

**NALCO CHEMICAL COMPANY**  
**Френк Н. Кеммер редактор**

# **Книга Налко о Воде**

*Второе издание*

Часть 2

## **ТИПОВЫЕ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ**

**Издательство McGraw-Hill Book Company**  
Нью-Йорк, Сант-Луис, Сан-Франциско, Окленд,  
Богота, Гамбург, Лондон, Мадрид, Мехико,  
Милан, Монреаль, Нью-Дели, Панама,  
Париж, Сан-Паулу, Сингапур,  
Сидней, Токио, Торонто

**Данные, использованные в настоящем издании,  
внесены в каталог Библиотеки Конгресса**

Практическое руководство по воде компании Nalco

Включая указатель

I. Вода - Практические руководства, инструкции и т.д.,

И.Кеммер, Френк Н. П. Nalco Chemical Company.

QD169.W3N34 1987            628.1'62        87-4171

ISBN 0-07-045872-3

Авторское право от 1988 1989 гг. принадлежит издательству McGraw-Hill. Все авторские права сохраняют силу. Опубликовано в Соединенных Штатах Америки. За исключением тех случаев, когда это разрешено Законом США об авторских правах, никакая часть этого издания не может быть воспроизведена, распространена в любом виде и любым способом, а также сохранена в базе данных или в системах восстановления служебной информации без письменного разрешения, предварительно полученного от издательства.

90 DOC/DOC 987

ISBN 0 - 07 - 045872-3

Эта книга напечатана на бумаге, не содержащей кислоты.

Редакторами этой книги также были Гарольд Б. Крофорд и Рита Т. Марголиз; контроль за ходом издательских работ Ричард А. Аусберн. Шрифт Times Roman - University Graphics, Inc.

Печать и переплет - компания R.R Donnelley & Sons Company.

# СОДЕРЖАНИЕ

## ЧАСТЬ 2 ТИПОВЫЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

8. КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ .....	197
9. РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ .....	219
10. ОСАЖДЕНИЕ .....	285
11. РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ .....	311
12. ИОННЫЙ ОБМЕН .....	331
13. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ .....	381
14. ДЕГАЗАЦИЯ .....	393
15. МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ .....	403
16. АЭРАЦИЯ .....	425
17. АДСОРБЦИЯ .....	435
18. ВЫПАРИВАНИЕ И ВЫМОРАЖИВАНИЕ .....	449
19. ОКИСЛЕНИЕ - ВОССТАНОВЛЕНИЕ .....	463
20. БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ .....	475
21. ПРОФИЛАКТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ .....	503
22. БОРЬБА С МИКРООРГАНИЗМАМИ .....	517
23. БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА .....	541



Ч • А • С • Т • Ь • 2

**ТИПОВЫЕ ХИМИКО-  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОПЕРАЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ  
ВОДЫ**



---

## ГЛАВА 8

---

# КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ

---

Процессы коагуляции и флокуляции применяются для выделения взвешенных твердых частиц из воды, если скорость их естественного осаждения слишком мала, чтобы обеспечить эффективное осветление воды. Эффективность процессов коагуляции и флокуляции зависит от правильного выбора методов осветления воды, ее умягчения известью, уплотнения и обезвоживания шлама.

Например, при очистке поверхностных вод следует учитывать, что сырая мутная вода содержит взвешенные вещества, в том числе легко осаждающиеся твердые вещества, частицы которых легко осаждаются благодаря их достаточно большому размеру, и дисперсные твердые вещества, частицы которых трудно поддаются осаждению. Значительная часть этих трудно осаждающихся твердых частиц может находиться в коллоидном состоянии. Устойчивость каждой из этих частиц обеспечивается отрицательными электрическими зарядами на ее поверхности, благодаря которым соседние частицы отталкиваются друг от друга, подобно тому, как отталкиваются друг от друга одноименные магнитные полюсы. Это препятствует слипанию заряженных частиц с образованием более крупных частиц, так называемых, флокул, и их последующему осаждению. В процессе коагуляции такие коллоидные частицы теряют свою устойчивость за счет нейтрализации сил, удерживающих частицы от слипания. Для этого обычно добавляют химические вещества, которые служат коагулянтами, и проводят перемешивание. В качестве коагулянтов, как правило, используют соли алюминия, железа или полиэлектролиты.

Термины "коагуляция" и "флокуляция" часто взаимозаменяют друг друга, однако, для того, чтобы получить более точное представление о процессах осветления и обезвоживания, можно рассматривать их как два различных механизма.

### **КОАГУЛЯЦИЯ**

---

В состав коллоидных частиц, встречающихся в сырой воде и сточных водах, входят глина, двуокись кремния, железо и другие тяжелые металлы, пигменты и органические твердые вещества, например, остатки мертвых организмов. Образование коллоидов возможно также в процессах осаждения, например, при умягчении воды известью. В коллоидном состоянии часто находятся масла, содержащиеся в сточной воде.

Содержащиеся в воде коллоидные вещества характеризуются различным гранулометрическим составом. В Таблице 8.1 показана зависимость тенденции частиц к осаждению в стоячей воде от их размеров. Для того чтобы обеспечить нужный размер коллоидных частиц и, соответственно, скорость их осаждения, всегда необходим процесс коагуляции, даже для осаждения более крупных частиц, которые нельзя с уверенностью отнести к коллоидным и для осаждения которых требуется определенное время, может потребоваться процесс коагуляции, необходимый для образования более крупных, быстрее осаждающихся флокул.

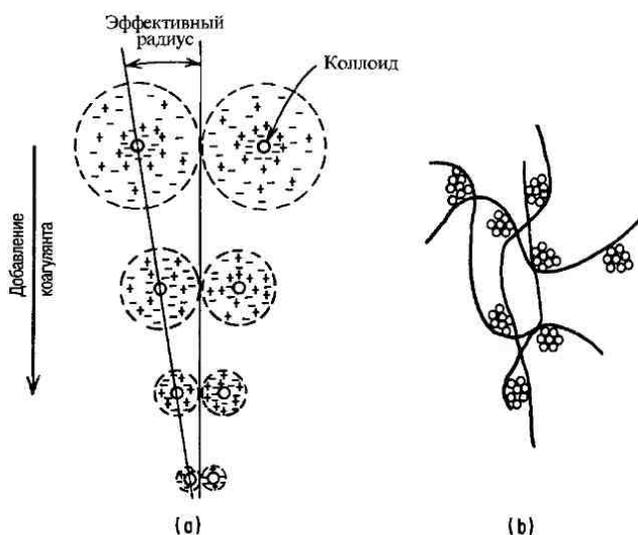
**Таблица 8.1** Осаждение мелких частиц двуокиси кремния с удельным весом 2,65

Типичные вещества, содержащие двуокись кремния	мм	мкм	Площадь поверхности (общая)	Время осаждения на глубину 1 м
Гравий	10,	10000	3.14 см <sup>2</sup>	1 сек.
Крупный песок	1,	1000	31.4 см <sup>2</sup>	10 сек.
Мелкий песок	0,1	100	314 см <sup>2</sup>	125 сек.
Ил	0,01	10	0.314 м <sup>2</sup>	108 мин.
Бактерии	0,001	1	3.14 м <sup>2</sup>	180 час.
Коллоидные вещества	0,0001	0,1	31.4 м <sup>2</sup>	755 дней

*Примечание:* Частицы размером более 100 мкм видны невооруженным глазом и рассматриваются как осаждающиеся твердые частицы. Частицы размером от 10 до 100 мкм придают воде мутность. Частицы размером менее 10 мкм считаются коллоидными. Частицы размером более 0,1 мкм можно увидеть под оптическим микроскопом; для обнаружения частиц размером менее 0,1 мкм используется электронный микроскоп.

Если на установке очистки воды для осаждения взвешенных твердых частиц требуются слишком большие затраты времени, то при помощи процессов коагуляции и флокуляции можно обеспечить увеличение размера частиц и их достаточно быстрое осаждение с превышением расчетных параметров установки.

Коллоиды подразделяются на гидрофобные (водоотталкивающие) и гидрофильные (водолюбивые). Гидрофобные коллоиды не вступают в реакцию с водой; природные глины, как правило, являются гидрофобными. Гидрофильные коллоиды реагируют с водой; гидрофильными являются органические вещества, придающие воде цветность. Важным моментом при очистке воды является то, что гидрофильные коллоиды могут вступать в химическую реакцию с коагулянтom, используемым в процессе очистки. Из этого следует, что при наличии в воде гидрофильных коллоидов требуется большее количество коагулянта, чем для гидрофобных, не вступающих в химическую реакцию с коагулянтom. На-



**Рис. 8.1** (а) *Коагуляция.* Добавляемый коагулянт нейтрализует заряды, разрушая "облако", окружающее коллоидные частицы, и способствуя их агрегации. (б) *Флокуляция.* Благодаря тому, что флокулянт образует мостиковые связи между слившимися коллоидными частицами, формируются крупные и легко осаждающиеся флокулы.

пример, если цветность воды составляет 50 единиц АРНА (АРНА - Американская ассоциация общественного здравоохранения), то требуется более высокая дозировка коагулянта, чем при снижении мутности, составляющей 50 единиц JTU (JTU - единицы мутности по шкале Джексона).

Разработано несколько методов для получения характеристики коллоидных частиц и действующих на них сил. На практике для характеристики коллоидной системы требуется лишь определение природы коллоидных частиц и величины их заряда. От величины заряда коллоидной частицы, который на рис. 8.1 показан в виде окружающего частицу слоя, зависит расстояние, на которое коллоидные частицы могут приближаться друг к другу.

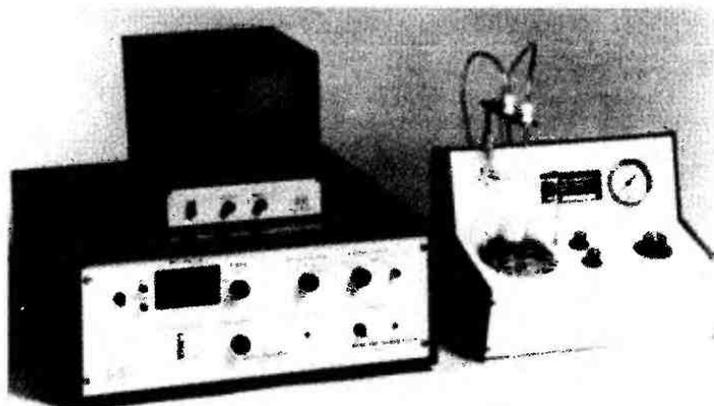
## **ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ**

Мерой величины заряда является дзета-потенциал. Для коллоидов, присутствующих в природных источниках воды, имеющей величину pH = 5 - 8, дзета-потенциал обычно составляет от -14 до -30 мВ; чем больше его отрицательная величина, тем больше величина заряда частицы. При уменьшении дзета-потенциала расстояние между частицами может уменьшаться, что увеличивает вероятность их столкновения. В обычной системе очистки воды, имеющей величину pH = 6 - 8, коагулянты создают положительно заряженные заряды, которые снижают отрицательную величину дзета-потенциала. Коагуляция обычно происходит при небольшой отрицательной величине дзета-потенциала, так что полная нейтрализация заряда обычно не требуется. При передозировке коагулянта поверхность частицы становится положительно заряженной (положительный дзета-потенциал) и частицы вновь переходят в дисперсную фазу.

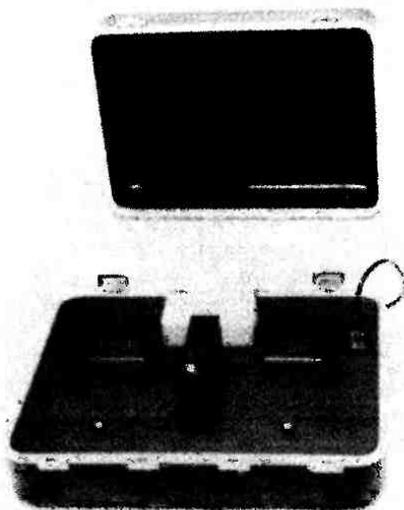
Коагулянты необходимы в системах очистки воды с высокими значениями pH, например, при умягчении воды известью. Частицы карбоната кальция несут отрицательный заряд, а катионные коагулянты могут использоваться для снижения остаточной жесткости, обусловленной присутствием коллоидов. С другой стороны, гидроксид магния несет положительный заряд до тех пор, пока величина pH не превысит 11; поэтому в процессах известкового или известково-содового умягчения воды известью, где происходит осаждение и  $\text{CaCO}_3$ , и  $\text{Mg(OH)}_2$ , происходит совместное осаждение противоположно заряженных частиц. Благодаря такому совместному осаждению в прошлые геологические периоды образовался минерал доломит -  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . В Разделе, касающемся процессов осаждения, рассмотрены процессы коагуляции и флокуляции многих других веществ, за исключением ила и пигментов, являющиеся основными в программе водоочистки.

Дзета-потенциал определяется косвенным путем на основе данных, полученных при наблюдении за движением частиц под микроскопом. На рис. 8,2 а и б показаны приборы, которые обычно применяются в таких случаях. Данные измерений дзета-потенциала успешно используются для регулирования дозировки коагулянта на установке водоочистки. Однако для выбора оптимального коагулянта нельзя ориентироваться только лишь на измеренную величину дзета-потенциала. Наилучшим способом выбора коагулянта остаются лабораторные испытания.

В качественном отношении следует отметить определенную связь между дзета-потенциалом и протекающим током - электрическим током, возникающим при попадании коллоидных частиц в капиллярную трубку или в ограниченное пространство, где имеет место высокая скорость потока воды. Поглощенные заряды или противоположно заряженные ионы удаляются с поверхности коллоидных частиц и перемещаются с потоком воды до уменьшения его скорости. Поток ионов создает электрический ток, который можно измерить прибором, имеющим название "детектор протекающего тока" (SCD). После нейтрализации заряда на коллоидных частицах ток уменьшается до нуля, как и



(a)



(b)

**Рис. 8.2** (а) "Zeta-Reader" - прибор для непрерывного контроля способности частиц к перемещению в воде и измерения дзета-потенциала (публикация с разрешения *Komline-Sanderson Engineering Corporation*). (б) "Mobility Meter" - настольный прибор для наблюдения за частицами и определения средней величины их подвижности. Эта величина пересчитывается в дзета-потенциал с помощью стандартного коэффициента (публикация с разрешения *Paper Chemistry Laboratory, Inc.*)

в случае с дзета-потенциалом. Необходима регулярная проверка детекторов протекающего тока, так как узкие места, через которые проходит вода, могут засоряться. Во многих случаях очистку головки детектора (поршня или плунжера, совершающего возвратно-поступательные движения в закрытом цилиндре), можно производить при помощи ультразвукового очистителя. Регулирование процесса коагуляции проводится по выходному сигналу SCD.

## КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ

Один из параметров, который необходимо проанализировать в каждой системе, - это фактор времени: скорость или степень нейтрализации зарядов меняется в зависимости от температуры и типа присутствующих в воде коллоидов. Поэтому анализ проб, взятых непосредственно после добавки коагулянта, не дает представительных результатов. Перед анализом в детекторе SCD пробу обычно выдерживают в течение 5-10 минут для установления равновесия.

Для нарушения устойчивости коллоидной системы после ввода коагулянта следует произвести перемешивание. Для агломерации частиц необходимо обеспечить условия для их столкновений; с этой целью и проводят перемешивание. Благодаря броуновскому движению, которое представляет собой беспорядочное движение мелких частиц, возникающее в результате бомбардировки отдельных молекул воды, всегда действует естественное перемешивающее усилие. Однако, как правило, для перемешивания необходимы дополнительные затраты энергии. Наибольший эффект можно получить в результате очень интенсивного перемешивания, при котором быстро происходит распределение коагулянта по всему объему, что ускоряет столкновения частиц. Эффективность процесса коагуляции в значительной степени зависит также от частоты и числа столкновений частиц. Для увеличения числа столкновений частиц в воде с небольшим показателем мутности может потребоваться добавление твердых веществ, например, глины или возврат твердых веществ, ранее выпавших в осадок.

### ФЛОКУЛЯЦИЯ

Флокулы, образовавшиеся в результате агломерации нескольких коллоидных частиц, не могут иметь размеры, достаточные для их осаждения или обезвоживания в течение заданного периода времени. Флокулянт способствует соединению частиц флокул, образуя мостиковые связи между поверхностями частиц и

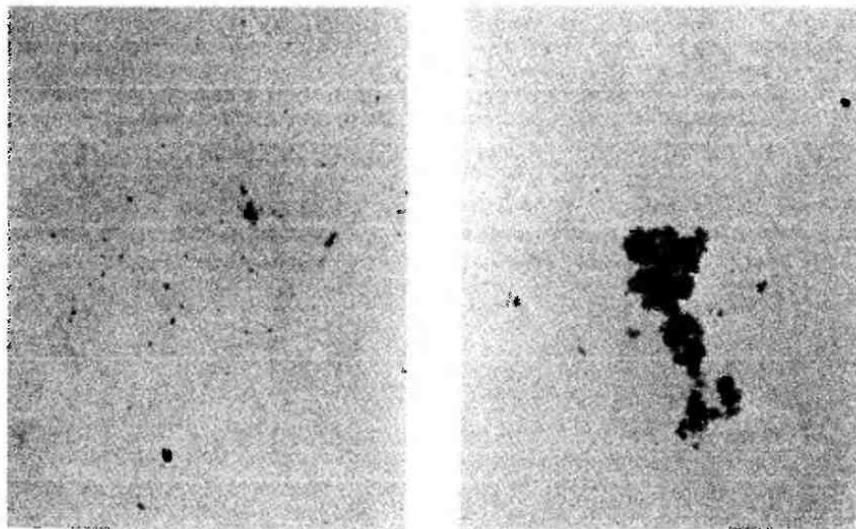


Рис. 8.3 Микрофотографии, иллюстрирующие процесс коагуляции. (Слева) Мутная речная вода, содержащая тонкодисперсные мелкие твердые частицы. (Справа) Та же вода, обработанная коагулянтom: частицы "собраны" в флокулу. (Увеличение в 130 раз).

связывая отдельные частицы в большие агломераты, как показано на рис. 8.3. В качестве флокулянтов обычно применяются квасцы, соли железа и полимеры с высоким молекулярным весом. Процесс флокуляции ускоряется при медленном перемешивании, когда соединение флокул происходит постепенно; при слишком высокой скорости перемешивания флокулы отделяются друг от друга и при повторном соединении редко достигают оптимального размера и прочности. В процессе флокуляции не только увеличивается размер частиц флокул, но и изменяются их физические свойства. Ил и шлам при флокуляции обезвоживаются на песчаных площадках и в механическом оборудовании для обезвоживания гораздо быстрее, так как флокулы имеют менее студенистую структуру.

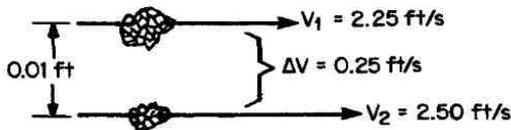
Очевидно, что процессы (а) нейтрализации зарядов, или коагуляции, и (б) образования флокул, или флокуляции, настолько различны, что каждая из этих систем, где проводится удаление твердых веществ после химической обработки, имеет свои ограничения по физическим параметрам. Эти ограничения представлены в Таблице 8.2.

**Таблица 8.2** Различия в условиях коагуляции и флокуляции

Различающиеся условия	Коагуляция	Флокуляция
Характер частиц	Многочисленные мелкие частицы	Разрозненные крупные частицы
Тип используемого химического вещества	Нейтрализатор заряда, с низким молекулярным весом	Объединитель частиц, с высоким молекулярным весом
Необходимая энергия	Быстрое перемешивание	Медленное помешивание
Градиент скорости	Высокий	Низкий
Время процесса	Секунды	Минуты

Поставив перед собой задачу разработать математическую модель для выражения некоторых из этих параметров, инженеры-гидравлики изучили эту проблему гидромеханики и разработали принципы определения градиента скорости и скорости сдвига, или «G-фактор».

