунення присмаків і запахів перманганат калію можна застосовувати самостійно. Його дозу в цьому разі визначають за показником перманганатної окислюваності води, що характеризує забруднення органічними речовинами.

Для дезодорації води перманганат калію застосовують у вигляді 0,5-2,0%-ного розчину (в перерахунку на товарний продукт). Готують такий розчин в сталевих або залізобетонних баках з нахилом стінок дна під кутом 40-45° до горизонталі; перемішують гідравлічним, механічним способом або аеруванням. Витратних баків повинно бути не менше двох. Дозують відстояний розчин у воду дозаторами (наприклад, поплавцями), транспортують до місця його введення сталевими або пластмасовими трубопроводами. При розрахунку об'єму

витратних баків тривалість повного розчинення товарного продукту приймають залежно від температури води.

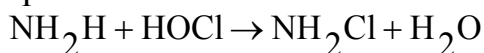
Хлор – найбільш дешевий і поширений з вказаних вище окислювачів, але значно слабкіший. Недоліком хлору є його здатність вступати в реакцію заміщення, внаслідок чого можуть утворюватися канцерогенні галогенорганічні сполуки.

Невеликі дози хлору звичайно підсилюють запахи і присмаки, особливо за наявності у воді фенолів унаслідок утворення моно-, ді- і трихлорфенолів, що мають сильний неприємний запах. Тому в даному випадку або збільшують окислювально-відновний потенціал системи «природна вода - хлор», застосовуючи перехлорування, або знижують його хлоруванням з амонізацією.

Перехлорування води великими дозами хлору (8-14 мг/дм³) обумовлює окислення фенолів до малеїнової і вугільної кислот, що не мають неприємного запаху. Перед подачею такої води споживачу необхідно дехлорувати її хімічними (оксид сірки (IV), гіпосульфит або сульфит натрію) або адсорбційним (активоване вугілля) методами. Тривалість контакту води з великими дозами хлору при обробці повинна бути не менше 2-3 год. Хлорувати воду доцільно в ковші або в насосній станції першого підйому, дехлорувати – після РЧВ.

За наявності у воді тільки одноатомних фенолів доцільно обробляти її оксидом хлора (IV), необхідна доза якого для дезодорації в цьому разі приблизно в чотири рази менше, ніж хлору, що пояснюється утворенням не хлорфенолів, а хінонів і хлорованих хінонів.

Для усунення хлорфенольного запаху і присмаку застосовують *хлорування з амонізацією*. Оскільки швидкість взаємодії хлору з аміаком більш ніж в сто разів перевищує швидкість його взаємодії з фенолом, переважно утворюються не хлорфеноли, а монохлораміни:



або діхлораміни $\text{NH} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{HOCl} \\ \text{HOCl} \end{pmatrix} \rightarrow \text{NHCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

також можливе утворення трихлорамінів, що небажано, оскільки ці сполуки мають неприємний запах.

Аміак і амонійні солі додають перед введенням у воду хлору з розрахунку 1:4 - 1:10 по відношенню до дози хлору.

Негативною стороною методу є утворення легко випадного в осад карбонату кальцію



тому часто подачу аміаку здійснюють після фільтрів перед постхлоруванням.

Запахи і присмаки, що викликаються наявністю у воді деяких отрутохімікатів, ефективно усуваються **пероксидом водню**. Наприклад, обробка розчинів ептаму початковою концентрацією 19 мг/дм³ дозою пероксида водню 68 мг/дм³ знижує інтенсивність запаху приблизно в п'ять разів. Перешкодою для широкого використання пероксиду водню в технології очищення води служила відсутність дешевого способу його отримання. Впровадження розробленого методу синтезу пероксида водню окисленням вторинних спиртів дозволить значно по-

низити його вартість і розширити область застосування для очищення води від забруднень.

Існує електрохімічний метод дезодорації води шляхом окисдування її домішок продуктами розкладання води в прианодній зоні електролизера.

Метод обробки води тільки в анодній або тільки в катодній камері діафрагменого електрохімічного реактора називається **електрохімічною активацією**, оскільки вода після такої обробки переходить в метастабільний стан з підвищеною реакційною здатністю, обумовленою не тільки наявністю високоактивних сполук, але також тривало існуючими структурно-енергетичними збудженнями.

У поверхні аноду відбувається окислення домішок води з виділенням кисню, а також утворення газоподібного хлору і таких високоактивних сполук, як Cl_2O , ClO_2 , HClO , Cl^\bullet , ClO^\bullet , OH^\bullet , O^\bullet , HO_2 , H_2O_2 , O_3 . За цих умов біоцидність окисдатних продуктів анодних електрохімічних реакцій досягає максимального значення, що перевищує в 150-300 разів біоцидність гіпохлоритних розчинів з атомарним. киснем, одержуваних в бездіафрагмених електрохімічних реакторах.

Органічні домішки при взаємодії із сполуками активного хлору при високих значеннях E_h і $\text{pH}=7$ піддаються повній окислювальній деструкції і не утворюють стійких форм органічних галогенвміщуючих сполук. Знищення 99,9% всіх мікроорганізмів, що містяться у воді, досягається під час її протоку в анодній камері, тобто протягом 1,0-1,5 сек.

Повне знищення всіх мікроорганізмів, а також зниження концентрації біоцидних агентів до безпечної норми при негайному споживанні води або до норми, що забезпечує її тривале зберігання, досягається при наступній стадії обробки води – в ємкості, заповненій гранулами вуглецьоксидномарганцевого каталізатора. На поверхні каталізатора відбувається розпад сполук активного хлора.

Для дезодорації води **адсорбційними методами** використовують гранульоване і порошкоподібне активне вугілля, активований антрацит, вуглецеві волокнисті матеріали і невуглецеві адсорбенти (кліноптилолит, цеоліти).

Сорбційний метод дезодорації є значно надійнішим в порівнянні з окислювальним, оскільки він заснований не на трансформації органічних речовин, а на їх витяганні з води. З відомих сорбентів найбільш ефективно **активне вугілля**. Воно добре сорбує феноли, поліциклічні ароматичні вуглеводні, зокрема канцерогенні, більшість нафтопродуктів, хлор- і фосфорорганічні пестициди і багато інших органічних забруднень. Проте і сорбцію на активному вугіллі не можна розглядати як універсальний засіб очищення води від органічних сполук. Так, є речовини, які ними не затримуються (наприклад, органічні аміни) або затримуються погано (наприклад, синтетичні поверхнево-активні речовини).

Активне вугілля виготовляють з вуглецьвміщуючих матеріалів: вугілля, антрациту, деревини, торфу, полімерів, відходів харчової, целюлозно-паперової і інших галузей промисловості.

Розміри частинок **гранульованого** активного вугілля складають 0,7-7,0, **порошкоподібного** - 0,07-0,12 мм. Площа їх поверхні коливається в межах 450-1800 $\text{м}^2/\text{г}$.

Вугільні фільтри розташовують після освітлювальних. Можливо застосування суміщених освітлювально-сорбційних фільтрів. Сорбційні фільтри періодично промивають водою.

Недоліком застосування вугільних фільтрів є необхідність **регенерації** активного вугілля, яка може проводитися наступними методами: *хімічним, термічним і біологічним*.

Хімічний метод передбачає попередню обробку вугілля гострою парою, а потім лугом. Метод складний, трудомісткий і недостатньо ефективний, оскільки не відновлює сорбційну здатність матеріалу повністю.

Термічний метод полягає у випалюванні адсорбованих органічних сполук у спеціальних печах при температурі 800-900°C. На рис. 3.2 показана схема організації роботи фільтрів з

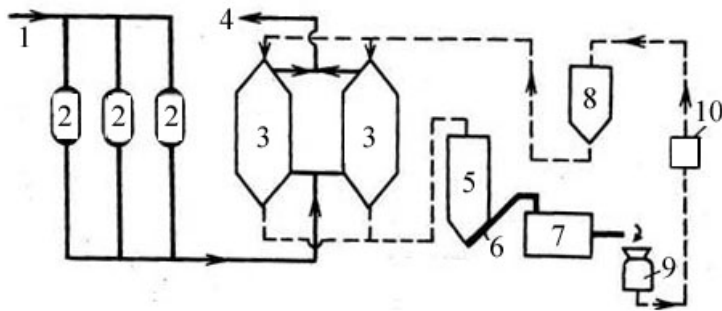


Рис. 3.2 - Схема фільтрів з псевдозрідженим шаром активного вугілля з безперервною термічною його регенерацією:

- 1, 4 – подача вихідної і відведення очищеної води; 2 – фільтри попереднього очищення; 3 – вугільні фільтри; 5 – бункер для активного вугілля; 6 – шнек для видалення води з вугілля; 7 – піч для прожарення; 8 – проміжний бункер; 9 – бак для охолодження вугілля; 10 – камера обдування

роботи фільтрів з безперервним випаленням активного вугілля. Описуваний метод регенерації не тільки складний, але пов'язаний з втратами вугілля при випаленні (до 10-12%).

Біологічний метод регенерації заснований на життєдіяльності бактерій, які мінералізують адсорбовані вугіллям органічні сполуки; проте цей процес протікає надто повільно.

Міжрегенерацийний період роботи гранульованого активного вугілля можна різко збільшити, якщо воду перед фільтруванням через вугілля обробити окислювачем. Встановлено, що при такій обробці води відбувається не просте підсумовування двох процесів, а має місце **ефект окислювально-сорбційної взаємодії**, який полягає в тому, що, з одного боку, вугілля виступає як каталізатор окислення, значно підвищуючи глибину і швидкість цього процесу, а з іншої – багато продуктів окислення краще сорбуються на вугіллі. Крім того, застосування двох методів завжди надійніше і дозволяє значно розширити діапазон органічних забруднень, що видаляються з води. Практика показала, що сумісне застосування окислювачів і активного вугілля має також і економічну перевагу.

Залежно від якості оброблюваної води, складу і типів очисних споруд можуть бути різні технічні рішення використання окислювально-сорбційного методу очищення води. Так, фільтри, завантажені гранульованим активним вугіллям і призначені тільки для очищення води від органічних забруднень, розташовують в технологічній схемі після освітлювальних фільтрів. Але гранульоване вугілля може використовуватися також у фільтрах, що виконують разом з вказаною функцією і функцію освітлення води. Тоді фільтри, як завжди, розта-

шовують після споруд першого ступеня, при цьому завантаження їх може або цілком складатися з активного вугілля, або з вугілля і піску (двошарове завантаження).

У схемі контактного освітлення води можливе також влаштування окремо розташованих вугільних фільтрів після контактних освітлювачів, або контактних освітлювачів з піщано-вугільним завантаженням. У першому випадку, коли здійснюється фільтрування води послідовно через дві фільтрувальні споруди, витрати на будівництво очисних споруд значно зростають, проте вугільне завантаження використовується за своїм прямим призначенням, тобто тільки для видалення хімічних забруднень, і знаходиться в найбільш сприятливих умовах: на вугільний фільтр поступає освітлена вода, тому промивка його проводиться рідко і не призводить до зайвої втрати вугілля на подрібнення і стирання; кольматція пір вугілля суспензією незначна, що покращує умови сорбції хімічних забруднень і збільшує термін служби вугілля як сорбенту.

Місце розташування вугільного завантаження в технологічній схемі залежить від її призначення, а також санітарно-гігієнічних і техніко-економічних показників очищення води. Окислювач у всіх випадках повинен бути введений в оброблювану воду до її надходження на вугільне завантаження. При цьому окислювач у воду може вводитися або на початку технологічної схеми, або перед вугільними фільтрами. Можливо також подвійне введення окислювачів різного типу. Місце введення окислювача залежить від загальних завдань, що покладаються на окислювач, від швидкості його витрачання та інших чинників. Але у всіх випадках треба забезпечити наявність окислювача у воді, що поступає на вугільне завантаження.

3. Видалення з води отрутохімікатів

Пестициди, які потрапляють у водоймища в основному із стічними водами, представляють велику небезпеку для здоров'я людини, погіршують органолептичні показники води. Як отрутохімікати останніми роками широко застосовуються інсектициди, гербіциди, акарициди, фунгіциди та інші речовини.

У практиці очищення води від отрутохімікатів застосовують *окислювальні, адсорбційні, фізико-хімічні й біологічні* методи.

Як **окислювачі** найбільше розповсюдження одержали хлор і озон. У деяких випадках використовують перманганат калію і пероксид водню.

Як **сорбенти** можуть використовуватися активоване вугілля (доза 15 мг/мг пестициду), коагулянти, іонообмінні смоли.

До **фізико-хімічних** методів видалення отрутохімікатів відносяться електрохімічне очищення, засноване на їх анодному окисленні, термічне окислення, засноване на інтенсивному випаровуванні рідини в топковій камері, окисленні і розкладанні забруднюючих її домішок і ін.

Біологічні методи видалення отрутохімікатів з води ґрунтуються на здатності деяких мікроорганізмів (бактерій активного мулу, бактерій-нітрифікаторів, грибів, простіших та ін.) поглинати отрутохімікати, розкладаючи їх до нешкідливих сполук.

Найбільш перспективним з розглянутих методів є окислювально-адсорбційний, що забезпечує очищення води в широкому діапазоні складу домішок.

Контрольні запитання:

1. Назвіть джерела виникнення запахів і присмаків природних вод.
2. Дайте визначення процесу дезодорації води. В яких випадках його застосовують?
3. Які є способи дезодорації води?
4. У чому полягає суть процесів дезодорації води аерацією?
5. Поясніть схему і принцип роботи барботажного аератора.
6. Як працюють аератори розбризкувального і каскадного типів?
7. У чому полягає суть процесів дезодорації води із застосуванням окислювачів?
8. Які окислювачі застосовують для дезодорації води?
9. Які умови для застосування різних окислювачів для дезодорації води?
10. Які переваги й недоліки має застосування озону для дезодорації води?
11. Які переваги й недоліки має застосування перманганату калію для дезодорації води?
12. Які особливості має застосування хлору для дезодорації води?
13. Що таке перехлорування води?
14. Як здійснюється хлорування з амонізацією?
15. Поясніть сутність електрохімічної дезодорації.
16. Як здійснюється дезодорація води активованим вугіллям?
17. Технологічні особливості вуглювання води.
18. Для чого і як проводиться регенерація активованого вугілля?
19. У чому полягає суть окисно-сорбційної дезодорації води?
20. Які переваги має окисно-сорбційна дезодорація води порівняно з іншими способами?
21. Які застосовують методи для видалення з води отрутохімікатів?

Тема 4. ФТОРУВАННЯ ВОДИ

- 1. Умови, що визначають необхідність фторування або дефторування води.**
- 2. Технологія фторування води. Вживані реагенти.**
- 3. Фтораторні установки.**

1. Умови, що визначають необхідність фторування або дефторування води.

Інтерес до фтору почав виявлятися з 1931 р., коли ряд учених незалежно один від одного довели, що причиною захворювань флюорозом є підвищений вміст іонів фториду в питній воді. Одночасно було встановлено, що і нестача іонів фториду в питній воді, тобто його вміст нижче 0,1-0,2 мг/дм³, призводить до захворювання карієсом. Ці дані дозволили поставити питання про доцільність штучного збагачення господарсько-питної води фтором при його нестачі і дефторування води у випадках, коли його вміст перевищує допустимі норми.

Виходячи з даних експериментальних досліджень і матеріалів, одержаних при вивченні впливу води з різною концентрацією іонів фториду, проф. Р.Д.Габовіч в 1952 р. запропонував користуватися наступною **класифікацією якості питної води за вмістом іонів фториду**:

1) до $0,3 \text{ мг/дм}^3$ – дуже низька концентрація іонів фториду; ураженість населення карієсом в 3-4 рази вище, ніж при оптимальній концентрації, флюороз в слабкій формі спостерігається у 1-3% жителів; першочерговий профілактичний захід – фторування води;

2) $0,3-0,7 \text{ мг/дм}^3$ – низька концентрація іонів фториду; ураженість населення карієсом спостерігається в 1-3 рази частіше, ніж у населення, що вживає воду з оптимальною концентрацією іонів фториду; флюороз у слабкій формі буває у 3-5% населення; необхідне фторування води;

3) $0,7-1,1 \text{ мг/дм}^3$ – оптимальна концентрація іонів фториду; ураженість населення карієсом близька до мінімальної; розвиток зубів і щелеп оптимальний; флюороз у слабкій формі спостерігається не більше ніж у 3-10% жителів; захворюваність серцево-судинними і алергічними захворюваннями нижче за середню; ця концентрація рекомендується як норма при фторуванні води;

4) $1,1-1,5 \text{ мг/дм}^3$ – підвищена, але допустима концентрація іонів фториду за відсутності інших джерел водопостачання; ураження населення карієсом мінімальна, проте відсоток людей з флюорозом зростає до 15-20%; така концентрація допустима в умовах помірного клімату;

5) $1,5-2 \text{ мг/дм}^3$ – концентрація фторид-іонів вище гранично допустимої; захворюваність населення флюорозом зубів може досягати 30-40%; ураженість населення карієсом дещо вищий за мінімальну; воду слід дефторувати;

6) $2-6 \text{ мг/дм}^3$ – висока концентрація іонів фториду; кількість населення, ураженого флюорозом, складає 30-100%, спостерігаються важкі форми; захворюваність населення карієсом дещо більше за мінімальну; обов'язково дефторування води;

7) $6-15 \text{ мг/дм}^3$ – дуже висока концентрація іонів фториду; ураженість населення карієсом значно більше мінімальної; до 80-100% населення уражено флюорозом з превалюванням важких форм; обов'язково дефторування води.

Доцільність фторування води у кожному конкретному випадку встановлюється органами санітарно-епідеміологічної служби. Свідченням до фторування води є низький вміст іонів фториду у водопровідній воді і значна ураженість населення карієсом. У першу чергу фторування вводять на водопроводах, в яких вода містить менш $0,3-0,5 \text{ мг/дм}^3$ іонів фториду

2. Технологія фторування води. Вживані реагенти

Фторування води здійснюється шляхом обробки її фторвміщуючими реагентами: кремнефториста кислота H_2SiF_6 , кремнефтористий натрій Na_2SiF_6 , кремнефтористий калій K_2SiF_6 , кремнефтористий амоній $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, кремнефтористий магній MgSiF_6 , кремнефтористий алюміній $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, фтористоводнева кислота HF , фторид натрію NaF , фторид кальцію CaF_2 , фторид алюмінію AlF_3 .

Можна застосовувати два способи фторування води:

- 1) цілорічний однією дозою;
- 2) посезонний: зимовою і літньою дозою.

У першому випадку у воду протягом року додають постійну дозу фтору, відповідну кліматичному району, в якому розташований населений пункт. При змінній за сезонами дозі в теплий час можна фторувати воду меншою дозою, ніж в холодний. Посезонний метод фторування води прийнятніший.

Згідно з гігієнічними і техніко-економічними вимогами фторвміщуючий реагент, призначений для фторування питної води, повинен володіти такими властивостями:

- 1) високою протикарієсною дією при можливо меншій потенційній токсичності при передозуванні;
- 2) не містити отруйних домішок (солей важких металів, миш'яку та ін.);
- 3) мати велику розчинність при температурі від 0 до 25°C;
- 4) бути безпечним для персоналу (не утворювати пил, не мати вираженої місцевої дії);
- 5) не робити негативного впливу на інші процеси обробки води;
- 6) мати можливо менші кородуючі властивості, не відкладатися на стінках трубопроводів і апаратури;
- 7) бути доступним і недорогим.

Фторвміщуючий реагент для фторування води вибирають залежно від конкретних умов, оскільки практично немає реагенту, що перевершує інші за всіма перерахованими властивостями.

Дозу реагентів D_{ϕ} визначають за формулою

$$D_{\phi} = 10^4 \cdot \frac{(m_{\phi} \cdot a_{\phi} - \Phi)}{K_{\phi} \cdot C_{\phi}}, \text{ г/дм}^3,$$

де m_{ϕ} – коефіцієнт, що залежить від місця введення фтору в оброблювану воду (при введенні фтору після очисних споруд приймається рівним 1, при введенні фтору перед фільтрами або контактними освітлювачами - 1,1);

a_{ϕ} – необхідний вміст фтору в оброблюваній воді залежно від кліматичних і сезонних умов (приймається рівним 0,7-1,2 г/м³, менші значення для літнього сезону і жаркого клімату);

Φ – вміст іонів фториду у вихідній воді, г/м³;

K_{ϕ} – вміст фтору в чистому реагенті, що приймається для кремнефториду натрію 60%, для фториду натрію - 45, для кремнефториду амонія - 64%;

C_{ϕ} – вміст чистого реагенту в технічному продукті %.

Фторування води вимагає високої точності дозування реагенту - $\pm 5\%$.

Незалежно від способу дозування фторвміщуючі реагенти подаються в оброблювану воду у вигляді розчину.

На водопроводах, в яких вода не обробляється коагулянтами, наприклад на артезіанських, реагент може бути введений у всмоктуючу трубу відцентрових насосів, а також в резервуар для зберігання води в тому місці, де в нього поступає вода. На річкових водопроводах переважно вводять фторвміщуючі реагенти у воду, що пройшла коагуляцію, відстоювання і фільтрування, у трубопроводі, що поєднують фільтр і резервуар чистої води, або безпосередньо в резервуар. Якщо фторвміщуючі реагенти містять підвищені кількості нерозчинних домішок, які слід видалити з фторованої води, реагент можна вносити і до фільтрації. Якщо умови змушують вносити реагент в оброблювану воду до або спі-

льно з коагулянтom (для поліпшення розчинності реагенту), необхідно, враховуючи втрати, додавати надлишок фторидів. У всіх випадках зм'якшення або знезараження фториди повинні вноситися у воду після завершення цих процесів. Фторвміщуючі реагенти, що не містять амонія, на знезараження води хлором негативного впливу не мають.

3. Фтораторні установки.

Всі фтораторні установки за технологією приготування розчинів фторвміщуючих реагентів можна класифікувати таким чином:

- ▲ фтораторні установки сатураторного типу;
- ▲ з баками для розчинення;
- ▲ з баками для розчинення та затворення;
- ▲ із застосуванням кремнефтористоводневої кислоти.

Вибір схеми фторування води визначається в основному продуктивністю водопровідної станції, властивостями вживаного фторвміщуючого реагенту, економічними міркуваннями.

Схема **фтораторної установки сатураторного типу** представлена на рис. 4.1. Нею користуються у разі застосування малорозчинного кремнефториду натрію. Вода подається в сатуратор і проходить через шар реагенту, що тут

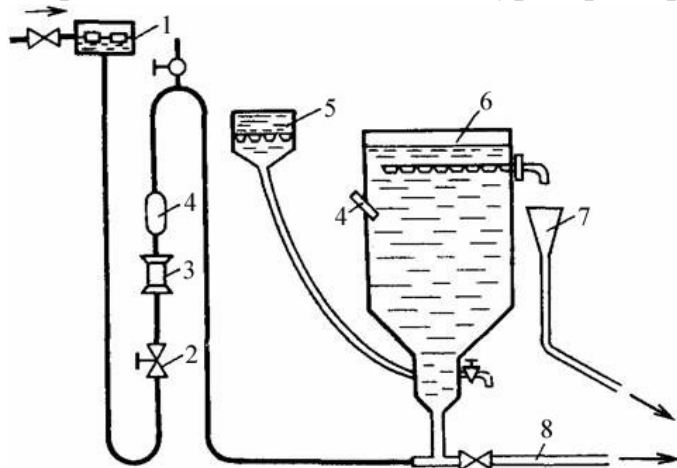


Рис. 4.1 - Схема фтораторної установки сатураторного типу:

- 1 – бак постійного рівня; 2 – регулюючий вентиль; 3 – ротаметр; 4 – термометр;
5 – воронка прийому реагенту; 6 – сатуратор;
7 – прийом і відведення розчину реагенту;
8 – скидання в каналізацію

знаходиться. Пневмотранс-портом під вакуумом реагент періодично завантажується в сатуратор. Вакуумна система складається з вакуум-бункера, фільтра, вакуум-насоса і трубопроводів для подачі реагенту і випуску повітря. Порошок в бункері вакууму осідає вниз. Для запобігання винесенню частинок порошку в атмосферу при роботі пневмотранспорту передбачається фільтр. Реагент з вакуум-бункера через секторний живильник завантажується в сатуратор, де готується насичений розчин кремнефториду натрію. Від системи внутрішнього водопроводу вода через регулюючий вентиль

потрапляє в нижню частину сатуратора і витісняє близький до насиченого розчин, що утворився в ньому. Для стабілізації витрати вода поступає в сатуратор через бачок постійного рівня. Регулюючий вентиль автоматично підтримує кількість води, що подається в сатуратор. Насичений розчин через збірну систему з перфорованих труб підводиться до місця дозування. Відведення насиченого розчину з сатуратора і кількість поступаючої в сатуратор води контролюються ротаметром.

При визначенні об'єму сатураторів час перебування в них розчину приймається не менше 5 год., швидкість висхідного потоку води в сатураторі – не більше 0,1 мм/с.

Будівництво фтораторних установок сатураторного типу доцільно для станцій продуктивністю до 50 тис. м³/доб., оскільки вони порівняно компактні й дозволяють забезпечити дозування навіть без засобів автоматизації.

На крупних станціях застосовують схеми з приготуванням фторвміщуючого реагенту в баках для розчинення, оскільки в сатураторі неможливо приготувати велику кількість розчину реагенту.

Фтораторні установки з баками для розчинення (рис. 4.2) найбільш універсальні і можуть працювати на будь-якому фторвміщуючому реагенті. Для

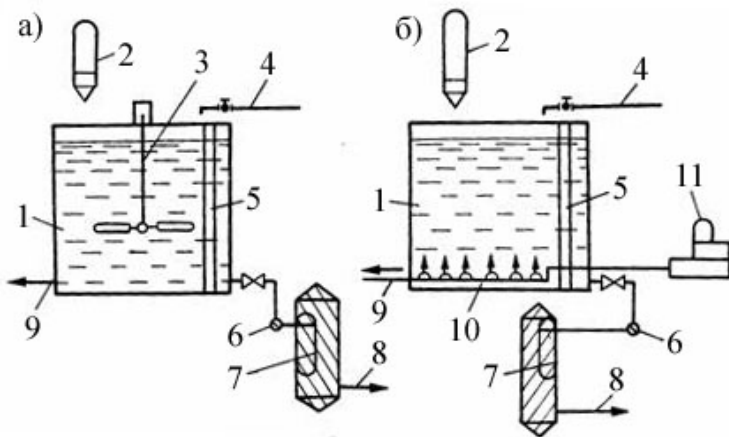


Рис. 4.2 – Фтораторная установка з баком для розчинення з механічним перемішуванням (а) і з барботуванням (б):

- 1 – бак для розчинення; 2 – бункер з дозуючим пристроєм; 3 – механічна мішалка; 4 – подача води; 5 – поплавковий пристрій; 6 – насос; 7 – фільтр; 8 – фторопровід; 9 – скидання осаду; 10 – повітророзподільна система; 11 – повітродувка

ках приймають: для кремнефториду натрію - 0,25% при температурі розчину 0°C і до 0,5% при 25°C; для фториду натрію - 2,5% при 0°C; для кремнефториду амонія - 7% при 0°C.

Інтенсивність подачі повітря для перемішування розчину приймають рівною 8-10 л/(с·м²). Розчини фторвміщуючих реагентів відстоюють протягом 2 год.

При використанні кремнефторидів натрію і амонію слід передбачити заходи проти корозії баків, трубопроводів і дозаторів.