На Рис. 8.4 показано, что положено в основу этих принципов. Мы видим, что разность скоростей двух частиц, находящихся на расстоянии 0,01 фута (0,003 м), равна 0,25 фут/с (0,075 м/с), следовательно, скорость сдвига G равна 25 с<sup>-1</sup>. Совершенно очевидно, что такой способ определения G-фактора непрак-



$$G - \text{фактор (скорость сдвига)} = \frac{0,25 \cdot (0,305 \text{ м})/\text{сек.}}{0,01 \cdot (0,305 \text{ м})} = 25 \text{ сек.}^{-1}$$

**Рис. 8.4** Определение градиента скорости и скорости сдвига:

тичен. Однако в процессе дальнейшего совершенствования математической модели было установлено, что скорость сдвига зависит также от расхода энергии (мощности) на единицу объема (эквивалентного продолжительности процесса обработки) и от вязкости воды. Последняя оказывает непосредственное влияние на частоту столкновений частиц, этим частично объясняется тот факт, что процессы коагуляции и флокуляции в значительной степени зависят от тем-

## КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ

пературы. Эта зависимость выражается формулой:

$$G \text{ фактор} = \sqrt{\frac{P/V}{\mu}} \text{ сек.}^{-1}$$

где:  $P$  - расход энергии, фунт-сила-фут/с (л.с. x 550) (Ватт)

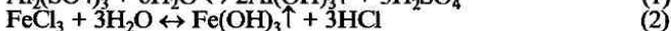
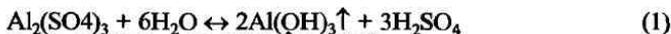
$V$  - обрабатываемый объем воды, куб. футы ( $\text{м}^3$ )

$\mu$  - вязкость, (фунт)(с)/кв. фут (вязкость в сантипуазах x  $2.1 \times 10^{-5}$ ) = (фунты)(с)/кв. футы

G-фактор, обычно рекомендуемый для процессов коагуляции, при продолжительности перемешивания 30 секунд составляет около  $900 \text{ с}^{-1}$  и изменяется обратно пропорционально времени. Требуемое время перемешивания обычно определяется путем лабораторных испытаний, об этом речь пойдет ниже. Для процессов флокуляции G-фактор должен иметь более низкую величину, в пределах от  $\approx 50$  для холодной окрашенной воды с очень неустойчивыми флокулами до  $\approx 200$  при использовании контактного известкового умягчителя для теплой речной воды, содержащей твердые вещества. G-фактор и в этом случае должен быть определен путем лабораторных испытаний, для того чтобы выполнить расчет флокулятора с учетом возможности изменения скорости и расхода энергии в зависимости от состава речной воды и, таким образом, изменять концентрацию твердых частиц и чувствительность флокул к сдвигу.

### **ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ КОАГУЛЯЦИИ И ФЛОКУЛЯЦИИ**

При осветлении воды уже давно широко применяют коагулянты на основе металлов (квасцы и соли железа). Эти вещества действуют и как коагулянты, и как флокулянты. При добавлении в воду, которая при осветлении обычно имеет величину  $\text{pH} \approx 6-7$ , они образуют положительно заряженные частицы. В ходе такой реакции гидролиза образуются нерастворимый гелеобразный гидроксид алюминия или трехвалентного железа.



Обратите внимание на то, что побочными продуктами этих реакций являются выпавшие в осадок гидроксиды и минеральные кислоты; последние вступают в реакцию с содержащимися в воде щелочами, снижая величину  $\text{pH}$  и образуя второй побочный продукт –  $\text{CO}_2$ . Иногда углекислый газ нарушает процесс коагуляции, выделяясь из раствора и адсорбируясь на водном осадке, в результате чего происходит не осаждение, а флотация флокула.

Полиалюминийхлорид – продукт, широко используемый в Японии, устраняет проблему снижения щелочности. В структуру флокул, образующихся при гидролизе этого вещества, внедряется ион хлорида, таким образом, он уже не может вызывать образование кислоты, снижение щелочности и выделение в качестве побочного продукта  $\text{CO}_2$ . Даже если первоначально в воде отсутствуют взвешенные твердые частицы, коагулянты на основе металлов образуют флокулы, которые захватывают дестабилизированные коллоидные частицы. Однако при добавлении коагулянтов на основе металлов образуется большое количество осадка и возникает проблема его утилизации, так как такой осадок обычно трудно поддается обезвоживанию. Поэтому в целях повышения КПД центрифуг, фильтр-прессов и других устройств, применяемых для обезвоживания, квасцы и соли железа используются довольно редко.

Коагулянты на основе металлов особенно чувствительны к величине  $\text{pH}$  и щелочности. Если значение  $\text{pH}$  не соответствует заданным пределам, то качест-

во осветления воды будет низким, а железо и алюминий в такой воде могут стать растворимыми, создавая водопользователю определенные проблемы. Чем ниже дозировка коагулянта, тем выше чувствительность флокул к изменению значения pH (см. Рис. 8.5). В Таблице 8.3 указаны некоторые важные свойства широко применяемых коагулянтов.

Таблица 8.3 Свойства широко применяемых коагулянтов

Общепринятое название	Формула	Эквивалентный вес	Величина pH при концентрации 1%	Выход
Квасцы	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	100	3.4	В навал – 17% $Al_2O_3$ Жидкость – 8.5% $Al_2O_3$
Известь	$Ca(OH)_2$	40	12	В навал – CaO Порошок – 93-95% Шлам – 15-20%
Хлорид трехвалентного железа	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	91	3-4	В навал – 20% Fe Жидкость – 20% Fe
Сульфат железа	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	51.5	3-4	Гранулы – 18.5% Fe
Железный купорос	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	139	3-4	Гранулы – 20% Fe
Алюминат натрия	$Na_2Al_2O_4$	100	11-12	Хлопья – 46% $Al_2O_3$ Жидкость – 26% $Al_2O_3$

В 40-х годах стали вводить активированную двуокись кремния, что привело к значительному улучшению свойств квасцов и солей железа, применяемых в качестве коагулянтов и флокулянтов при осветлении воды. В последующее десятилетие начали применять различные органические полимеры, получившие название «полиэлектролиты», что явилось еще более значительным вкладом в технологию водоочистки.

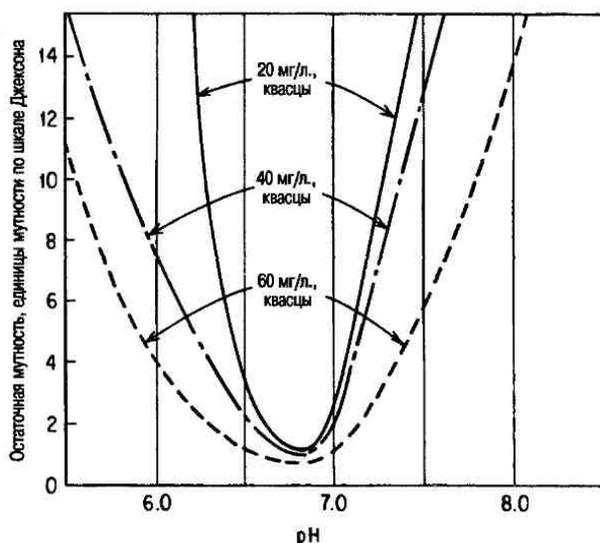


Рис. 8.5 Влияние дозировки коагулянта на пределы величины pH: оптимальная величина pH остается почти постоянной, однако по мере повышения дозировки коагулянта пределы изменения величины pH становятся менее жесткими.

## КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ

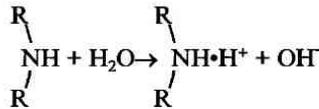
Полиэлектролиты представляют собой крупные водорастворимые молекулы органических веществ, которые образованы небольшими блоками - мономерами, соединенными в длинную цепь. В их структуре обычно имеются центры ионообмена, которыми определяется заряд молекулы-иона. Молекулы, имеющие положительный заряд, - это молекулы-катионы, а молекулы, имеющие отрицательный заряд - молекулы-анионы. Эти молекулы реагируют с присутствующими в воде коллоидными веществами, нейтрализуя их заряд и образуя мостиковые связи (соединения) между отдельными частицами, что приводит к образованию видимого нерастворимого осадка или флоккул.

### МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Свойства этих веществ можно модифицировать в зависимости от характера удаляемых из воды коллоидов. Полиэлектролиты могут иметь разный молекулярный вес и ионообменную емкость. Кроме того, можно получить полиэлектролиты, не имеющие заряда иона; их называют неионными полимерами. Несмотря на то что неионные полимеры, строго говоря, не являются полиэлектролитами, при растворении их в воде они обладают почти всеми свойствами флокулянтов, и их, как правило, относят к основному семейству соединений-полиэлектролитов.

Хотя полиэлектролиты - это в основном синтетические органические вещества, в природе тоже существует огромное разнообразие таких веществ. Некоторые из них поступают в продажу после химической обработки с целью улучшения их свойств.

К катионным полиэлектролитам относятся полиамины или четвертичные амины. Ниже показана реакция гидролиза полиамина в воде:



При высоких значениях pH реакция гидролиза ввиду образования ионов  $\text{OH}^-$  смещается влево, и образуется неионный полимер. На Рис. 8.6 показано, как определенный полиамин теряет свою ионообменную емкость при повышении pH.

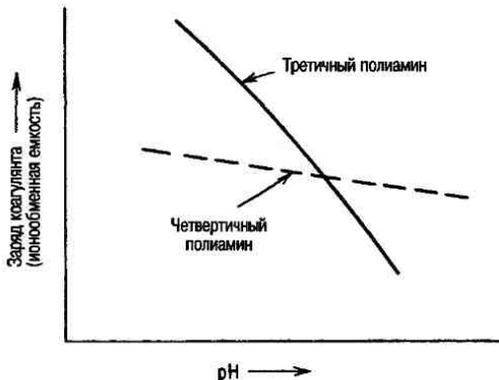


Рис. 8.6 Типичный график, показывающий потерю катионных свойств третичными полиаминами при повышении pH и относительную независимость четвертичных аминов, применяемых в качестве коагулянтов, от величины pH.

В отличие от этого, свойства четвертичных полимеров почти не зависят от величины рН, эти полимеры остаются положительно заряженными в широких пределах значений рН (Рис. 8.6).

В структуре анионных полимеров имеется карбоксильная группа ( $-\text{COOH}$ ); ионизация этих полимеров происходит следующим образом:



Ионы водорода смещают реакцию влево, и при низких значениях рН анионные полимеры становятся неионными.

Ионные свойства полиэлектролитов - это лишь один из факторов, определяющих возможность применения этих веществ в качестве коагулянтов и флокулянтов. Другие факторы, например, полярный характер неионных связей в молекуле, размер и форма молекулы, также могут иметь важное значение, а в некоторых случаях - даже более важное, чем заряд и плотность заряда. Отсюда следует, что высокомолекулярные неионные полимеры, благодаря своей способности притягивать и удерживать коллоидные частицы на полярных участках молекулы, являются эффективными флокулянтами во многих системах. Более того, благодаря размеру их молекул, они способны к образованию мостиковых связей между многочисленными мелкими частицами. При применении органических полимеров образуется меньшее количество осадка, чем при применении неорганических солей, так как они не увеличивают массу осадка и не образуют химических связей с другими ионами в воде, что могло бы привести к образованию осадка. Органические полимеры не оказывают влияния на величину рН воды, и при их использовании корректировка этой величины, как правило, не требуется.

На основе вышесказанного можно сделать вывод, что катионные полимеры, как правило, используются при низких значениях рН, а анионные - при высоких. Величина рН почти не оказывает влияния на свойства неионных и четвертичных полимеров. Однако из этого общего правила не следует, что анионные полимеры не могут применяться при низких значениях рН; просто это означает, что эти полимеры уже не являются ионными. Они могут успешно использоваться в процессах флокуляции твердых частиц при низких значениях рН благодаря лишь своим неионным связям. То же самое можно сказать о катионных полимерах; даже если они при высоких значениях рН не приобретают заряда, они могут служить эффективными коагулянтами благодаря своим полярным группам.

При использовании органических полимеров удается избежать многих проблем, возникающих при применении квасцов и солей железа. Эти полимеры состоят из длинноцепочечных органических молекул, которые образованы из множества одинаковых небольших структурных блоков, называемых мономерами. В зависимости от выбора типа мономера и способа его превращения в полимер могут быть получены полимеры самой различной конфигурации и с разным молекулярным весом. Молекулярный вес пропорционален длине цепи полимера. Широкий выбор структур и молекулярных весов обеспечивает возможность получения полимера с заданными свойствами в зависимости от условий каждого конкретного процесса коагуляции и флокуляции, однако это не практикуется из экономических соображений.

При очистке воды используются органические полимеры двух основных типов - коагулянты и флокулянты. Коагулянты состоят из положительно заряженных молекул с относительно низким молекулярным весом. Хотя среди них и наблюдается некоторая тенденция к созданию мостиковых связей, они не относятся к эффективным флокулянтам. Молекулярный вес полимеров-флокулянтов намного выше, они создают длинные мостиковые связи между небольшими флокулами, увеличивая тем самым размер частиц. Флокулянты могут быть катионными, анионными или неионными. Оптимальный выбор флоку-

## КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ

лянта для любой системы возможен только на основе результатов лабораторного анализа и испытаний на установке. В отличие от коагулянтов, полимеры-флокулянты не используются для нейтрализации. В Таблице 8.4 указаны некоторые характеристики органических коагулянтов и флокулянтов, широко используемых при очистке воды.

**Таблица 8.4** Некоторые характеристики органических полимеров

Класс	Молекулярный вес	Форма и внешний вид
1. Катионные коагулянты Полиамины Четвертичные полимеры ПолиDADMAC Epi-DMA	Не более 100 000	Все представляют собой водные растворы
2. Катионные флокулянты Сополимеры: Акриламида и DMAEM Акриламида и DADMAC Амины Манниха	Более 1 000 000	Порошки или эмульсии
3. Неионные флокулянты Полиакриламида	Более 1 000 000	Порошки или эмульсии
4. Анионные флокулянты Полиакрилаты Сополимеры акриламида и акрилата	Более 1 000 000	Порошки или эмульсии

**Примечание:** DADMAC - диаллил-диметил-аммоний-хлорид; Epi - эпихлоргидрин; DMA - диметиламин; DMAEM - диметил-аминоэтил-метакрилат.

В отличие от неорганических солей, полимеры не приводят к образованию гелеобразных флокул большого размера. В тех случаях, когда результаты улучшаются при добавке твердых частиц, может возникнуть необходимость в использовании наряду с полимерами неорганических коагулянтов или глины. Полимеры не оказывают такого влияния на величину рН и не являются такими чувствительными к изменению величины рН обрабатываемой воды, как коагулянты на основе металлов.

### **АКТИВИРОВАННАЯ ДВУОКИСЬ КРЕМНИЯ**

Некоторые неорганические соединения могут полимеризоваться в воде с образованием неорганических полимеров-флокулянтов. Примером может служить активированная двуокись кремния (иногда обозначаемая как  $^{-}SiO_2^{-}$ ). При разбавлении содержащего щелочь силиката натрия до концентрации 1,5 или 2,0% с последующей частичной нейтрализацией (обычно хлором или бикарбонатом натрия) двуокись кремния переходит в коллоидное состояние, а затем происходит ее постепенная полимеризация. Через 15-30 минут раствор разбавляют до концентрации  $SiO_2$  примерно 0,5-1,0% для прекращения дальнейшей полимеризации с целью получения активированной двуокиси кремния. Хотя эта процедура является достаточно сложной, получаемый флокулянт является очень эффективным средством, которое применяется вместе с квасцами для обесцвечивания воды и для повышения качества воды в процессе ее умягчения, если вода содержит органические вещества, как, например, окрашенная вода из некоторых артезианских скважин во Флориде.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ И ФЛОКУЛЯЦИИ**

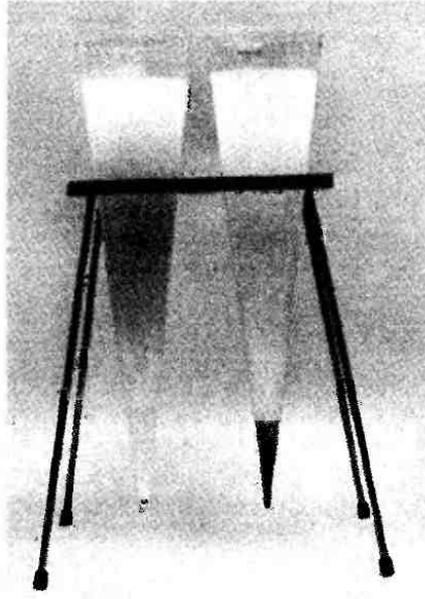
Проба мутной воды, помещенная в мерный конический сосуд, разделяется на два слоя, один из которых содержит осаждающиеся твердые вещества, а другой - твердые вещества в коллоидном состоянии (Рис. 8.7). При осветлении сырой воды почти всегда применяется коагулянт; это необходимо для удаления из воды коллоидных частиц и снижения показателя мутности до значений, которые обычно требуются в процессах, где используется вода. При очистке сточных вод коагулянт необходимо добавлять только в тех случаях, когда присутствие в воде взвешенных твердых веществ делает невозможным выполнение рекомендаций по качеству сточных вод; в этом случае для ускорения процесса осаждения может потребоваться добавление флокулянта.

Для того чтобы определить, какое химическое вещество и в каких количествах обеспечит получение наилучших результатов при осветлении воды, проводят два типа лабораторных испытаний: (1) испытание в широкогорлом сосуде и (2) испытание в специальном цилиндрическом сосуде. Испытание в широкогорлом сосуде проводят в тех случаях, когда концентрация взвешенных твердых частиц в потоке воды, подлежащей осветлению, не превышает примерно 5000 мг/л. Такая концентрация обычно имеет место при осветлении сырой воды, осаждении активного ила и первичной очистке сточных вод. Испытание в специальном цилиндрическом сосуде проводится для сильно загрязненных потоков воды, где количество взвешенных твердых веществ превышает  $\approx 5000$  мг/л. Примером сильно загрязненных сточных вод могут служить сточные воды предприятий по подготовке и обогащению углей и других полезных ископаемых, а также шлам, образующийся при первичной очистке сточных вод.

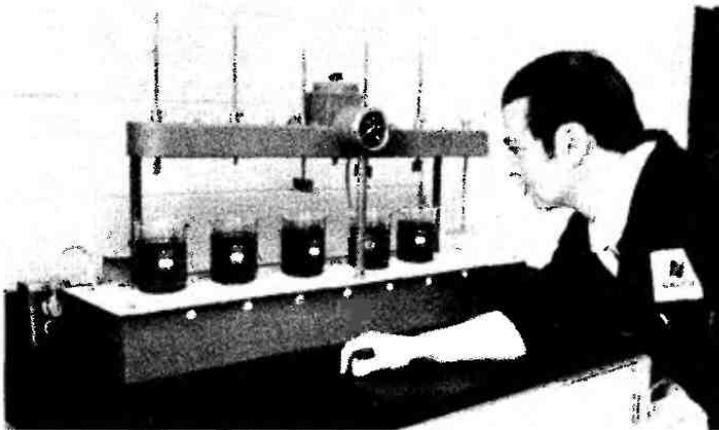
В ходе испытания в широкогорлом сосуде имитируются условия перемешивания и осаждения, характерные для очистных сооружений. Лабораторное устройство для таких испытаний (Рис. 8.8) позволяет проводить до шести отдельных испытаний одновременно. Устройство для испытаний в широкогорлых сосудах имеет электродвигатель с регулированием частоты вращения, что обеспечивает возможность регулирования энергии перемешивания в сосудах.

Результаты осветления воды зависят от дозировки химического вещества, расхода энергии и продолжительности перемешивания. На рис. 8.9 показана типичная последовательность операций при испытании в широкогорлых сосудах, когда поставлена задача удаления коллоидных веществ. Введение коагулянта осуществляется при большом расходе энергии, что необходимо для диспергирования коагулянта в воде и обеспечения частых столкновений частиц. Продолжительность перемешивания может быть небольшой - менее 1 минуты. Фактическое время перемешивания уточняется в ходе дальнейшего испытания - по существу, для определения оптимальной величины G-фактора. Полимер-флокулянт, если это необходимо, добавляется в последние несколько секунд быстрого перемешивания. В последующий период медленного перемешивания происходит образование флокул, этот процесс продолжается до тех пор, пока флокулы не достигнут таких размеров, при которых под действием сдвигающих усилий начинается разрушение мостиковых связей между флокулами и их отделение друг от друга. Таким образом ограничиваются размеры образующихся флокул. После медленного перемешивания в течение оптимального периода времени, который может быть определен только в результате серии повторных испытаний (как правило, продолжительность такого периода составляет от 5 до 20 минут), воду в широкогорлых сосудах отстаивают в течение 5-10 минут.

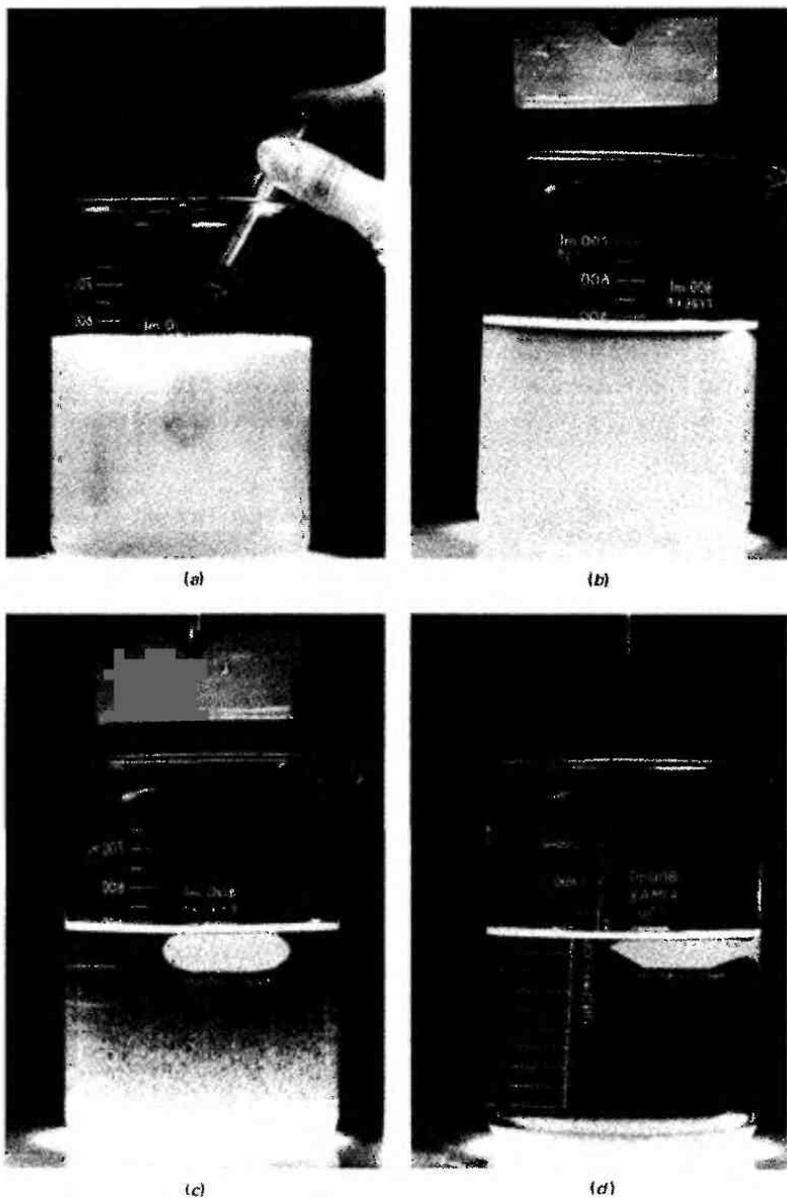
Испытание в широкогорлых сосудах с водой, в которую добавлены разные химические вещества или одно и то же вещество в различных количествах, проводится одновременно, после чего полученные результаты сравнивают. При этом сравнивают скорость осаждения флокул, прозрачность воды после отстаивания или содержание в ней взвешенных твердых частиц, а также объем полученного осадка (если можно его определить) в разных сосудах. Несмотря на то



**Рис. 8.7** Частицы твердых веществ в левом коническом сосуде представляют собой скопление твердых частиц разного размера, так называемых взвешенных твердых частиц. После осаждения в течение 30 минут получены две фракции (правый конический сосуд): фракция осаждающихся твердых частиц, которая характеризуется в мг/л, и фракция воды, мутность которой выражена в нефелометрических единицах.



**Рис. 8.8** Комплект смесительных устройств этого типа широко используется для испытаний в широкогорлых сосудах не только для исследований, но и в качестве устройства контроля на промышленной установке.



**Рис. 8.9** (а) Коагулянт дозируется в пробу мутной воды при энергичном перемешивании. (б) После добавки коагулянта благодаря нейтрализации заряда частиц происходит их рост. Затем могут быть добавлены дополнительное количество коагулянта или высокомолекулярный флокулянт. (в) После флокуляции при очень медленном перемешивании, например, со скоростью 10-15 об/мин, по истечении определенного периода времени проводят анализ пробы. Обратите внимание на очень мелкие флокулы, которые не были захвачены более крупными флокулами. (д) После осаждения в течение 5-10 минут анализируют надосадочную жидкость и определяют характер и размеры флокул. В некоторых случаях эти флокулы повторно используются при проведении последующих серий испытаний в широкогорлых сосудах.

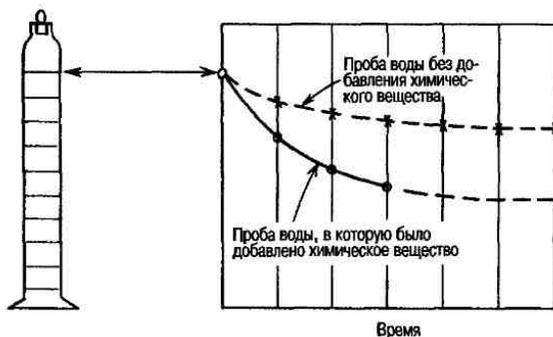
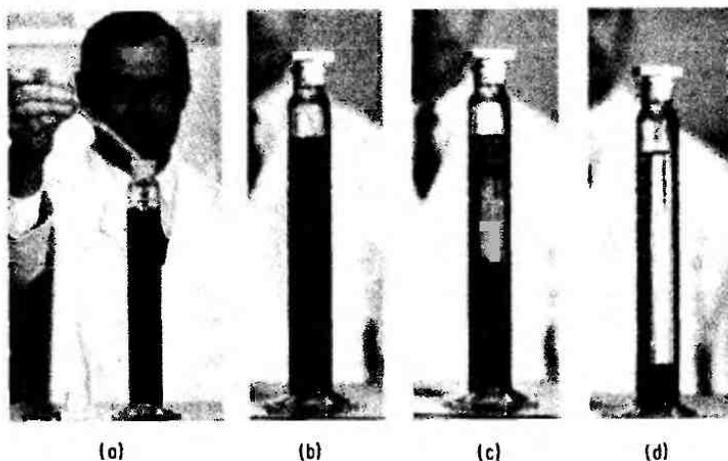
## КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ

что прозрачность можно определить визуально, при помощи нефелометра проводят более точные стандартные замеры (Рис. 8.10). Для подтверждения стандартов качества воды после осветления проводят и другие анализы, например, для определения величины рН, БПК (биологическая потребность в кислороде), цветности, ХПК (химическая потребность в кислороде) и концентрации растворимых металлов.

Для испытаний в специальном цилиндрическом сосуде с целью определения скорости оседания взвешенных твердых частиц требуется мерный цилиндр с пробкой емкостью 500 мл, секундомер и лабораторно-химическая посуда для дозирования испытываемого химического вещества. Пробу грязной воды помещают в цилиндрический сосуд, добавляют химическое вещество и несколько



Рис. 8.10 Нефелометр, используемый для непрерывного мониторинга качества сырой воды при осуществлении контроля дозировки коагулянта (публикация с разрешения Nash Company.)



**Рис. 8.11** Испытания в цилиндрическом сосуде с угольной суспензией. После добавления химического вещества сосуд емкостью 500 мл несколько раз переворачивают, чтобы обеспечить перемешивание и вызвать процесс флокуляции, и через определенные промежутки времени замеряют понижение уровня границы раздела фазы твердого вещества и водной фазы, как показано выше.

раз медленно переворачивают сосуд. В данном случае расход энергии на перемешивание намного меньше, чем при испытании в широкогорлом сосуде. Так как концентрация твердых частиц здесь гораздо выше, то для того чтобы обеспечить нужную частоту столкновений частиц, перемешивание можно осуществлять с меньшими затратами энергии. После перемешивания цилиндрический сосуд устанавливают вертикально и наблюдают за выделением из воды фракции оседающих твердых частиц. Продолжительность процесса оседания и содержание твердых частиц регистрируют и полученные данные наносят на график. Как и при испытании в широкогорлом сосуде, выполняют ряд анализов уже очищенной воды; тем не менее основная задача обычно заключается в том, чтобы обеспечить быстрое осаждение. После проверки действия коагулянтов и флокулянтов при различных дозировках и сравнения скоростей осаждения из них выбирают те химические вещества, которые обеспечивают наибольший эффект. На рис. 8.11 приведены результаты испытаний в цилиндрическом сосуде, содержащем угольную суспензию.

**ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ВОДЫ**

Выбор эффективной программы обработки химическим веществом для обесцвечивания воды осуществляется в ходе испытаний в таких же широкогорлых сосудах, как и в случае удаления взвешенных твердых веществ, однако результаты этих испытаний имеют существенные различия. Флокулы, образующиеся в процессе коагуляции органического вещества, легко разрушаются, поэтому очень важно, чтобы при проведении испытаний в широкогорлых сосудах энергия, расходуемая на перемешивание, и сдвигающие усилия в процессе флокуляции были такими же, как на промышленных водоочистных установках.

Цветность воды, в большинстве случаев обусловлена присутствием смеси коллоидных органических соединений, являющихся продуктами распада высокомолекулярных веществ, выделяемых клетками живых организмов. (См. Разделы 4 и 6). По своим свойствам эти вещества сходны с полиэлектролитами, которые используются при очистке воды. В действительности, самые первые технологии очистки воды были основаны на использовании природных органических веществ, например, крахмала, в качестве диспергаторов и флокулянтов. Среди них - гуминовая кислота (полимер, содержащий фенольные группы), полисахариды (полимеры, подобные сахару и целлюлозе), полипептиды (белковые полимеры), а также лигнин и дубильные вещества (тоже имеющие отношение к целлюлозе). Почти все эти вещества являются анионными или неионными полимерами. Поэтому не удивительно, что для их коагуляции можно использовать катионные вещества, а необходимое количество коагулянта находится в прямой зависимости от цветности воды.

При проведении испытаний в широкогорлом сосуде в качестве коагулянта в первую очередь, как правило, выбирают квасцы. Если вводить квасцы в большем количестве, чем это требуется для коагуляции, то происходит формирование флокул из частиц, образовавшихся в процессе коагуляции. Пределы изменения величины рН очень небольшие, обычно примерно 4,8 - 5,5, а изменения величины рН приводят к дисперсии флокул и помутнению воды. В большинстве случаев вода природных источников, характеризующаяся какой-либо цветностью, является слабощелочной, а используемые для коагуляции квасцы, часто снижают природную щелочность, так что может потребоваться добавка щелочи для корректировки величины рН. После коагуляции и образования флокул под действием квасцов для повышения устойчивости флокул и ускорения их осаждения добавляют анионный полимер. Важным влияющим фактором является температура; в Канаде и в северных районах США обнаружено много природных источников с окрашенной водой, а выбранная технология обработки должна обеспечивать получение хороших результатов при температуре 32°F (0°C), когда вязкость значительно увеличивает сдвигающие усилия и препятствует осаждению, значительно усложняя процедуру испытаний в широкогорлых сосудах. Другим потенциальным осложняющим фактором обычно является необходимость корректировки величины рН очищенной воды, для того чтобы сделать ее менее агрессивной, чем вода, имеющая рН = 5,5. Вещество, которым обусловлена цветность воды, является как бы кислотно-основным индикатором (рН-индикатором), и повышение величины рН приводит к изменению цветности, что, в большинстве случаев не представляет собой серьезную проблему.

При обесцвечивании воды вместо квасцов частично можно использовать некоторые катионные полиэлектролиты, что позволит проводить обработку воды при более высоких значениях рН и не приведет к снижению щелочности за счет увеличения дозировки квасцов, которое потребовалось бы в противном случае. В Таблице 8.5 приведено сравнение результатов, полученных при применении обычной технологии обработки квасцами, и результатов, полученных при обработке квасцами в сочетании с полиамином.

**Таблица 8.5** Химическая обработка окрашенной воды  
(Водосборный бассейн болот Флориды, цветность по АРНА - 400)

Параметр	Обычная технология обработки квасцами	Технология обработки с применением квасцов и полиамина
Дозировка квасцов, мг/л	55	35
Дозировка алюмината, мг/л	40	30
Неионный полимер, мг/л	0,5	не применяется
Полиамин, мг/л	не применяется	5
Конечные результаты		
pH	5,2	6,5
Цветность	5-10	5-10

Обработка сточных вод, имеющих определенный показатель цветности, например, сточных вод целлюлозно-бумажных заводов, иногда связана с большими трудностями, чем обработка воды из природных источников. Для того чтобы выбрать подходящие коагулянты, необходимы опыт и изобретательность; это - такая проблема водоочистки, для решения которой пока еще требуется творческий подход, а не научные знания. Примером может служить проведенный анализ сточных вод текстильной промышленности, показатель цветности которых не уменьшался после обработки квасцами с последующей корректировкой величины pH путем добавления щелочи; потребовалась дополнительная обработка алюминатом с последующей корректировкой величины pH путем добавления кислоты. Теоретическое объяснение этому было дано только после того, как исследователь методом проб и ошибок нашел правильное решение проблемы.

### **ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВОК ДЛЯ КОАГУЛЯЦИИ ВОДЫ**

Технологическая схема установки осветления поверхностной воды дает представление о том, как следует проектировать промышленную установку на основе принципов проведения процессов коагуляции и флокуляции. Существует общее правило: чем ниже концентрация взвешенных твердых веществ в потоке поступающей на обработку воды и чем выше требования к прозрачности очищенных сточных вод, тем более важное значение для конечных результатов имеет перемешивание. Поверхностные воды характеризуются относительно низким содержанием взвешенных твердых веществ и обычно требуется обеспечить низкую остаточную концентрацию твердых веществ. По этой причине многие установки водоочистки проектируются с учетом обеспечения очень высокой скорости перемешивания и смешения в процессе флокуляции. Условия испытания в широкогорлом сосуде при быстром и медленном перемешивании, обеспечивающие наилучшие результаты при осветлении сырой воды, дублируются в масштабе промышленной установки. Существует несколько способов обеспечить очень быстрое перемешивание: гидравлическое перемешивание при помощи совмещенного (с трубой) статического смесителя (Рис. 8.12) и перемешивание с высокой скоростью в небольшом смесительном резервуаре (Рис. 8.13). Коагулянт добавляется до начала перемешивания с высокой скоростью или во время перемешивания. Кроме того, перемешивание может быть обеспечено (1) за счет гидравлических прыжков в открытых каналах, (2) в лотках Вентури и (3) в трубопроводах с системой специальных направляющих перегородок. Однако при малых объемах потока применение этих способов несколько ограничено, так как в этих случаях не обеспечивается необходимая величина G-фактора.

Перемешивание в процессе флокуляции проводится в отделениях медленно-го перемешивания. Обычно применяются флокуляторы двух конструкций - го-

## КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ

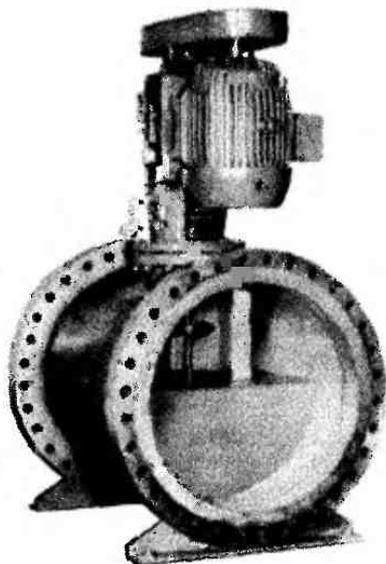


Рис. 8.12 Мощный, совмещенный (с трубой) статический смеситель, обеспечивающий максимальную эффективность применения полимер-коагулянтов на волоочистных станциях (публикация с разрешения *Mixing Equipment Company*).

горизонтальный барабан (Рис. 8.14) и турбинная мешалка (Рис. 8.15). Для того чтобы можно было регулировать расход энергии, необходимой для перемешивания, могут быть предусмотрены электродвигатели с переменной скоростью вращения. На некоторых установках при флокуляции практикуют гидравлическое перемешивание, однако применение этого способа ограничено вследствие ухудшения результатов при уменьшении объема потоков воды.

Известны две основные схемы очистки сырой воды с целью ее обесцвечивания и удаления ила: обычный процесс осветления и прямая фильтрация. Как правило, на установках очистки воды широко применяют такие технологические операции, как быстрое и медленное перемешивание, осаждение и фильтрация (Рис. 8.16). Поскольку оптимальная величина рН часто оказывается ниже 6,0, наиболее широко уже в течение многих лет используются квасцы. Квасцы вводятся на водозаборе установки, иногда вместе со щелочью, добавляемой для корректировки величины рН. Соли железа используются редко. Поскольку образующиеся квасцами флокулы имеют очень малый вес, для предупреждения их уноса из отстойника к фильтрам обычно добавляют полимер-флокулянт.

Вместо неорганических солей или в целях сокращения их расхода в качестве коагулянтов часто используются полимеры. Полимер-коагулянт добавляют при перемешивании с очень высокой скоростью. В некоторых случаях вода имеет такой состав, что замена квасцов возможна лишь при условии добавления в сырую воду достаточного количества глины, чтобы обеспечить высокую частоту столкновений твердых частиц и увеличение веса флокул. Возможен также возврат шлама, осажденного на дне отстойного бассейна, в отделение быстрого перемешивания.

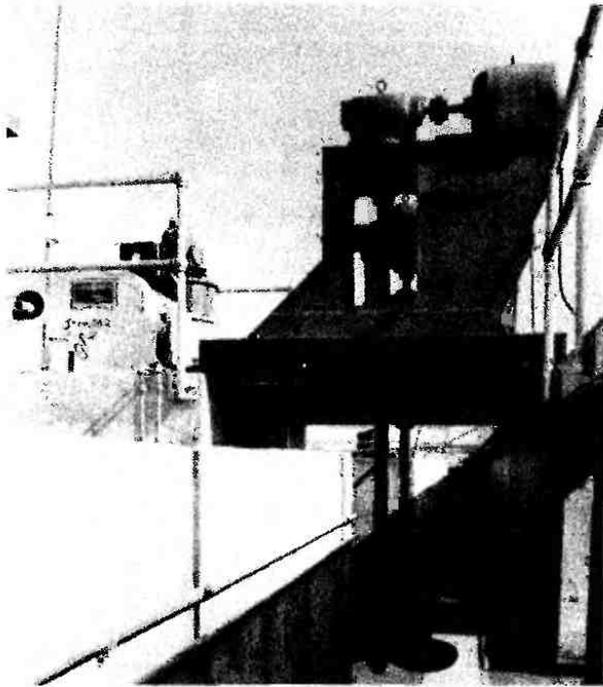


Рис. 8.13 Скоростные смесители предназначены для мгновенного распределения химических веществ в воде до начала процесса флокуляции (публикация с разрешения *FMC Corporation, Material Handling Division*).