До складу **фтораторних установок з баками для розчинення та затворення** входять затворні баки і баки для розчинів (витратні), обладнані мішалками або системою для подачі повітря і бачком дозування. Як реагент найчастіше застосовують фтористий натрій, розчинення якого краще всього відбувається при 75-80°C, для чого в затворний бак вмонтований електронагрівач. Концентрований розчин переливають у витратний бак, заздалегідь на 1/3 наповнений водою; далі бак доповнюють водою до потрібної відмітки і розчин ретельно пе-

кращого розчинення реагенту баки обладнують або механічною мішалкою, або повітряною системою перемішування. Час перемішування – близько 2 год. Після перемішування розчин відстоюється і потім насосом подається в напірний фільтр для освітлення, після чого його транспортують до місця введення. Для повнішого змішення води з розчином реагенту останній вводять перед резервуаром чистої води або у всмоктуючий трубопровід насосів другого підйому.

Концентрацію розчину реагенту при приготуванні ненасичених розчинів у витратних ба-

ремішують. Після визначення вмісту іона фториду в розчині фторвміщуючий реагент подають в дозуючий бачок і потім в резервуар чистої води.

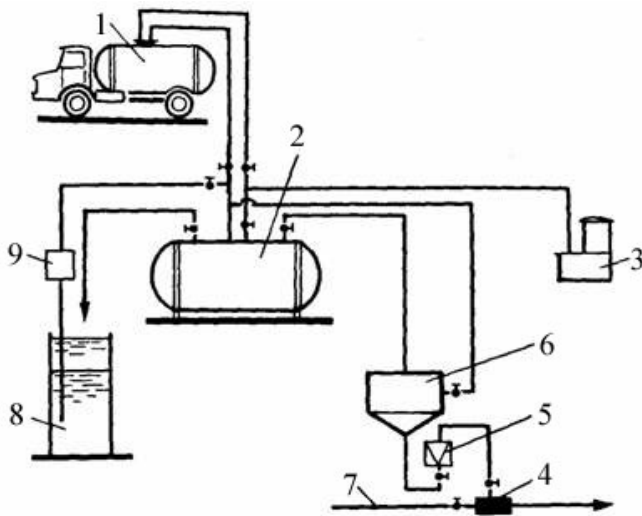


Рис. 4.3 – Фтораторная установка з використанням кремнефтористоводневої кислоти:
1 – автоцистерна; 2 – стаціонарна цистерна;
3 – повітродувка; 4 – ежектор; 5 – ротаметр;
6 – бак-мірник; 7 – водопровід;
8 – ємкість; 9 – ручний насос

Деякі станції застосовують **готовий розчин** фторвміщуючого **реагенту**, наприклад, кремнефтористоводневу кислоту, концентрацію якої доводять лише до розрахункової (рис. 4.3). Кислота з автоцистерни самопливом поступає в баки-сховища. Концентрація різних партій кислоти може бути неоднаковою, тому передбачена можливість розбавлення до 10%-ної концентрації і перемішування реагенту за допомогою барботажу стислим повітрям від повітродувки. Насос-дозатор, стійкий до кислоти, дозує її з баків-сховищ пропорційно витраті оброблюваної води. Реагент транспортується до місця введення поліетиленовими трубами.

При великих продуктивностях відповідно збільшується число і ємкість баків-сховищ, кількість насосів-дозаторів і т.д. У порівнянні з технологією фторування води твердими сполуками фтору при обробці води кремнефтористоводневою кислотою не вимагається дороге устаткування, необхідне для розчинення фторвміщуючих сполук; крім того, відпадає необхідність в установках, призначених для боротьби з токсичним пилом, неминучим при використанні порошкоподібних реагентів.

Чинником, що обмежує застосування цієї кислоти, є висока вартість її транспортування від заводу-постачальника до місця споживання (для її транспортування потрібні гумовані цистерни).

Трубопроводи і арматуру виконують з фторопласту, поліетилену, вініласту та інших матеріалів, стійких до кислот.

Дозування фторвміщуючих реагентів може проводитися не тільки **в рідкому вигляді** (готових розчинів дозаторами для ро-

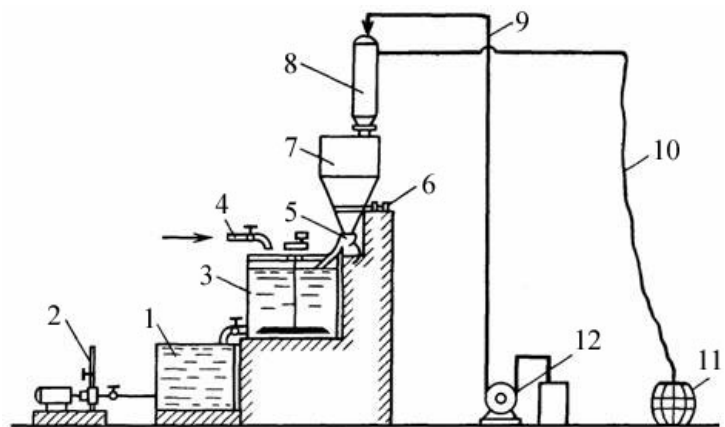


Рис. 4.4 – Фтораторная установка сухого дозування:

1 – витратний бак; 2 – насос-дозатор; 3 – бак розчину; 4 – водопровід; 5 – живильник; 6 – перетрушувач; 7 – бункер для зберігання реагенту; 8 – вакуум-бункер; 9 – вакуум-лінія; 10 – трубопровід всмоктування сухого реагенту; 11 – бочка з реагентом; 12 – вакуум-насос

зчинів), але і в **сухому вигляді** – безпосередньо порошком сухими дозаторами через камеру для розчинення. Рідинне дозування застосовують на станціях малої продуктивності, сухе – на станціях великої продуктивності.

Дозатори сухих реагентів бувають двох видів: об'ємні й масові. *Об'ємні* дозатори (рис. 4.4) подають певний об'єм речовини за розрахунковий проміжок часу, *масові* – масову кількість речовини. Об'ємні дозатори простіші конструктивно, мають меншу вартість, але мають точність дозування 3-5%, на відміну від точності масових – 1%. Крім того, масові дозатори простіше обладнати записуючими пристроями. За процесом фторування води потрібний постійний суворий контроль. Перш за все контролюється якість фторвміщуючих реагентів. З метою запобігання надходженню в питну воду надлишку іонів фториду слід здійснювати ретельний контроль за точністю дозування реагенту (за концентрацією і витратою фторвміщуючих реагентів і за концентрацією іонів фториду в обробленій воді). Вода з розподільної мережі аналізується 2-4 рази на добу. Проби відбирають в різних місцях, у різний час доби. Обов'язковою умовою є зміна місць відбору і аналіз хоч би однієї проби, відібраної в ранню годину.

Контрольні запитання:

1. Для чого проводять корекцію вмісту фтору в питній воді?
2. Які групи питної води за вмістом в ній фторид-іонів розрізняє класифікація проф. Р.Д.Габовича?
3. Як здійснюють фторування води?
4. Які реагенти використовують для фторування води?
5. Як визначити дозу фторвміщуючого реагенту?
6. Поясніть схему роботи фторувальної установки сатураторного типу.
7. Поясніть схему роботи фторувальної установки з баками для розчинення з механічним перемішуванням.
8. Поясніть схему роботи фторувальної установки з баками для розчинення з барботуванням.
9. Поясніть схему роботи фторувальної установки з баками для розчинення та затворення.
10. Поясніть схему роботи фторувальної установки із використанням кремнефтористоводневої кислоти.
11. Поясніть схему роботи фторувальної установки сухого дозування.
12. Яка точність дозування фторвміщуючого реагенту? Як здійснюється контроль процесу фторування?

ТЕМА 5. ДЕФТОРУВАННЯ ВОДИ

1. Класифікація методів дефторування води і їх санітарно-гігієнічна оцінка.
2. Іонообмінні методи дефторування води.
3. Сорбційні методи дефторування води.
1. *Класифікація методів дефторування води і їх санітарно-гігієнічна оцінка.*

Як вже наголошувалося, тривале вживання населенням питної води із вмістом іонів фториду, що перевищує $1,5 \text{ мг/дм}^3$, викликає флюороз. При вмісті у воді іонів фториду більше $3-5 \text{ мг/дм}^3$, окрім флюорозу, спостерігаються зміни в кістках скелета, а у дітей – недокрів'я і рахіт. Є дані про несприятливий вплив

підвищених концентрацій іонів фториду на функціональний стан серцево-судинної системи і загальний фізичний стан.

З викладеного виходить, що оптимальною дозою іонів фториду у воді слід вважати 0,7-1,2 мг/дм³. При вмісті у воді більше 1,5 мг/дм³ іонів фториду необхідно дефторувати воду, хоча це і досить складне завдання. Дотепер не розроблені прості і дешеві методи видалення з води надлишку іонів фториду.

Звичайні методи осадження іонів фториду у вигляді осадів малорозчинних фторидів для дефторування питної води не можуть бути застосовані внаслідок того, що розчинність найменше розчинних фторидів у багато разів перевищує допустиму концентрацію іона фториду в питній воді.

Вживані **методи дефторування** можна об'єднати в дві групи:

1. **Метод сорбції (осадження)** фтору *осадам гідроксиду алюмінію* або *магнію*, а також *фосфату кальцію*. Цей метод доцільно застосовувати при обробці поверхневих вод, коли окрім знефторення потрібні ще освітлення і знебварвлення. Разом з цим даний метод може знайти застосування і для обробки підземних вод при необхідності їх одночасного зм'якшення (реагентним методом) і знефторення.

2. **Метод фільтрування (іонообмінний)** води через *фторселективні матеріали*. Заснований на обмінній адсорбції іонів, при якій фтор видаляється в процесі пропуску оброблюваної води через сорбент (активований оксид алюмінію, гідроксилапатит, сильноосновні аніоніти, а також магnezійні реагенти і активоване вугілля). Цей метод найбільш ефективний при знефторенні підземних вод, що, як правило, не потребують інших видів кондиціонування, або в тих випадках, коли одночасно зі знефторенням проводять ще і опріснення.

2. Сорбційні методи дефторування води

Фториди з води можна видаляти сорбцією свіжоосажденим **гідроксидом магнію** при необхідності одночасного зм'якшення води.

Сорбція фторидів свіжоосажденим гідроксидом магнію протікає швидко і практично не залежить від температури. Наприклад, при вмісті фторидів у воді 4-5 мг/дм³ оптимальні значення досягаються при тривалості процесу 8-10 хв.

Фторид магнію, що виходить в результаті взаємодії, при надлишку магнію утворює випадаючий в осад оксифторид магнію.

Дефторовану воду рекомендується пропускати через освітлювач з шаром завислого контактного середовища, що утворюється гідроксидом магнію. Його витрата складає близько 2 мг-екв/мг іонів фториду, що видаляються з води.

При невеликому вмісті у воді солей магнію для видалення фторидів даним методом разом з вапном слід вводити сульфат або хлорид магнію.

Схема установки для дефторування води свіжоосажденим гідроксидом магнію (II) наступна (рис. 5.1, а): з вихрового реактора, де вихідна вода змішується з вапняним молоком, вона прямує в освітлювач, перед яким вводиться розчин хлориду або сульфату магнію (II). Осад гідроксиду магнію відводиться в осадкоушільнювач, а потім скидається у водостік. Освітлена вода проходить через фільтри в резервуари чистої води і подається насосами споживачеві.

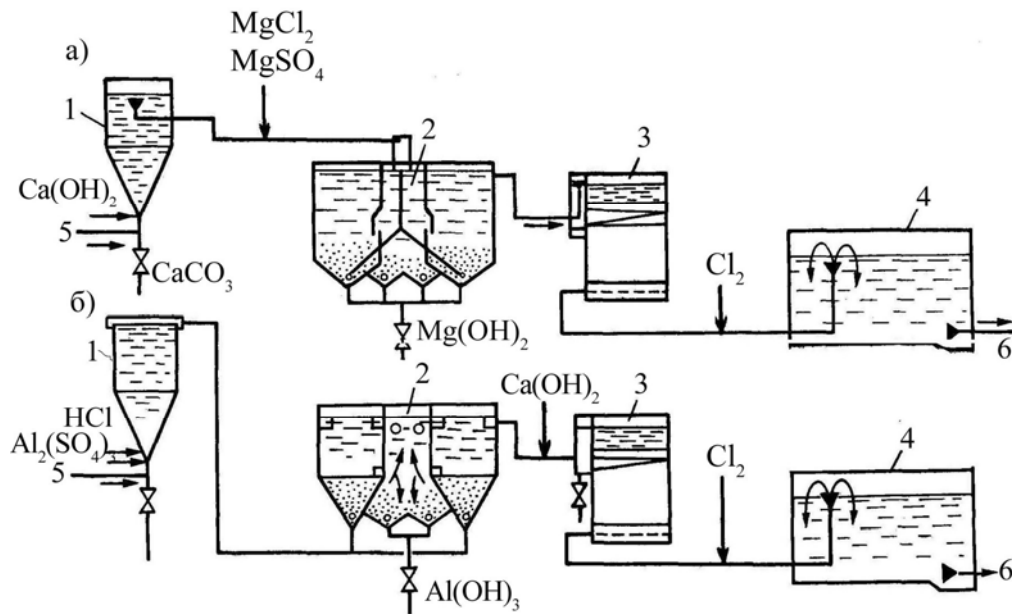


Рис. 5.1 – Технологічна схема дефторування води свіжоосажденим гідроксидом магнію (а) і алюмінію (б):

1 – змішувач; 2 – освітлювач із завислим осадом; 3 – фільтр;
 4 – РЧВ; 5, 6 – введення вихідної і відведення знефтореної води

З метою запобігання накопиченню відкладень карбонату кальцію в освітлювачах при видаленні іонів фториду з води осадженням гідроксидом магнію, їх рекомендується влаштовувати з конічними або пірамідальними днищами, а розподіл води проводити опускними трубами. Висоту шару осаду приймають рівною не менше 2 м, швидкість висхідного потоку води в зоні освітлення - 0,2-0,3 мм/с.

При дефторуванні води **гідроксидом алюмінію** у воду вводять сульфат алюмінію, в результаті гідролізу якого утворюється колоїдний гідроксид Al(OH)_3 , що сорбує іони фториду.

Сорбція іонів фториду з води гідроксидом алюмінію великою мірою залежить від рН води. Зниження значення рН від 8 до 5 при однаковій дозі введеного у воду сульфату алюмінію підвищує ефект видалення з води іонів фториду. Витрата сульфату алюмінію на зниження вмісту іонів фториду з 5 до 1 мг/дм³ при цих значеннях рН складає 40-50 мг/мг видалених з води іонів фториду.

Внаслідок великих витрат сульфату алюмінію, кислоти і вапна, а також необхідності точного дозування реагентів цей метод дефторування води є складним і невигідним в експлуатації.

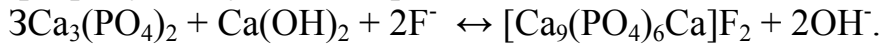
Основними спорудами в технологічній схемі є: вертикальний змішувач, освітлювач з шаром завислого контактного середовища і швидкі фільтри (рис. 5.1, б).

Для дефторування води може застосовуватися основний хлорид алюмінію $\text{Al}_2(\text{O}_2\text{OH})\text{Cl}$, який створює осад основних солей алюмінію в досить широкому діапазоні значень рН і має хороші сорбційні властивості.

Як споруди для обробки води рекомендується застосовувати контактні освітлювачі. Попереднє підкислення води не потрібне.

При введенні 6-8 мг/дм³ основного хлориду алюмінію (у перерахунку на Al₂O₃) добре коагулюються домішки води і видаляється від 1 до 2 мг/дм³ іонів фториду.

Розроблено метод дефторування води свіжоосажденим **трикальційфосфатом**. При введенні у вапняну воду 1%-го розчину ортофосфорної кислоти іони фториду зв'язуються за реакцією

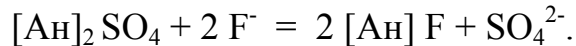


Витрата трикальційфосфату складає 30 мг/мг видалених іонів фториду. Очищення води від іонів фториду із застосуванням трикальційфосфату може бути здійснене за технологічною схемою, що включає змішувач, з якого воду з введенням в неї трикальційфосфатом подають в освітлювач з шаром завислого контактного середовища. Швидкість висхідного потоку води в ньому, щоб уникнути винесення легкого осаду трикальційфосфату, приймають не більше 0,6-0,7 мм/с. Дрібні пластівці, що виносяться потоком води з освітлювача, затримуються фільтрами.

3. Іонообмінні методи дефторування води

Як сорбенти для витягання фтору з води можуть бути застосовані: сильно-основні катіоніти і аніоніти, магнезійні сорбенти, фосфат кальцію, спеціально оброблене активоване вугілля, активований оксид алюмінію, модифіковані завантаження, клиноптилоліт.

Найефективніше фториди з підземних вод видаляються зернистим **активованим оксидом алюмінію** (сорбентом). Він діє як аніоніт, що обмінює аніони SO₄²⁻ на іони F⁻ за реакцією



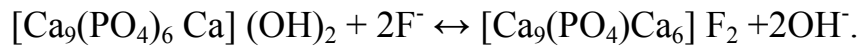
При проектуванні дефторувальних установок слід враховувати, що регенерують активований оксид алюмінію сульфатом алюмінію, і в очищену воду поступає велика кількість сульфатів, вміст яких в питній воді відповідно до ГОСТ 2874-82 «Вода питна» не повинен перевищувати 500 мг/дм³.

При висоті шару завантаження у фільтрі 2 м і швидкості фільтрування 5 м/год. час фільтроциклу складає 8 діб. Вміст фторидів у воді знижується з 3,1 до 0,2 мг/дм³ і тільки на восьму добу зростає до 1,5 мг/дм³. Робоча ємкість поглинання складає 1,95 кг F⁻/т активованого оксиду алюмінію.

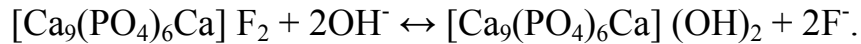
Для дефторування води можна використовувати фільтри (відкриті або напірні) з трубчастим дренажем і нарізними щілинами, виконаними з корозійно-стійких матеріалів (нержавіюча сталь, вініпласт та ін.) або з дренажем з щілистих ковпачків, наприклад з фарфорових. Висоту шару активованого оксиду алюмінію приймають: 2 м в напірних і відкритих фільтрах при вмісті фторидів у вихідній воді до 5 мг/дм³ і відповідно 3 і 2,5 м при вмісті фторидів 8-10 мг/дм³. Внутрішню поверхню напірних фільтрів для запобігання корозії покривають лаком.

Дефторидують воду також **фосфатними сполуками**: гідроксилапатитом, трикальційфосфатом, гранульованим суперфосфатом та ін. Якнайповніше досліджений метод очищення фторвміщуючих вод гідроксилапатитом.

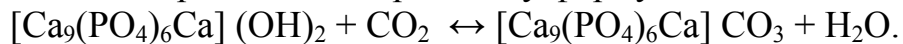
Гідроксилапатит діє як аніоніт, гідроксильні іони якого заміщаються в процесі аніонного обміну іонами фтору з утворенням малорозчинного фторапатиту:



Регенерацію гідроксилапатиту проводять 1%-ним розчином гідроксиду натрію



При регенерації цього аніоніту спочатку їдким натром, а потім вугільною кислотою його обмінна здатність підвищується. Припускають, що при такій обробці гідроксилапатит переходить в карбонатну форму:



Процес іонообміну при фільтруванні води через цей матеріал протікає таким чином:



Обмінна здатність апатиту в карбонатній формі більша, ніж гідроксилапатиту.

Рекомендується для дефторування води застосовувати гранульований гідроксилапатит з крупністю зерен 1-2 мм при висоті шару завантаження у фільтрі 2-3 м. Швидкість фільтрування і швидкість пропускання регенераційного розчину повинні складати 5 м/год. Витрата гідроксилапатиту при регенерації 1%-м розчином NaOH складає 100 кг/кг поглиненого фтору. Відмивання сорбенту після регенерації проводять струмом води від низу до верху з інтенсивністю 7-8 л/(с·м²) протягом 30-45 хв.

Вивчення можливості дефторування води сильно- і слабоосновними **аніонітами** Ан-2Ф, ЕДЕ-10П, Амберлайт та ін. показало, що дефторування води із застосуванням аніонітів не може бути рекомендовано як самостійний метод з економічних міркувань. Аніоніти можуть бути використані для видалення фторидів тільки при одночасному знесолюванні води.

Дефторування води **активованим вугіллям** марок БАУ, КАД, СКТ дає позитивний ефект тільки при підкисленні води до рН=3-3,5. Істотним недоліком методу є неможливість повного відновлення сорбційної здатності вугілля при регенерації.

Магнійоксихлоридні й магнійсилікатні сорбенти, тобто оксид магнію, зцементований оксихлоридом або силікатом магнію, задовільно видаляють фториди з води. Наприклад, ємкість поглинання магнійоксихлоридного сорбенту складає 0,9 мгF₂/г сорбенту. Проте сорбційна ємкість сорбентів при регенерації повністю не відновлюється. Сорбент після вичерпання його сорбційної здатності повинен замінюватися свіжим, що значно здорожує процес дефторування. Одноразове застосування магnezійних сорбентів неекономічне, що обмежує широке застосування даного методу в технології очищення води.

Контрольні запитання:

1. Для чого проводять корекцію вмісту фтору в питній воді?
2. Який оптимальний вміст фтору в питній воді за медичними дослідженнями та рекомендаціями ДержСанПіН?
3. Як знефторюють питну воду?

4. Охарактеризуйте сорбційні методи дефторування води.
5. Поясніть технологічну схему дефторування води з використанням гідроксиду магнію.
6. Поясніть технологічну схему дефторування води з використанням гідроксиду алюмінію.
7. Поясніть технологічну схему дефторування води з використанням фосфату кальцію.
8. Охарактеризуйте фільтраційні методи дефторування води.
9. Поясніть технологічну схему дефторування води з використанням активованого оксиду алюмінію.
10. Які матеріали використовують для фільтраційного дефторування води?

ЗМ 1.2. ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ. ОПРІСНЕННЯ І ЗНЕСОЛЕННЯ

Тема 6. ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ

1. Основи процесу знезалізнення води.
2. Безреагентні методи знезалізнення води.
3. Реагентні методи знезалізнення води.
4. Видалення з води марганцю.

1. Основи процесу знезалізнення води

Залізо в природних водах зустрічається у вигляді дво- і тривалентних іонів, а також органічних і неорганічних сполук, що знаходяться в колоїдному стані або у вигляді тонкодисперсних суспензій (гідроксидів, сульфідів, органічних комплексів і ін.). У поверхневих водах залізо міститься головним чином в органічних комплексах (гумати), а також у вигляді колоїдних і тонкодисперсних суспензій. У підземних водах при відсутності розчиненого кисню воно звичайно

знаходиться у вигляді двовалентних іонів.

На рис. 6.1 подана діаграма Пурбе, що відображає стан системи залізо - вода в координатах окислювально-відновний потенціал Eh - значення рН. Вертикальними прямими показані значення рН гідратуутворення при різновазі, що встановлюється в системі.

Як видно з діаграми, при значеннях $\text{pH} < 4,5$ залізо знаходиться у воді у вигляді іонів Fe^{3+} , Fe^{2+} і $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Підвищення значення рН призводить до окислення заліза (II) в залізо (III), яке випадає в осад. У цих же умовах при $\text{Eh} < -0,2$ і наявності у воді сульфідів може виділятися чорний осад FeS . У відновному середовищі у присутності

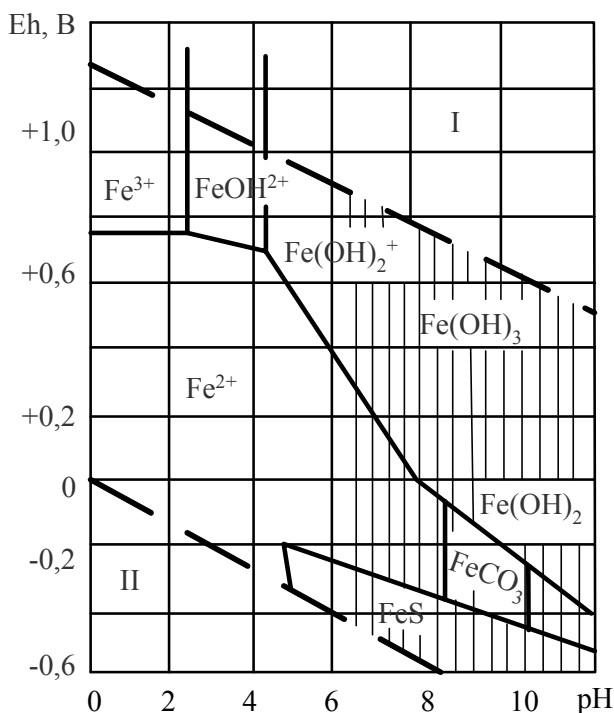


Рис. 6.1 – Діаграма Пурбе для заліза

сті карбонатів і при $\text{pH} > 8,4$ можливо виділення карбонату, а при $\text{pH} > 10,3$ - гідроксиду заліза (II).

За наявності каталізаторів - розчинених в оброблюваній воді іонів міді, марганцю і іонів фосфату, а також при контакті її з оксидами марганцю або з раніше випавшим гідроксидом заліза (III) швидкість окислення заліза (II) киснем значно зростає. З підвищенням значення pH середовища час, що витрачається на окислення сполук заліза (II), значно скорочується. Окислення заліза (II) киснем повітря відбувається за реакцією



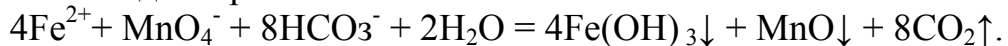
На окислення 1 мг заліза (II) витрачається 0,143 мг розчиненого у воді кисню; лужність води при цьому знижується на 0,036 мг-екв/дм³.

Швидкість окислення сполук заліза (II) значно зростає при хлоруванні води. Сполуки заліза (II) у присутності гідрокарбонатів природних вод повністю гідролізують за реакцією



На окислення 1 мг сполук заліза (II) витрачається 0,64 мг хлору; лужність води при цьому знижується на 0,018 мг-екв/дм³.

При обробці води перманганатом калія реакція окислення і подальшого гідролізу протікає згідно з рівнянням



На окислення 1 мг заліза (II) витрачається 0,71 мг перманганату калію; лужність води при цьому зменшується на 0,036 мг-екв/дм³.

Залізо з природних вод видаляють методами, які можна звести в дві основні групи: *безреагентні* (фізичні) й *реагентні*.

До вживаних в даний час **безреагентних методів** відносяться:

- спрощена аерація з подальшим фільтруванням;
- аерація з подальшим відстоюванням і фільтруванням;
- «суха» фільтрація;
- фільтрування на каркасних фільтрах;
- електрокоагуляція;
- подвійна аерація, обробка в шарі завислого осаду і фільтрування;
- фільтрування в підземних умовах з попередньою подачею у пласт окисленої води або повітря.

До **реагентних методів** відносяться:

- спрощена аерація, окислення, фільтрування;
- напірна флотація з вапнуванням і подальшим фільтруванням;
- вапнування, відстоювання в тонкошаровому відстійнику, фільтрування;
- аерація, окислення, вапнування, коагуляція, флокулювання з подальшим відстоюванням або обробкою в шарі завислого осаду і фільтруванням;
- фільтрування через модифіковане завантаження;
- катіонування.

При знезалізненні підземних вод найчастіше застосовують аерування, поверхневих вод – коагуляцію сульфатом алюмінію з попереднім хлоруванням, вапнуванням і відстоюванням.

2. Безреагентні методи знезалізнення води.