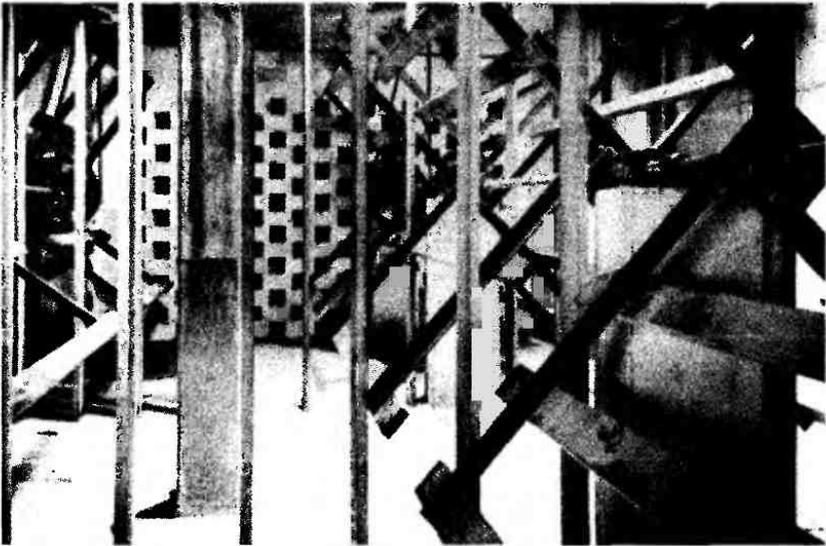


Рис. 8.14 Лопастной флокулятор барабанного типа на городской станции очистки воды (публикация с разрешения *Envigex, Rexnord Company*).

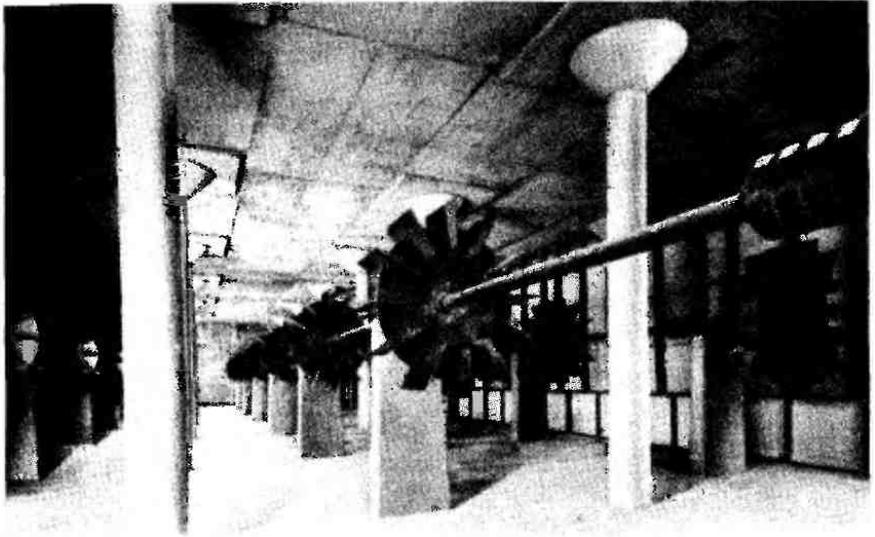


Рис. 8.15 Флокуляторы турбинного типа, установленные на большой станции водочистки (публикация с разрешения *Envirox, Rexnord Company*).

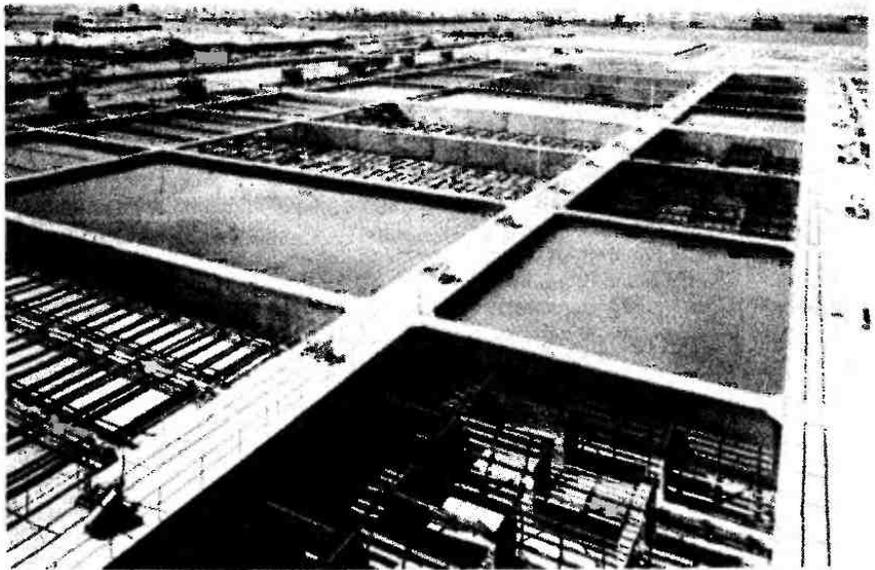


Рис. 8.16 Фотография типичной станции очистки воды, на которой хорошо видны флокуляторы барабанного типа и параллельно расположенные отстаивные бассейны прямоугольной формы со стенками обычной конструкции и скребками для сбора ила. Устройства конечной фильтрации не показаны (публикация с разрешения *FMC Corporation, Material Handling Division*).

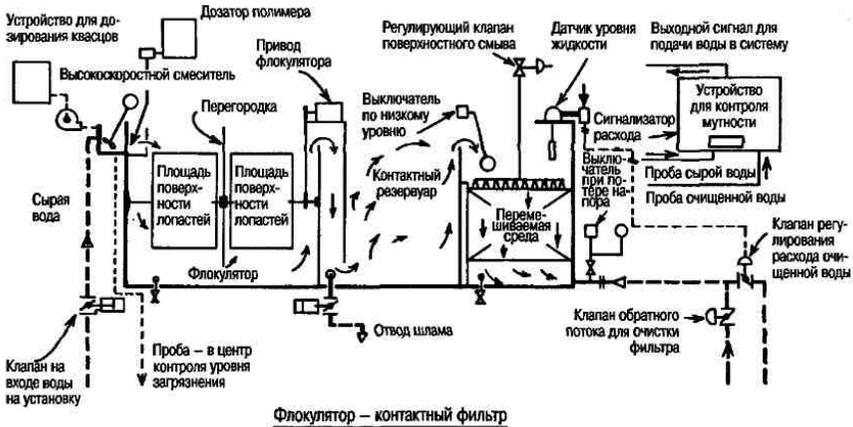


Рис. 8.17 Технологическая схема установки, назначение которой - подготовка воды для небольшого города; на схеме показан процесс прямой фильтрации после предварительного перемешивания при помощи высокоскоростного смесителя и флокуляции (публикация с разрешения Neptune MicroFlocc, Inc).

Если сырая вода имеет низкие показатели цветности и мутности, на установках осветления воды часто практикуется прямая фильтрация. На установке с прямой фильтрацией вода проходит через высокоскоростной смеситель, иногда - через флокулятор, а затем подается непосредственно на фильтры (Рис. 8.17). Содержание твердых веществ в воде настолько мало, что фильтры засоряются крайне редко. В этом процессе в качестве коагулянта в основном используется полимер, так как при использовании неорганических солей содержание твердых веществ в воде увеличивается и, следовательно, возрастает риск забивки фильтров.

Содержание взвешенных твердых веществ в потоках сточных вод, как правило, выше, чем в сырой воде, и требования относительно их удаления не могут быть такими строгими. Ранее для осветления сточных вод широко применялся способ гидравлического перемешивания; однако для более эффективного удаления взвешенных твердых веществ новые установки очистки сточных вод, также как и установки для осветления сырой воды, проектируют с устройствами для механического перемешивания.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

AWWA: *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill, New York, 1971.

*Water Treatment Handbook*, Infilco-Degremont, Inc., Halsted Press, New York, distributors, 1979.

Nordell, Eskel: *Water Treatment for Industrial and Other Uses*, Reinhold, New York, 1961.

Void, M. J., and R. D. Vol.: *Colloid Chemistry: The Science of Large Molecules, Small Particles, and Surfaces*, Reinhold, New York, 1964.

---

## ГЛАВА 9

---

# РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

---

Разделение твердых веществ и жидкостей (S/L) при очистке воды осуществляется в процессе удаления из воды взвешенных твердых веществ путем осаждения, процеживания, флотации и фильтрации, а также в процессе сгущения и уплотнения твердых веществ с последующим обезвоживанием путем гравитационного сгущения, отстаивания, флотационного сгущения, уплотнения центрифугированием и фильтрацией, то есть в процессах удаления воды из отстоя или шлама, образующегося при разделении жидкостей и твердых веществ. Взвешенными твердыми веществами считаются твердые вещества, улавливаемые фильтрами из стекловолокна или мембранными фильтрами с мембраной 0,45 мкм в процессе фильтрования воды. Твердые вещества, которые не задерживаются такими фильтрами, считаются коллоидными или растворенными.

### **УДАЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДЫ**

---

Выбор конкретного процесса или комбинации из нескольких процессов для удаления из воды взвешенных твердых веществ зависит от характера твердых частиц, их концентрации, а также от требуемой прозрачности фильтрата. Например, очень крупные и тяжелые твердые частицы могут быть удалены с помощью простой полосовой решетки или сетчатого фильтра. Для удаления очень мелких твердых частиц могут потребоваться процессы отстаивания и фильтрации, как правило, с проведением химической обработки воды. На Рис. 9.1 ориентировочно показано, какие устройства для разделения жидкостей и твердых веществ обеспечивают получение оптимальных результатов при определенном размере содержащихся в воде твердых частиц.

Для процеживания применяются такие простые устройства, как полосовая решетка (Рис. 9.2), вращающееся сороудерживающее сито и сетчатые микрофильтры. На некоторых установках вместо решетчатых фильтров применяется так называемый комминатор, решетка-дробилка для измельчения крупных твердых частиц, после чего они оседают и не затрудняют работу устройства для осаждения.

В некоторых случаях для уменьшения содержания твердых частиц вместо фильтрации через гранулированный материал можно проводить процеживание через сетчатые микрофильтры. В течение многих лет сетчатые микрофильтры применялись в Соединенном Королевстве для удаления водорослей и используются в США на некоторых установках очистки сточных вод на стадии третичной доочистки.

Типичная система микрофильтрования показана на Рис. 9.3. Устройство представляет собой вращающийся барабан с приводом от электродвигателя, установленный в горизонтальном положении в специальном колодце прямоугольной формы или чане. На жесткой поддерживающей конструкции барабана закреплена сетка из нержавеющей стали или пластика (на основе сложного полиэфира), ячейки которой обычно имеют размер в пределах от 15 до 60 мкм. Иногда для увеличения площади поверхности используется гофрированная конфигурация.

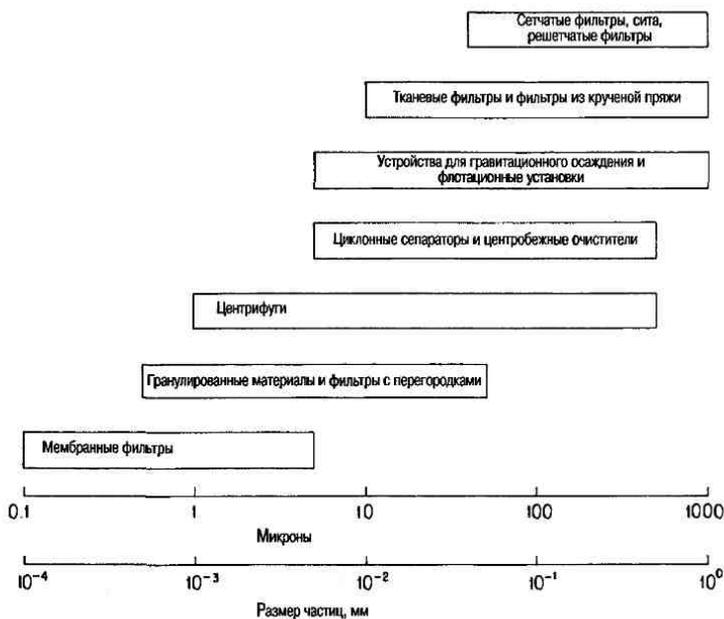


Рис. 9.1 Приблизительная область применения устройств разделения жидкостей и твердых веществ в процессе очистки воды.

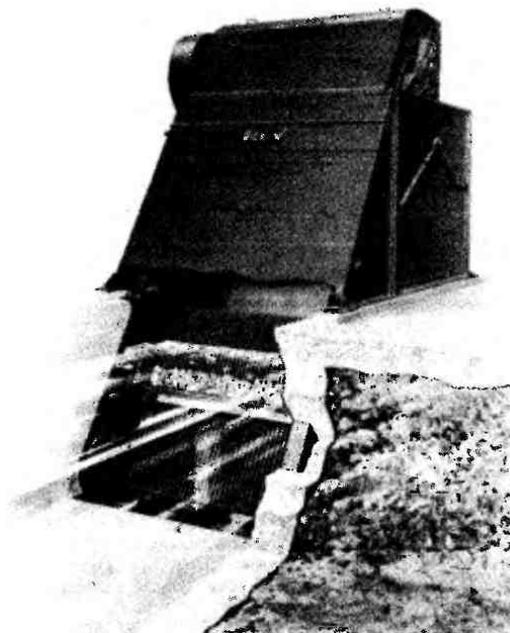


Рис. 9.2 Полосовая решетка с механизмом для автоматической очистки (публикация с разрешения Envirex, a Rexnord Company).

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

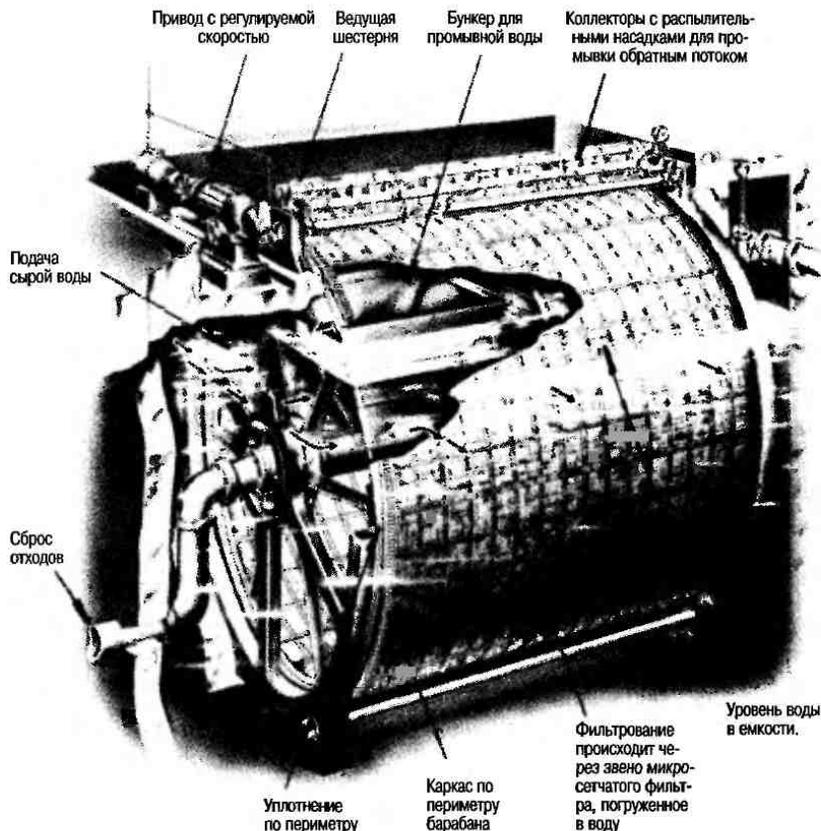


Рис. 9.3 Микросетчатый фильтр, применяемый для удаления мельчайших взвешенных твердых частиц из ливневых или сточных вод (публикация с разрешения Crane Company, отделение Cochrane).

Подаваемая в систему вода выходит из барабана, а твердые частицы осаждаются на его внутренней поверхности. Вода, подаваемая через сопла, расположенные в верхней части сетки, смывает осажденные частицы в бункер для отходов. В случаях возможного биологического обрастания устройства могут быть оснащены источниками ультрафиолетового излучения. Окружную скорость барабана обычно можно регулировать. Скорость фильтрации — 10-30 галлонов/мин/ кв. фут (407-1220 л/мин/ м<sup>2</sup>). Перепад давлений при прохождении воды через сетку составляет от 3 до 6 дюймов вод. ст. (76-152 мм вод. ст.), а потеря напора при прохождении через всю систему — 2-18 дюймов вод. ст. (305-457 мм вод. ст.).

Очищенная на микросетчатом фильтре вода используется для промывки обратным потоком и удаления твердых частиц. Если в воде содержатся жиры, водоросли или ил, то для их удаления могут потребоваться периодическая промывка горячей водой и промышленные очистители.

## Седиментация

Седиментация, или отстаивание – это удаление взвешенных твердых частиц из воды путем гравитационного осаждения. Флотация – это тоже гравитационное осаждение, однако этот процесс рассматривают отдельно. Для начала процесса седиментации необходимо уменьшение скорости потока воды до определенной величины; по истечении определенного достаточно длительного периода времени в отстойнике можно будет наблюдать оседание твердых частиц из воды под действием силы тяжести. На Рис. 9.4 показана зависимость количества выпавших в осадок твердых веществ от интенсивности падения уровня воды.



Рис. 9.4 Зависимость количества удаленных твердых веществ (в процентном выражении) от интенсивности падения уровня воды на основе данных о скорости осаждения в конкретной системе.

Скорость осаждения частиц зависит от их размеров, формы и плотности, а также от свойств жидкой среды, в которой происходит осаждение. Скорость частицы в процессе осаждения возрастает до тех пор, пока сопротивление трения ее поверхности по отношению к жидкой среде, в которой она находится во взвешенном состоянии, не будет равно весу частицы. Ниже приведено уравнение, выражающее зависимость, на основе которой происходит осаждение частиц:

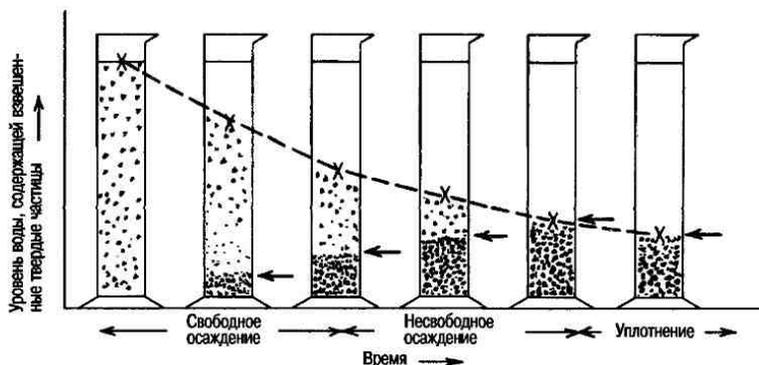
$$F \propto g \frac{(S_1 - S_2)}{V}$$

где:  $F$  - движущая сила  
 $g$  - гравитационная постоянная  
 $V$  - объем частицы  
 $S_1$  - плотность частицы  
 $S_2$  - плотность среды

## Замедленное (несвободное) осаждение

При оседании частиц в жидкости под действием силы тяжести вытесняемая частицами жидкость перемещается вверх; расстояние между частицами настолько велико, что вода, движущаяся в противотоке, не противодействует трению. Когда частицы приближаются ко дну отстойного резервуара и начинается образование границы раздела жидкой и твердой фаз, свободное осаждение частиц прекращается. Начинается постепенное уплотнение образовавшегося осадка твердых веществ или шлама, так называемый процесс несвободного оседания. При несвободном оседании расстояние между частицами настолько мало, что трение, возникающее за счет скорости вытесняемой воды, препятствует движе-

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ



**Рис. 9.5** Стадии процесса осаждения частиц в воде. Сначала частицы свободно оседают в воде. По мере сокращения расстояния между ними скорость их оседания снижается, а объем образовавшегося осадка увеличивается. На конечных стадиях уплотнение или сжатие сильно замедляется.