Метод знезалізнення води *спрощеною аерацією* застосовують для вод, що містять до 10 мг/дм³ загального заліза (зокрема двовалентного не менше 70%), що мають рН не менше 6,8; вміст сірководня – не більше 2 мг/дм³.

Аеруванням з води видаляється гідрокарбонат заліза, який є неміцною, легко гідролізованою у воді сполукою:



Гідроксид заліза (II), що утворюється, киснем повітря окислюється в гідроксид заліза (III):



Окрім насичення оброблюваної води киснем аерування сприяє видаленню з неї CO₂. Оскільки процес окислення заліза (II) в залізо (III) значно уповільнюється при рН<7, він може взагалі не закінчитися на очисних спорудах; тому *видалення CO₂ є в ряді випадків необхідним етапом знезалізнення*.

Метод спрощеної аерації заснований на здатності води, що містить двовалентне залізо і розчинений кисень, при фільтруванні через зернистий шар виділяти залізо на поверхні зерен, утворюючи *каталітичну плівку* з іонів і оксидів дво- і тривалентного заліза. Ця плівка активно інтенсифікує процес окислення і виділення заліза з води. При знезалізненні води в завантаженні, покритом плівкою, забезпечується безперервне оновлення плівки як каталізатора безпосередньо при роботі фільтру.

При цьому методі не потрібне окислення двовалентного заліза в тривалентне і переведення його в гідроксид, у зв'язку з чим відпадає необхідність влаштування дорогих аераційних споруд. Спрощена аерація здійснюється за допомогою нескладних пристроїв шляхом виливання води з невеликої висоти в кишеню або центральний канал фільтра, або вдуванням повітря в оброблювану воду. Відсутність спеціальних аераційних пристроїв і контактних ємкостей спрощує аерацію і знижує вартість очищення.

Установки для видалення заліза методом *глибокої аерації* складаються з аераційного пристрою, що забезпечує окислення заліза (II) киснем і видалення вугільної кислоти; контактних резервуарів або заповнених піском контактних фільтрів, де завершується процес окислення; освітлювальних фільтрів для видалення випавшого гідроксиду заліза (III) (аналогічно фільтрам, вживаним для освітлення води).

Видалення з води гідроксиду заліза (III) (при загальному вмісті солей заліза до 10 мг/ дм³) проводиться безпосередньо на освітлювальних фільтрах, при більшому вмісті солей заліза необхідний весь перерахований вище набір споруд.

В установках великої продуктивності, коли бризкаючі установки не можуть забезпечити заданий ступінь видалення вільної вуглекислоти, воду аерують в контактних (при продуктивності установок до 100 м³/год.) і вентиляторних (при більшій продуктивності) градирнях. Навантаження по воді для контактної градирні складає до 20, для вентиляторної - 60 м³/год м². Число шарів насадки в контактній градирні (3-5) визначають залежно від концентрації солей заліза у воді. Товщину шару насадки приймають рівною 0,3-0,4 м; відстань між шарами – не менше 0,6; розмір шматків насадки – 30-50 мм.

У вентиляторі градирні висоту шару завантаження з кілець Рашига, залежно від лужності аерованої води, приймають від 1,5 (2 мг-екв/дм³ загальної лужності) до 3,0 м (6-8 мг-екв/дм³ загальної лужності). Інтенсивність аерування складає 10 м³/м³. Концентрація заліза при аеруванні знижується до 0,1-0,3 мг/дм³.

Після аерування вода поступає в контактний резервуар, розрахований на 30-40-хвилинне перебування в ньому води, або контактні фільтри, завантажені кварцевим піском з розміром зерен 0,5-1,2 мм. Швидкість фільтрування на таких фільтрах приймається рівною 15-20 м/год., інтенсивність промивки - 20 л/(с·м²). Дренажна система, щоб уникнути заростання Fe(OH)₃, повинна мати великі щілини.

Іноді для знезалізнення води використовують напірні установки закритого типу. В цьому випадку видалення оксиду вуглецю (IV) досягається не розбризкуванням, а видуванням повітрям. Повітря в напірний трубопровід можна вводити допоміжним відцентровим або вихровим насосом.

Бажано, щоб у фільтруюче завантаження поступали не пластівці гідроксиду заліза (III), а його позитивно заряджений золь. Це дозволяє збільшити тривалість фільтроциклу, оскільки позитивно заряджений золь гідроксиду заліза (III) добре сорбується негативно зарядженою поверхнею зерен піску.

Знезалізнення підземних вод, що містять до 6 мг/дм³ гідрокарбонату і карбонату заліза (II), досягається методом «сухої» **фільтрації**. Суть методу полягає у фільтруванні водо-повітряної емульсії через «сухе» (незатоплене) зернисте фільтруюче завантаження з утворенням в ній вакууму або нагнітанням великих кількостей повітря з подальшим підсосом з піддонного простору. На зернах фільтруючого завантаження протягом 0,3-2,0 год. формується адсорбційно-

каталітична плівка, що підвищує ефективність знезалізнення.

Схема установки для знезалізнення води методом «сухої» фільтрації складається з напірних освітлювальних фільтрів, компресора і ресивера.

Якщо аерація води не забезпечує необхідного ступеня знезалізнення, що звичайно спостерігається при наявності у вихідній воді солей заліза з сильними мінеральними кислотами або гуматов заліза, то станції обробки води доповнюються установками для подачі у воду хлору або перманганату калію, передбачаючи введення їх перед фільтрами в підвідний трубопровід.

Ефективного знезалізнення води можна досягти **каркасними фільтрами** (рис. 6.2). Суть цього методу полягає в тому, що в підземну воду подається пові-

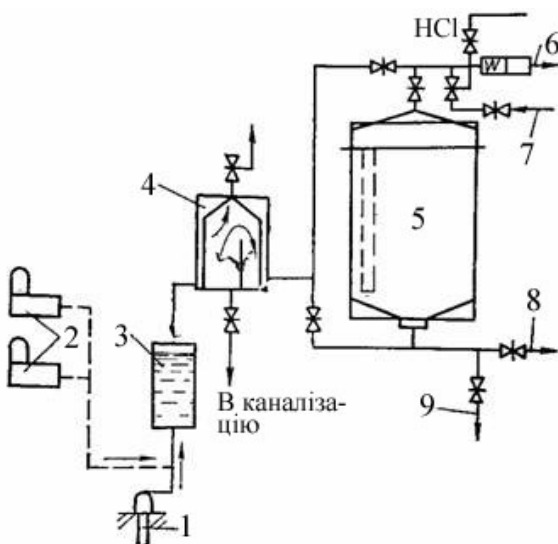


Рис. 6.2 - Схема установки з контактним патронним (каркасним) фільтром: 1 – трубчастий колодязь; 2 – компресори з ресиверами; 3 – змішувач; 4 – дозатор; 5 – каркасний фільтр; 6 – відведення фільтрату; 7 – подача промивної води; 8 – скид в каналізацію; 9 – скид регенераційного розчину

тря, надлишки якого перед фільтром видаляються. Вода, збагачена киснем, поступає на фільтри, де відбуваються процеси окислення і гідролізу заліза (II). При проходженні води через шар гідроксиду заліза (III), заздалегідь сформованого на підтримуючій перегородці (керамічний, сітчастий або щілистий каркас), ці процеси завершуються і залізо витягується з води.

Досвід експлуатації каркасних фільтрів поданій схемі показав, що тривалість фільтроциклу, визначувана граничною втратою натиску 20 м, складає 30-120 діб. Каркаси промивають спочатку зворотним потоком промивної води, а потім 10-20%-м розчином інгібірованої соляної кислоти із швидкістю 3 м/год. Допускається 3-4 використання каркасів, після чого їх замінюють новими.

Перевагою каркасних фільтрів є можливість їх експлуатації без промивок протягом 30-120 діб і компактність: габарити каркасного фільтра в три-чотири рази менше габаритів швидкого фільтра такої ж продуктивності.

Знезалізнення води **електрокоагуляцією** засноване на сорбції іонів, колоїдних і диспергованих сполук заліза (II), (III) гідроксидами металів (заліза, алюмінію, магнію і ін.), що утворюються в результаті розчинення електродів. З підвищенням значення рН і температури води, а також кількості високодисперсних частинок, що обумовлюють каламутність, ефект знезалізнення води зростає. Найефективніше процес протікає в електролізерах з алюмінієвим анодом і при неглибокому знезалізненні води, тобто при зниженні концентрації заліза на 60-80%. У цих випадках при невеликих витратах алюмінію і електроенергії досягається значне зниження вмісту заліза у воді.

При невеликих кількостях оброблюваної води метод електрокоагуляції може використовуватися і для глибокого знезалізнення. Для цього потрібні підвищені витрати алюмінію і електроенергії.

Електрокоагуляція доцільна лише в тому випадку, коли здійснюється комплексне очищення води і видалення з неї не тільки сполук заліза, але й інших забруднень (завислих і органічних речовин, водоростей, сполук кремнію та ін.).

Для вод з окислюваністю більше $15 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ і вмістом сполук заліза більше $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$ знезалізнення води може бути досягнуте методом **напірної флоатації**. Суть цього процесу полягає у дії молекулярних сил, сприяючих злипанню частинок гідроксидів заліза (II), заліза (III) та інших домішок води з бульбашками тонкодиспергованого у воді повітря. Це призводить до спливання агрегатів, що утворюються, на поверхню води.

Техніко-економічні розрахунки свідчать, що застосування флотатора як споруди для попереднього освітлення води дозволяє зменшити капітальні витрати на 25-30%, оскільки в цьому разі не потрібна коагуляція і попереднє хлорування, а достатньо одного вапнування, відпадає необхідність в аеруванні всього об'єму води в градирнях.

Схема знезалізнення води, що включає **подвійну аерацію, обробку в шарі завислого осаду і фільтрування** застосовується при вмісті заліза у воді більше $30 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Схема включає аераційний пристрій (градирня, каскад, бризкаючий басейн), освітлювач з шаром завислого осаду з піддонним осадкоушільнювачем і тонкошаровими модулями, а також швидкий освітлювальний фільтр, над дзеркалом води якого шляхом виливання здійснюється вторинна аерація.

Запропоновані методи знезалізнення води **фільтруванням в підземних умовах з попередньою подачею в пласт окисленої води або повітря.**

Метод заснований на створенні у водоносному горизонті «зони осадження» із сполук заліза і подальшому проходженні через цей фільтр підземної води. Заздалегідь аерована вода фільтрується у водоносний горизонт (рис. 6.3) або закачується насосом в підземний пласт через одну або декілька свердловин (рис. 6.4). Відбувається як би зарядка водовміщаючої породи, яка зв'язує велику кількість кисню. Після закінчення процесу зарядки починається відкачування знезалізненої води з робочої свердловини або свердловин, розташованих на деякій відстані від нагнітальної свердловини. З часом в результаті виснаження запасів кисню в адсорбційному шарі у відбираній воді зростає вміст сполук заліза. Це служить сигналом для повторення процесу зарядки, за яким знов відбувається робочий цикл і т.д.

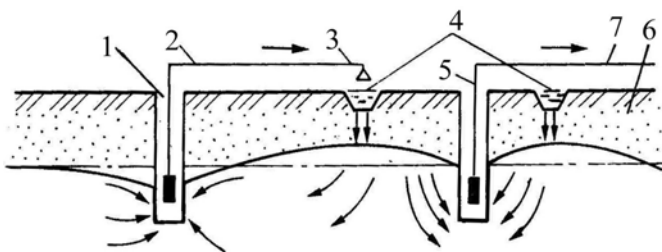


Рис. 6.3 – Схема знезалізнення підземних вод у пласті:

1 – допоміжна свердловина; 2 – трубопровід; 3 – пристрій для аерації води; 4 – кільцевий інфільтраційний басейн; 5 – експлуатаційна свердловина; 6 – зона аерації; 7 – відведення води споживачу

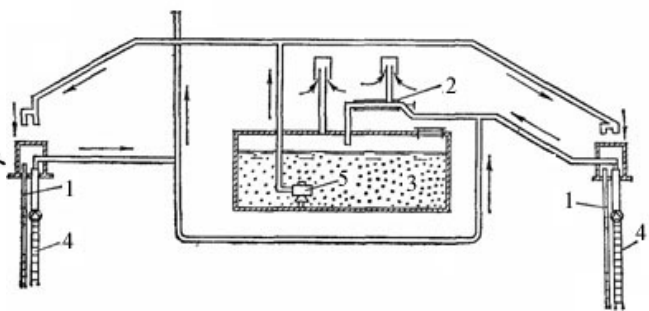


Рис. 6.4 – Схема установки «Віредокс»:

1 – окислювальні колодязі; 2 – оксигенатор; 3 – резервуар окисленої води; 4 – експлуатаційні колодязі; 5 – насос для подачі окисленої води

Якщо залізо входить до складу складних органічних комплексів, технологія знезалізнення повинна бути доповнена використанням реагентів (хлор, озон, коагулянти, вапно).

3. Реагентні методи знезалізнення води

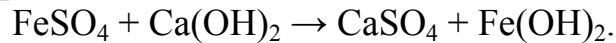
Поверхневі води знезалізнюють при одночасному освітленні і знебварвленні. Залізо, що знаходиться у воді у вигляді колоїдів, тонкодисперсних суспензій і комплексних органічних сполук, видаляється обробкою води коагулянтами (сульфатом алюмінію, хлоридом заліза (III), або змішаним коагулянтном). Для руйнування комплексних органічних сполук заліза воду обробляють хлором, озоном або перманганатом калія. При застосуванні залізних коагулянтів забезпечується повніше видалення заліза з води в результаті інтенсивної адсорбції іонів заліза на пластівцях $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Оптимум адсорбції іонів заліза як у разі застосування алюмінієвих, так і залізних коагулянтів лежить в інтервалі значень рН води 5,7-7,5. Доза коагулянта встановлюється експериментально.

В основі реагентного знезалізнення води лежать наступні процеси:

1) руйнування комплексних органічних сполук заліза за допомогою окислювачів або при підвищенні рН;

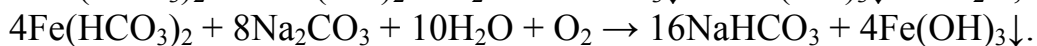
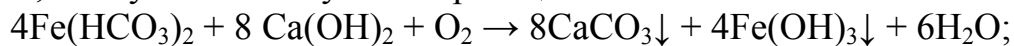
- 2) забезпечення умов для гідролізу солей заліза і утворення пластівців гідроксиду заліза;
- 3) їх укрупнення шляхом коагуляції і флокулювання;
- 4) виділення в осад суспензії, що утворилася, або відділення її від води шляхом фільтрування через зернисті матеріали.

Для видалення сульфату заліза (II) застосовують *вапнування*. Додане вапно реагує спочатку з сульфатом заліза (II):



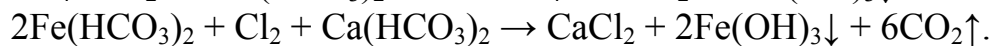
Гідроксид заліза (II), що утворюється, окислюється в Fe(OH)_3 .

При *аерації* води і подальшій обробці *вапном* або *содою* процеси, що відбуваються, описуються наступними реакціями:



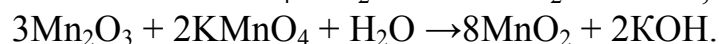
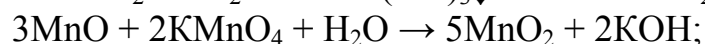
Якщо кількість кисню, що міститься у воді, недостатня для окислення, одночасно з вапнуванням проводять хлорування або аерування води.

При застосуванні *хлору* або *хлорного вапна* вільний хлор окислює залізо (II), потім протікає процес гідролізу і утворення осаду гідроксиду заліза



На окислення 1 мг заліза витрачається 0,64 мг хлору. У звичайних умовах реакція протікає протягом 4-10 хв. У присутності амонійних солей, що зв'язують хлор у хлораміни, швидкість окислення заліза знижується.

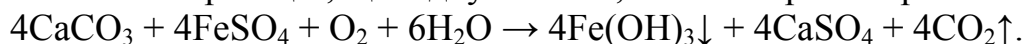
Процес окислення заліза (II) вищими *оксидами марганцю*, які при цьому відновлюються до нижчих ступенів окислення, а потім знов окислюються розчиненим у воді киснем, описується рівнянням



При використанні *перманганату калію* відбувається утворення пластівців осаду гідроксиду марганцю, який каталітично прискорює окислення заліза:



Розроблено метод видалення заліза з води пропусканням її через завислий шар тонкодисперсної крейди і гідроксиду алюмінію. Солі заліза переводяться *крейдою* в карбонат заліза (II), який гідролізується в гідроксид заліза (II) і окислюється до гідроксиду заліза (III). Гідроксид заліза (III) затримується завислим шаром. Весь комплекс реакцій, що відбуваються, можна виразити рівнянням



Оптимальне співвідношення основних компонентів $\text{Al(OH)}_3 / \text{CaCO}_3 = 0,16$. Розрахункова швидкість висхідного потоку через завислий шар крейди досягає 0,48 мм/с. Концентрація крейди в завислому шарі складає 0,02-0,03 г/см³. Цим методом видаляється до 95% загального заліза, що знаходиться у воді.

Розроблено метод знезалізнення води, що полягає в застосуванні *алюмінату натрію і хлориду заліза* (III). Таким методом видаляється залізо, що знаходиться у воді у вигляді неорганічних і органічних (гумусових) сполук. Одноча-

сно усувається колоїдна кремнієва кислота, марганець, неорганічна суспензія і органічні речовини. Оптимальне співвідношення FeCl_3 і NaAlO_3 – 1:1.

Можна виділити такі технологічні схеми, вживані для знезалізнення поверхневих вод:

⇒ **спрощена аерація, окислення, фільтрування** можуть бути рекомендовані при окислюваності води до $16 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ і вмісті заліза до $14 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Спочатку видаляється надлишок вуглекислоти і вода збагачується киснем при аеруванні, що сприяє підвищенню її рН і первинному окисленню залізоорганічних сполук. Остаточне руйнування комплексних сполук заліза (II) і часткове його окислення досягаються шляхом введення хлора або перманганату калія при фільтруванні води через зернисте завантаження. Спрощена аерація проводиться або у вхідній камері шляхом влаштування каскаду, або шляхом виливання води з перфорованих труб або лотків. Як фільтрувальні апарати застосовуються фільтри з великою брудоемкістю (контактні).

⇒ **напірна флотація з вапнуванням і подальшим фільтруванням** рекомендується при окислюваності води більше $15 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ і вмісті заліза більше $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Суть процесу флотації полягає в дії молекулярних сил, сприяючих злипанню окремих частинок домішок води з бульбашками повітря і спливанню агрегатів, що утворюються при цьому, на поверхню води. Тривалість процесу в 3-4 рази менше в порівнянні з осадженням або обробкою в шарі завислого осаду.

⇒ **вапнування, відстоювання в тонкошаровому відстійнику, фільтрування** рекомендується для видалення сірчаноокислого заліза і в тих випадках, коли вихідна вода містить сірководень, при низькій лужності або високій окислюваності води, при загальному вмісті заліза понад $25 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Спочатку звичайно здійснюється аерування води в градирні, в піддон якої вводиться вапняний розчин, далі – коагуляція і виведення в осад більшої частини сполук заліза у відстійнику, обладнаному тонкошаровими модулями, з подальшим видаленням дрібної суспензії фільтруванням. Попереднє аерування застосовується для збагачення води киснем і видалення з неї частини вільної вуглекислоти, внаслідок чого можуть бути знижені розрахункові дози реагентів.

⇒ **аерація, окислення, вапнування, коагуляція, флокулювання з подальшим відстоюванням або обробкою в шарі завислого осаду і фільтрування (комбінований метод)** застосовуються при вмісті заліза понад $30 \text{ мг}/\text{дм}^3$, високій окислюваності води – більше $20 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ і наявності в ній сірководня в концентрації більше $1 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Вказана комбінація ряду методів обробки води передбачає руйнування залізоорганічних сполук і створення сприятливих умов для гідролізу і коагуляції сполук заліза з подальшим відділянням їх від води. Це досягається видаленням вільної вуглекислоти і сірководня при аерації води, під час якої вона збагачується киснем повітря, і зв'язуванням вуглекислоти, що залишилася, вапном. Разом з тим вапнування підвищує лужність і рН води, створюючи сприятливі умови для окислення, гідролізу і коагуляції заліза. Проте, як правило, розчиненого у воді кисню виявляється недостатньо для руйнування залізоорганічних комплексів і окислення заліза. Тому після аерації у воду вводять сильний окислювач, найчастіше хлор. Для інтенсифікації процесу утворення пластівців гідроксиду заліза воду обробляють сульфатом алюмінію і, при

необхідності, флокулянтами. Основна частина пластівців гідроксиду заліза, що утворюються, витягується з води у відстійниках або освітлювачах із завислим осадом. Дрібні пластівці, що залишилися, затримуються в товщі зернистого завантаження при фільтруванні води.

Розглянута технологія складна, громіздка і пов'язана з великими капітальними і експлуатаційними витратами, тому використовується у виняткових випадках.

⇒ **фільтрування через модифіковане завантаження.** У деяких випадках для швидкого окислення заліза (II), навіть при низьких значеннях рН, застосовують каталізatori. Як такі каталізatori звичайно використовують роздроблений піролюзит, «чорний пісок» (пісок, покритий плівкою оксидів марганцю, які утворюються в результаті розкладання 1%-ного розчину перманганату калію, підлуженого до рН=8,5-9 водним розчином аміаку) і сульфовугілля, покриті плівкою оксидів марганцю. Для отримання останнього сульфовугілля обробляють 10%-ним розчином $MnCl_2$, а потім через шар Mn-катионіту, що утворився, фільтрують 1%-ний розчин $KMnO_4$. Калій витісняє марганець, який окислюється і осідає на поверхні вугілля у вигляді плівки оксидів марганцю. У цих випадках для окислення заліза (II) вода повинна фільтруватися із швидкістю 10 м/год. через шар каталізатора завтовшки 1000 мм.

⇒ **катіонування.** Знезалізнення води катіонуванням допускається застосовувати при необхідності одночасного видалення солей заліза і солей, що обумовлюють жорсткість і коли в оброблюваній воді відсутній кисень (див. ЗМ 1.1).

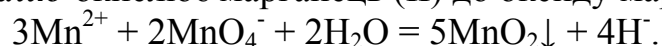
4. Видалення з води марганцю

Більшість методів деманганації води заснована на окисленні присутнього у воді іону Mn^{2+} до Mn^{3+} і Mn^{4+} , які утворюють гідроксиди, розчинність яких при рН>7 менше 0,01 мг/дм³.

Видалити з води марганець можна такими **методами**:

- ▶ обробкою води перманганатом калію;
- ▶ аерацією з підлужуванням;
- ▶ фільтруванням через грубозернистий пісок або катионіт;
- ▶ окисленням озоном, хлором або оксидом хлора (IV);
- ▶ коагуляцією з підлужуванням;
- ▶ біохімічним окисленням.

Перманганат калію окислює марганець (II) до оксиду марганцю (IV)



На окислення 1 мг марганцю (II) витрачається 1,88 мг перманганату калію. Дисперсний осад $MnO_2 \cdot 2H_2O$ або $Mn(OH)_4$, що утворюється, характеризується великою питомою поверхнею і є ефективним сорбентом.

Видалення марганцю перманганатом калію з поверхневих вод здійснюють на фільтрувальних станціях спільно з іншими методами обробки води (коагуляція, фільтрування, хлорування та ін.). Розчин перманганату калію вводять у воду в трубопровід НС 1 підйому до коагуляції.

Для видалення марганцю з підземних вод застосовують відкриті напірні (типу катионітових) фільтри, завантажені на висоту 1,2 м піском з крупністю зе-

рен 1-2 мм. Розчин перманганату калію в цьому випадку подають насосами-дозаторами в трубопровід перед фільтрами, забезпечуючи швидке і повне змішування розчину перманганату калію з водою.

Перманганат калію погано розчиняється в холодній воді, тому її нагрівають до 50-60°C. Розчиняють перманганат калію при перемішуванні механічними мішалками або повітрям протягом 2-3 год. Для обробки води застосовують 3%-ний робочий розчин

Час фільтроциклу при обробці підземних вод можна продовжити введенням у воду одночасно з перманганатом калію 3-4 г/м³ активованої кремнієвої кислоти, що дозволяє одержати крупніші пластівці, які повільніше проникають у фільтруюче завантаження.

Очистити воду від марганцю перманганатом калію можна на 95-99%.

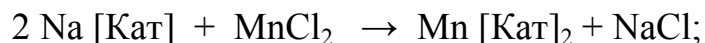
Аерацією з підлужуванням марганець видаляють в основному з підземних вод. Метод заснований на видаленні з води вільної вугільної кислоти і насиченні її киснем. При аеруванні води іони марганцю Mn^{2+} окислюються в іони Mn^{3+} і Mn^{4+} . Останні виділяються в осад у вигляді гідроксидів. Для забезпечення повноти видалення марганцю воду необхідно підлужувати до рН>9,5-10. Осад, що утворився, виділяється в освітлювачах, відстійниках або фільтрах.

Для видалення марганцю з поверхневих вод їх обробляють сульфатом алюмінію і вапном (**коагуляція з підлужуванням**), доводячи рН до 9,5-10,5. Оскільки частинки гідроксиду марганцю, що поступають на фільтри після відстійників або освітлювачів, можуть проникати на велику глибину, висоту шару піску у фільтрах приймають не менше 1,5 м.

Окислення сполук Mn^{2+} у Mn^{4+} різко прискорюється у присутності каталізаторів – вищих оксидів марганцю. Це спостерігається при **фільтруванні аерованої води через контактний фільтр**, завантажений роздробленим піролюзитом $MnO_2 \cdot xH_2O$ або «чорним піском». Утворення плівки каталізатора $Mn(OH)_4$ на поверхні зерен піску в період його підготовки до роботи прискорюється введенням у воду 1-3 мг/дм³ перманганату калію, що подається на фільтр.

Контакт аерованої води з каталізатором значно підвищує ступінь видалення з води марганцю, особливо при великих значеннях рН. Підлужують воду в тому випадку, якщо одночасно з видаленням марганцю потрібне її зм'якшування вапном або вапном і содою. Залишковий вміст марганцю в очищеній воді не перевищує 0,05-0,10 мг/дм³.

Іони марганцю Mn^{2+} можуть бути видалені з води на **Na-катіонитових фільтрах**. Марганцевий катіоніт одержують обробкою будь-якого катіоніту в натрієвій формі, послідовно пропускаючи розчини хлориду марганцю (II) і перманганату калію:



де Me^+ - катіон Na^+ або K^+ .

З рівнянь реакцій видно, що марганець (II) окислюється перманганатом калію до оксиду марганцю (IV), який осідає на поверхні зерен катіоніту у вигляді плівки.

Якнайповніше марганець віддаляється при **озонуванні** води. У результаті окислення утворюється малорозчинний оксид марганцю (IV), який виділяється з води при фільтруванні останньої через зернисті завантаження.

При $\text{pH} > 4$ марганець (II) досить швидко окислюється **хлором**. Якщо у воді присутні аміак і амонійні солі, доза хлору повинна забезпечувати окислення хлорамінів і марганцю. Для повного окислення хлорамінів необхідно вводити близько $6 \text{ mg Cl}_2 / \text{mg}$ аміаку, що міститься у воді, і, крім того, $1,3 \text{ mg}$ хлора на окислення 1 mg Mn^{2+} у Mn^{3+} .

Оксид хлору (IV) і озон окислюють марганець (II) при pH води рівному $6,5-7,0$ протягом $10-15$ хв.; витрата оксиду хлору (IV) складає $1,35 \text{ mg}$, озону - $1,45 \text{ mg} / \text{mg Mn}^{2+}$.

Марганець видаляють з води також **біохімічним методом**, пропускаючи її через напірні фільтри, завантажені піском з крупністю зерен до $1-3 \text{ mm}$, який засівають невеликою кількістю бактерій, що споживають марганець, типу *Metallogenium personatum*, *Caulococcus manganifer*, *Bacteria manganicus*. Висоту шару завантаження приймають рівною $1,5 \text{ m}$, швидкість фільтрування – 30 m/год . Відмираючі бактерії утворюють на поверхні зерен піску біомасу, що містить оксиди марганцю, які каталізують окислення.

Контрольні питання:

1. З якою метою знезалізнюють питну воду?
2. Які є способи знезалізнення води і в чому їх суть?
3. Охарактеризуйте безреагентні методи знезалізнення води.
4. Суть знезалізнення води методом спрощеної аерації.
5. Суть знезалізнення води методом глибокої аерації.
6. Суть знезалізнення води методом «сухої» фільтрації.
7. Схема знезалізнення води з використанням каркасних фільтрів.
8. Схема знезалізнення підземних вод у пласті.
9. Схема знезалізнення води фільтрування в підземних умовах з попередньою подачею у пласт окислюваної води («Віредокс»).
10. Суть знезалізнення води методом аерації і двоступеневого фільтрування.
11. Суть знезалізнення води методом електрокоагуляції.
12. Схарактеризуйте реагентні методи знезалізнення води.
13. Які процеси відбуваються при реагентному знезалізненні води?
14. Які реагенти застосовують при реагентному знезалізненні води?
15. Суть знезалізнення води методом спрощеної аерації, окислювання та фільтрування.
16. Суть знезалізнення води методом напірної флотації з вапнуванням і фільтруванням.
17. Суть знезалізнення води методом вапнування, відстоювання і фільтрування.
18. Суть знезалізнення води методом фільтрування крізь модифіковане завантаження.
19. Суть знезалізнення води методом озонування і фільтрування.
20. Суть знезалізнення води комбінованим методом.
21. Як може бути здійснена деманганація води?

ТЕМА 7. ЗНЕСОЛЕННЯ І ОПРІСНЕННЯ ВОДИ

1. Характеристика методів знесолення і опріснення води.
2. Знесолення води із зміною її агрегатного стану: дистиляція, геліоопріснення, виморожування, газгідратний метод.
3. Методи запобігання утворенню накипу на поверхні нагрівання теплообмінної апаратури.
4. Знесолення води без зміни її агрегатного стану: екстракція, електродіаліз, зворотний осмос.

1. Характеристика методів знесолення і опріснення води

Процес видалення солей з води залежно від ступеня їх витягання називається **знесоленням** або **опрісненням**. При **знесолюванні** води концентрація розчинених солей знижується до межі, близької до вмісту їх в дистильованій воді; при **опрісненні** – до концентрації, допустимої при використанні води для господарсько-питних цілей.

Методи знесолення і опріснення води розділяють на дві основні групи: із зміною і без зміни агрегатного стану.

До *першої групи* методів відносяться:

- ↪ дистиляція;
- ↪ нагрів води понад критичної температури (350°C);
- ↪ заморожування
- ↪ газгідратний метод;

до *другої групи*:

- ↪ електродіаліз;
- ↪ зворотний осмос (гіперфільтрація);
- ↪ ультрафільтрація;
- ↪ екстракція;
- ↪ іонний обмін та ін.

Найбільш поширеними в практиці водоочистки є дистиляція, іонний обмін зворотний осмос і електродіаліз.

Вибір методу обумовлюється якістю води, що очищається, вимогами споживача до якості очищеної води, продуктивністю установки і техніко-економічними міркуваннями.

2. Знесолення води із зміною її агрегатного стану: дистиляція, геліоопріснення, виморожування, газгідратний метод.

Метод опріснення і знесолення **дистиляцією** відноситься до найпоширеніших. Він заснований на випаровуванні води з подальшою конденсацією пари. Для випаровування використовують теплоту, що виділяється при згоранні палива, теплоту конденсації пари, енергію сонячних променів, атомних реакторів і т.д.

Дистиляція води здійснюється у випарниках різних конструкцій.

Проста одноступінчаста випарна установка (рис. 7.1) складається з котла, де утворюється пара при кип'ячінні води, випарника із змійовиком, конденсатора пари, збірника знесоленої води і насоса для подачі знесоленої води споживачу. Вода в котлі нагрівається до кипіння. Первинна пара з котла

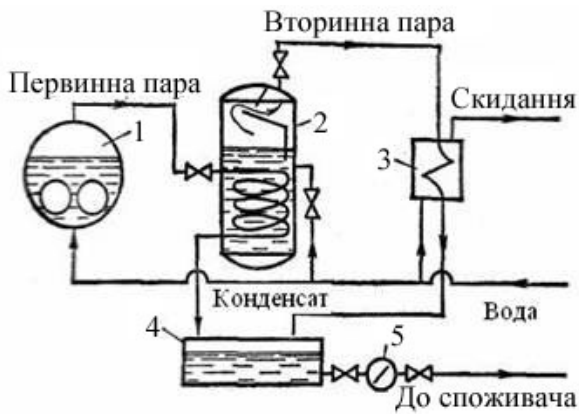


Рис. 7.1 – Схема одноступінчастої випарної установки:

- 1 – котел; 2 – випарник; 3 – конденсатор; 4 – збірник знесоленої води; 5 – насос

поступає в змійовик випарника і конденсується, утворюючи практично знесолену воду.

За рахунок теплоти, відданої первинною парою, що конденсується, утворюється вторинна пара з води, що знесолується. Вторинна пара, поступаючи в конденсатор випарної установки, конденсується і зливається в загальний збірник знесоленої води, звідки вона насосом подається за призначенням.

Залежно від вимог, що ставляться до оброблюваної води, одержаний дистилат може розбавлятися вихідною водою до досягнення заданого вмісту солей.

Об'єм випарника за висотою розділяється на водяний і паровий об'єми з межею між ними, що називається **дзеркалом випаровування**.

Розрізняють *випарники* з природною і штучною циркуляцією випаровуваної води; вертикальні й горизонтальні (залежно від положення корпусу випарника); випарники, що працюють під тиском пари нижче (вакуумні випарники) і вище за атмосферний. Крім того, є багаступінчасті випарні установки, великою перевагою яких є те, що на одиницю вихідної первинної пари вдається одержати значно більшу кількість знесоленої води. Для установок, що мають 50-60 ступенів, на 1 т гріючої пари виробляється 15-20 т опрісненої води.

У чотириступінчастій випарній установці (рис. 7.2) гріюча гостра пара поступає в перший ступінь випарної установки, конденсується і у вигляді знесоленої води зливається в збірний бак;

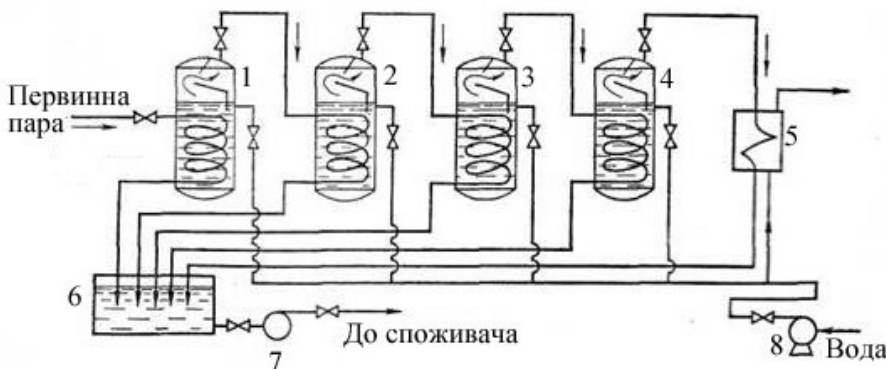


Рис. 7.2 – Схема чотириступінчастої випарної установки: 1-4 – відповідно перший, другий, третій і четвертий ступені випарної установки; 5 – поверхневий охолоджувач; 6 – бак для збору знесоленої води; 7 – насос для перекачування знесоленої води; 8 – насос для живлення випарників

пара, що утворилася в першому ступені випарника, є гріючою парою для другого ступеня і, сконденсувавшись, також поступає в збірний бак знесоленої води; пара, що утворюється в другому ступені випарника, є гріючою парою для наступного ступеня і т.д. При цьому температура і тиск пари від ступеня до ступеня знижуються. Температуру і тиск пари, що поступає в гріючу секцію першого ступеня випарника, визначаються загальним числом ступенів у випарнику. Температуру пари на виході з останнього ступеня випарника приймають рівною 102-104°C, а зниження

температура і тиск пари від ступеня до ступеня знижуються. Температуру і тиск пари, що поступає в гріючу секцію першого ступеня випарника, визначаються загальним числом ступенів у випарнику. Температуру пари на виході з останнього ступеня випарника приймають рівною 102-104°C, а зниження

температури на кожному ступені випаровування – 12-13°C. Отже, температура первинної пари в чотириступінчастій випарній установці повинна бути 165-167°C.

Економічність випарних установок може бути підвищена застосуванням в їх схемі *термокомпресора* (парокомпресора).

Суть дії термокомпресора (рис. 7.3) полягає в тому, що в нього засмоктується вторинна пара, тиск і температура якої термокомпресором доводяться приблизно до температури і тиску первинної пари. Перетворена таким чином вторинна пара знову поступає на перший ступінь випарника. Термокомпресором вдається знизити витрату гріючої пари на одиницю виходу знесоленої води і тим самим підвищити економічність роботи опріснювальних установок. Сьогодні термокомпресори застосовують в багаступінчастих схемах випаровування води.

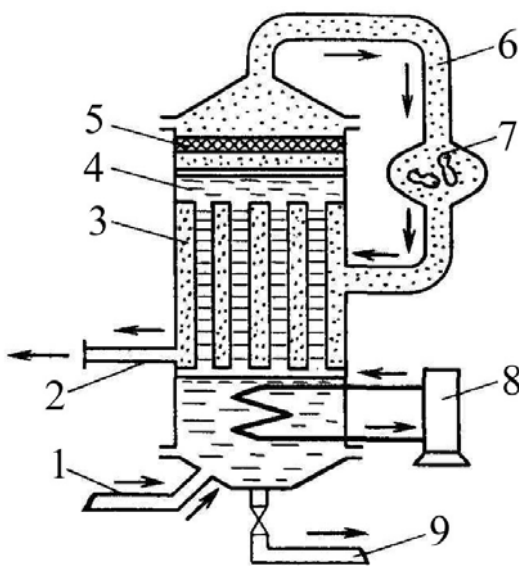


Рис. 7.3 – Термокомпресійна опріснювальна установка:

- 1 – подача вихідної води; 2 – відведення опрісненої води; 3 – теплообмінник-конденсатор; 4 – випарник; 5 – сепаратор; 6 – вторинна пара; 7 – вакуум-компресор; 8 – пусковий котел; 9 – скид розсолу

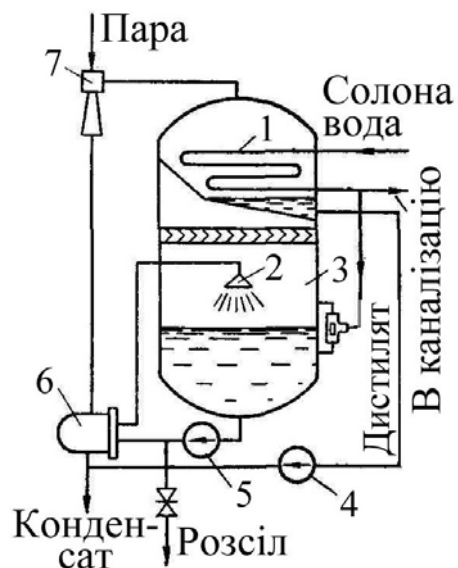


Рис. 7.4 – Одноступінчастий адіабатний випарник:

- 1 – конденсатор; 2 – сопло; 3 – камера випаровування; 4 – насос; 5 – циркуляційний насос; 6 – підігрівач; 7 – паровий ежектор

У випарниках адіабатного типу (випарниках миттєвого скипання) (рис. 7.4) вода випаровується як з поверхні крапель при їх надходженні в камеру через отвір або сопло, так і з поверхні води, що заповнює нижню частину камери. Теплота через гріючу поверхню труб не передається. Тиск в камері випаровування підтримується нижче за тиск, відповідний температурі насичення генерованої пари.

При опрісненні солоних вод методом дистиляції надто складними є проблеми, пов'язані із запобіганням утворення накипу і корозії на поверхні теплообмінної апаратури, а в зв'язку з цим і питання підвищення коефіцієнта теплопередачі.

Одним із способів вирішення цих питань є вибір безповерхневої системи, в якій теплообмін між гідрофобним (що не змішується з водою) теплоносієм і соленою водою здійснюється в краплинних і струменевих теплообмінниках. Як гідрофобні теплоносії можуть бути використані різні суміші граничних і неграничних вуглеводнів, різні типи парафінів, фторуючі масла.

Гідрофобний теплоносій не повинен розчинятися у воді і добре від неї відділятися, не утворювати емульсії; в нього повинна бути відсутньою сорбційна здатність відносно до розчинених у воді солей; а також теплоносій повинен бути термічно стійкий і володіти значною теплоємністю.

За пропонованою схемою (рис. 7.5, а) в контактний теплообмінник через перфоровану поверхню, розташовану у верхній частині відсіку a_1 , вводиться гідрофобний теплоносій, що нагрівається дистилатом другого контура. Тепло дистилату другого контура передається через звичайний трубчастий теплообмінник A теплоносієм першого контура енергетичного джерела.

Щоб уникнути винесення гідрофобного теплоносія в трубчастий теплообмінник, напірна ємкість B розділена перегородками на відсіки.

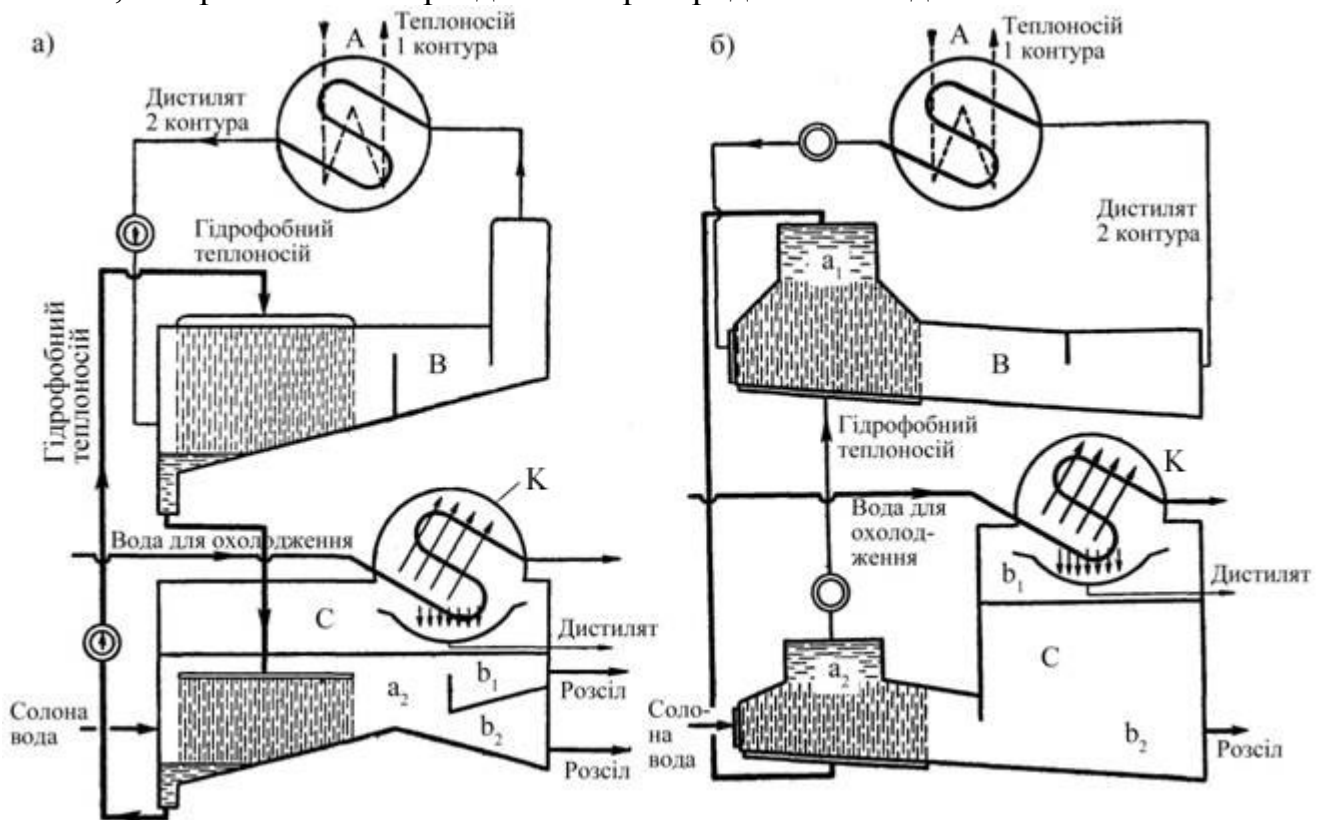


Рис. 7.5 – Схеми дистиляційних установок з гідрофобним теплоносієм:

а – важче за воду; б – легше за воду;

A – трубчастий теплообмінник; B – контактний теплообмінник; C – вакуумна ємкість

З контактного теплообмінника B гідрофобний теплоносій поступає в ємкість, що знаходиться під вакуумом, C , куди він вприскується через спеціальну розподільну систему під поверхню рухомого в ємкості потоку соленої води. Краплі або струмені теплоносія, перетинаючи цей потік зверху вниз, віддають тепло солоній воді і збираються в нижній частині відсіку a_2 ємкості C ; з цього

відсіку гідрофобний теплоносій насосом подається знову в контактний теплообмінник В.

Нагріта в камері С солоня вода випаровується під вакуумом, конденсуючись в трубчастому конденсаторі К, і відводиться у вигляді товарного дистиляту. Розсіл з камери С скидається безперервно або періодично з відсіків b_1 і b_2 .

Схема дистиляції з гідрофобним теплоносієм легше за воду аналогічна схемі, розглянутій вище, з тією лише різницею, що нагрітий гідрофобний теплоносій, спливаючи, перетинає потік морської води від низу до верху (рис. 7.5, б).

Вказаний метод нагріву морської води не має недоліків, властивих трубчастим теплообмінникам, але вимагає ретельного наукового обґрунтування і дослідно-конструкторських розробок.

У районах із жарким кліматом для опріснення води використовують теплоту сонячних променів – *геліодистиляцію*. Для цього застосовують установки парникового типу та установки з концентруванням сонячних променів оптичними методами. *Установки парникового типу* (рис. 7.6) – це ємкості зі світлопоглинальним дном, які заповнюють водою. Над ними похило розміщують покриття зі скла або прозорої пластмаси. Пара води, яка охолоджується холодним атмосферним повітрям, конденсується на внутрішній поверхні покриття, і краплі стікають у периферійні лотки. Залежно від конструкції та використовуваних матеріалів продуктивність геліоопріснювачів досягає $10 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$.

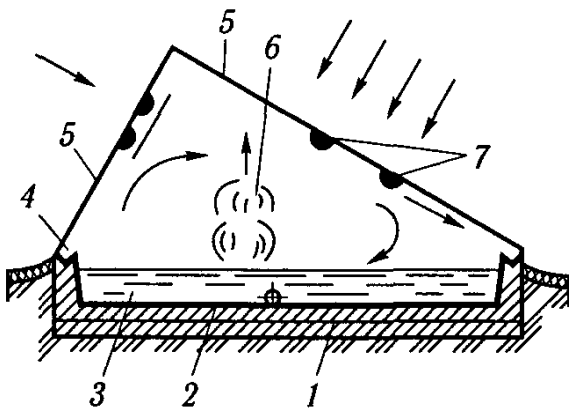


Рис. 7.6- Схема сонячного опріснювача парникового типу:

- 1 – водонепроникна основа; 2 – «чорне дно»; 3 – шар солоня води; 4 – лоток для збирання дистиляту; 5 – засклення; 6 – пара; 7 – конденсат

Опріснення води *заморожуванням* засноване на різниці температур замерзання солоня і прісної води: солоня вода замерзає при нижчій температурі, ніж прісна. Тому при повільному охолодженні солоня води нижче за 0°C утворюються кристали прісного льоду, які потім мерзнуть в агрегати. Кожен агрегат є групу кристалів прісного льоду, між якими є порожнини, заповнені розсолон. Тому при розтопленні таких агрегатів кристалів льоду виходить лише частково опріснена вода. Проте якщо нагрівати такий лід поступово, замерзлий між кристалами прісного льоду розсіл перейде в рідкий стан і стече раніше, ніж почнуть танути кристали прісного льоду. Розсіл, що розтанув, стікає, лід опріснюється, і при подальшому таненні утворюється прісна вода.

Опріснення води може бути здійснено *природним холодом* (у природних умовах) або *штучним виморожуванням*.

До переваг способу *виморожування у природних умовах* можна віднести простоту технологічної схеми і влаштування конструкцій, відносно низьку вартість будівельних матеріалів, малий відсоток амортизації основних споруд, а

також зручність експлуатації за відсутності необхідності в кваліфікованому обслуговуванні.

Але цей спосіб має і безліч недоліків, а саме: низьку питому продуктивність, порівняно високі капітальні витрати на спорудження, обмежені можливості застосування природного виморожування у промислових масштабах і неможливість його використання для будь-якого географічного району з різними кліматичними умовами.

У даний час вважається найбільш доцільним застосування виморожування у природних умовах для водопостачання невеликих селищ. Для міського і промислового водопостачання найбільш прийнятним є **штучне виморожування**.

Морську воду можна охолоджувати *непрямим виморожуванням*, при якому тепло кристалізації віднімається від розчину солі через стінку; *випаровуванням води у вакуумі* і, нарешті, можна використовувати *пряме охолодження солоної води* при безпосередньому контакті її з гідрофобним (що не змішується з водою) холодильним агентом, причому тепло кристалізації віднімається випаровуванням хладагента.

Найбільш перспективними холодоагентами є бутан, пропан, ізобутан, фреони ФС-318, Ф-12, Ф-142 та інші речовини, що не змішуються з водою і нетоксичні.

Опріснення води виморожуванням складається з трьох операцій: утворення кристалів льоду, відділення їх від розсолу і плавлення льоду.

Хоча при замерзанні води кристали льоду практично не містять солей і є чистою водою у твердій фазі, відділення їх від розсолу представляє значну трудність, оскільки лід і концентрований розсіл, що залишився, майже не відрізняються за щільністю, і автоматичного відділення різнорідних фаз, подібно сепарації пари в процесах дистиляції, не відбувається. Промиті кристали льоду

розплавляють шляхом конденсації на них пари охолоджуючого агента, що знаходиться під тиском, або за рахунок тепла енергетичних установок.

При заморожуванні води **охолодженням через теплопередавальну стінку** (рис. 7.7) солона вода поступає спочатку в два теплообмінники, де вона заздалегідь охолоджується потоками танучого прісного льоду і холодного розсолу, що відводиться в стік, а потім в льодогенератор,

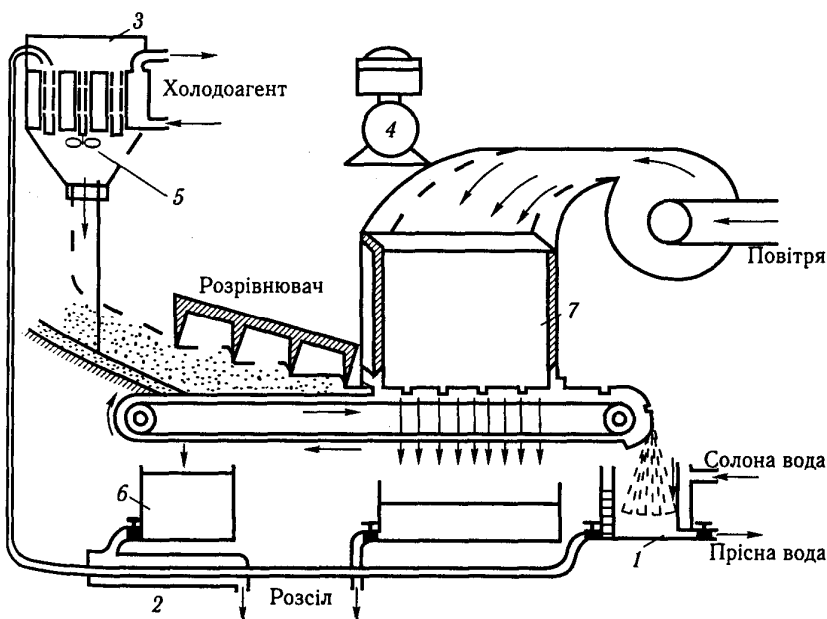


Рис. 7.7 – Схема виморожувальної установки з охолодженням води крізь теплопередавальну стінку:

1, 2 – теплообмінники; 3 – льодогенератор; 4 – холодильна установка; 5 – мішалка; 6 – приймальний бак; 7 – камера плавлення

усередині якого частково заморожується.

Лід утворюється за рахунок циркулюючого по змішувачу хладагента (використовується розсіл, що охолоджується до температури $-8-10^{\circ}\text{C}$ холодильною машиною). Для інтенсифікації процесу заморожування вода перемішується мішалками. Цим досягається зниження утворення шару льоду на поверхні теплообміну і збільшення коефіцієнта теплопередачі. Тривалість перебування води в льодогенераторі складає 45-60 хв. За цей час третина поступаючої в нього води встигає замерзнути. З льодогенератора суміш льоду і розсолу поступає на стрічковий транспортер. Незамерзлий розсіл стікає в проміжний збірник, а потім через другий теплообмінник видаляється з системи. Лід, що залишився, переміщується транспортером через плавильну камеру, де стикається з теплим повітрям, що подається повітродувкою, і тане. Частина талої води скидається разом з розсалом, промиваючи кристали льоду, а очищений лід поступово розтоплюється і потрапляє у збірник прісної води, звідки через перший теплообмінник подається споживачу. Установка має продуктивність близько 40 т/доб.

Вихід прісної води на 1 т солоної коливається від 0,2 до 0,3 м³ залежно від її солемісту.

Спосіб контактного виморожування через теплопередавальну стінку неекономічний і не може, мабуть, розглядатися в застосуванні до крупних промислових установок. Проте він широко використовується в установках малої продуктивності (40 кг/год.).