нию частиц. На Рис. 9.5 показан переход от процесса свободного гравитационного осаждения к процессу несвободного осаждения. В процессе осаждения частицы достигают уже образовавшегося плотного слоя осадка; после этого их осаждение замедляется вследствие повышения плотности жидкости, в которой происходит оседание частиц (Рис. 9.6).

Скорость оседания частиц зависит также от температуры воды. При повышении температуры с 32 до 85°F (0-29°C), вследствие уменьшения плотности и вязкости воды, скорость осаждения данной дискретной частицы возрастает в два раза.

Основная задача процесса седиментации, проводимого при осветлении воды, заключается не в том, чтобы получить плотный осадок, а в том, чтобы вода после отстаивания стала прозрачной. Осветление проводят при подготовке сырой воды и очистке сточных вод. Осветление проводится и во многих других процессах, например, в процессе обогащения угля, для отделения угольной мелочи от отходов обогащения (хвостов).



**Рис. 9.6** (а) Несвободное осаждение начинается тогда, когда расстояния между частицами уменьшаются настолько, что затрудняют выход воды из осадка. (б) Происходит естественное, хотя и постепенное, уплотнение слоя осадка в результате действия силы тяжести и дегидратации частиц; удалению воды способствует медленное перемещение осадка при помощи движущихся пластин или лопастей скребка с целью образования в нем трещин.

### Устройство гравитационного осветлителя

Существуют три основных типа гравитационных осветлителей: простой отстойник, осветлитель со взвешенным слоем осадка и отстойник с наклонной плоскостью. Имеется несколько конструкций простых отстойников (осветлите-

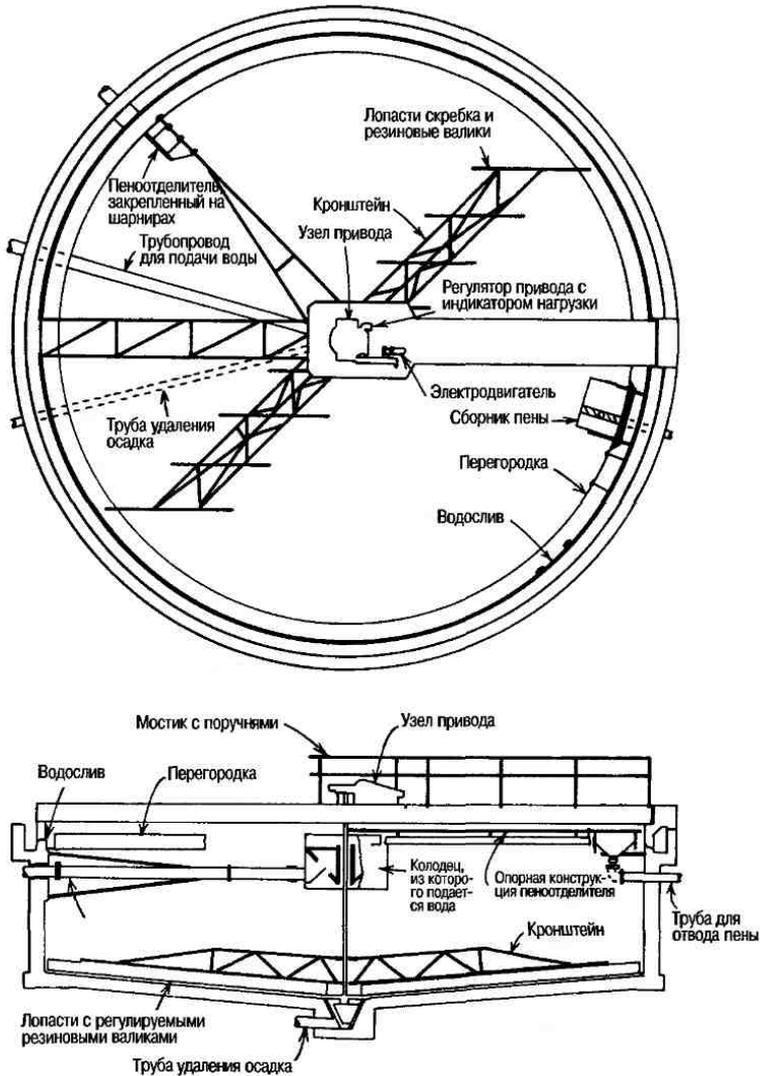


Рис. 9.7 Простой осветлитель с подачей воды в центральной части, с пеноотделителем и скребком для удаления осадка (публикация с разрешения Envirotech).

лей): с подачей воды в центральной части (применяются наиболее часто), прямоугольной формы и с периферийной подачей воды. Осветлитель с подачей воды в центральной части разделен на четыре секции, каждая из которых имеет свое назначение (Рис. 9.7).

Входная секция осветлителя с подачей воды в центральной части обеспечивает плавный переход с высоких скоростей в подающем трубопроводе на небольшую равномерную скорость, которая требуется в зоне осаждения. Необхо-

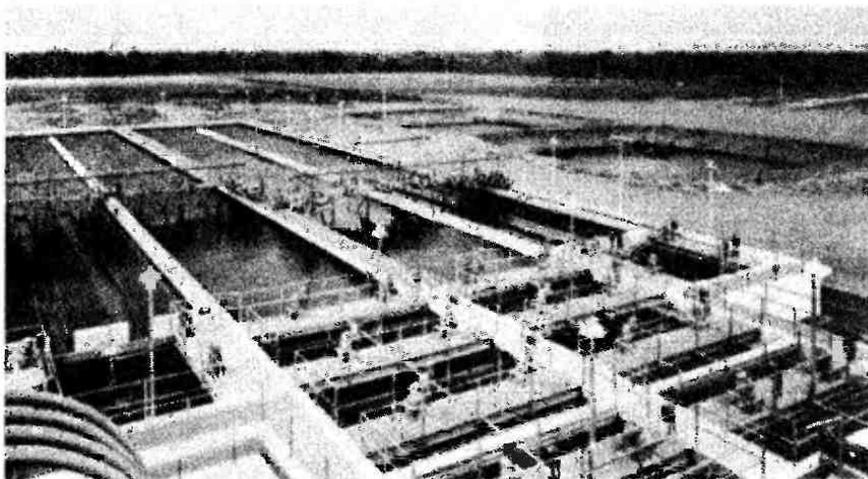


Рис. 9.8 Осветлители прямоугольной формы, расположенные в один ряд и имеющие общую стенку, каждый осветлитель имеет ялосборник с передвижным мостом (публикация с разрешения Walker Process Division, Chicago Bridge & Iron Company).

димо строго регулировать такое изменение скорости во избежание турбулентности, гидравлического проскока и уноса твердых частиц.

Зона осаждения, где вода находится в состоянии покоя, должна быть достаточно большой, для того чтобы скорость всего восходящего потока воды не превышала скорости осаждения твердых частиц. В зоне выхода потока осуществляется переход с небольшой скорости в зоне осаждения на относительно высокую скорость слива, как правило, не превышающую 12-15 галлонов/мин на фут (148-186 л/мин/м) длины водослива или лотка.

Четвертая секции, где образуется осадок, предназначена для эффективного осаждения, уплотнения и сбора осадка, а также для удаления этого осадка из осветлителя, при этом не должен быть нарушен режим работы секции осаждения, которая расположена выше. Днище осветлителя круглой формы обычно имеет наклон к центру под углом 5-8 градусов, где происходит сбор осадка в бункер с последующим удалением. Скребки с механическим приводом отделяют и сгребают осадок вниз по наклонному днищу в бункер. Некоторая часть собранного осадка может быть возвращена в колодец, из которого подается вода, в качестве затравки, это делается в том случае, если проводится химическая обработка воды.

Отстойник, имеющий прямоугольную форму, несколько напоминает отстойник с подачей воды в центральной части, изображенный в разрезе, при этом вода подается с одной стороны, а отводится - с другой. У типичного прямоугольного отстойника отношение длины к ширине приблизительно составляет 4:1. Удаление осадка из резервуаров для осаждения, имеющих прямоугольную форму, обычно проводится при помощи системы скребков, которые выполняют две функции. Во-первых, скребки собирают загрязнения, плавающие на поверхности, а затем перемещаются вдоль днища, транспортируя осадок в разгрузочный бункер. Однако удаление с поверхности плавающих загрязнений - это не основное назначение скребков, эта операция проводится почти исключительно при очистке сточных вод, а не сырой воды. Скребки должны перемещаться медленно, чтобы при их работе не возникла турбулентность, которая может нарушить процесс осаждения. Преимущество отстойников такого типа

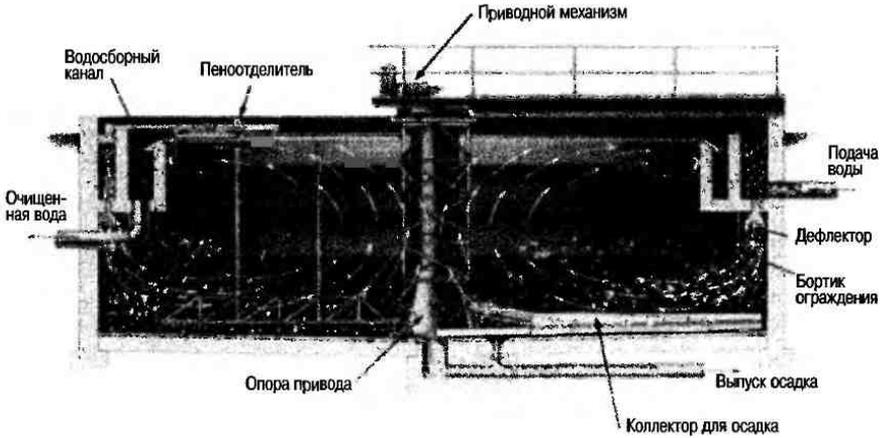


Рис. 9.9 Осветлитель с периферийной подачей воды, в котором имеется труба для выпуска осадка и устройство для удаления пены (публикация с разрешения Envigex, Rexnord Comrалу).

состоит в том, что стенки между несколькими отстойниками могут быть общими, что снижает расходы на их сооружение (Рис. 9.8).

В осветлителе с периферийной подачей воды (от границы отстойника) (Рис. 9.9) поставлена задача использовать для осаждения весь объем отстойного бассейна, имеющего круглую форму. Поток воды поступает в нижнюю секцию на периферии; благодаря малой скорости потока сразу же происходит осаждение крупных частиц. При движении потока к центру его скорость увеличивается, а затем, на обратном пути потока к находящемуся на периферии водосливу, снова уменьшается. Поскольку характер движения потока полностью зависит от гидравлики, режим работы осветлителей такого типа в значительной степени зависит от изменений температуры и нагрузки. При периферийной подаче воды возврат ила в цикл связан с большими трудностями.

Ко второму классу широко применяемых осветлителей относится осветлитель со взвешенным слоем осадка. Такие осветлители, в основном, бывают двух типов: осветлитель с рециркуляцией шлама и осветлитель со взвешенным слоем осадка (Рис. 9.10 и 9.11). В каждом из этих осветлителей проводятся следующие технологические операции: перемешивание химического вещества, флокуляция и осветление. В осветлителе со взвешенным слоем осадка концентрация твердых частиц в зоне перемешивания может быть в 100 раз выше, чем в простом отстойнике. Такая высокая концентрация твердых частиц значительно увеличивает скорость реакций химической дестабилизации и размеры частиц. Поэтому осветлители со взвешенным слоем осадка обычно используются при умягчении воды известью. В осветлителе с рециркуляцией шлама большой объем флокул обеспечивается за счет рециркуляции из зоны флокуляции в зону осветления. В осветлителе со взвешенным слоем осадка флокулы, образовавшиеся из твердых частиц, находятся в псевдооживленном взвешенном слое, через который проходит вода. Вследствие высокой концентрации твердых частиц в осветлителе со взвешенным слоем осадка, его размеры могут быть уменьшены. Благодаря равномерному распределению входящего потока и его движению в вертикальном направлении качество осветления воды в отстойнике этого типа выше, чем в стандартных осветлителях с горизонтальным потоком. При прохождении через взвешенный слой осадка более крупные флокулы под действием силы тяжести оседают на дно, а оставшиеся мелкие флокулы удаляют путем процеживания и адсорбции.

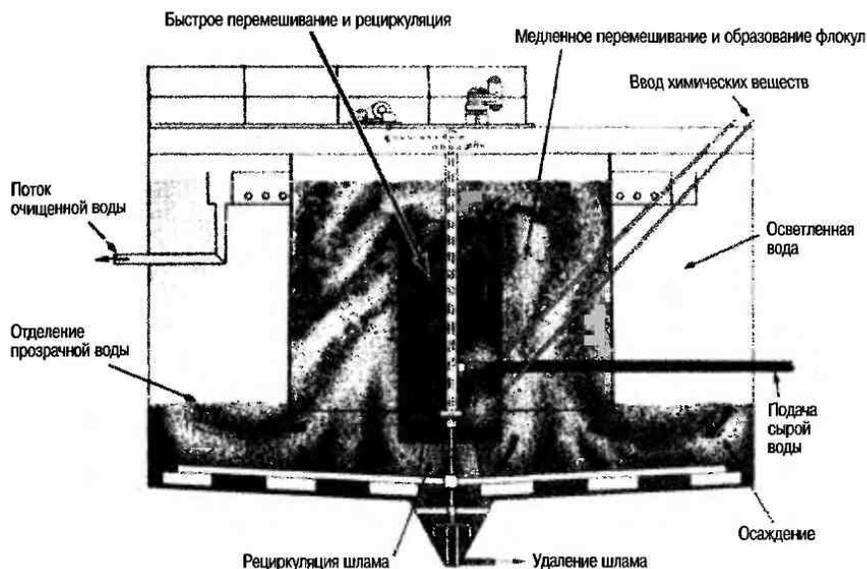


Рис. 9.10 Осветлитель с рециркуляцией шлама (публикация с разрешения Ecodyne Corporation).

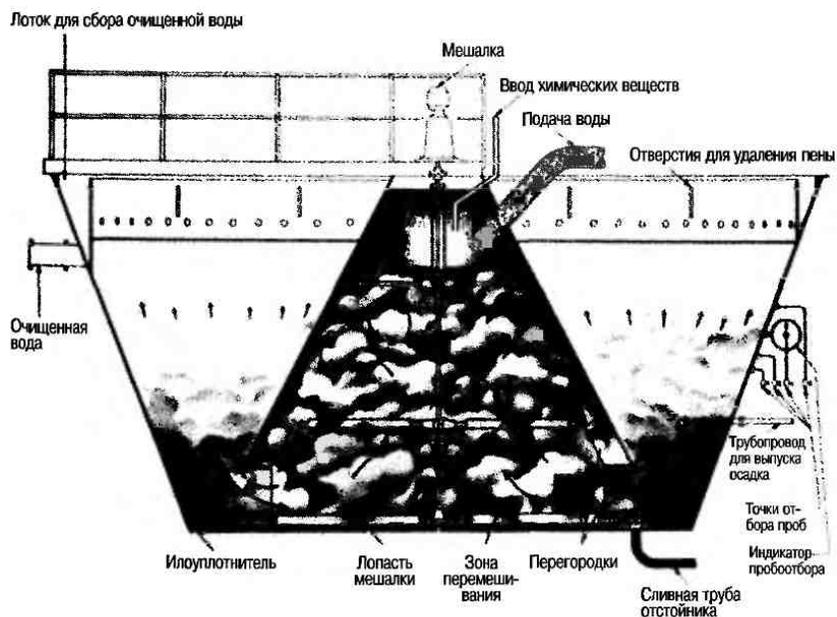


Рис. 9.11 Осветлитель со взвешенным слоем осадка. Внешнее кольцевое пространство, в котором вода поднимается вверх, постепенно расширяется, в результате чего скорость движения воды снижается до величины, необходимой для осаждения (публикация с разрешения Permutit Company).

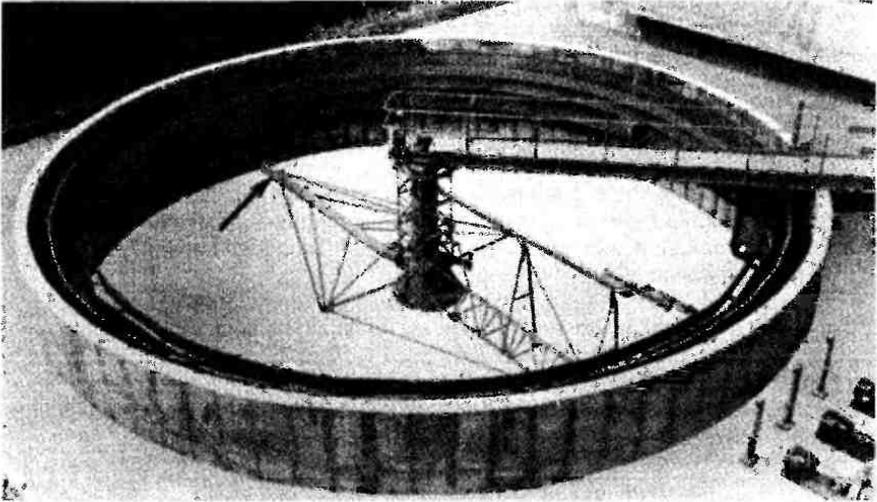


Рис. 9.12 Труба для сбора осадка (показана стрелкой), периодически удаляемого в бункер (публикация с разрешения компании Envirex, Rexnord Company).

Для регулирования флокуляции и концентрации твердых частиц в реакционной зоне используются мешалки с переменной скоростью вращения. Концентрация твердых частиц в реакционной зоне поддерживается за счет отвода этих частиц из системы в целях сохранения баланса при поступлении новых твердых частиц с сырой водой и образовании твердых частиц при химической реакции. Удаление осадка возможно либо по трубопроводу для выпуска осадка, показанному на Рис. 9.12, либо при помощи обычной системы, состоящей из скребков и насоса, которая показана на Рис. 9.13. Сохранение баланса твердых частиц (соотношения количества поступающих и отводимых частиц) - наиболее труднорешаемая проблема при регулировании работы осветлителя со взвешенным слоем осадка.

### Регулирование движения потока

В процессе работы гравитационных отстойников возникают две большие проблемы: гидравлический проросок и беспорядочные вихревые потоки (небольшие водовороты). Они связаны между собой, так как причины их возникновения одни и те же: изменения объема потока, состава воды на входе, ее температуры и удельного веса. Обе эти проблемы усугубляются за счет образования в некоторых местах отложений, которые препятствуют нормальному движению потока.

Нет сомнений в том, что почти вся вода, находящаяся в обычном осветлителе круглой формы, практически никогда не рассматривается как стоячая вода. Следует отметить, что в кольцевом пространстве ниже водосливного лотка какое-либо движение потока отсутствует. Фактическое время пребывания в осветлителе можно определить путем периодического измерения концентрации хлорида в воде или электропроводности воды после одновременной добавки соли в подаваемую воду. Если возникают сомнения в том, что удалось избежать гидравлического пророска, полученные результаты подлежат обсуждению с проектировщиком оборудования.

Появление вихревых потоков обычно легко обнаружить по заметному всплыванию шлама. Эти нарушения часто связаны с такими метеорологическими ус-

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ



Рис. 9.13 Циркулярные сборники осадка со скребками, рассчитанными на удаление осадка из углов отстойника (публикация с разрешения FMC Corporation).

ловиями, как сильный ветер или яркий солнечный свет, при которых ил прогревается неравномерно или водоросли выделяют большее количество кислорода.

Во многих гравитационных осветлителях эти проблемы решаются благодаря специальным отделителям частиц взвешенных веществ. Эти устройства, выпускаемые в виде модулей, предназначенных для установки в осветлителях различного типа, способствуют необходимому повышению сопротивления трения, обеспечивая равномерный поток и устраняя проблемы гидравлического проскока и вихревых потоков. На Рис. 9.14 показана типичная система модулей для отделения частиц взвешенных веществ в осветлителе со взвешенным слоем осадка. На Рис. 9.15 показано устройство одного из таких модулей для отделения частиц взвешенных веществ.

В гравитационных осветлителях средняя глубина слоя воды, в котором происходит оседание твердых частиц, обычно составляет не менее 5 футов (1,5 м). Время, которое требуется взвешенным частицам для преодоления этого расстояния, является важным фактором, определяющим пропускную способность осветлителя. Существуют две аналогичные модификации стандартной конструкции гравитационных осветлителей, в которых глубина оседания частиц уменьшена с нескольких футов до нескольких дюймов, за счет чего увеличена эффективная скорость движения воды вверх и радикально сокращен объем зоны осаждения. Это - трубчатый отстойник и отстойники с наклонной плоскостью.

Так называемый трубчатый отстойник фактически может представлять собой ряд наклонных труб, немного похожих на пучок труб теплообменника и соединенных на входе с флокуляционной камерой, а на выходе - с колодцем для сбора осветленной воды (Рис. 9.16). Угол наклона труб можно регулировать в зависимости от режима работы. Он зависит от характера и концентрации твердых частиц, а также от последующих процессов фильтрации воды и уплотнения осадка. Трубчатый отстойник может также представлять собой резервуар, в котором установлены отделители флокул и параллельно расположенные наклонные пластины.

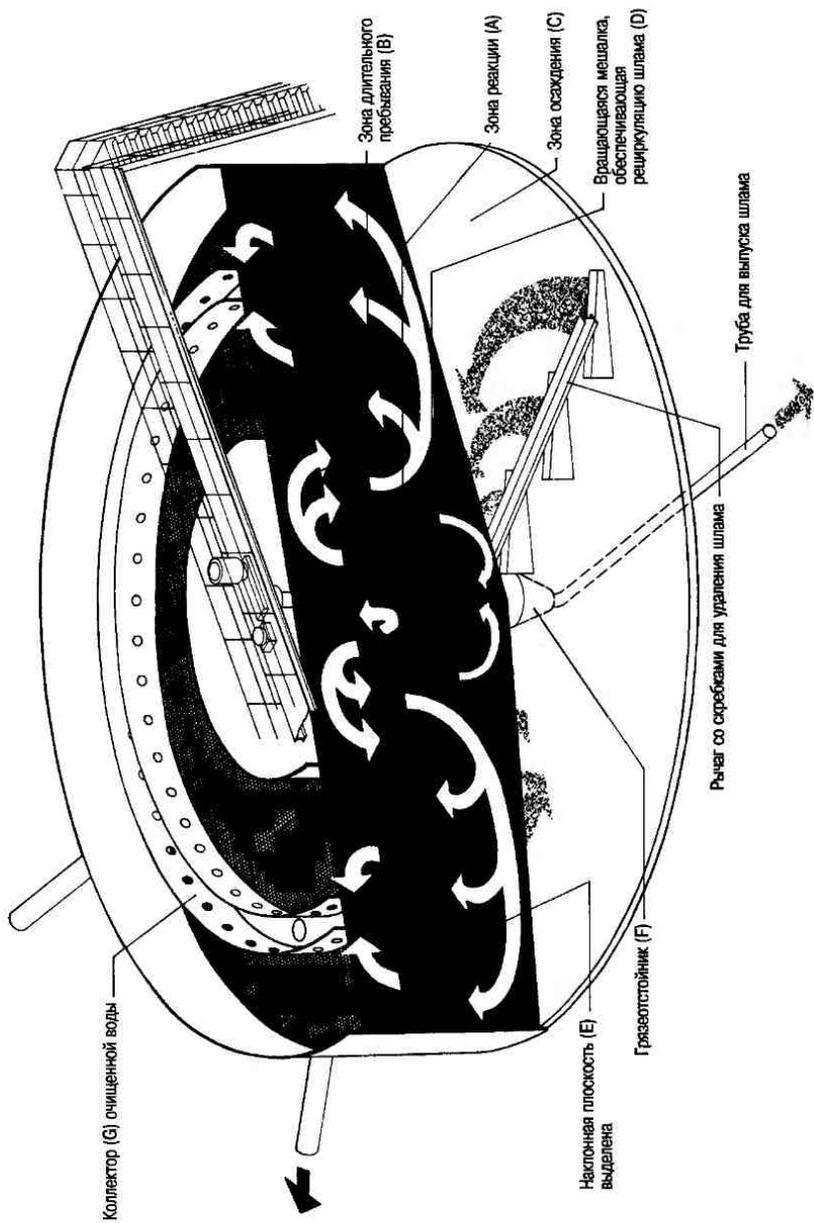


Рис. 9.14 Устройство модулей для отделения частиц взвешенных веществ в осветлителе со взвешенным слоем осадка (*publikacija s razreshenija Ecosyste Sorogratior*).



Рис. 9.15 Модуль, изготовленный из пластика и состоящий из наклонных пластин, имитирующих наклонные трубы. Такие модули обеспечивают равномерное распределение воды (публикация с разрешения Neptune Microfloc, Inc.).

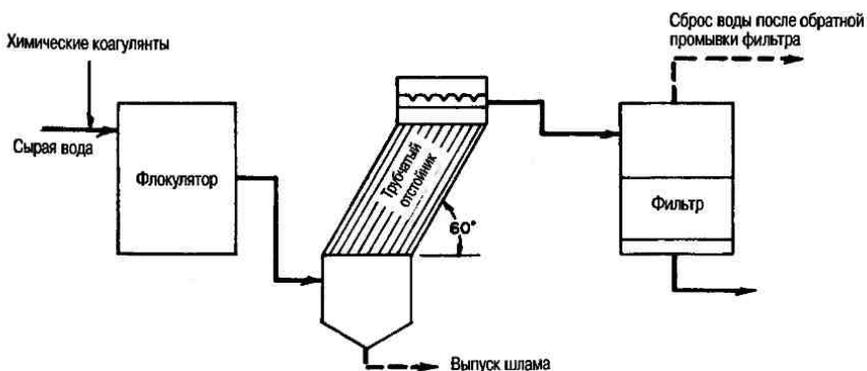
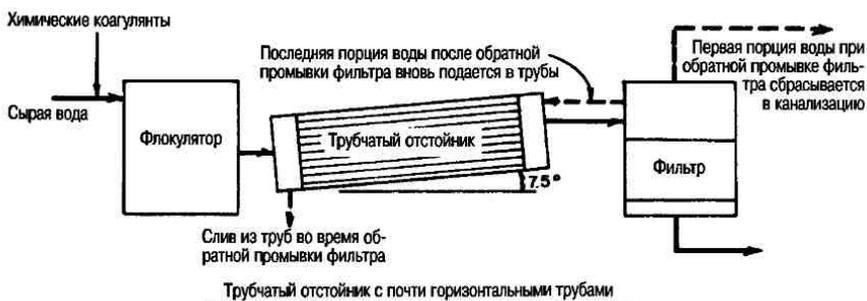
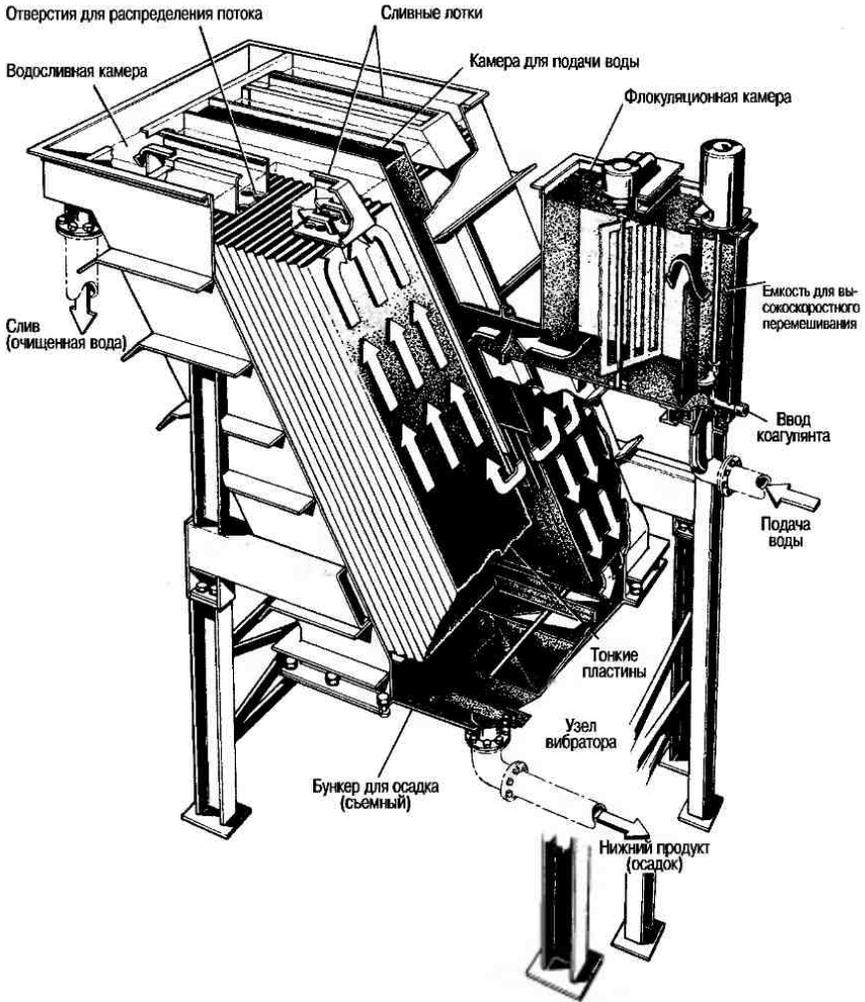


Рис. 9.16 Основные конфигурации трубчатого отстойника с флокуляционными и фильтрационными камерами (публикация с разрешения Neptune Microfloc, Inc.).



**Рис. 9.17** Поверхность для осаждения увеличивается в несколько раз за счет небольшого расстояния между наклонными пластинами и занимает небольшой объем, за счет этого сокращается площадь, необходимая для установки сепаратора (публикация с разрешения Parkson Corporation).

Сепаратор с наклонными пластинами (Рис. 9.17) имеет более сложную конструкцию, но работает по такому же принципу: взвешенные твердые частицы при оседании проходят очень небольшое расстояние, а при движении образовавшегося осадка вниз по наклонной поверхности происходит флокуляция и уплотнение осадка. Такие устройства успешно применяются при местной очистке отдельных потоков сточных вод в условиях с ограниченной площадью, например, при очистке сточных вод химического завода (Рис. 9.18).

И наконец, существует гравитационный осветлитель, представляющий собой модификацию простого отстойника, - это резервуар прямоугольной формы, оснащенный скребками (Рис. 9.19). Он рассчитан на удаление плотных

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

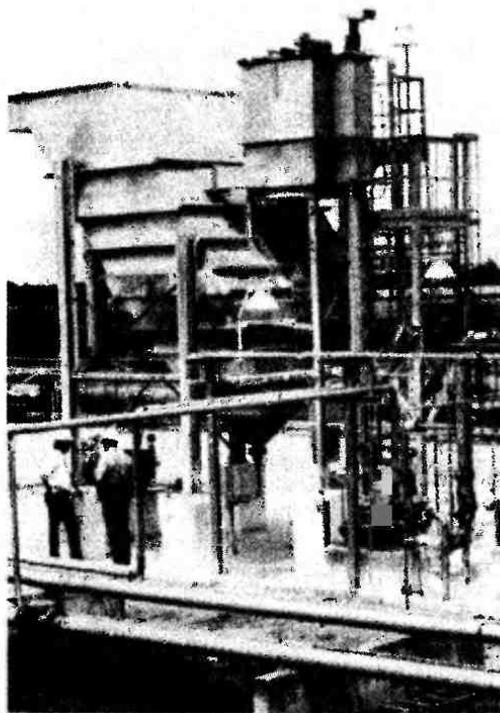


Рис. 9.18 Отстойник с наклонными пластинами, в котором проводится очистка сточных вод на химическом заводе (публикация с разрешения Parkson Corporation).

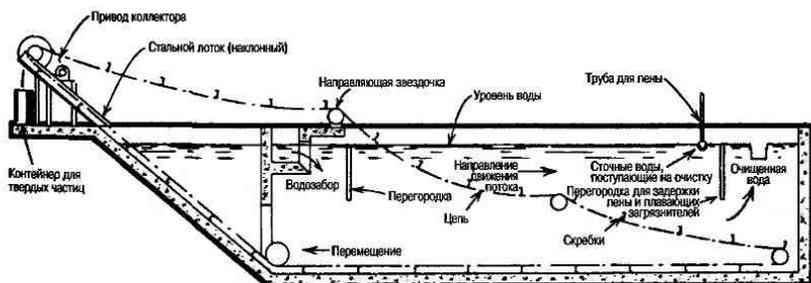


Рис. 9.19 Простой сепаратор для отстоя и удаления мелких твердых (абразивных) безводных частиц из сточных вод. Частичное обезвоживание происходит на наклонной поверхности выше уровня воды (публикация с разрешения FMC Corporation).

твердых веществ, таких как гранулированный шлак из вагранок литейных цехов. Когда твердые вещества удаляются из резервуара при помощи скребков, движущихся вверх по наклонной плоскости, вода стекает и образуется относительно сухая масса. Хрупкие твердые вещества при движении скребков по на-

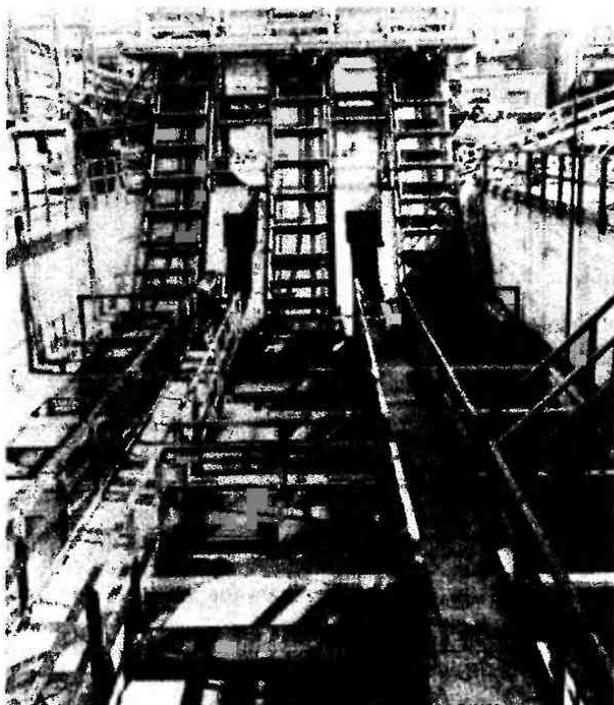


Рис. 9.20 Колодцы для сбора окалины в сталепрокатном цехе, в которых предусмотрены устройство для удаления с поверхности воды нефти, масла и других загрязняющих веществ и сборник осадка (публикация с разрешения FMC Corporation).

клонной плоскости измельчаются, следовательно, такие осветлители могут использоваться только для отделения твердых веществ определенного характера. Вода находится в резервуаре, как правило, в течение очень непродолжительного времени, и прозрачность очищенной воды оставляет желать лучшего даже при использовании химикатов для коагуляции и флокуляции. Тем не менее, такой осветлитель можно модифицировать так, чтобы время пребывания в нем составляло примерно один час, а также проводилась предварительная флокуляция для повышения прозрачности воды, как, например, при обработке твердых веществ из ям для сбора окалины в сталепрокатных цехах (Рис. 9.20).

### Осветление воды путем флотации

Удаление твердых частиц из воды можно также проводить в осветлителе с флотацией растворенным воздухом, один из таких осветлителей показан на Рис. 9.21. В таком осветлителе легкие твердые частицы с помощью пузырьков воздуха всплывают на поверхность и удаляются из осветлителя при помощи специального устройства, тогда как более тяжелые частицы оседают и удаляются обычным путем.

Флотация воздухом уже в течение многих лет применяется в горной промышленности для обогащения руды, а также для удаления волокон и осветления сточных вод целлюлозно-бумажного производства. В настоящее время область применения метода флотации растворенным воздухом значительно расшири-

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

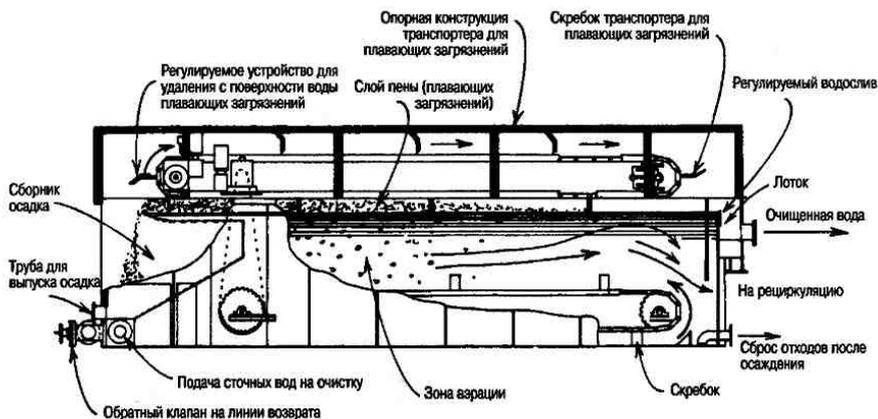


Рис. 9.21 Типичная установка для флотации воздухом, в горизонтальном исполнении:

лась; этот метод стали применять при очистке нефтесодержащих сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, сталепрокатных цехов, автомобильных заводов и железнодорожных вокзалов. Сточные воды этих предприятий могут содержать частицы твердых веществ, покрытые слоем нефти, такие частицы скорее всплывают, чем оседают. В таких случаях сточные воды перед подачей в осветлитель с флотацией воздухом часто сначала пропускают через сепаратор, разработанный Американским Нефтяным Институтом (АНИ), для удаления свободной нефти (Рис. 9.22).

Еще одна важная область применения метода флотации растворенным воздухом - это очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности. Ком-

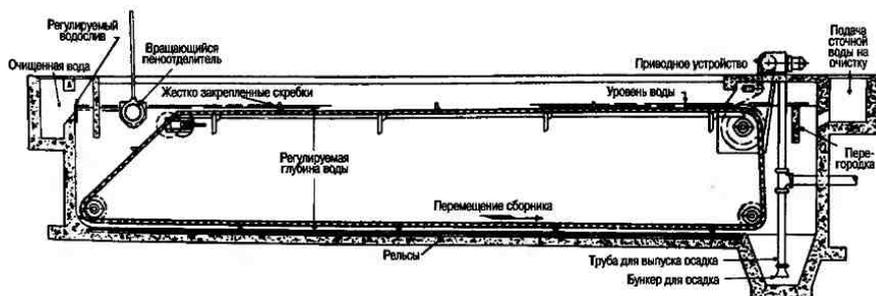


Рис. 9.22 Типичная конструкция сепаратора АНИ (публикация с разрешения Envirex, Inc., Rexnord Company).

бинаты по переработке мяса и морских продуктов, консервные и винные заводы, использующие установки для флотации воздухом, добились значительного снижения показателя БПК и содержания взвешенных твердых веществ в сточных водах.

В процессе осветления методом флотации поток сточных вод обычно подают под давлением и перенасыщают его воздухом. После сброса давления воздух выделяется из раствора, образуя мельчайшие пузырьки, которые поднимают

твердые частицы на поверхность. В некоторых случаях вместо подачи потока сточных вод под давлением часть очищенной воды через емкость для насыщения воздухом возвращают в поток сточных вод, поступающих на очистку, см. ниже.

При очистке сточных вод, содержащих всплывающие твердые частицы, эффективность метода флотации воздухом может быть очень высокой: время пребывания в осветлителе сокращается до 15-20 минут, тогда как процесс гравитационного осаждения обычно продолжается в течение нескольких часов. Как и в гравитационных осветлителях, на флотационных установках часто требуется добавка химических веществ в качестве коагулянтов или флокулянтов, например, хлорида железа (3) и квасцов, которые способствуют образованию флокул; для корректировки pH в случае необходимости используют известь. Широкое применение находят также полиэлектролиты, которые почти во всех случаях повышают эффективность очистки воды в осветлителях, где применяется метод флотации воздухом. Для выбора наиболее эффективных химических добавок проводят лабораторные испытания в цилиндрических сосудах и на опытных установках.