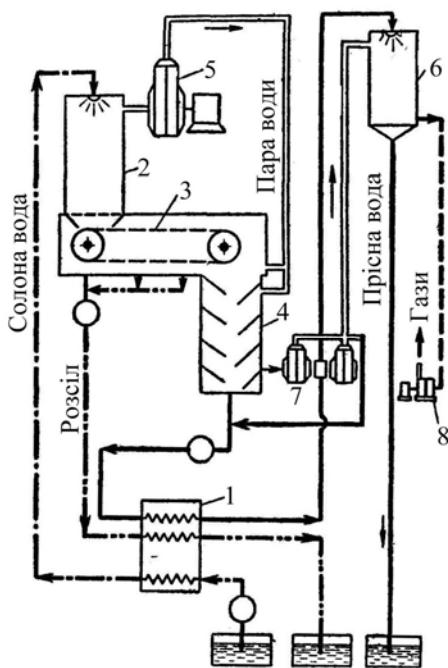


Рис. 7.8 – Схема процесу опріснення води виморожуванням при випаровуванні її в умовах глибокого вакууму:

- 1 – теплообмінник; 2 – вакуумний заморожувач;
- 3 – стрічковий транспортер;
- 4 – плавильна камера; 5 – компресор;
- 6 – конденсатор;
- 7 – двоступінчастий компресор;
- 8 – вакуумний насос

Заморожування шляхом випаровування солоної води під вакуумом. Відомо, що з пониженням тиску вода починає кипіти при температурі нижче за 100°C . Можна створити такий низький тиск, що вода закипатиме при температурі її замерзання. Так, при тиску 3,3 мм рт. ст. вода кипить при температурі $-3,3^{\circ}\text{C}$, при цьому утворюються водяні пари і лід у відношенні 1:7,5. Таким чином, вода стає хладагентом, її випаровування відбувається при безпосередньому контакті з солоною водою, і це виключає необхідність влаштування теплопередавальної стінки і забезпечує високий коефіцієнт теплопередачі, а значить, і малі температурні перепади. Тому енергетичні витрати, пов'язані з втратами тепла, скорочуються.

Один з принципів опріснення води заморожуванням в умовах глибокого вакууму полягає в наступному (рис. 7.8). Солона вода насосом подається в теплообмінник, де заздалегідь охолоджується до температури -1°C потоками прісної води і розсолу. Далі вода впорскується у вакуумний заморожувач і там внаслідок низького тиску по-

чинає кипіти при температурі $< -3,9^{\circ}\text{C}$. Близько 7% її випаровується, а приблизно половина перетворюється на лід. Відділення і відмивання кристалів льоду від розсолу відбувається на стрічковому транспортері, за допомогою якого чистий лід переміщується в плавильну камеру, тут він розтоплюється при контакті з водяними парами, що відсмоктують з вакуумного заморозувача і стискаються компресором. Розсіл, що відокремився, перекачується насосом через теплообмінник в проміжну ємність, а потім віддаляється в стік. Прісна вода насосом через теплообмінник подається в барометричний конденсатор, звідки поступає в бак і далі до споживача. Оскільки тепловий баланс в системі «вакуумний заморозувач - камера плавлення льоду» забезпечити вельми важко внаслідок недосконалості конструкції парових компресорів, а також в результаті теплових втрат, у схемі передбачений двоступінчатий компресор. З його допомогою частина пари, що несконденсувалася в плавильній камері, стискається (це підвищує її температуру) і перекачується в конденсатор, де охолоджується потоком прісної води з теплообмінника, перетворюється на дистилат. Гази, що не конденсуються, видаляються із системи вакуумним насосом.

Пряме заморожування солоної води при безпосередньому контакті її з гідрофобними холодоагентами. Роботи, що проводилися за останній час у напрямі зниження вартості опріснення води методом виморожування, привели до створення сучасних схем із застосуванням легкокиплячих холодоагентів, що не змішуються з водою. До таких холодоагентів належать зріджені вуглеводневі гази: бутан, ізобутан, фреони, які практично не розчиняються у воді і киплять при температурі і тиску, близьких до атмосферного. Остання обставина виключає труднощі, пов'язані з необхідністю підтримки глибокого вакууму, а, отже, дозволяє значно скоротити габарити устаткування.

Солоня вода, пройшовши спочатку деаератор, де відбувається видалення розчинених в ній газів, а потім фільтр, поступає в теплообмінник (рис. 7.9). Там вона заздалегідь охолоджується до температури -2°C і далі перекачується в заморозувач. Одночасно в заморозувач подається рідкий бутан, внаслідок випаровування якого утворюються кристали льоду. Пари бутану відсмоктуються компресором і подаються в конденсатор-плавитель, суміщений з відстійником-роздільником.

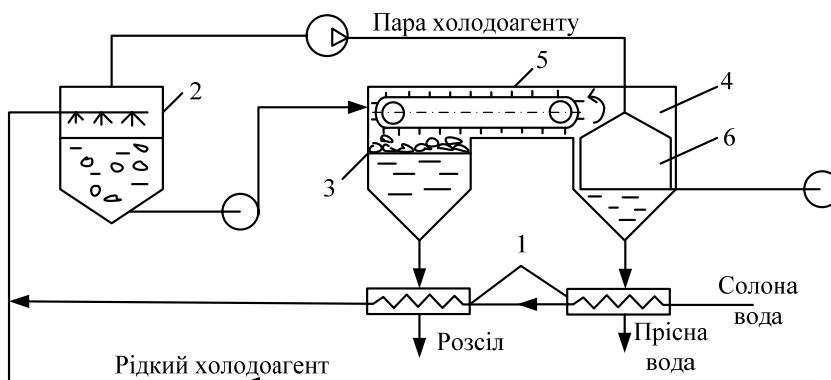


Рис. 7.9 – Схема опріснення води контактним виморожуванням з використанням гідрофобного холодоагента: 1 – теплообмінник; 2 – заморозувач; 3 – сепараційна камера; 4 – конденсатор; 5 – транспортер; 6 – камера плавлення

Суміш кристалів льоду з розсолу прямує в розділову камеру, де відбувається сепарація і очищення кристалів льоду від солей і розсолу. Очищений лід переміщується транспортером в плавитель, де тоне під дією тепла стислої пари бутану. Пройшовши відстійник-роздільник, суміш рідкого бутану і прісної води розширю-

ється. Бутан повертається в заморозувач, а прісна вода відводиться до споживача.

Газогідратний метод опріснення відноситься до методів з використанням штучного холоду і за апаратурним оформленням подібний виморожуванню з вторинним холодоагентом. Процес полягає в отриманні кристалів контактом солоної води з гідратоутворювальною речовиною, подальшою сепарацією їх від розсолу і плавленням. Для його здійснення установка повинна включати такі основні апарати: реактор-кристалізатор, сепаратор кристалів, конденсатор-плавитель і дегазатори прісної води і розсолу.

Найбільш перспективними для опріснення гідратоутворювачами є пропан, хлор, фреон-40, етилен, фреон-31, циклопропан та ін.

Володіючи всіма достоїнствами прямоконтактного виморожування, газогідратний метод вигідно відрізняється від нього вищою температурою проведення процесу, чим дозволяє скоротити втрати холоду в навколишнє середовище. При використанні газогідратного методу ліквідується один з основних недоліків опріснення виморожуванням - небезпека замерзання промислової води в шарі кристалів льоду.

При певних температурах і тиску в результаті контакту перерахованих газів з водою утворюються тверді кристалогідрати, які можна описати формулою загального виду $mM \cdot nH_2O$, де М - молекула гідратоутворювального газу; m - кількість молекул газу; n - кількість молекул води.

Газгидрати є льдоподібні кристали, що складаються з молекул води і неполярних молекул газів. На кожен молекулу гідратуотворювального газу доводиться від 7 до 18 молекул води. Різні гідратуотворювальні агенти відрізняються за своїми властивостями і вартістю. При порівняно низькій температурі гідратуотворення пропан володіє здатністю приєднувати найбільше число молекул води, є відносно недорогим і доступним для широкого використання.

Технологічна схема опріснювальної кристалогідратної установки складається з чотирьох процесів, які протікають в наступній послідовності: кристалізація, сепарація, очищення і плавлення (рис. 7.10). Утворення кристалогідратів відбувається при змішенні рідкого газу з водою. При цьому частина газу випаровується, охолоджуючи воду, а інша частина, з'єднуючись з нею, утворює кристалогідрати. Процес здійснюється у спеціальному реакторі-кристалізаторі, в який знизу подається газ, а зверху - солоня вода. Для інтенсифікації гідратоутворення застосовуються мішалки, що перемішують суміш.

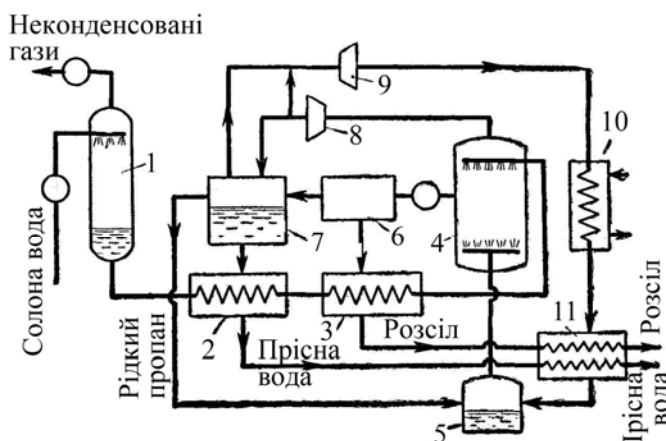


Рис. 7.10 – Схема газгідратного процесу опріснення води:

- 1 – деаератор; 2, 3, 11 – теплообмінники;
4 – реактор; 5 – ресивер; 6 – колона сепара-
ції; 7 – плавильник; 8 – компресор;
9 – компресор високого тиску;
10 – конденсатор

Сепарацію кристалогідратів від суспензії здійснюють різними методами. Для цих цілей можуть бути застосовані: фільтрування, центрифугування, пресування і, нарешті, відділення кристалогідратів від розсолу під дією гравітаційних сил.

Затримані кристалогідрати промиваються прісною водою, а потім під дією тепла плавляться, утворюючи газ і прісну воду.

3. Методи запобігання утворенню накипу на поверхні нагрівання теплообмінної апаратури

Найбільш складною проблемою в опрісненні і знесоленні сольових вод дистиляцією є запобігання утворення накипу у випарниках.

Обробку солоної води в опріснювальних установках можна розділити на попередню, при якій солі кальцію і магнію виводяться перед системою, і внутрісистемну, коли накипоутворювальні компоненти виділяються на кристалічній приманці, що циркулює в установці і має такий же склад, як накип, або осідають у вигляді шламу і періодично видаляються під час продування. У зв'язку з цим можливі наступні методи **боротьби з утворенням накипу**:

1. Реагентні методи, що підрозділяються на:

а) *фізичні*, при яких присадки (приманки), що вводяться у воду, не вступають в хімічну реакцію з водою; до них слід віднести метод контактної стабілізації (введення приманки), застосування різних присадок у вигляді антинакипінів;

б) *хімічні*, до яких відносяться попереднє підкислення, підлужування, содово-вапняний спосіб, попередня іонообмінна обробка, термохімічна обробка води та інші.

2. Безреагентні методи, пов'язані в основному з електрообробкою води. До них відносяться *магнітна, ультразвукова, електророзрядна і електрополяризаційна* обробка води.

Кожний з перерахованих методів має свої переваги і недоліки, залежно від вибраної технології опріснення.

Метод контактної стабілізації полягає в тому, що в нагріту і випаровувану солону воду додають порошкоподібні присадки у вигляді тонкорозмолотих гіпсу, карбонату кальцію (технічної крейди, алебастру), гідроокису магнію, кварцевого піску і ін. Частинки зернистих присадок служать центрами кристалізації речовин, створюючих накип, і завдяки великій питомій поверхні цих частинок створюються умови, при яких велика частина накипоутворювальних сполук кристалізується на поверхні частинок зернистої присадки, а не на елементах, що гріються.

При обробці солоної води **антинакипінами**, поверхнево-активними речовинами уповільнюється процес кристалізації карбонату і сульфату кальцію. Існують антинакипіни, що осаджують накипоутворювачі у вигляді шламу, що видаляється під час продування випарників.

Для **попереднього зм'якшування води** до подачі у випарник необхідна споруда громіздких і дорогих водозм'якшувальних установок реагентного типу, оскільки катіонування води з високим вмістом натрію неекономічне і не забезпечує достатнього зм'якшення води. Може бути використаний метод **поперед-**

нього підкислення, направлений на утворення CO_2 і переведення накипоутворювальних речовин в розчинні сполуки; різні **методи зм'якшування**, в т.ч. термічний і термохімічний; введення хлориду заліза (II), фосфатів та ін. сполук.

Безнакипний режим роботи випарників у сучасних умовах досягається також створенням досить глибокого вакууму у випарниках, що дає можливість знизити температуру випаровуваної води до 50°C і нижче.

До **фізичних методів** боротьби з утворенням накипу відноситься магнітна і ультразвукова обробка, в результаті якої змінюється фізичний стан солей жорсткості або води і утворюється нерозчинний шлам, що виводиться із системи при продуванні.

4. Знесолення води без зміни її агрегатного стану: екстракція, електродіаліз, зворотний осмос

Екстракція з розчинів є фізичним методом розділення рідких сумішей, заснований на неоднаковому рівноважному розподілі компонентів розчину між двома фазами, що утворюються при введенні додаткової речовини – екстрагенту.

Процес екстракційного опріснення складається з трьох стадій:

- власне екстракції, що полягає у змішанні вихідної води і екстрагенту з подальшим розділенням водної і органічної фаз;
- сепарації – відділення екстрагованої води і розсолу від розчинника попереднім розшаруванням при зміні температури екстракту і рафінату;
- десорбції – витягання залишків розчинника з опрісненої води і розсолу (спосіб десорбції залежить від властивостей використовуваного екстрагенту).

Як екстрагенти, що якнайповніше задовольняють вимогам процесу екстракції води, можуть використовуватися триетиламін, діетилметиламін, діпропиламін і інші рідкі, тверді й газоподібні розчинники.

Принципова схема опріснення води рідкими амінами наведена на рис. 7.11. Основою її є вузол екстракції – сепарації. Процес протікає в протиточному екстракційному апараті, де солон

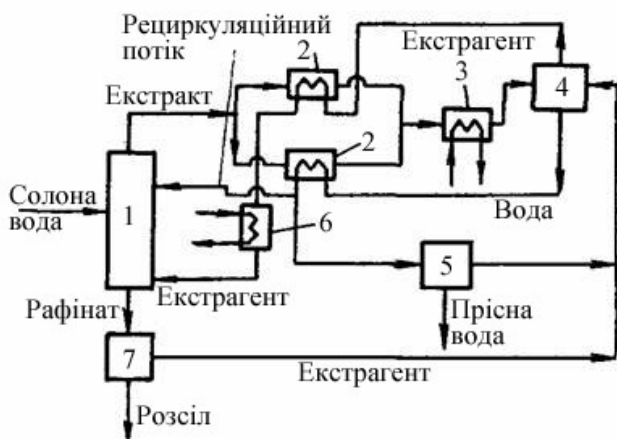


Рис. 7.11 - Схема опріснення води екстракцією:

- 1 – протиточний екстракційний апарат;
2 – теплообмінники; 3 - нагрівач;
4 – сепаратор; 5, 6 – десорбційні апарати;
7 - холодильник

екстракційному апараті, де солоня вода контактує з розчинником, що переміщується від низу до верху. Екстракт, що містить прісну воду, прямує через систему теплообмінників і нагрівач в сепаратор гравітаційного типу, де в результаті підвищення температури і зміни розчинності відбувається розділення фаз. Відокремлений розчинник через теплообмінник і холодильник повертається в цикл, а опріснена вода і рафінат із залишками розчинника прямують для його витягання в десорбційні апарати. З метою запобігання концентрації солей в екстрагенті

при підвищеному вмісті солей у вихідній воді рекомендується циркуляція частини екстракту, що виділяється в сепараторі проміжним підігрівом.

Застосування методу екстракції найдоцільніше для опріснення маложорстких вод, забруднених органічними домішками. Широкому промислового впровадженню методу перешкоджає відсутність екстрагентів, які достатньо добре розчинюють сіль і не змішуються з водою, що не дозволяє використовувати їх для екстрагування з води сольових розчинів.

Процес опріснення солоних вод методом *електродіалізу* заснований на видаленні іонів солей з розчину під дією поля постійного електричного струму за допомогою селективнопроникних іонітних мембран.

Відділення іонів солей від води можна спостерігати, якщо у ванну з солоною водою помістити катод і анод, сполучені з джерелом постійного струму (рис. 7.12). Під дією різниці потенціалів починається переміщення іонів відповідно до знаку їх заряду, тобто катіони пересуваються до катода, а аніони - до анода.

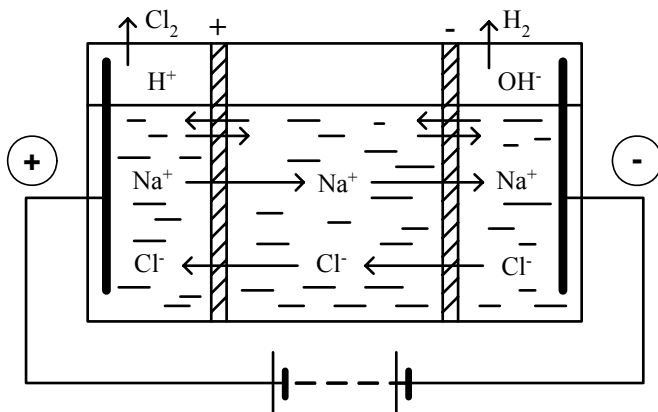


Рис. 7.12 – Схема трикамерної електродіалітичної ванни

При розрядці іонів на катодній пластині виділяється натрій, який миттєво розчиняється водою з утворенням луку, і вільний водень у вигляді бульбашок газу. Одночасно на поверхні анодної пластини виділяються кисень і хлор і утворюється соляна кислота в результаті взаємодії атомарного хлору з водою. Поблизу катода і анода вода стає відповідно лужною і кислою. Якщо розділити ванну іонопроникними мембранами на три камери, то солонна

вода, що знаходиться між мембранами, поступово опріснюється. Це відбувається тому, що в електродних камерах накопичуються іони H^+ і OH^- , які беруть участь в перенесенні електрики через центральну камеру, де вони з'єднуються, утворюючи воду. Іони ж Na^+ і Cl^- , що перейшли в електродні камери, видаляються з них разом з кислою і лужною водою.

Проте внаслідок дифузії відбувається одночасно і безладне переміщення іонів H^+ і OH^- , а також іонів солей, внаслідок чого останні знову повертаються з анодної і катодної камер в центральну. Для того, щоб виключити процес дифузії, необхідно, щоб іонопроникні мембрани володіли *селективністю*, тобто здатністю пропускати іони із зарядом одного знаку. Іншими словами, позитивно заряджені мембрани (аніоноактивні) повинні пропускати тільки аніони, а негативно заряджені (катіоноактивні) – тільки катіони.

Був одержаний численний ряд селективно-проникних мембран, що мають великий опір дифузії і високу електропровідність. До їх числа відносяться *гомогенні* (поліконденсаційні, внутрішньополімерні, щеплені, активовані), *гетерогенні* й *просочувальні* іонітні мембрани, що набули широкого поширення в сучасних електродіалітичних установках. Іонітні мембрани виготовляють з орга-

нічних іонообмінних смол (катионітів і аніонітів), що практично не розчинні у воді, активні групи яких здатні до обмінних реакцій в розчинах.

Отримання селективних іонопроникних (іонообмінних) мембран визначило можливість застосування багатокамерних електродіалізаторів з багатьма парами катионо- і аніоноактивних мембран.

Такі установки є ваннами, що складаються звичайно з 100-200 гідравлічних камер, які можуть бути сполучені послідовно або паралельно з горизонтальною або вертикальною циркуляцією води (рис. 7.13). У даний час набули поширення переважно електродіалізні ванни фільтропресного типу. У цих ваннах мембрани, розташовані між катодом і анодом, розділені рамками з діелектрика. Під дією електричного поля іони, що знаходяться в розчині, приходять у впорядкований рух. Катиони рухаються в одному напрямі, а аніони в протилежному. При цьому селективнопроникні мембрани виключають можливість зворотного надходження іонів у знесолену воду. Таким чином, з непарних камер ні аніони, ні катиони не можуть

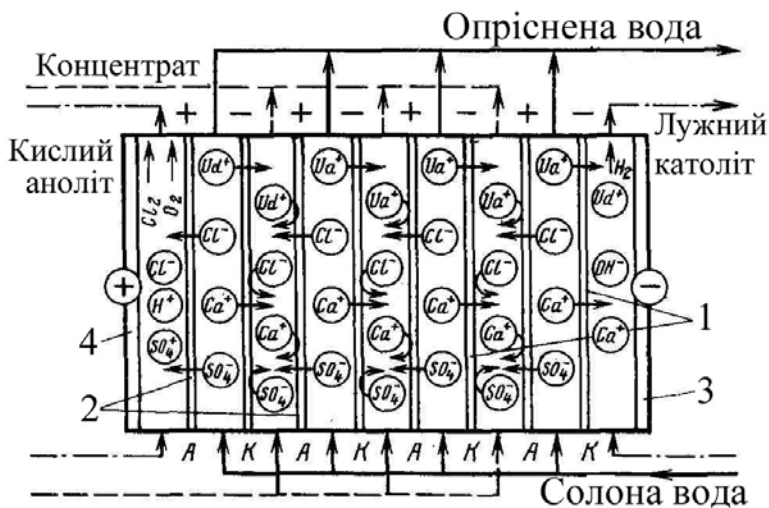


Рис. 7.13 – Схема багатокамерного електродіалізаторного апарата:

1, 2 – іоноселективні катионітові й аніонітові мембрани; 3 – катод; 4 – анод

пройти в сусідні камери внаслідок того, що знак їх заряду співпадає із знаком відповідно катионоактивних і аніоноактивних мембран. У результаті концентрація солей у воді в одних камерах (парних) починає падати, тобто відбувається процес опріснення, а в непарних, навпаки, концентрація солей зростає, що призводить до утворення розсолу. Одержані знесолена вода (ділюат) і концентрований розчин виводяться з системи.

Зворотний осмос (гіперфільтрація)

Під терміном *осмос* розуміється процес мимовільного перетікання менш концентрованого розчину в більш концентрований через розділяючу їх напівпроникну мембрану.

Якщо в посудині між солоною і прісною водою помістити напівпроникну перегородку, здатну пропускати воду і затримувати гідратовані іони розчинених у воді солей, то можна спостерігати, як прісна вода починає поступати у відсік із солоною водою (рис. 7.14, а).

Перетікання чистої води відбувається внаслідок різниці концентрацій рідини по обох сторонах мембрани. Через якийсь час рівень прісної води стане помітно нижче за рівень солоного розчину. Різниця рівнів у момент сталої *рівноваги* і характеризуватиме осмотичний тиск розчиненої речовини в розчині (рис. 7.14, б). Величина осмотичного тиску залежить від різниці концентрацій солей в розчинах.

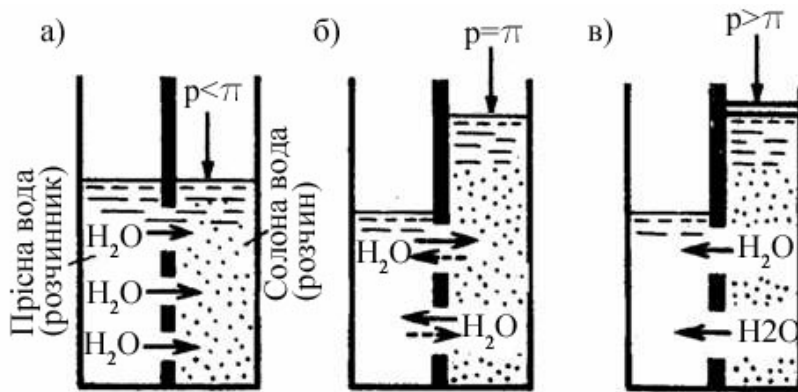


Рис. 7.15 – Схема виникнення зворотнього осмосу:
а – осмос; б – рівновага; в – зворотній осмос

Якщо створити в розчині тиск, що перевищує осмотичний, то виникає міграція молекул води в напрямі, зворотному її природному руху, тобто вода з розчину починає перетікати через мембрану в прісну воду (рис. 7.14, в). Такий процес відомий під назвою *зворотного осмосу*.

Опріснення солоної води методом зворотного осмосу ґрунтується якраз на процесі перетікання соляного потоку при створенні додаткового надмірного тиску, що перевищує осмотичне, в напрямі від розчину до прісної води через розділяючі напівпроникні мембрани.

Явище осмосу може відбуватися без фазових перетворень, коли молекули води мігрують через канали мембрани, дуже вузькі для міграції іонів розчинених речовин. Це явище одержало назву *гіперфільтрації*.

Мембрани виготовляють з полімерних матеріалів, пористого скла, графіту, металевої фольги.

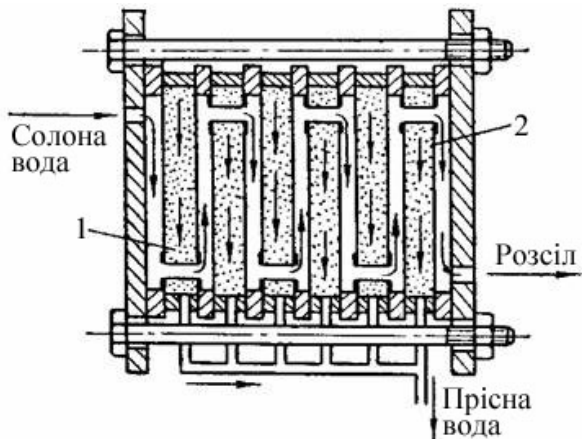


Рис. 7.15 – Схема зворотньоосмотичного апарату з плоскокамерними елементами:

1 – пористі пластини; 2 – мембрани

між двома мембранами. Пористі плити, витримуючи величезний гідралічний тиск, одночасно служать дренажною системою, через яку фільтрується прісна вода.

Солона вода, яка потрапляє в корпус апарату рулонного типу (рис. 7.17), поступає в напірні канали рулонних фільтруючих елементів (рис. 7.16), рухається уздовж створюючих, опріснюється і у вигляді концентрату

За виглядом мембранних елементів зворотньоосмотичні апарати діляться на плоскокамерні (рис. 7.15), рулонні (рис. 7.17), трубчасті (рис. 7.18) і з порожнистими волокнами (рис. 7.19).

Апарати з плоскокамерними елементами (рис. 7.15) можуть бути виконані з металевих плит, що стягують пакети пластин з пористої бронзи, по обох сторонах яких розташовані мембрани. Солона вода подається під високим тиском у простір

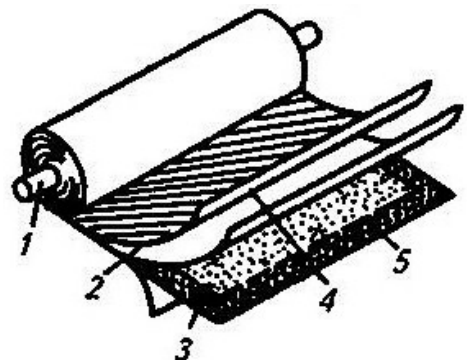


Рис. 7.17 – Рулонний елемент в розмотаному вигляді:

1 – трубка відведення прісної води; 2 – мембрана; 3 – дренажний шар; 4 – сітка-сепаратор; 5 – область склеювання

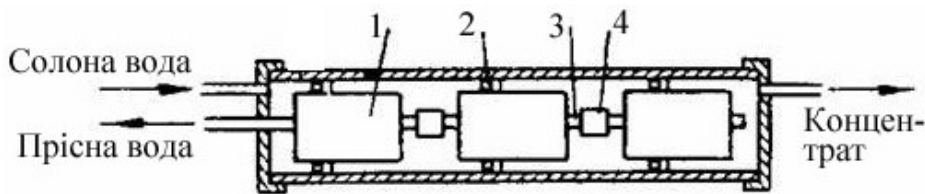


Рис. 7.17 – Схема зворотньоосмотичного апарату

рулонного типу:

- 1 – рулонний фільтрувальний елемент; 2 – ущільнювальне кільце; 3 – трубка водовідведення; 4 – муфта

солоня води в зазор між фільтруючими елементами і корпусом апарату.