### Теоретическое обоснование

Количество воздуха, которое может быть растворено в воде, определяется по закону Генри, согласно которому объем слабо растворимых неионизирующих газов, который может быть растворен в воде, зависит от абсолютного давления. Например, объем воздуха, который может быть растворен в воде при подаче под давлением 75 фунтов/кв. дюйм, абс. (5 бар) в пять раз больше, чем при атмосферном давлении. Количество газа, теоретически выделяющееся из раствора при снижении давления до атмосферного, может быть рассчитано по следующей формуле:

$$G_R = G_A \left( \frac{P_A}{14.7} - 1 \right)$$

где:  $G_R$  - количество выделяющегося газа, мг/л

$G_A$  - растворимость газа при атмосферном давлении, мг/л (см. Таблицу 9.1)

$P_A$  - абсолютное давление в емкости для насыщения, фунт/кв.дюйм, абс (x 0,07, бар)

Полученный результат требует корректировки с учетом степени поглощения газа в емкости для насыщения, которая зависит от перемешивания и времени пребывания в емкости. Степень поглощения газа изменяется в пределах от 40 до 60%, следовательно, объем выделяющегося газа, как правило, равен  $\frac{1}{2}$  объема газа, рассчитанного по приведенной выше формуле.

Таблица 9.1 Растворимость газа при атмосферном давлении, мл/л

Температура	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Воздух
0°C (32°F)	10,3	18,0	28,3
10°C (50°F)	8,0	15,0	23,0
20°C (68°F)	6,5	12,3	18,8
30°C (86°F)	5,5	10,5	16,0
40°C (104°F)	4,9	9,2	14,1
50°C (122°F)	4,5	8,5	13,0

Пузырьки воздуха, образующиеся в установке DAF (установка для флотации растворенным воздухом), обычно имеют небольшой отрицательный заряд. В зависимости от вида твердого вещества и степени агломерации твердых частиц существует ряд механизмов присоединения пузырьков воздуха:

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

1. Простое прилипание пузырька воздуха к поверхности твердой частицы. Это может происходить при столкновении или при образовании пузырька воздуха на поверхности частицы.
2. Присоединение пузырьков воздуха в нижней части флоккулы, состоящей из твердых частиц, после чего частицы всплывают на поверхность. Иногда это явление называют «улавливанием», это означает, что для процесса флотации соединения пузырьков воздуха с частицами твердых веществ фактически не требуется.
3. Внедрение пузырьков воздуха в структуру флоккулы. Этот механизм при флотации воздухом считают наиболее эффективным, так как вероятность отделения флоккулы от пузырька воздуха снижается. Этот процесс протекает более эффективно при добавлении полиэлектролитов, которые при правильном применении обеспечивают флокуляцию твердых частиц в местах выделения пузырьков воздуха из раствора.

Поскольку суммарный удельный вес частиц, образовавшихся при присоединении пузырьков воздуха к частицам твердого вещества или жидкости, меньше удельного веса воды, то они поднимаются на поверхность. Таким образом на поверхности появляются плавающие загрязнения, которые могут быть удалены при помощи специальных механических устройств. Прозрачная вода, находящаяся под слоем загрязнений, отводится из нижней части установки. На Рис. 9.21 показан поперечный разрез типичной флотационной установки в горизонтальном исполнении.

Размеры флотационной установки обычно определяют на основе нагрузки по твердым веществам на дно установки, которая может быть выражена в фунтах в час на квадратный фут площади дна. В зависимости от характера твердых частиц такая нагрузка может составлять от 0,5 до 5,0 фунтов/час/ кв.фут (2,5-25 кг/час/м<sup>2</sup>).

Гидравлическая нагрузка и концентрация твердых частиц в подаваемой на очистку воде должны быть сбалансированы таким образом, чтобы обеспечить допустимую нагрузку на дно установки. Например, качество очистки воды на установке с расчетной нагрузкой на дно 2 фунта/час/кв.двойм (10 кг/ч/м<sup>2</sup>) будет одинаковым и при гидравлической нагрузке 0,8 галлонов/мин/ кв.фут (0,33 м<sup>3</sup>/мин/м<sup>2</sup>) с концентрацией твердых частиц 0,5% (5000 мг/л) и при гидравлической нагрузке 1,6 галлонов/мин/ кв.фут (0,66 м<sup>3</sup>/мин/м<sup>2</sup>) с концентрацией твердых частиц 0,25% (2500 мг/л). Для надежности скорость потока не должна быть большой, чтобы можно было принять соответствующие меры при изменении концентрации твердых веществ. Высокая концентрация твердых веществ в очищенной воде является следствием перегрузки установки; в таких ситуациях подача воды на очистку должна быть прекращена, а вода, выходящая после очистки, возвращается на установку для повторного осветления. Если это происходит постоянно, можно увеличить объем растворенного воздуха путем повышения давления или скорости подачи потока под давлением. Для устранения перегрузки может появиться необходимость в уменьшении объема воды, подаваемой на установку для осветления. Если отключения установки вследствие перегрузок происходят ежедневно, то, не дожидаясь отключения из-за перегрузки, очищенную воду следует регулярно возвращать в повторный цикл с целью удаления взвешенных и плавающих веществ.

### Типы флотационных систем

Различают три основных типа систем флотации растворенным воздухом (Рис. 9.23). Прямая аэрация предполагает повышение давления и аэрацию всего потока сточных вод. В этом случае подлежащие отделению вещества должны выдерживать сдвигающие усилия.

В случае образования неустойчивых флоккул рекомендуется возврат очищен-

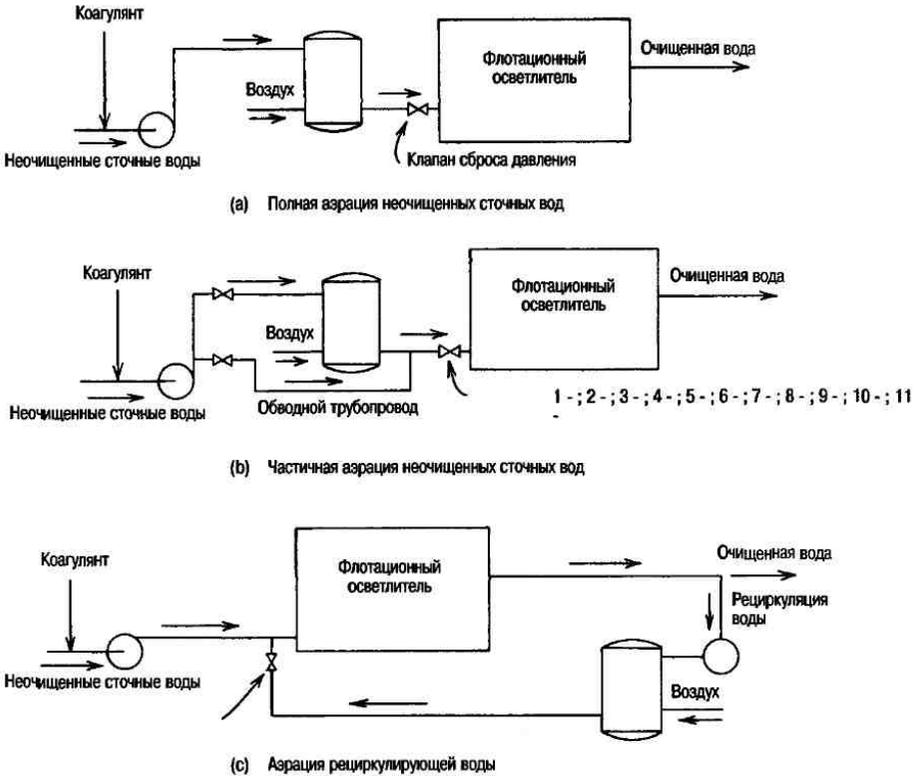


Рис. 9.23 Несколько схем работы установки осветления методом флотации воздухом:

ной воды в цикл, так как существует вероятность разрушения таких флокул при интенсивном перемешивании, которое происходит в системе при повышенном давлении. Газ растворяется в рецикловом потоке. Затем этот поток смешивается с потоком воды, подаваемой на очистку, в точке сброса давления. В результате смешения этих потоков до поступления в зону флотации имеет место фактический контакт выделяющегося газа и взвешенных твердых частиц, за счет чего происходит процесс флотации. Рециркуляция очищенной воды необходима в тех случаях, когда требуется уплотнение легких хлопьевидных веществ, каковыми являются, например, активный ил и выпадающие в осадок гидроксиды. Если проводится рециркуляция очищенной воды, то зона флотации должна иметь большой объем, так как гидравлическая нагрузка складывается из двух потоков - потока воды, поступающей на очистку, и рециклового потока.

На практике процесс флотации проводится также при помощи дисперсного воздуха, который подают в резервуар с водой, содержащей частицы нефти или твердые частицы. Воздух в этом случае не выделяется из раствора, а при помощи механических устройств вводится и распределяется в жидкости в виде очень мелких пузырьков. Способ флотации дисперсным воздухом применяется в первую очередь при очистке нефтесодержащих сточных вод (Рис. 9.24). Он широко применяется в процессе регенерации сырой нефти при заводнении, вместо воздуха в этом случае используется природный газ.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

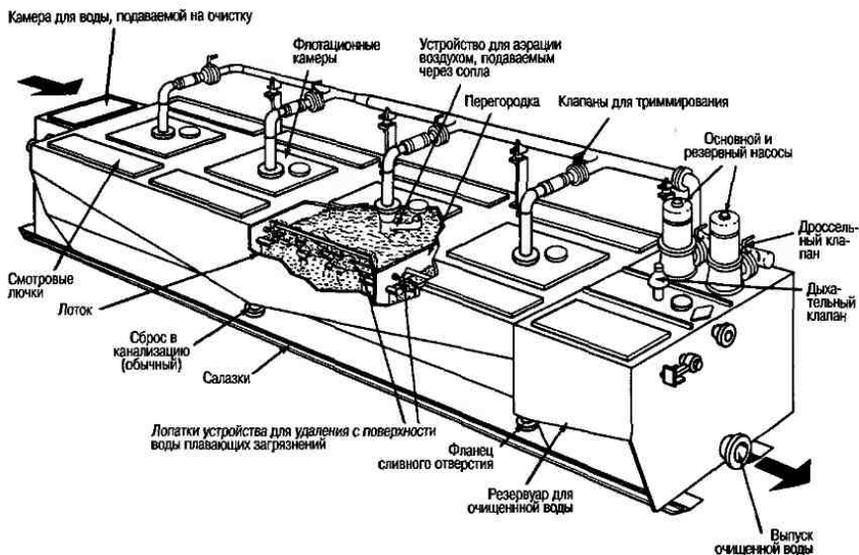


Рис. 9.24 Флотация дисперсным воздухом, обычно применяемая для очистки нефтесодержащих сточных вод (публикация с разрешения Wemco Division (отделение Wemco), Envirortech Corporation).

### Фильтрация

**Фильтрация через гранулированную среду.** Фильтрация через гранулированную среду обычно применяется для очистки воды с концентрацией взвешенных твердых частиц 5-50 мг/л, если мутность очищенной воды не должна превышать 1 ЕМД (единица мутности по шкале Джексона). На городских и промышленных водоочистных установках, где концентрация взвешенных твердых частиц в воде, выходящей из осветлителя, составляет 5 - 20 мг/л, в течение многих лет применялись песчаные фильтры. В районах, где имеются источники сырой воды с очень небольшой мутностью, каковыми являются, например, реки в Скалистых горах, с покрытым галькой руслом, несущие талые воды, на промышленных и городских станциях водоочистки проводится фильтрация через гранулированную среду с минимальной химической обработкой в единственном процессе очистки, проводимом с целью удаления твердых веществ. Фильтры с гранулированными средами используются также для фильтрации боковых потоков охлаждающей воды для уменьшения содержания взвешенных твердых частиц в тех случаях, когда прозрачность получаемой воды не имеет особо важного значения. Фильтры с гранулированными средами могут применяться для очистки воды с содержанием взвешенных твердых частиц до 1000 мг/л, обеспечивая их удаление на 90%.

Удаление твердых веществ путем фильтрации осуществляется на основе ряда механизмов как физических, так и химических. К механизмам фильтрации относятся адсорбция и процеживание.

Адсорбция зависит от физических характеристик взвешенных твердых веществ и фильтрующих сред. Она зависит от размера гранул фильтрующей среды и от таких характеристик флокул, как размер, сопротивление сдвигу и адгезионная способность. Адсорбция зависит также от химических свойств взвешенных твердых веществ, воды и фильтрующей среды. Площадь абсорбционной поверхности очень велика - приблизительно от 3000 до 5000 кв. фут/куб.фут

среды ( $915-1525 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ). Процесс процеживания, происходящий во всех фильтрах с гранулированными средами, является основным фактором, определяющим продолжительность фильтроцикла. Основная задача при расчете фильтра заключается в том, чтобы свести к минимуму продолжительность процесса процеживания, так как во время процеживания быстро происходит потеря напора. Причиной является образование осадка на поверхности фильтрующего слоя (особенно в песчаных фильтрах); этот слой осадка выполняет функции фильтрующей среды. Фильтрующая среда по мере образования слоя осадка, в основном становится более мелкозернистой, и напор со временем значительно уменьшается.

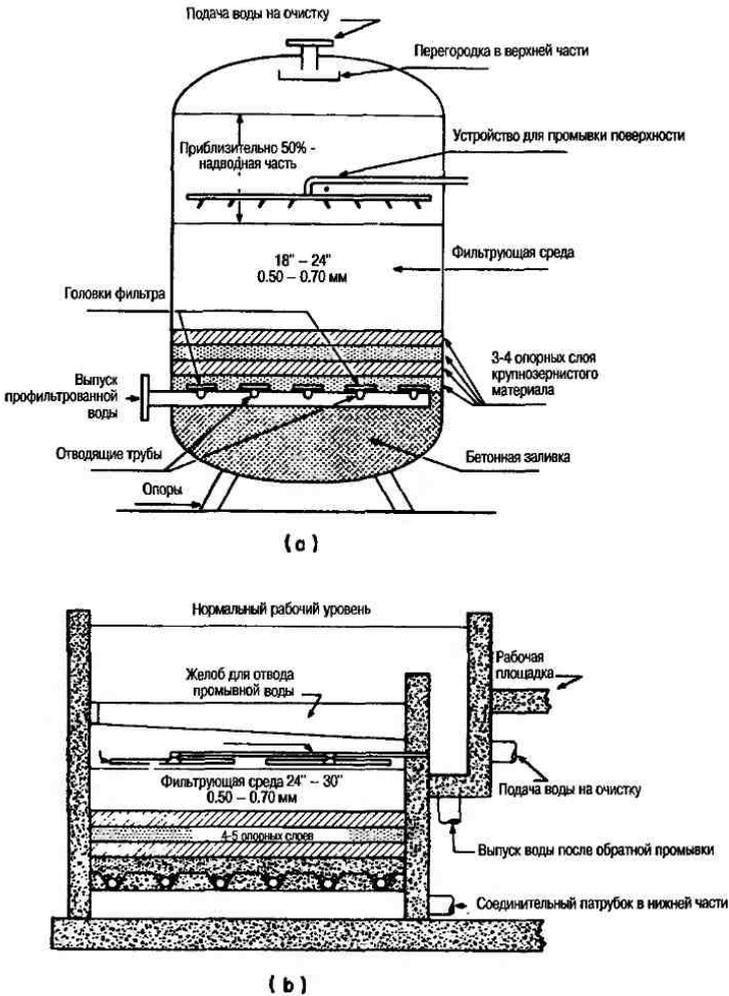


Рис. 9.25 Схема обычных фильтровальных установок городских станций водоочистки. (а) Напорный фильтр вертикальной цилиндрической конструкции, изготовленный из стали. Диаметр фильтра обычно не превышает 10 футов (3 м). (б) Гравитационный (безнапорный) фильтр, обычно бетонная конструкция; устанавливается на крупных городских и промышленных водоочистных сооружениях.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

Из нескольких типов фильтрующих сред, используемых для удаления взвешенных твердых частиц, наиболее часто используется кварцевый песок, а также дробленый антрацит. Если используется однородная фильтрующая среда, например, кварцевый песок, то в резервуаре для фильтрации происходит ее разделение по крупности; самые мелкие частицы поднимаются вверх. При прохождении воды через песок, обычно в направлении сверху вниз, на его поверхности образуется слой из твердых частиц, и фильтрация обычно происходит в верхней части высотой в несколько дюймов. Песок очищают путем промывки водой в направлении снизу вверх или водой и воздухом (обратная промывка); в результате происходит гидравлическое разделение слоя, при котором мелкозернистые вещества оказываются в верхней части. Если бы песок можно было загружать в фильтр так, чтобы более крупные частицы находились сверху, а мелкие - внизу, то при таком гранулометрическом составе (при переходе от крупнозернистого песка к мелкозернистому) стало бы возможным просачивание на большую глубину. Увеличение объема твердых веществ привело бы к увеличению продолжительности фильтроцикла. Однако поскольку при обратной промывке слой приходит в движение, промытый песок вновь приобретает прежний гранулометрический состав - от мелкого песка к крупному.

Если фильтрация проводится только через фильтрующий слой с однородной загрузкой, то обеспечить фильтрацию сначала через крупнозернистую среду, а затем через мелкозернистую можно только одним способом - путем подачи воды снизу вверх. Вода подается в нижнюю часть фильтрующего слоя. Твердые частицы проникают сквозь крупнозернистую среду, в результате чего глубина фильтрации через слой увеличивается. Обратная промывка проводится в том же направлении, что и фильтрация. Фильтрующий слой разделяется таким образом, что мелкие частицы оказываются в верхней части, а крупные - в нижней. Фильтры с восходящим потоком воды имеют пропускную способность до 5 галлонов/мин/кв.фут (210 л/мин/м<sup>2</sup>). Имеются фильтры более сложной конструкции, где возможна фильтрация при движении жидкости в двух направлениях: и снизу вверх, и сверху вниз; в них предусмотрена специальная система промывки фильтрующего слоя; при очистке мутной речной воды такие фильтры по своим эксплуатационным характеристикам не уступают самым крупногабаритным осветлителям.

Типичные фильтры с однородной загрузкой, обеспечивающие фильтрацию при движении воды сверху вниз, работают с нагрузкой 2 галлона/мин/кв.фут площади фильтрующего слоя (84 л/мин м<sup>2</sup>) в системах питьевого водоснабжения и с нагрузкой до 3 галлонов/мин/кв.фут площади фильтрующего слоя (126 л/мин/м<sup>2</sup>) - в системах промышленного водоснабжения. Фильтрующий слой имеет толщину от 24 до 30 дюймов (610-760 мм) и опору из нескольких слоев гравия подобранного гранулометрического состава (Рис. 9.25 а и b).

Кварцевый песок обычно имеет размер частиц от 0,5 до 0,8 мм, антрацит - около 0,7 мм. При загрузке мелкозернистой среды качество фильтрации лучше, но фильтроцикл более короткий. Загрузка крупнозернистого фильтрующего материала увеличивает продолжительность фильтроцикла, однако, при слишком высокой гидравлической нагрузке возможен проскок воды через фильтр. Путем увеличения толщины фильтрующего слоя крупнозернистого материала можно обеспечить допустимое качество фильтрата и нормальный фильтроцикл.

### **Фильтры с разнородной загрузкой**

Фильтрация с прохождением воды в направлении сверху вниз сначала через слой крупнозернистого вещества, а затем через слой мелкозернистого вещества может быть обеспечена при наличии фильтрующего слоя из нескольких или двух фильтрующих сред. Эти два фильтрующих материала имеют различный гранулометрический состав и разный удельный вес. Как правило, для загрузки

фильтра используется природный антрацит в сочетании с кварцевым песком. Зерна антрацита, имеющие удельный вес 1,6 и размер 1 мм, оседают медленнее, чем песок с удельным весом 2,65 и размером песчинок 0,5 мм, таким образом после обратной промывки фильтра слой крупнозернистого антрацита находится над слоем мелкозернистого песка. Обычно фильтрующий слой из двух сред состоит из верхнего слоя антрацита толщиной 20 дюймов (500 мм) и нижнего слоя песка толщиной 10 дюймов (250 мм). Крупнозернистый антрацит обеспечивает проникновение воды в слой на большую глубину и увеличивает продолжительность фильтроцикла при более высоких скоростях фильтрации. В слое мелкозернистого песка происходит доочистка воды. При нормальных условиях такой фильтрующий слой, состоящий из двух сред, может обеспечить допустимое качество очистки воды при нагрузках на фильтр до 5 галлонов/мин/ кв. фут площади фильтрующего слоя (210 л/мин м<sup>2</sup>).