На рис. 7.18 наведена схема зворотньоосмотичного апарату з трубчастими мембранами, що поміщаються

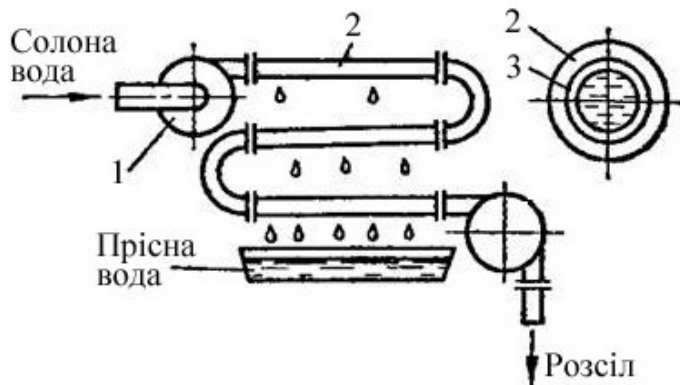


Рис. 7.18 – Схема зворотньоосмотичного апарату з трубчастими мембранами:

- 1 – насос; 2 – пориста труба; 3 – мембрана

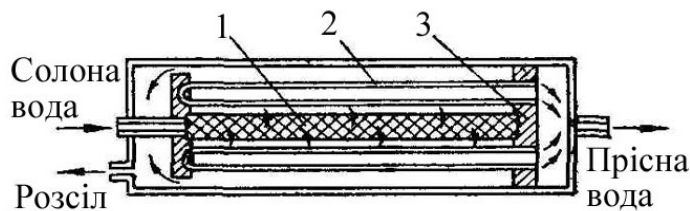


Рис. 7.19 – Схема зворотньоосмотичного апарату з порожнистими волокнами:

- 1 – розподільна трубка; 2 – порожнисте волокно; 3 – перегородка камери фільтрату

торці камеру фільтрату, а концентрат солей відводиться з корпусу контейнера.

Застосування методу зворотного осмосу при сучасній конструкції відповідних апаратів обмежене утворенням на поверхні мембрани соленасиченої плівки, яка значно знижує продуктивність таких апаратів.

Робочий тиск у зворотньоосмотичному процесі значно перевищує осмотичний, оскільки потужність процесу визначається різницею тисків. Так, для опріснення солоня води при вмісті солей 3,5% робочий тиск у зворотньоосмотичному апараті становить 7-8 МПа, тоді як осмотичний тиск цієї води досягає 2,45 МПа. Потреба застосування високих робочих тисків, які можуть досягати 10-25 МПа для очищення та опріснення концентрованих розчинів, є значним об-

відводиться. Опріснена вода прямує по спірально-видних каналах до центру фільтруючого елемента і трубою відводиться з апарату. Ущільнюючі кільця перешкоджають попаданню

солоно-ї води в зазор між фільтруючими елементами і корпусом апарату. Ущільнюючі кільця перешкоджають попаданню

перспективним є використання зворотньоосмотичних апаратів з мембранами із порожнистих волокон, що є полімерними трубками діаметром 50-200 мкм (відношення діаметру до товщини рівне 4-5); вони здатні витримувати великий тиск. Такі волокна намотуються шарами навколо центральної пористої труби діаметром 120-220 мм і поміщаються в напірний циліндричний контейнер (рис. 7.19). Кінці волокон закріплюються у пробці з епоксидної смоли, утворюючи в

меженням використання зворотнього осмосу, незважаючи на низькі питомі витрати енергії (у 8-10 разів менші порівняно з дистиляцією).

До баромембранних процесів також належить *ультра-* та *нанофільтрування*.

Процес *ультрафільтрування* здійснюється під дією різниці тиску 0,05-0,5 МПа з обох боків мембрани. Ультрафільтрування застосовують для розділення систем, в яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більша за молекулярну масу розчинника (води). Для проведення ультрафільтрування використовують менш проникні мембрани, на відміну від зворотнього осмосу, але які мають високий ступінь монодисперсності і певний ступінь гідрофільності або заряд поверхні.

З метою оптимізації більшості характеристик мембран є створення композиційних дво- і багатошарових мембран. Кожний із шарів виконує певну функцію. Високу механічну, термічну, хімічну і біологічну стійкість мають плоскі або трубчасті неорганічні (керамічні) мембрани. Ці мембрани можна регенерувати термічними, хімічними або фізико-хімічними способами, але вони характеризуються нижчою продуктивністю і високою вартістю.

Нанофільтрування – процес розділення речовин при робочих тисках 1-2 МПа. У процесі нанофільтрування можуть частково (40-60 %) затримуватися низькомолекулярні електроліти. Солі з двозарядними йонами затримуються на 80-98% і практично повністю (до 98-99,9 %) – органічні сполуки (спирти, цукри, пестициди, барвники та ін.). Дослідження довели, що цей процес за механізмом є зворотньоосмотичним. Нанофільтрування здійснюється в ультратонкому розділювальному шарі, оскільки нанофільтрувальні мембрани мають пори діаметром 1-3 нм.

Баромембранні установки повинні відповідати таким вимогам: корозійна стійкість, стабільність і герметичність при високому тиску; швидкість і зручність монтажу та демонтажу під час ремонту й транспортування, компактність і простота в обслуговуванні, можливість ефективного промивання та регенерації мембран; високі гідродинамічні характеристики; запобігання процесам відкладання осадів та гелеутворення; регулювання температури очищуваної води.

Контрольні запитання:

1. Сутність процесів опріснення і знесолення води.
2. У чому різниця термінів «опріснення» і «знесолення»?
3. Охарактеризуйте методи знесолення води без зміни її фазового стану.
4. Охарактеризуйте методи знесолення води, що реалізуються зі зміною її фазового стану.
5. Сутність опріснення води дистиляцією.
6. Принципова схема однокорпусної дистиляційної установки.
7. Принципова схема багатокорпусної дистиляційної установки.
8. Дистиляційна установка з термокомпресором.
9. Схема адіабатного випарника.
10. Геліоопріснення.
11. Методи запобігання утворенню накипу на поверхні нагрівання теплообмінної апаратури опріснювальних установок.
12. Використання гідрофобних теплоносіїв легше за воду.

13. Використання гідрофобних теплоносіїв важче за воду.
14. Сутність опріснення води виморожуванням.
15. Застосування природного холоду для опріснення води.
16. Використання холодильних установок для опріснення води.
17. Опріснення води виморожуванням у вакуумі.
18. Опріснення води із застосуванням гідрофобних холодоагентів.
19. Газгідратний метод опріснення води.
20. У чому сутність екстракційного очищення води?
21. З яких технологічних операцій складається технологія екстракційної водопідготовки?
22. У чому полягає суть електродіалізу?
23. Охарактеризуйте фізико-хімічні властивості іонообмінних мембран?
24. Поясніть схему електродіалізного апарату.
25. Сутність процесу знесолення води зворотним осмосом.
26. Характеристика зворотньоосмотичних мембран.
27. Поясніть схему апарату з використанням листових мембран з плоским фільтруючим елементом.
28. Поясніть схему апарату з використанням листових мембран з рулонним фільтруючим елементом.
29. Поясніть схему апаратів з використанням трубчастих мембран.
30. Поясніть схему апарату з використанням мембран у вигляді порожнистого волокна.

ЗМ 1.3. ДЕГАЗАЦІЯ. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ОБРОБКА. СПЕЦІАЛЬНІ МЕТОДИ

ТЕМА 8. ДЕГАЗАЦІЯ ВОДИ (ВИДАЛЕННЯ З ВОДИ РОЗЧИНЕНИХ ГАЗІВ)

- 1. Основи процесів дегазації води.**
- 2. Фізичні методи дегазації води.**
- 3. Хімічні методи дегазації води.**

1. Основи процесів дегазації води

У багатьох випадках низька якість продукції і знос устаткування пов'язані з наявністю газів у воді, використовуваний в технологічному процесі. Найчастіше доводиться видаляти з води оксид вуглецю (IV), кисень і сірководень, рідше – метан. Ці гази відносяться до корозійноактивних, вони обумовлюють або підсилюють корозію металів. Крім того, оксид вуглецю (IV) корозійноактивний по відношенню до бетону. Деякі гази здатні утворювати з повітрям токсичні або пожежо- і вибухонебезпечні суміші. Зважаючи на вказані властивості цих газів, а також здатність сірководню додавати воді неприємний запах, необхідне по можливості повне видалення їх з води.

Розчинені гази можуть міститися у воді, що забирається з природного джерела, або утворюватися в ній при здійсненні деяких процесів водообробки.

Комплекс заходів, пов'язаних з видаленням з води розчинених в ній газів, називається **дегазацією** води. Існують *фізичні* й *хімічні* методи дегазації води.

Суть **фізичних** методів дегазації полягає в наступному:

➔ вода, що містить газ, приводиться в зіткнення з повітрям, якщо парціальний тиск цього газу в повітрі близький до нуля;

➔ створюються умови, при яких розчинність газу у воді стає нікчемно малою.

За допомогою першого прийому (аерація води) звичайно видаляють *вільний оксид вуглецю (IV)* і *сірководень*, оскільки парціальний тиск цих газів в атмосферному повітрі близький до нуля. До другого прийому звичайно вдаються при знекисненні води. У цьому разі через значний парціальний тиск кисню в атмосферному повітрі аерацією води видалити кисень не можна, тому воду доводять до кипіння, тоді розчинність всіх газів в ній падає до нуля. Для цього застосовують або нагрівання води (у термічних деаераторах), або пониження тиску до величини, при якій вода кипить без додаткового підігріву у вакуумних дегазаторах.

Хімічні методи засновані на певних реакціях, в результаті яких відбувається хімічне зв'язування розчинених газів. Реалізуються ці методи шляхом введення в оброблювану воду реагентів або фільтрування її через спеціальні завантаження.

2. Фізичні методи дегазації води

Для видалення з води розчинених газів застосовують декілька типів **дегазаторів**: плівкові з різного роду насадками, що працюють в умовах протитечії дегазованої води і повітря, яке подається вентилятором; плівкові, що працюють без примусової подачі повітря; струменево-плівкові (контактні градирні); барботажні; вакуумні.

У техніці водопідготовки для видалення газів (окрім кисню) в основному застосовують *плівкові дегазатори*, а для знекиснення води – *вакуумні дегазатори* або *термічні деаератори*. Барботажні дегазатори використовуються лише у виняткових випадках внаслідок їх порівняно високої експлуатаційної вартості (велика витрата електроенергії на компресію повітря).

Найдосконалішим типом дегазатора для глибокого видалення з води вільного оксиду вуглецю (IV) є **плівковий дегазатор**, завантажений кільцями Рашига. Він забезпечує найбільш стійкий ефект дегазації, довговічний, вимагає меншої площі і висоти, а також меншої витрати повітря, ніж дегазатор з дерев'яною хордовою насадкою. Будівельна вартість його практично близька до вартості дегазаторів з дерев'яною насадкою, а

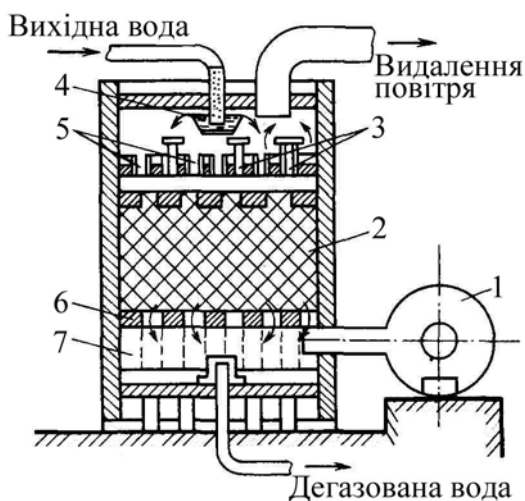


Рис. 8.1 – Схема плівкового дегазатора:

- 1 – вентилятор; 2 – насадка; 3 – газівідвідний патрубок; 4 – водорозподільна воронка; 5 – зрошувальні патрубочки; 6 – дірчасте днище; 7 – піддон

експлуатаційна вартість нижча, особливо для установок великої продуктивності. На рис. 8.1 наведена схема плівкового дегазатора з насадкою із кілець Рашига, що розміщується на проміжній дірчастій перегородці, віддаленій від дна на відстані 600 мм. У піддон вентилятором подається повітря. Вода поступає у верхню частину дегазатора і рівномірно розподіляється по перетину плитою, що має 48 патрубків для зливу води в насадку і 8 патрубків з ковпаками для виходу повітря. Вода з піддонного простору відводиться через гідравлічний затвор.

Барботувальні дегазатори (рис. 8.2) використовують для глибокого видалення вуглекислого газу на установках продуктивністю не більше 20 м³/год. При дегазації води барботуванням повітря через шар води також створюється велика поверхня зіткнення рідкої і газоподібної фаз; тим самим прискорюється виділення газу. Повітря подається компресорами звичайно через дірчасті труби або пористі плити.

Залежно від необхідного ступеня дегазації води барботажні дегазатори застосовуються одно- або двосекційні з послідовним пропусканням води.

Різновидом барботажних дегазаторів є **дегазатори пінного типу** (рис. 8.3). Основним конструктивним елементом цих апаратів служить перфорована пластина (грати). Вода тонким шаром протікає уздовж ґрат і під дією поперечного струму повітря, що подається через її отвори, вспінюється. У пінному шарі гази з води десорбуються значно інтенсивніше.

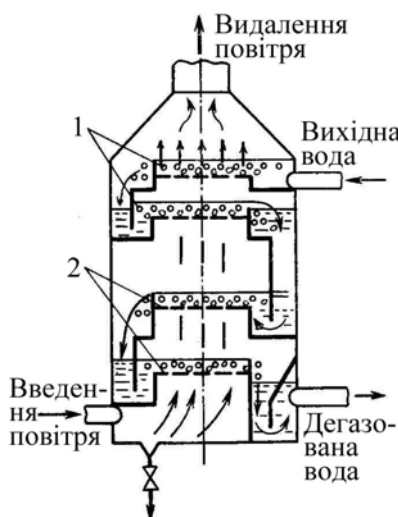


Рис. 8.3 – Схема дегазатора пінного типу:
1 – пінний шар;
2 – дірчасте днище

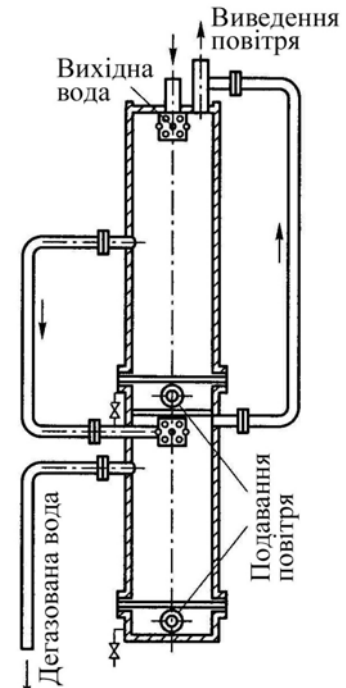


Рис. 8.2 – Схема барботувального дегазатора

У разі видалення оксиду вуглецю (IV) і при витраті води близько 100 м³/год. дегазатори пінного типу найбільш економічні.

При використанні апаратів цього типу ступінь десорбції доцільно обмежити 96-97% з тим, щоб кількість полиць не перевищувала чотирьох-п'яти. При цьому для подачі повітря можна застосовувати відцентрові вентилятори середнього тиску.

Принцип дії **термічних дегазаторів** ґрунтується на контактуванні очищуваної води з парою. Нагрівання води до температури насичення за певного тиску сприяє зниженню парціального тиску газу над водою до нуля. Підвищення температури очищуваної води інтенсифікує дифузію молекул газу і видалення їх у парову фазу. Одночасно зменшується коефіцієнт абсорбції газу.

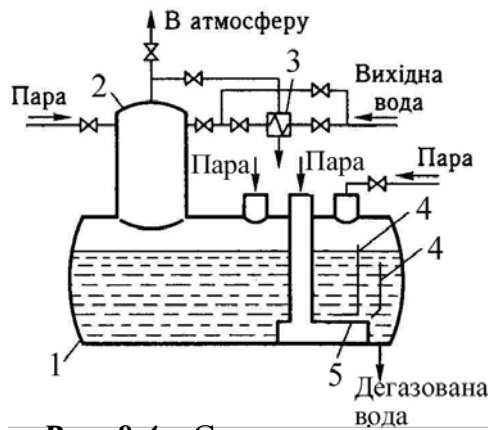


Рис. 8.4 – Схема термічного двоступінчастого дегазатора атмосферного тиску:

1 – бак-акумулятор; 2 – деаераційна колонка; 3 – охолоджувач випарника; 4 – перегородки; 5 – дірчастий лист

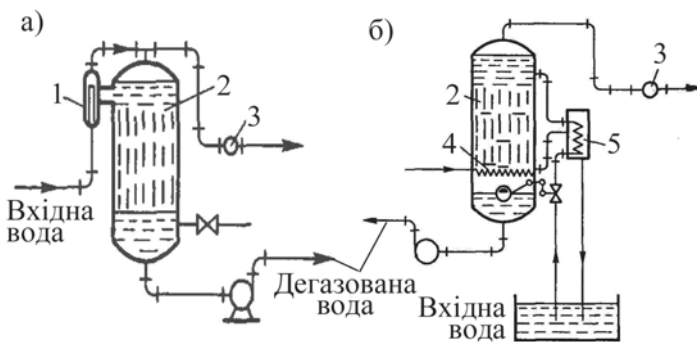


Рис. 8.5 – Схеми установок дегазації води у вакуумі без підігрівання (а) і з підігріванням (б) води:

1 – повітровіддільник; 2 – котел; 3 – вакуум-насос; 4 – змієвик; 5 – теплообмінник

Термічні дегазатори можуть бути *вакуумні, атмосферного тиску* (рис. 8.4) й *підвищеного тиску*.

У разі глибокого (за залишкової концентрації 0,01-0,05 мг/дм³) або часткового (0,3-0,5 мг/дм³) знекиснення води, а також спільного видалення кисню і вуглекислого газу застосовують **вакуумні дегазатори** з насадкою із кілець Рашига. Вони можуть бути без підігрівання (рис. 8.5, а) і з підігріванням води (рис. 8.5, б). Якнайповніша дегазація досягається розбризкуванням у вакуумі і одночасним підігрівом води.

Вакуумні дегазатори виконують сталевими круглими (у плані), з конусним днищем. Над конусним днищем розташовується дірчастий лист (з отворами діаметром 15-20 мм) або грати, які є опорою для кілець Рашига. Вода всередину дегазатора подається пристроєм, що забезпечує тонке розпилювання і рівномірний розподіл її по поверхні насадки

Для спостереження за рівнем води в дегазаторі встановлюють вodomірне скло. Парогазова суміш відводиться з дегазатора вакуумним пристроєм (можуть бути використані вакуум-насос, паро- і водоструминні ежектори).

Вибір типу дегазатора визначається продуктивністю установки, необхідною повнотою дегазації, початковою концентрацією газу, що видаляється, та іншими умовами.

Метод видалення сірководню аеруванням є комбінування аерування з біохімічним окисленням сірководню сіробактеріями. Аератор містить шлакове завантаження. Інтенсивність зрошування при концентрації сірководню 40-42 г/м³ складає 3-4 м³/м²·ч, витрата повітря – 20-30 м³/м³; кінцева концентрація сірководню - 0,3-0,4 мг/дм³. Після аероокислення потрібне фільтрування.

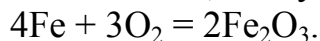
Повне видалення H₂S аеруванням можливо лише при підкисленні води до pH<5. У таких умовах висока концентрація водневих іонів пригнічує дисоціацію сірководню, тому велика частина його знаходитиметься в молекулярній формі, яка легко віддається аеруванням.

3. Хімічні методи дегазації води

Хімічні методи засновані на реакціях, в результаті яких відбувається хімічне зв'язування розчинених газів.

Для видалення з води **кисню** застосовується фільтрування її через речовини, що легко окислюються, наприклад через сталеві стружки, і обробка сульфідом натрію або оксидом сірки (IV).

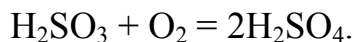
При використанні *сталевих стружок* їх знежирюють і завантажують в спеціальний фільтр. Вміст марганцю в них не повинен перевищувати 0,3 мас.%. У процесі фільтрування залізо, окислюючись, зв'язує кисень:



Оксид заліза (III) і гідроксид заліза (III), що утворилися в результаті корозії стружок, віддаляються зворотною промивкою. Тривалість контакту води із стружками залежить від температури і зменшується від 25 до 3 хв. при збільшенні температури від 20 до 80°C.

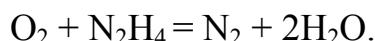
Найчастіше застосовують обробку води *сульфітом натрію* $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$, або оксидом сірки (IV) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$.

Сірчиста кислота, що утворюється, окислюється киснем, який міститься у воді, до сірчаної кислоти:



Як каталізатор застосовують солі міді (II) або кобальту (II) у вигляді 0,01%-го розчину. Для видалення 1 мг кисню витрачається 4 мг SO_2 або 7,9 міліграм Na_2SO_4 .

Крім того, для видалення кисню воду обробляють також *гідрaziном* N_2H_4 , сильним знекиснюючим реагентом:



Ця реакція протікає значно швидше, ніж реакція окислення сульфідів натрію. Каталізаторами в даному випадку є металева мідь, скло і активоване вугілля. Реакція знекиснення води гідрaziном каталітично прискорюється матеріалом стінок котла.

Видалення розчиненого кисню без підігріву води може бути досягнуте фільтруванням її через *електронообмінні* (ЕО) і *електроноіонообмінні смоли* (продукти конденсації пірогалолу, гідрохінону або пірокатехіну з фенолом і формальдегідом). При використанні ЕО смол для знекиснення води висота шару смоли у фільтрі приймається рівною 2 м, швидкість фільтрування - 20 м/год. Регенеруються фільтри 1-2%-ним розчином сульфідів або тіосульфідів натрію.

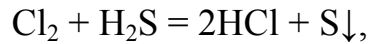
Електроноіонообмінні смоли є катіонітами або аніонітами з введеними в них залізом або міддю. Електроноіонообмінна смола EI-12, що випускається промисловістю, має обмінну здатність по кальцію 500 г-екв/м³ і поглинювальну здатність по кисню 45 кг O_2 /м³. Регенерується смола EI-12 так само, як і смоли ЕО.

Ефективне знекиснення води може бути досягнуте в *електролизерах* з розчинними залізними або алюмінієвими електродами. Знекиснення відбувається за рахунок катодної і анодної деполяризації, а також хімічного окислення заліза або алюмінію розчиненим у воді киснем.

Для видалення з води **сірководня** хімічними методами його окисляють киснем повітря або хлором; крім того, може бути використано взаємодію сірководня до гідроксидом заліза (III).

Для повнішого видалення сірководню киснем повітря при аерації воду підкисляють сірчаною або соляною кислотою до $\text{pH}=5,5$. Очищену воду необхідно стабілізувати підлужуванням для усунення корозійних властивостей.

Сірководень окисляють *хлором* до вільної сірки або до сірчаної кислоти (залежно від дози хлору). Малі дози хлору (2,1 мг на 1 мг H_2S) окисляють сірководень до колоїдної сірки:



яку потім необхідно видаляти. У цьому полягає недолік методу. Великі дози хлора (8,4 мг/мг) окисляють H_2S до сірчаної кислоти:



Реакція протікає досить повільно і має практичне значення лише при окисленні невеликих кількостей сірководню. Застосовується для видалення залишкового сірководню, наприклад, після аерування.

Велику участь в окисленні сульфідних вод беруть *тіонові бактерії* і *сіркобактерії*, які зустрічаються в сірчаних джерелах, стоячих водах і взагалі широко поширені в природі. Для масового розвитку цих бактерій необхідні сірководень і кисень. Серобактерії окисляють сірководень до сірки, яка, у свою чергу, окислюється в сірчану кислоту

Для інтенсивної діяльності сіркобактерій необхідно забезпечити нейтралізацію утворюваної H_2SO_4 . Ця умова може бути здійснена за наявності у воді достатньої кількості гідрокарбонатів.

Для глибокого видалення з води сірководню може бути застосовуване *фільтрування через модифіковане завантаження*. Воно полягає в адсорбції іонів сірководневих сполук на зернах фільтрувального завантаження. Модифікація піщаного завантаження полягає в тому, що його послідовно обробляють водними розчинами FeSO_4 і KMnO_4 або NaSO_3 і KMnO_4 . після такого оброблення на поверхні зерен кварцового піску за $\text{pH}=6-9$ утворюється плівка, до складу якої входять $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та MnO_2 , що утворюються за такою схемою:



В основі процесу видалення сірководню лежить явище хемосорбції. При цьому $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та MnO_2 взаємодіють із сірководнем і гідросульфідом, утворюючи сульфід заліза і сірку.

Контрольні запитання:

1. Як можна видалити із води розчинені гази?
2. Залежно від яких параметрів і як змінюється розчинність газів у воді?
3. У чому полягає суть фізичних і хімічних способів дегазації води?
4. Які є фізичні способи дегазації води і в чому полягає їх суть?
5. Поясніть схему та принцип роботи плівкового дегазатору.
6. Поясніть схему та принцип роботи барботувального дегазатору.
7. Поясніть схему та принцип роботи дегазатору пінного типу.
8. Поясніть схему та принцип роботи термічного дегазатору.
9. Поясніть схему та принцип роботи вакуумного дегазатору.
10. Поясніть схему та принцип роботи вакуумного дегазатору з підігріванням.
11. Які є хімічні способи дегазації води і в чому полягає їх суть?
12. Які реагенти застосовують для видалення залишкового кисню?
13. Які реагенти застосовують для видалення сірководню?

ТЕМА 9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ОБРОБКА ВОДИ

1. Основи електрохімічного очищення води. Електродні реакції, що протікають при електрохімічному очищенні води.
2. Класифікація методів електрохімічного очищення води.
3. Апаратурне оформлення деяких процесів електрохімічного очищення води.

1. Основи електрохімічного очищення води. Електродні реакції, що протікають при електрохімічному очищенні води.

Електрохімія відноситься до області знань про взаємні перетворення хімічного і електричного видів енергії і про використання цих перетворень. **Електрохімічне очищення** забруднених природних і стічних вод засноване на використанні електричної енергії при проведенні процесів електролізу водних розчинів електролітів.

Електроліз здійснюється в системах, що складаються з наступних елементів:

⇒ розчину електроліту - провідника другого роду, в якому речовини дисоційовані на іони (забруднені води є розчинами електролітів, оскільки в них завжди присутні іони в тій або іншій концентрації);

⇒ електродів - провідників першого роду, занурених в розчин електроліту;

⇒ зовнішнього джерела струму;

⇒ токопідводів - металевих провідників першого роду, що з'єднують електроди з джерелом струму.

Механізм проходження струму через розчини електролітів. За сучасними переконаннями, електричний струм в металевих провідниках - це потік електронів, що пересуваються від негативного полюса джерела струму до позитивного. Якщо з'єднати полюси джерела струму металевим провідником, то джерело струму, подібно насосу, засмоктує електрони через позитивний полюс і виштовхує їх у провідник через негативний полюс.

У розчин електроліту опущені два електроди (рис. 9.1), з'єднані з полюсами джерела струму, заряджені один позитивно (анод), інший негативно (катод).

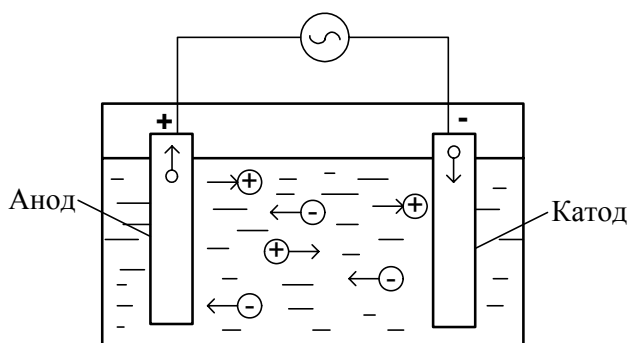


Рис. 9.1 – Принципова схема електролітичної ванни

Іони, що знаходяться в розчині, утворюються при дисоціації електроліту, пересуваються у двох протилежних напрямках: позитивні іони (катіони) рухаються до катода, негативні (аніони) - до анода. Досягаючи катода, катіони одержують від нього електрони, що не дістають їм, і стають нейтральними атомами або групою атомів (молекулами). Одночасно з цим аніони віддають аноду свої «зайві» електрони,

теж переходячи в нейтральні атоми або групи атомів. Число електронів, що одержуються анодом, рівне числу електронів, переданих за той же час катодом.

На межі розділу електрод - розчин відбувається перехід від електронної провідності до іонної, причому проходження електричного струму через провідники другого роду супроводжується виділенням на електродах продуктів електрохімічних реакцій, тобто продуктів взаємодії іонів і електронів. Реакція між іоном і електроном на межі розділу електрод - розчин визначає перетворення електричної енергії в хімічну. Електрохімічні процеси, як правило, здійснюються або за рахунок підведеної ззовні електричної енергії, або при її отриманні.

Хімічні перетворення в розчині електроліту за рахунок зовнішньої електричної енергії відбуваються в електролізерах або електролітичних ваннах. У таких системах частина розчину електроліту, що знаходиться у анода, називається анолітом, що знаходиться у катода – католітом.

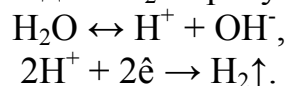
Відмітною особливістю електрохімічної реакції в порівнянні з хімічною є просторове розділення електрохімічної реакції на два зв'язані процеси (дві зв'язані електродні реакції). Необхідність контакту реагуючих частинок в розчині - перша характерна особливість гомогенного хімічного процесу. Друга особливість полягає в тому, що шлях електрона при цьому виявляється дуже малим, довжина його не перевищує радіусу атома або молекули.

Електродні процеси, що протікають при очищенні води.

У загальному випадку при електролізі протікають окислювально-відновні процеси: на аноді – втрата електронів (окислення), на катоді – надбання електронів (відновлення).

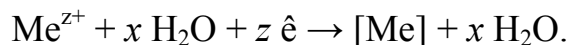
Реакції катодного відновлення:

- виділення газоподібного водню H_2 за рахунок розряду іонів водню H^+ :

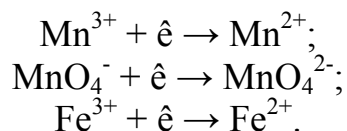


Підіймаючись в потоці рідини, бульбашки H_2 стикаються з нерозчинними частинками, прилипають до них і транспортують на поверхню; протікаючий процес називають *електрофлотацією*.

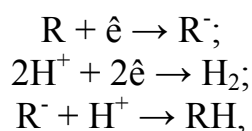
- електровідновлення металів з утворенням катодного осаду (електрокристалізація металів):

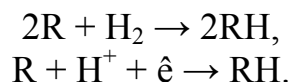


- відновлення речовин без виділення самостійної фази - процес іонної перезарядки металів і їх оксидів, при якій тільки змінюється валентність елементів, наприклад:



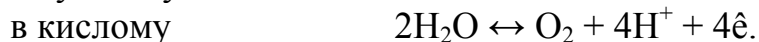
- відновлення органічних сполук (як з утворенням осаду, так і без виділення твердої фази). Реакції йдуть в три стадії: перехід молекул органічної речовини в аніони, утворення атомарного водню, хімічне відновлення органічних речовин:



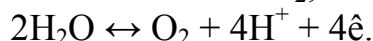
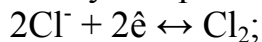


Реакції анодного окислення:

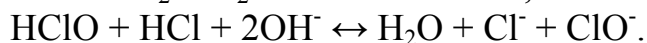
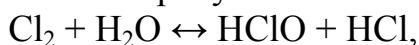
- виділення кисню. Процес залежить від pH середовища



• виділення хлору. Цей процес має важливе значення при розробці методів електрохімічної деструкції органічних сполук і синтезу «активного хлору». При електролізі чистих водних розчинів куховарської солі протікають реакції



Хлор, що далі виділяється, розчиняється з утворенням соляної і хлорноватистої кислот і далі гіпохлориту:



- повне окислення органічних сполук з утворенням CO_2 , N_2 , H_2O , NH_3 .

• анодне розчинення металів. При використанні залізних і алюмінієвих анодів протікає широко використовувана електролітична коагуляція. Свіжоосаджені гідроксиди мають підвищену адсорбційну активність до колоїдних і завислих часток.

Процеси, що протікають в об'ємі електроліту:

- ♦ зміна активної реакції (pH) середовища;
- ♦ зміна окислювально-відновного потенціалу (Eh) системи;
- ♦ фазово-дисперсні перетворення домішок води (формування - розчинення твердої, рідкої і газоподібної фаз);
- ♦ міграція частинок;
- ♦ теплові зміни;
- ♦ окислювально-відновні реакції.

2. Класифікація методів електрохімічного очищення води.

Електрохімічні методи обробки води можна розділити на три групи (табл. 9.1).

Перша група методів забезпечує зміну фізико-хімічних і фазово-дисперсних характеристик забруднень з метою їх знешкодження або швидшого вилучення з води.

Перетворення домішок може протікати через ряд послідовних стадій, починаючи з електронного рівня взаємодії розчинних сполук і закінчуючи зміною яких-небудь електроповерхневих або об'ємних характеристик грубо-дисперсних речовин.

З електрохімічних методів перетворення речовин найширше розроблений і впроваджується в практику метод електрокоагуляції. Одержав розвиток метод електрохімічної деструкції для знебарвлення барвників і окислення інших органічних домішок, а також метод анодного окислення і катодного відновлення. Інтенсивний розвиток останніми роками одержав метод діафрагменного електролізу з метою коректування pH і Eh води і подальшого перетворення домішок.

Таблиця 9.1 - Електрохімічні методи обробки води

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ	I група Методи перетворення	Електрокоагуляція
		Електрохімічна деструкція
		Електрокристалізація
		Електроокислення (домішок або води)
		Електровідновлення (домішок або води)
	II група Методи розділення	Електрофлотація
		Електродіаліз
		Електроосмос
		Електрофорез
		Електрофільтрування
	III група Комбіновані методи	Електрофлотокоагулю- вання
		Електрокаталітична деструкція
		Комплекс електричних дій
		Електроосадження
		Електроіонообмінний метод
		Електрохімічне знезара- ження

Друга група методів призначена для концентрації домішок в локальному об'ємі електроліту без істотної зміни фазово-дисперсних або фізико-хімічних властивостей витягуваних речовин.

Розділення домішок і води відбувається в основному за рахунок флотації бульбашками газів або силової дії електричного поля, що забезпечує транспорт заряджених частинок в рідині. Можливий також транспорт незаряджених частинок в рідині при закріпленні їх на носії, що спеціально вводиться і володіє певним зарядом. Такий напрям ширше використовується в магнітному розділенні, проте електричне розділення з допоміжним носієм має великі перспективи.

З електрохімічних методів розділення найбільшого поширення набув метод електродіалізу з метою знесолювання природних і промислових стічних вод. Розроблені і серійно освоєні апарати для електродіалізного опріснення води. Інші методи поки не вийшли із стадії лабораторних або дослідно-промислових випробувань. Освоюються промисловістю апарати електрофільтрування води з метою утримання мікроорганізмів для потреб медичної, харчової і інших галузей промисловості. Є позитивний досвід експлуатації електрофлотаційних установок для очищення ряду категорій промислових стічних вод.

Третю групу складають комбіновані методи, які припускають поєднання одного або декількох методів перетворення і розділення забруднень в одному апараті.

Найбільше розроблений і використовується на практиці метод електрофлотокоагуляції (електрокоагуляції-флотації). Достатньо перспективним методом глибокої мінералізації важкоокислюваних органічних забруднень є комбіноване електрокаталітичне очищення стічних вод, що поєднує процеси електролізу з використанням нерозчинних анодів і гетерогенного каталізу.

Комплекс електричних дій припускає використання в одному апараті методів електрокоагуляції, електрофлотації, електророзряду малої потужності, ультразвукових дій, електрознезараження води і ін. Комплексне застосування такої сукупності методів доцільно при глибокому очищенні води для автономних об'єктів. Вибір відповідної сукупності методів при комплексній електричній дії залежить від вихідної і необхідної якості очищеної води.

Електроосадження як комбінований метод включає методи розділення - електродіаліз і електроосмос, а також методи перетворення - електровідновлення, електроокислення, електрокоагуляція. Електроіонообмінний метод передбачає електричне регулювання властивостей іонообмінних і сорбційних матеріалів, що дозволяє у багатьох випадках здійснити і їх повну регенерацію

Знаходить застосування знезараження води методом прямого електролізу або з отриманням електролітичного хлора.

Залежно від електролітичного ефекту підбирається матеріал і приймається відповідна конфігурація і конструкція електродів, камери електролізу, а також інші технологічні і конструктивні особливості апаратів (рис. 9.2).

3. Апаратурне оформлення деяких процесів електрохімічного очищення води

З вживаних конструкцій апаратів для **електрокоагуляції** з розчинними електродами найширше впроваджені бездіафрагмені *електрокоагулятори пакетного типу*. Пакет розчинних електродів збирають за допомогою спеціальних шпильок і втулок, розпорів. Це забезпечує технологічність складки електродної системи і жорсткість конструкції. Проте експлуатація таких апаратів показала їх низьку надійність в роботі із-за забивання продуктами електрохімічних реакцій ділянок проходження сполучних шпильок, а також всього міжелектродного простору при відстані між електродами менше 6-8 мм. Вдалішим технічним рішенням слід вважати електрокоагулятори пазного типу. Електродний пакет в такому апараті закріплюється на рамі, в якій фрезеруються спеціальні пази для фіксації електродів.

Розташування електродів може бути поздовжнім і поперечним по відношенню до лотка для зливу обробленої води. При поперечному розташуванні токопідводи влаштовуються з боків електрокоагулятора поза зоною виділення водню, що підвищує безпеку обслуговування. Відстань між електродами слід приймати не менше 8-10 мм для запобігання забиванню міжелектродного простору. У нижній частині електрокоагулятора слід передбачити конічний бункер

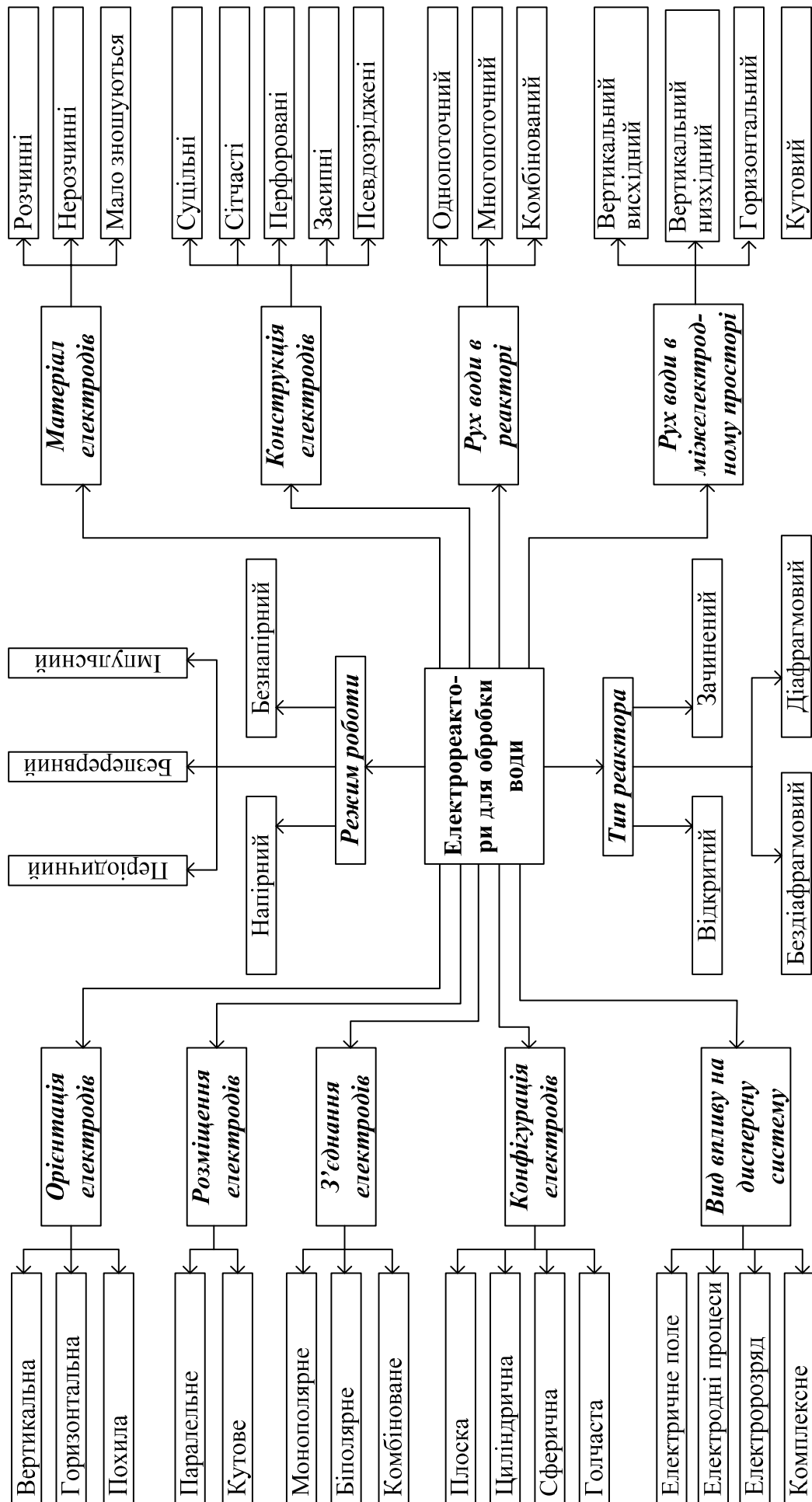


Рис. 9.2– Технологічні й конструктивні різновиди електроелементів

для збору окалини, шламу і гідроксидів металів, що випали в процесі роботи апарату. Електродами може бути листовий метал або металева стружка, що завантажується у спеціальні касети з графітовим токопідводом. Напрацьований таким чином коагулянт збирається в ємкості, звідки дозується в оброблювану воду.

Електрокоагулятори забезпечують стабільний вихід металу при низьких витратах електроенергії. До недоліків таких апаратів слід віднести знижену коагулюючу і сорбційну здатність коагулянта у зв'язку з тривалим його зберіганням, а також підвищений солеміст оброблюваної води при використанні концентрованих електролітів, що не завжди є на тому чи іншому підприємстві.

Процес *електрохімічної деструкції* може здійснюватися в електролизерах з діафрагмою і без діафрагми. Наявність діафрагми між електродами призводить до значного підвищення напруги на апараті і, отже, до збільшення витрати електроенергії. Слід мати також на увазі, що електролизери з діафрагмами представляють складнішу конструкцію; вживані в промисловості матеріали для розділення анодних і катодних процесів не мають 100%-ної селективності, що не дозволяє повністю вести процес в необхідних режимах електрохімічних реакцій; діафрагми в процесі роботи змінюють свою структуру, а також забиваються продуктами електролізу або механічними домішками електролітів, що викликає необхідність їх заміни або регенерації. Застосування діафрагменних електролизерів обумовлюється в деяких випадках специфічними властивостями забруднень. Так, очищення стоків від нітросполук доцільно проводити в дві стадії: на першій здійснюється відновлення нітропродуктів в катодній камері до аміносполук, а на другій – окислення одержаних амінів в анодній камері до нетоксичних продуктів.

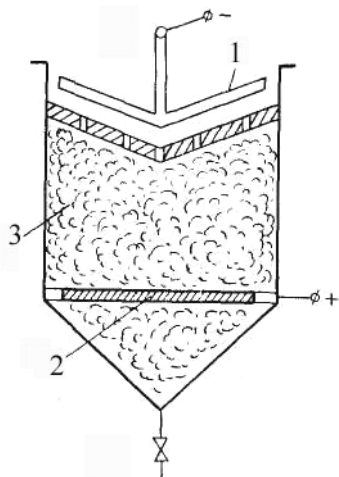


Рис. 9.4 – Стружечний електрокоагулятор:

1 – катод; 2 – нерозчинний анод; 3 – металева стружка

полук, а на другій – окислення одержаних амінів в анодній камері до нетоксичних продуктів.

Електрофлотація знаходить застосування для очищення стічних вод нафтопромислів, нафтобаз, нафтопереробних заводів, шкіряних заводів, хутряних фабрик, целюлозно-паперових і електрохімічних

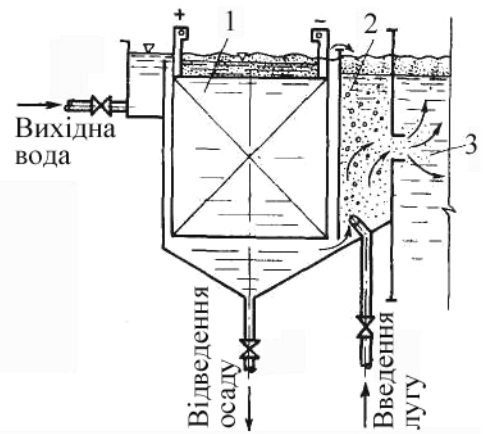


Рис. 9.3 – Електроореактор з «газовим» шаром:

1 – електродна система;

2 – газова кишень;

3 – камера флоторозділення

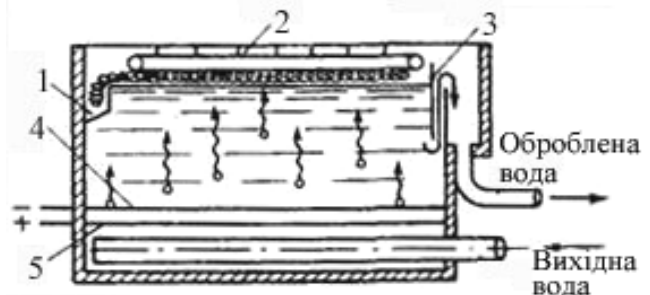


Рис. 9.5 – Електрофлотатор з горизонтальними електродами:

1 – кишень для збору піни; 2 – піногонний пристрій; 3 – напівпогружна перегородка; 4 – катод; 5 – анод

виробництв, текстильних, харчових підприємств і інших, а також при розділенні і ущільненні активного мула після аеротенків на біологічних очисних спорудах. Ефекти очищення можуть складати: по нафтопродуктах - до 90 %, по завислих речовинах - до 70%, по жирах - 80%; детергенти можуть бути видалені на 60-70 %. Тривалість електрофлотаційної обробки може варіюватися залежно від виду забруднень в достатньо широких межах (від декількох хвилин до 30- 40 хв).

Конструкції апаратів для електрофлотаційного очищення достатньо прості. Електроди можуть виконуватися у вигляді пластин, що розташовуються на дні апарату горизонтально або вертикально, займаючи практично всю площу днища (рис. 9.5) з метою запобігання циркуляційним потокам, перешкоджаючим флотуванню забруднень.

Недоліками такої конструкції є налипання на електродах різних емульсій, жирів, важких мінеральних частинок і пов'язана з цим непродуктивна витрата електроенергії, а також необхідність періодичного відключення установки для очищення електродів або навіть заміни електродного блоку.

Розділення і концентрація іонних домішок у воді здійснюється методом **електродіалізу**. Суть методу полягає у використанні направленого руху іонів в розчині відповідно до знаків їх зарядів під дією різниці потенціалів, прикладеної до електродів (див. ЗМ 1.2).

Метод **електрофлотокоагуляції** дозволяє одночасно здійснювати два процеси: зміна дисперсного стану домішок за рахунок їх коагуляції під дією електричного поля продуктів електродних реакцій і закріплення бульбашок електролітичного газу на поверхні коагулюючих частинок, що забезпечує їх подальшу флотацію. Електрофлотокоагулятори, як правило, виконуються двокамерними. У другій камері відбувається виділення утворюваних флотокомплексів з води. Електрореактори розташовуються суміжно або усередині флотороздільника, який буває горизонтального (рис. 9.6, а) або вертикального (рис. 9.6, б) типу.

Ефект очищення на флотокоагуляційних установках залежить від початкової концентрації забруднень, характеру їх взаємодії з коагулянтном, що утворюється, їх конструкції та ін. чинників.

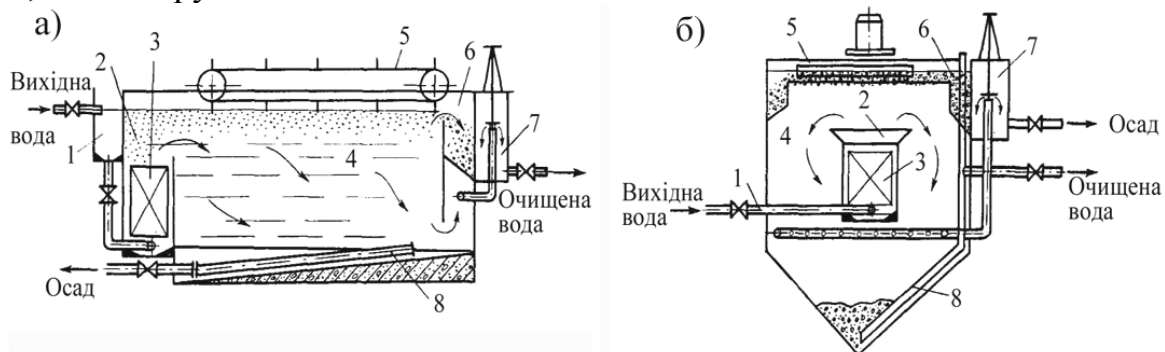


Рис. 9.6 – Схема двокамерних електрофлотокоагуляційних установок горизонтального (а) і вертикального (б) типів:

- 1 – розподільний лоток (трубопровід); 2 – камера коагуляції; 3 – електродна система; 4 – флотороздільник; 5 – скребковий транспортер; 6 – лоток для збору шлам; 7 – лоток збору очищеної води; 8 – трубопровід відведення осаду

Контрольні запитання:

1. Назвіть можливі галузі використання електрохімічних процесів і технологій очищення води.
2. Які елементи включає система, в якій здійснюється електроліз?
3. Принципова схема електролітичної ванни.
4. Основні електрохімічні процеси, які здійснюються на катодах.
5. Основні електрохімічні процеси, які здійснюються на анодах.
6. Класифікація методів електрохімічного очищення води.
7. Застосування електрокоагуляції для очищення води.
8. Апаратурне оформлення процесів електрокоагуляції.
9. Поясніть схему електрореактора з «газовим» шаром.
10. Поясніть схему стружечного електрокоагулятора.
11. Поясніть схему електрофлотатора з горизонтальними електродами.
12. Поясніть схему двокамерних електрофлотокоагуляційних установок.

ТЕМА 10. РАДІАЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

1. Основи методу радіаційного очищення води.

2. Апаратурне оформлення радіаційного очищення води.

1. Основи методу радіаційного очищення води

Радіацією або **іонізуючим випромінюванням** називають короткохвильове електромагнітне випромінювання – рентгенівські й γ -промені, електрони, протони, нейтрони, α -частки і ядра віддачі, а також швидкі нейтрони. Джерелом випромінювання найчастіше є радіоактивний ^{60}Co , розпад якого супроводжується викидом β -часток і γ -квантів, що володіють енергією. Період напіврозпаду ^{60}Co – 5,3 роки, час використання в промисловій установці звичайно досягає 10 років. Як інше джерело іонізуючих випромінювань може бути використаний ^{137}Cs .

Накопичений до теперішнього часу експериментальний матеріал дозволяє виявити різні області застосування випромінювань в обробці води. Відомі наступні **ефекти опромінювання водних розчинів** неорганічних і органічних речовин (включаючи живі мікроорганізми):

1) хімічні перетворення органічних і неорганічних молекул (деградація одних сполук і утворення інших, поява нових функціональних груп, зміна ступеня окислення);

2) зміна стану колоїдних частинок і суспензій;

3) загибель мікроорганізмів.

Зміни складу і властивостей забрудненої води, пов'язані з цими основними ефектами, можна розглядати як кінцеву мету або як проміжні етапи очищення води від забруднень.

Якщо говорити про хімічну дію випромінювання, то принципово можна зруйнувати органічні сполуки до перетворення їх в оксиди – воду, вуглекислий газ і солі. У цьому відношенні дія випромінювання аналогічно дії найсильніших хімічних окислювачів.

Наявні дослідження в області радіаційного очищення дозволили виявити **можливі напрями використання радіаційної обробки** для очищення води:

- 1) руйнування органічних речовин в стічних і питних водах. Конкретною метою може бути загальне зниження вмісту органічних сполук, руйнування шкідливих або токсичних речовин, ослаблення забарвлення і запаху, зменшення піноутворення (окислення, дезодорація);
- 2) прискорення седиментації і поліпшення фільтрованості (коагуляція);
- 3) кондиціонування осадів після біологічного очищення стічних вод, метою якого є прискорення зневоднення осаду; побічний ефект радіаційної обробки осаду - його дезінфекція і дезодорація;
- 4) радіаційна дезінфекція стічних або питних вод (знезараження, дегельмінтизація).

Залежно від складу оброблюваних вод і умов радіаційної обробки можна одержати переважання тих або інших ефектів або їх комбінацію.

Найдетальніше вивчене радіаційне очищення від ПАВ, зокрема, від аніоноактивних ПАВ типу алкілбензолсульфонатів або алкіл-нафталінсульфонатів.

Дія опромінювання на такі характеристики стічних вод, як ХПК і БПК, не завжди однакова. При опромінюванні розчинів щодо легко окислюваних продуктів ХПК зменшується із збільшенням поглинутої дози. Проте у разі опромінювання стічних вод, що містять суміші легко- і важкоокислюваних забруднень, може відбуватися і збільшення ХПК. Це обумовлено тим, що вже при порівняно невеликих дозах, що мало впливають на загальний ступінь окислення суміші, важкоокислювані компоненти в результаті протікаючих під дією випромінювання реакцій перетворюються на легкоокислювані продукти радіолізу. Аналогічне явище відмічене і відносно біологічної потреби кисню: БПК після опромінювання може і зменшуватися, і збільшуватися, залежно від біологічної окислюваності початкових забруднень.

У багатостадійному процесі біологічного очищення стоків застосування іонізуючих випромінювань підвищує ефективність всього процесу в цілому. При цьому установка може бути використана на стадіях:

- 1) попереднього очищення для переведення біонерозкладаних сполук в біорозкладану форму, селективної дії на один або групу компонентів стоку з метою переведення їх в осад і др.;
- 2) остаточного очищення;
- 3) одночасно на обох стадіях, а також для одночасної роздільної обробки твердо- і рідкофазної фракцій стоку.

Економічні і технологічні характеристики процесу визначаються декількома чинниками:

- 1) початкова концентрація забруднення (повинна бути врахована також хімічна природа забруднення);
- 2) бажаний ступінь видалення забруднення;
- 3) витрата енергії на досягнення бажаного ефекту, тобто необхідна доза випромінювання;
- 4) умови проведення процесу;
- 5) характеристики і вартість джерела випромінювання;

- 6) необхідна продуктивність;
- 7) надійність конструкції радіаційної установки.

2. Апаратурне оформлення радіаційного очищення води.

Гамма-установки для очищення стічних вод.

Для очищення стічних вод оптимальними є конструкції «підземних» установок, у яких ґрунт виконує функції основного радіаційного захисту. При цьому забезпечується компактність і здешевлення конструкції, безпека експлуатації, зручність управління, а також можливість розміщення установки в безпосередній близькості від іншого (нерадіаційного) технологічного устаткування в будь-якому виробничому приміщенні.

Радіаційні установки (РУ) розрізняють за способом і матеріалом *радіаційного захисту*, який може бути сухим (свинець, сталь, бетон і ін.), водним і змішаним. Найбільш ефективний, надійний, а, отже, і переважний сухий спосіб захисту.

Забезпечення безпеки роботи на радіаційних установках не обмежується застосуванням радіаційного захисту. Установка, навіть найпростіша по конструкції, забезпечена багатфункціональними системами сигналізації і блокування роботи відповідальних вузлів її і допоміжних механізмів. При цьому застосовується обов'язкове дублювання блокувань виконавчими механізмами, що діють на різній фізичній підставі. Основою будь-якої системи блокування є «блокування по дозі», тобто по перевищенню гранично допустимого рівня потужності дози в робочому приміщенні.

Перша промислова установка для радіаційного знезараження побутових стічних вод в безперервному режимі була створена і введена в експлуатацію фірмою "Енерджи системз" в березні 1970 р. в р. Палмдейле (США, штат Флоріда). Створенню установки передували чотирирічні попередні дослідження, з яких 2,5 роки - на пілотній установці Технологічного інституту в Мельбурні (штат Флоріда).

Конструкційно установка є радіаційно-хімічним апаратом (РХА) прямокутного перерізу (рис. 10.1), розділеним вертикальними перегородками на канали, усередині яких розміщені шість стрижньових джерел ^{60}Co сумарною

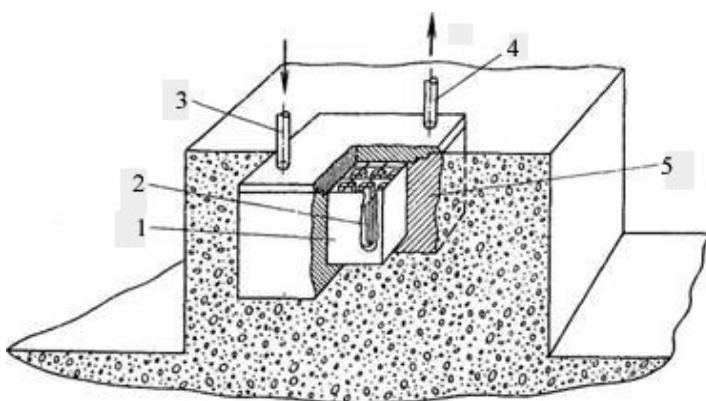


Рис. 10.1 - Гамма-установка фірми «Енерджи системз» (США):

1 – РХА; 2 – джерела ^{60}Co ; 3 – вхідний патрубок; 4 – вихідний патрубок; 5 – біологічний захист

активністю 16 кКи. Завдяки такому розподілу джерел випромінювання в об'ємі РХА КПД по γ -випромінюванню досягає 90% (за даними фірми). Апарат з'єднується з технологічною лінією очищення стоків вхідним і вихідним патрубками. Роль радіаційного захисту виконують металевий і бетонний блоки. Останній, розміром 4,25 x 4,25 x 2,73 м, виконаний із заздалегідь напруженого залізобетону.

Установка використовується в

комплексі біологічного очищення стічних вод перед скиданням їх в річку. В результаті радіаційної дії дози 6,102 Дж/кг в стоці гине 99,9% кишкових паличок і руйнується близько 96% СПАР. Знезаражена вода після фільтрації через діатомову землю придатна для зрошування, а яка пройшла додатково через вугільний фільтр - відповідає стандартам США на питну воду.

У НІФХД ім. Л.Я.Карпова розроблена і введена в експлуатацію пілотна радіаційно-хімічна установка (РХУ) безперервної дії з опромінювачем активністю 13 кКи. Ця установка складається з таких основних вузлів: сховище-опромінювач з 20 відособлених труб-каналів, створюючих циліндровий опромінювач, і розміщених в ньому стандартних препаратів Со; трьохсекційний рухомий циліндр, дві крайні секції якого є частиною біологічного захисту установки, а середня - порожниною для розміщення блокових об'єктів або знімного РХА; секторні затвори, що виконують функції захисту від випромінювання по зазору між трубою, прямої, і рухомим циліндром, а також функції механізму блокування переміщення рухомого циліндра; механізм переміщення рухомого циліндра.

Основними елементами технологічної лінії цієї установки є: два апарати, оснащені мішалками, барботерами і електронагрівачами; автоматичний перемикач технологічних рідко- і газофазних потоків золотникового типа; нагнітальний насос і радіаційно-хімічний апарат.

Виготовлена серія дослідно-промислових установок Гамматок-100, які конструкційно відрізняються наявністю зовнішнього щодо опромінювача РХА місткістю близько 400 л (що вдесятеро перевищує ємкість внутрішнього РХА). Застосування цього РХА дозволило підвищити КПД по гамма-випромінюванню до 40%. Установка Гамматок-100 розрахована на продуктивність 65 м³/доб. при знезараженні біологічно очищених стічних вод (початкова зараженість 3107, кінцева - 3 бактерії на 1 дм³).

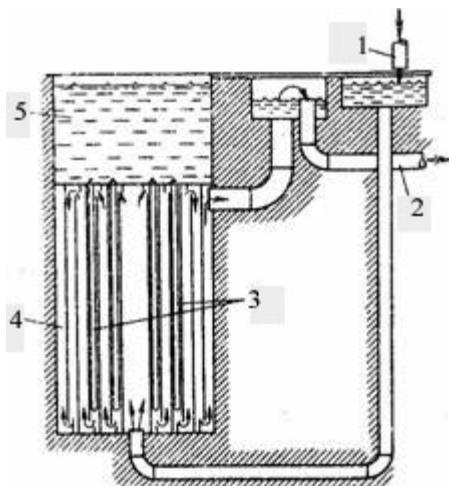


Рис. 10.2 - Гамма-установка для очищення стічних вод фірми «Вотер Пьюріфікейшн»:

- 1 – вхідний патрубок;
- 2 – вихідний патрубок;
- 3 – джерела ⁶⁰Со; 4 – РХА;
- 5 – водний біологічний захист

Перспективність застосування радіаційного методу очищення промислових і побутових стічних вод зумовила інтенсифікацію розробки спеціалізованої радіаційної техніки. Спроектовано велике число установок з різними джерелами випромінювання для реалізації процесів очищення в масштабах до десятків тисяч кубічних метрів за добу очищених стічних вод. Найбільш значні розробки фірми "Гебрюдер Зульцер" (Швейцарія), а також фірм США "Інтернейшнл Ньютроникс" і "Бечтел".

Спеціалізована фірма по очищенню води "Вотер Пьюріфікейшн" (США) розробила ескізний проект (рис. 10.2) підземної установки з опромінювачем ⁶⁰Со у вигляді відособлених стрижнів, розподілених в робочому об'ємі РХА. Радіаційна безпека установки забезпечується

змішаним радіаційним захистом – ґрунтом і водою. Завантаження опромінювача здійснюється через товщу води. Стічна рідина в РХА подається безнасосним методом за рахунок різниці гідравлічних висот на вході і виході.

Великий період напіврозпаду ізотопу ^{137}Cs (порівняно з ^{60}Co) привертає увагу проєктувальників очисних споруд в Німеччині. Вони вважають, що ^{60}Co доцільно використовувати тільки в установках малої продуктивності, обслуговуючих район з 500-1000 домів. Проєктування оснащених опромінювачем ^{137}Cs гамма-установок передбачається перспективнішим.

Установки з прискорювачами електронів для очищення стічних вод.

Прискорювач електронів - це електрична машина для перетворення потенційної енергії електричного поля в кінетичну енергію рухомих електронів. У цьому його основна відмінність від ізотопних джерел випромінювання. Прискорювач складається з джерела високої напруги і вакуумної частини, в якій одержувані на катоді електрони розганяються в електричному полі до високих енергій. Пучок електронів (діаметр у вакуумі < 1 см) випускають в повітря через тонку металеву фольгу. За фольгою пучок розсівається і набуває форми конуса. Для збільшення опромінюваної площі пучок сканують в одному або двох взаємно перпендикулярних напрямках (так звана розгортка).

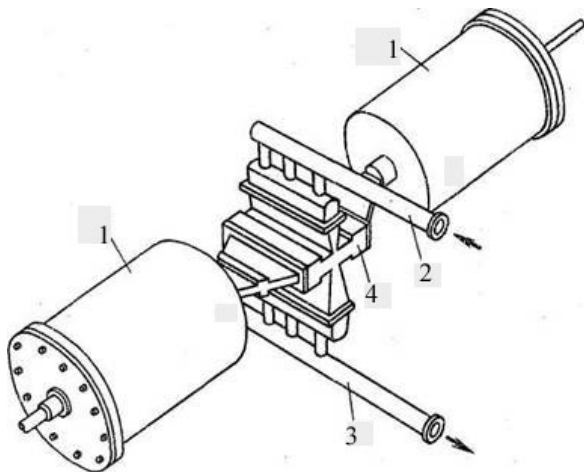


Рис. 10.3- Загальний вигляд вузла прискорювача електронів для двостороннього опромінювання потоку рідини: 1 – прискорювач електронів; 2, 3 – вхід і вихід опромінюваного потоку; 4 – пристрій, що формує потік в зоні опромінювання

Установки з радіаційними контурами ядерних реакторів для очищення стічних вод.

Радіаційний контур (РК) - це джерело γ -випромінювання, дія якого заснована на тому, що в активній зоні ядерного реактора (або поблизу неї)

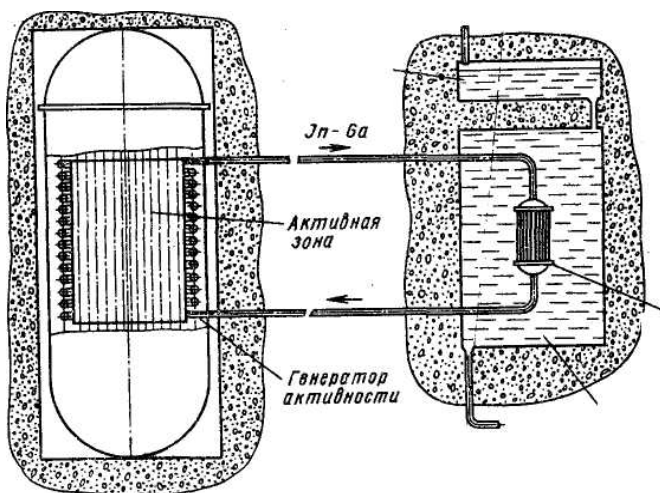


Рис. 10.4 Принципова схема радіаційного контура для очистки стічних вод

розташовується генератор активності (рис. 10.4), а поза реактором в окремому захисті розташований опромінювач, сполучений з генератором комунікаціями. Все разом створює замкнуту систему (контур), яким циркулює робоча речовина з наведеним під дією нейтронів витоку ядерного реактора γ -випромінюванням. Як робочу речовину звичайно застосовують сплави, рідкі при звичайних температурах, в яких утворюються

γ-випромінюючі нукліди з достатнім періодом напіврозпаду (близько годин) і відповідною енергією випромінювання. Одна з особливостей РК полягає в тому, що він прив'язаний до ядерного реактора, а, отже, прив'язаний до нього і відповідний РХА. Звичайно АЕС, ядерні реактори яких можна використовувати для створення РК, будують на достатньому видаленні від крупних населених пунктів, які є основними "постачальниками" стічних вод. За потужністю РК цілком підходять для обробки великих об'ємів стічних вод.

Контрольні запитання:

1. Опишіть основні принципи і умови проведення процесів радіаційного очищення і знезараження води.
2. Охарактеризуйте іонізуючі випромінювання.
3. Як діють іонізуючі випромінювання на забруднену воду?
4. Які бувають ефекти опромінення водних розчинів неорганічних та органічних речовин?
5. Назвіть основні можливі напрями використання радіаційної обробки води?
6. Поясніть принципову схему гамма-установки для очищення води.
7. Поясніть принципову схему установки з прискорювачами електронів для очищення води.

ТЕМА 11. ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД РАДІОАКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

1. Радіаційне забруднення води.

2. Методи очищення води від радіоактивних елементів.

1. Радіаційне забруднення води

Потрапляючи в природні води радіоактивні речовини бувають *природного і штучного походження*. Наявність у воді *природних* радіоактивних речовин обумовлено її зіткненням з мінералами, що містять радіоактивні ізотопи ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , а також взаємодією з атмосферою, з якої у воду потрапляють продукти «космічного синтезу» елементів (^{14}C , ^{10}Be , ^3H). Ступінь радіоактивного забруднення води в цьому випадку звичайно невеликий. Розвиток ядерної енергетики і розширення області застосування радіоактивних ізотопів в різних галузях промисловості, науки, техніки, медицини пов'язаний з вірогідністю забруднення природних вод радіоактивними відходами. Найбільш небезпечними для людини і тварин є ізотопи: стронцій-90, цезій-137, йод-131. Потрапляючи в організм, вони викликають важкі захворювання. Активність радіоактивних відходів зменшується тільки в результаті природного розпаду, що у разі ізотопів, що володіють тривалим періодом напіврозпаду, пов'язано з необхідністю здійснення контролю над радіоактивними відходами іноді протягом декількох сотень років. Радіоактивно забруднені води відрізняються великою різноманітністю радіоактивних елементів, що містяться в них. Кожний з цих елементів характеризується двома основними величинами: енергією радіоактивного випромінювання α , β , γ -променів і періодом напіврозпаду, тобто проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості атомів. Гранично допустимі концентрації деяких ізотопів у воді відкритих водоймищ показані в табл. 11.1.

Таблиця 11.1

Ізотоп	ГДК, кюрі/дм ³	Ізотоп	ГДК, кюрі/дм ³
Na ²⁴	$8 \cdot 10^{-9}$	Ag ¹⁰⁵ , Nb ⁹⁵	$3 \cdot 10^{-8}$
P ³²	$5 \cdot 10^{-9}$	Ce ¹⁴⁴ , Ca ⁴⁵ , Sr ⁸⁹ , Ru ¹⁰⁵	$3 \cdot 10^{-9}$
Ba ¹⁴⁰ , Cl ³⁶	$7 \cdot 10^{-9}$	I ¹³¹	$6 \cdot 10^{-10}$
K ⁴²	$6 \cdot 10^{-9}$	Cs ¹³⁷	$1 \cdot 10^{-9}$
Cr ⁵¹	$5 \cdot 10^{-7}$	Hg ¹⁹⁷	$9 \cdot 10^{-8}$
Mn ⁵²	$9 \cdot 10^{-9}$	Pb ²¹⁰	$1 \cdot 10^{-11}$
Au ¹⁹⁸ , Pr ¹⁴³ , Cd ¹¹⁵ , Fe ⁵⁹	$1 \cdot 10^{-8}$	Po ²¹⁰	$2 \cdot 10^{-11}$
Co ⁶⁰ , Mo ⁹⁹ , Pm ¹⁴⁷ , Cu ⁶⁴	$6 \cdot 10^{-8}$	Ra ²²³	$2 \cdot 10^{-10}$
U ²³⁵ , Sr ⁹⁰	$3 \cdot 10^{-8}$	Pu ²³⁹	$5 \cdot 10^{-11}$
Nd ¹⁴⁷ , Sr ⁹⁵	$2 \cdot 10^{-8}$	U ²³⁸	0,05 мг/л

2. Методи очищення води від радіоактивних елементів.

Способи дезактивації води підрозділяють на:

- *фізико-хімічні* (дистиляція, осадження, коагуляція, флотація, фільтрування, сорбція, іонообмін, екстрагування, випаровування);
- *електролітичні* (електроліз, електродіаліз, електроіонізація);
- *біологічні*;
- *поєднання перерахованих способів*.

Відстоювання води застосовують як самостійний метод дезактивації, коли радіоактивні речовини завислі у воді або мають малий період напіврозпаду. Необхідний ступінь дезактивації води звичайно досягають при тривалому відстоюванні, рівному 10-20 періодам напіврозпаду радіоактивної речовини. При осадженні радіоактивних ізотопів у воду, що очищається, слід додавати в достатній кількості неактивні ізомери того ж елемента або інший елемент, що є ізоаморфним з радіоактивними мікрокомпонентами. Так видаляють, наприклад, радіоактивний йод.

Коагуляція, що проводиться на водоочисних комплексах для освітлення і знебарвлення води, дає великий і постійний дезактиваційний ефект при підвищених дозах реагентів, якщо радіоактивні речовини знаходяться в колоїдному стані або адсорбовані на природних грубодисперсних домішках; якщо ж радіоактивні речовини присутні в розчиненому стані, дезактивація води коагуляцією не досягає мети. При дезактивації коагуляцією утворюються і осідають нерозчинні сполуки в результаті взаємодії реагентів з радіоактивними елементами, а також утворюваними пластівцями радіоізотопи витягуються (соосаджуються) з води через адсорбцію і іонообмін. Ефект дезактиваційного процесу залежить від властивостей радіоактивних ізотопів, їх концентрації, вживаних коагулянтів, їх доз і інших чинників. Для дезактивації води рекомендуються *коагулянти*: сульфат алюмінію, сульфат і хлорид заліза(III), фосфати (трьохзаміщений фосфат натрію і однозаміщений фосфат калія), суміш вапна і соди з силікатом натрію, поліелектроліти.

Можлива схема реагентного очищення води показана на рис. 11.1. Вихідна вода накопичується в ємкостях і усереднюється, при необхідності нейтралізується додаванням кислоти або лугу і подається в змішувач. Змішувач

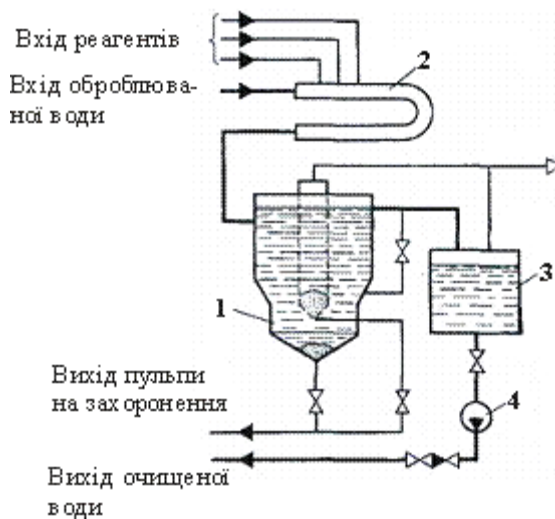


Рис. 11.1 - Схема очищення води з використанням методу соосадження:

1 – освітлювач; 2 – змішувач;
3 – бак; 4 - насос

є зігнутою трубою, усередині якої встановлені перегородки, що створюють високу турбулентність потоку і, отже, добре перемішування води з реагентами. Реагенти дозуються у вхідну частину змішувача. Дозування, як правило, автоматизоване. Склад реагентів визначається прийнятою технологією обробки води. Із змішувача вода поступає в освітлювач, де відбувається її очищення. Осад разом із забрудненнями у вигляді пульпи (суспензії) віддаляється на захоронення, а очищена вода зливається в бак, звідки насосом прямує на подальшу обробку.

Фільтрування води через піщані фільтри не є ефективним засобом видалення радіоактивних речовин, оскільки чистий

кварцевий пісок володіє малою адсорбційною здатністю. Основна дезактиваційна дія фільтрів полягає у видаленні радіоізотопів, захоплених пластівцями коагулянта, а також адсорбцією пластівцями коагулянта, глиною, органічними речовинами і мікроорганізмами, що відклалися в завантаженні фільтру. При дезактивації води на повільних фільтрах велике значення має поглинання радіоактивних речовин планктоном і мікроорганізмами біологічної плівки, які, як відомо, концентрують в своєму тілі радіоактивні речовини. Ефект видалення радіоактивних речовин фільтруючими матеріалами складає для кварцевого піску 72-89%, для активованого глинозему - 94, деревного вугілля - 86, активного вугілля - 92 і глауконіту - 83%.

Вилучення з води радіоізотопів **сорбентами** є одним з найпоширеніших методів її дезактивації; в якості сорбентів використовують природні іонообмінники (глини, клиноптилоліт, гідролуди, бентоніт та інші природні цеоліти і мінерали); штучні неорганічні сорбенти (на основі важкорозчинних солей титану, цирконію, гетерополікислот, синтетичні цеоліти, сілікагель, порошки металів); природні органічні сорбенти (торф, гумусові речовини, деревину, целюлозу, активне вугілля і т. п.).

Спосіб сорбції радіоактивних іонів на завислих речовинах або на активному вугіллі з подальшим їх осадженням є високоефективним: досягається видалення цезію і плутонію до 99%.

Забруднене активоване вугілля періодично розпушується промивною водою для зниження гідравлічного опору завантаження. Після виснаження сорбційної здатності вугілля видаляють на захоронення. Контролюють установку за вмістом масел до очищення і після нього.

Дезактивація води **коагуляцією, відстоюванням і фільтруванням** забезпечує зниження радіоактивності води на 50-70%. Ефективність дезактивації води значно підвищується застосуванням великих доз реагентів, оптимізацією коагулянтів, додаванням до води вапна або соди. Багатоступінчасте осадження

вапном і содою є вельми ефективним засобом при великих надлишках реагентів.

Для зниження вологовмісту і об'єму осадів, що утворюються при дезактивації води коагуляцією, і тим самим полегшення видалення і захоронення радіоактивних відходів рекомендується **флотація** гідроксидів різними флотоагентами (нафтові бензосульфокислоти, сульфатне мило). При однаковому ступені очищення об'єм осідання гідроксиду і час відділення його від розчину флотацією значно менше, ніж при коагуляції з відстоюванням. Концентрація виділених радіоактивних речовин досягається також застосуванням методу **пінної флотації**. Об'єм піни після її руйнування складає 0,01-0,1% початкового об'єму розчину. Високий ефект і велика селективність дії флотоагентів, простота експлуатації, концентрація виділених радіоактивних речовин в малому об'ємі роблять метод флотації одним з найбільш переважних при дезактивації великих об'ємів води, особливо при її малому солемісті. Недоліком методу слід вважати можливість токсичності флотоагентів.

Спосіб **іонного обміну** є найбільш ефективним методом очищення слабоактивних маломінералізованих вод, заздалегідь звільнених від розчинених органічних речовин. Заснований цей метод на тому, що багато радіонуклідів знаходяться у воді у вигляді іонів або колоїдів, які при зіткненні з іонітом також сорбуються фільтруючим матеріалом. Адсорбція радіоколоїдів на іонообмінних смолах носить фізичний характер; ємкість смол по відношенню до колоїдів набагато нижча, ніж до іонів.

Коефіцієнт очищення збільшується приблизно в 10 разів при використанні іонітів в змішаному шарі (рівномірно перемішані катіоніт і аніоніт), тому останні ступені установок обладнують фільтрами із змішаним завантаженням.

Особливо ефективно сумісне Н-ОН-іонування, але відсутність селективних іонообмінних матеріалів призводить до того, що іонообмін може бути використаний лише для води з невеликим вмістом солей. Висока вартість іонітів складність їх регенерації, велика кількість радіоактивних відходів ускладнюють процес. Тому іонообмін рекомендується застосовувати на невеликих пересувних і індивідуальних установках, а також як завершальний етап дезактивації води як доповнення до вищерозглянутих методів. Фільтруючий матеріал не регенерується, а після виснаження віддаляється на захоронення і замінюється свіжим. При забрудненні фільтр промивається водою.

Дистиляція - один з найбільш надійних методів дезактивації води, коли радіоактивні речовини не летючі. За наявності у воді летючих радіоактивних речовин їх необхідно перед дистиляцією осадити або перевести в зв'язаний стан. Враховуючи, що при дистиляції радіоактивність конденсату зменшується в порівнянні з вихідною водою на чотири-п'ять порядків, сильно забруднену воду перегоняють двічі. Із-за високої вартості і низької продуктивності дистилаторів цей метод застосовний переважно для очищення невеликих кількостей води. При очищенні води від радіоактивних речовин дистиляцією необхідно дотримувати наступні умови: через декілька годин роботи установки видаляти радіоактивний залишок води з котла-випарника; періодично очищати радіоак-

тивний накип, що відкладається на стінках і паропроводах казана, піддавати утворювані відходи захороненню.

Зворотний осмос знаходить найбільше застосування при очищенні вод, що містять велику кількість розчинених солей і домішок в колоїдній формі. При цьому потрібна попередня обробка вод, оскільки мембрани «отруюються» колоїдними домішками.

Установка очищення води з використанням зворотного осмосу складається з окремих блоків, в кожний з яких входять бачок, насос і мембранний апарат. Для збільшення продуктивності установки блоки з'єднуються між собою паралельно, а для збільшення коефіцієнта очищення - послідовно. Число паралельно включених блоків і послідовно включених ступенів буває різним і визначається продуктивністю установки, забрудненістю вихідної води і необхідним ступенем очищення.

Електродіаліз застосовують для витягання з води радіоактивних елементів в іонній формі. Основний недолік електродіалізу - необхідність попередньої коагуляції і фільтрування для видалення колоїдних і псевдоколоїдних форм радіоактивних ізотопів. Не дивлячись на високу вартість, недостатню міцність мембран, великі енергетичні витрати при електродіалізі сильно мінералізованих вод, електродіалізні установки рекомендуються для дезактивації невеликих кількостей прісних і слабо мінералізованих вод.

Установка для очищення води електродіалізом є батарею електродіалізних апаратів (або груп апаратів), включених паралельно. Кількість апаратів може бути досить великою і визначатися продуктивністю кожного, солевмістом вихідної води і необхідним ступенем очищення.

Контрольні запитання:

1. Джерела радіаційного забруднення води.
2. Як очищають воду від радіоактивних забруднень?
3. Застосування відстоювання для видалення радіоактивних речовин.
4. Застосування фізико-хімічних методів для видалення радіоактивних речовин.
5. Особливості застосування коагулювання для видалення радіоактивних речовин.
6. Особливості застосування фільтрування для видалення радіоактивних речовин.
7. Особливості застосування сорбентів для видалення радіоактивних речовин.
8. Застосування електролітичних методів.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. ДСанПіН 2.2.4-171-10 "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною". – Затверджено МОЗ України 12.05.2010. – К., 2010.
2. Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування: ДБН В.2.5 - 74:2013 / Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. – Київ, 2013. – 287 с.
3. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
4. Кравченко В.С. Водопостачання та каналізація. – К.: Кондор, 2003. – 288 с.
5. Кульський Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. – К.: Вища школа, 1986. – 352 с.
6. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.

Навчальне видання

СОРОКІНА Катерина Борисівна

**СПЕЦІАЛЬНІ МЕТОДИ ВОДОПІДГОТОВКИ
КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*(для студентів 5-6 курсів денної і заочної
форм навчання спеціальностей*

*7.06010108 «Водопостачання та водовідведення» та
7.06010302 «Раціональне використання і охорона водних ресурсів»)*

Відповідальний за випуск *Г. І. Благодарна*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *К. Б. Сорокіна*

План 2013, поз. 24Л

Підп. до друку 16.01.2014
Друк на ризографі.
Зам. №

Формат 60x84 /16
Ум. друк. арк. 5,5
Тираж 50 прим.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет міського господарства
імені О. М. Бекетова,
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4064 від 12.05.2011 р.