Теперь, когда точно известно, что фильтрующий слой из двух разных сред, в котором слой крупнозернистого материала расположен над слоем мелкозернистого фильтрующего материала, обеспечивает более высокое качество очистки, чем однородная загрузка фильтра, можно говорить о дальнейшем повышении качества фильтрации благодаря третьему небольшому слою среды с более высоким удельным весом, находящемуся под слоем песка. Для нижнего слоя может быть использован мелкозернистый гранат с удельным весом 4,5, который оседает быстрее, чем кварцевый песок. Обычно разнородная загрузка фильтра состоит из слоя антрацита толщиной 18 дюймов (460 мм) с размером частиц 1-1,5 мм, слоя кварцевого песка толщиной 8 дюймов (200 мм) с размером частиц 0,5 мм и слоя граната толщиной 4 дюйма (100 мм) с размером частиц 0,2-0,4 мм. Такой фильтр работает с более высокими нагрузками и обеспечивает более глубокое проникновение частиц и более длительный фильтроцикл, чем фильтр с однородной загрузкой или загрузкой из двух разных сред.

При расчете фильтра на максимальную пропускную способность в первую очередь следует определить, каким должно быть качество воды после фильтрации. Методы расчета фильтров, обеспечивающих получение воды, имеющей мутность 0,1 и 1,0 ед. мутности по Джексону, неодинаковы.

Важным параметром является скорость потока через фильтр, так как от нее зависит максимальная пропускная способность фильтра и требуемое число фильтров. Как правило, с увеличением скорости потока лучше происходит проникновение частиц в фильтрующий слой. Скорость потока ограничена имеющимся напором и размером частиц фильтрующей среды. Когда в фильтрующей среде начинают накапливаться твердые частицы, суммарная скорость при заданной скорости потока увеличивается до тех пор, пока под действием сдвигающих усилий не будет происходить унос твердых частиц в воду, выходящую из фильтра. Как правило, фильтры рассчитывают таким образом, чтобы провести обратную промывку в момент, определяемый по потере напора, до того, как произойдет пророск воды через фильтр. Обычно обратная промывка фильтров с однородной загрузкой проводится, когда потеря напора достигает примерно 10 футов (3 м). При фильтрации через слой большой толщины допустимая максимальная потеря напора составляет 15-20 футов (4,5-6 м).

Момент, когда необходимо произвести обратную промывку фильтрующего слоя, определяли, исходя из постепенной потери напора на фильтре с гранулированной средой по мере накопления в фильтрующем слое твердых частиц. На основе этого опыта в целях обеспечения надежной работы целого комплекта таких фильтров, установленных на труднодоступных для оператора участках, был разработан фильтр с автоматической обратной промывкой (Рис. 9.26).

Поскольку толщина фильтрующего слоя мелкозернистой среды, где в основном, происходит удаление твердых частиц, составляет всего несколько дюймов, увеличение толщины фильтрующего слоя не имеет большого значения и способствует лишь улучшению гидравлических параметров. Но если необходимо обеспечить проникновение частиц в фильтрах с крупнозернистой фильтру-

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

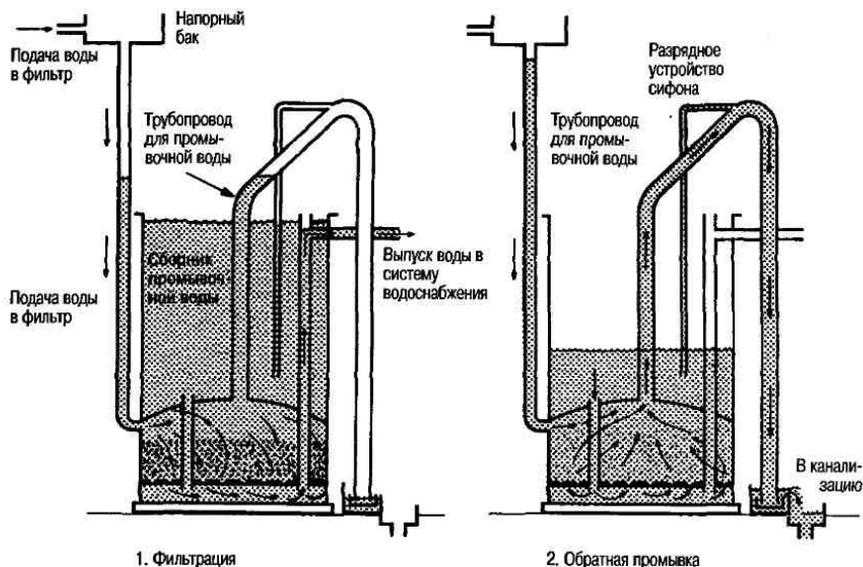


Рис. 9.26 Гравитационный фильтр с автоматической обратной промывкой (публикация с разрешения Permutit Company).

ющей средой для получения фильтрата эквивалентного качества, то чем больше размер зерен фильтрующего материала, тем больше должна быть толщина фильтрующего слоя.

Пропускная способность фильтра зависит также от вязкости воды, которая меняется при изменении температуры воды. При температуре 32°F (0°C) вязкость воды на 44% выше, чем при 72°F (22°C). С другой стороны, обратную промывку лучше проводить холодной водой, так как вода, имеющая более высокую вязкость, лучше промывает фильтрующий слой, удаляя из него твердые частицы. Образование флокул при низких температурах происходит гораздо медленнее, поэтому фильтрационная способность воды на конкретной установке может зависеть от времени года. Летом флокулы могут задерживаться на поверхности, а зимой - проникать глубоко в фильтр.

Наиболее подходящую фильтрующую среду, соответствующую технологии химической коагуляции/флокуляции, можно выбрать в ходе экспериментов на лабораторной опытной колонке. Химические вещества можно добавлять непосредственно в колонку или в отдельную емкость со скоростным перемешиванием, установленную перед колонкой. Для определения фильтрационной способности проводились различные лабораторные опыты, но наиболее точные данные были получены на лабораторной опытной колонке.

Фильтры с гранулированными средами применяются для очистки нефтезагрязненной воды. Фильтры, в которых в качестве фильтрующей среды используется антрацит, применяются, например, для удаления нефти из конденсата промышленных установок. В этом случае в ходе реакции квасцов с алюминатом натрия образуется густая суспензия, содержащая флокулы гидроксида алюминия; часть ее проникает в фильтрующий слой в количестве примерно 0,2 фунта на куб. фут объема слоя (3,2 кг/м<sup>3</sup>) (намывка фильтрующего слоя), при этом вода после фильтра сбрасывается в канализацию; затем проводится кратковременная промывка для удаления солей, образующихся в качестве побочных продук-

тов; оставшаяся (основная часть) суспензии подается непосредственно в нефтесодержащий конденсат в соотношении 2-3 части флокул на одну часть нефти. В этом заключается отличие данного способа ввода коагулянта от обычного способа, когда коагулянт вводится непосредственно в поток подаваемой на очистку воды для нейтрализации заряда.

Значительным достижением в области инженерного проектирования явилась разработка сложных систем фильтрования, которые могут конкурировать с устройствами для осаждения и флотации при очистке воды даже с высокой концентрацией взвешенных твердых веществ. На Рис. 9.27 показана конструкция фильтра непрерывного действия с подвижным, рециркулирующим песчаным фильтрующим слоем. Фильтры такого типа применяются для выполнения самых разных задач, например, для прямой фильтрации речной воды и удаления маслянистых твердых примесей из воды, поступающей из сборников для окалины на сталелитейных заводах. Характеристики таких фильтров улучшены за счет ввода в поток воды, подаваемой на очистку, полиэлектролитов в малых дозах. Для определения возможности их применения во многих случаях требуется проведение испытаний на опытных установках, что позволит получить все данные о затратах и эксплуатационных характеристиках, которые необходимы при осуществлении выбора способа очистки воды - прямой фильтрацией, осаждением, флотацией или путем сочетания этих методов.

Мембранные фильтры. Для воды с очень низкой концентрацией взвешенных твердых веществ могут применяться мембранные фильтры. Эти фильтры часто называют диатомитовыми (DE) фильтрами, так как именно этот материал обычно используется в качестве верхнего слоя фильтрующего материала, хотя для образования фильтрующего слоя могут использоваться и другие вспомогательные материалы. В мембранном фильтре (Рис. 9.28) имеется тонкий верхний слой фильтрующего материала, намываемый при подаче суспензии на пористую мембрану для образования фильтрующей поверхности, задерживающей взвешенные твердые частицы. В большинстве случаев фильтруемая вода пропускается через фильтр под давлением; в специальных конструкциях, где возможны небольшие потери напора, вода может проходить через фильтр под действием вакуума. Когда фильтр забивается, происходит еще большее ослабление напора и твердые частицы, включая верхний фильтрующий слой, следует удалить, пропуская поток через фильтр в обратном направлении. Затем вновь наносят верхний фильтрующий слой, и процесс фильтрации возобновляется. Обычно вспомогательный материал вводится не только для образования верхнего фильтрующего слоя, но и в основной поток воды, подаваемой в фильтр. Это - просто дополнительное количество вспомогательного материала для образования фильтрующего слоя, вводимое в поток воды, подаваемой на фильтр, в целях увеличения продолжительности фильтроцикла за счет постоянного обновления фильтрующей поверхности. Благодаря тому, что структура (морфология) вспомогательного материала для образования фильтрующего слоя отличается от структуры твердых частиц, присутствующих в воде, коэффициент фильтрации образующейся гетерогенной смеси выше, чем только при содержании твердых частиц.

Для обеспечения работы мембранных фильтров отношение количества вспомогательного материала для образования фильтрующего слоя к количеству взвешенных твердых веществ должно быть сравнительно высоким, что значительно повышает эксплуатационные расходы. Поэтому в промышленных системах фильтры такого типа применяются не так широко, как фильтры с гранулированной средой. Диатомитовые фильтры находят широкое применение при очистке воды для городских плавательных бассейнов и успешно применяются для удаления нефти из конденсата промышленных установок.

Очистка мембранных фильтров от накопившихся твердых веществ может производиться путем пульсирующей подачи воздуха (толчками); при проведении этой процедуры, для которой вода почти не требуется, образуется густой

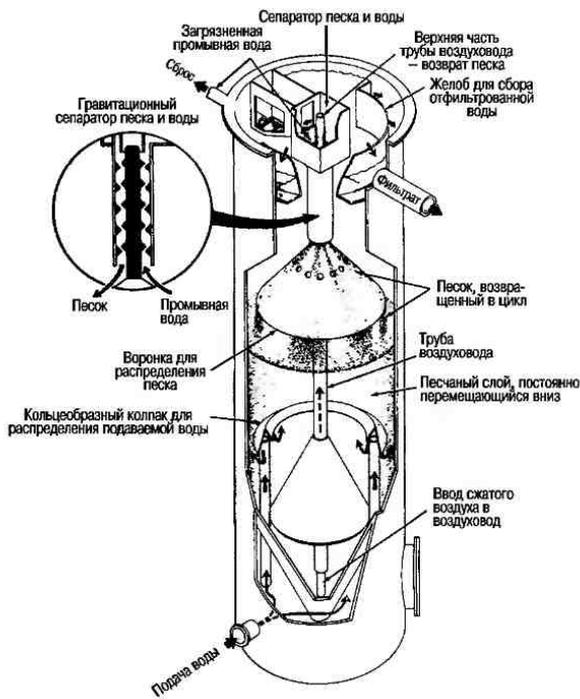


Рис. 9.27 Фильтр непрерывного действия с восходящим потоком воды, с рециркулирующей фильтрующей средой (песок) и с непрерывной частичной промывкой фильтрующего материала (публикация с разрешения Parkson Corporation).

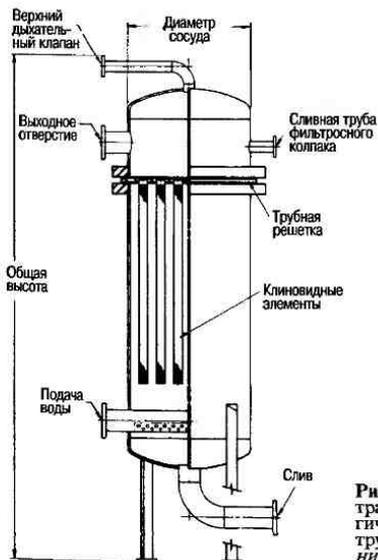
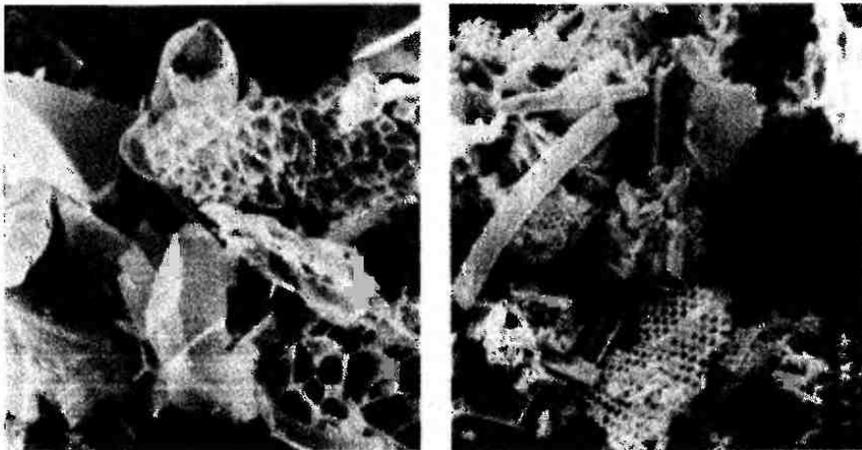


Рис. 9.28 Поперечное сечение типового мембранного фильтра, рассчитанного на использование диатомита или аналогичного вспомогательного материала для образования фильтрующего слоя при фильтрации воды (публикация с разрешения Croll Reynolds Engineering Company).



**Рис. 9.29** Микрофотографии двух типов часто применяемого вспомогательного материала для образования фильтрующего слоя (*Слева*) Диатомит, полученный из природных кремнистых отложений, образованных остатками диатомовых водорослей. (*Справа*) Перлит, минерал вулканического происхождения, обработан при высокой температуре для получения стекловидных элементов различной формы. (Увеличение примерно в 500 раз). Для фильтрации воды используются также специальные сорта целлюлозы и угля.

шлам или фильтровальная лепешка из накопившихся твердых частиц. Это упрощает удаление твердых веществ и снижает необходимость в обратной промывке. Кроме того, эти фильтры занимают меньшую площадь, по сравнению с фильтрами, в которых используются гранулированные среды.

Хотя диатомовая земля (ископаемые остатки диатомовых водорослей, основу которых составляет диоксид кремния) является наиболее широко применяемым вспомогательным материалом для образования фильтрующего слоя (см. Рис. 9.29), довольно часто используется также смесь диатомовой земли с асбестом. При высоких температурах, которые могут иметь место при фильтрации нефтезагрязненного конденсата, диоксид кремния, содержащийся в фильтровальной лепешке диатомитового фильтра растворяется; во избежание этого, в случае подачи конденсата в котел, применяют целлюлозный продукт - Solka-Floc.

## **УДАЛЕНИЕ ВОДЫ ИЗ ШЛАМА**

### **Стушение шлама**

Стушение шлама - это способ разделения твердых веществ и жидкостей с целью повышения содержания твердых веществ в шламе перед его обезвоживанием. Стушение обычно проводят по окончании процесса осветления, в ходе которого взвешенные твердые вещества были отделены от жидкости. Концентрация твердых веществ в воде, поступающей на осветление, обычно составляет 10 - 1000 мг/л, тогда как содержание твердых веществ в потоке, подаваемом в сгуститель, колеблется в пределах от 0,5 до 10%.

Стушение проводится с целью повышения содержания твердых веществ в нижнем продукте и тем самым уменьшения объема осадка и затрат на его последующую транспортировку и переработку; задача, которая ставится при осветлении - удаление твердых веществ и получение прозрачной воды. Степень прозрачности воды, выходящей из сгустителя, - менее важный параметр, чем

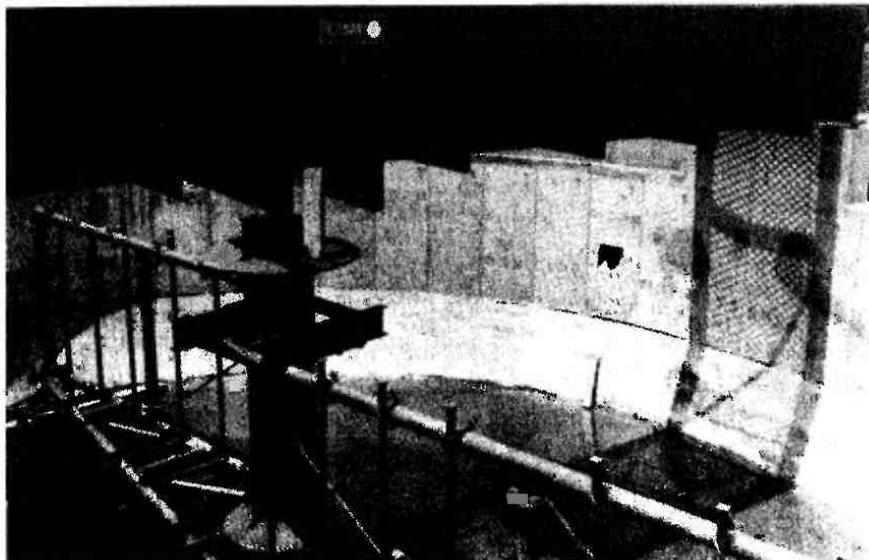


Рис. 9.30 Сгуститель шлама, предназначенный для сгущения удаляемого шлама целлюлозного завода перед его обезвоживанием (публикация с разрешения Passavant Corporation).

плотность нижнего продукта, поскольку поток частично очищенной воды обычно возвращается к водозаборному устройству установки. Сгущенный шлам должен представлять собой густую суспензию, которую можно подавать насосом на обезвоживание. На городских станциях очистки сточных вод, где после сгущения осадок подвергают сбраживанию, такая технологическая операция как сгущение шлама способствует ускорению процесса сбраживания и экономии площади, необходимой для осуществления этого процесса.

В осветлителе выделение твердых веществ в основном, происходит в процессе их свободного оседания. В нижних слоях может иметь место замедление процесса оседания частиц твердых веществ. В сгустителе свободное оседание твердых веществ не происходит; внешний вид и степень конечного уплотнения осадка определяются процессом несвободного оседания.

В основном, известны два способа сгущения: гравитационное сгущение (отстаивание) и флотационное сгущение.

**Гравитационное сгущение.** На городских станциях очистки воды этот способ часто применяется для сгущения шлама из первичного осветлителя, а на промышленных водоочистных установках - для сгущения шлама, образующегося при химической очистке сточных вод. В результате обычного процесса сгущения, проводимого в сталепрокатном цехе, концентрация твердых частиц увеличивается вдвое. Процесс гравитационного сгущения дает особенно хорошие результаты в тех случаях, когда удельный вес твердых частиц намного выше удельного веса жидкости.

Устройство гравитационного сгустителя во многом напоминает устройство осветлителя: обычно он имеет круглую форму, толщина боковых стенок составляет приблизительно 10 футов (3 м), а днище имеет уклон к центру (Рис. 9.30). Угол наклона днища сгустителя больше, чем в осветлителе, как правило, 8-10 градусов. Как и в осветлителе, осадок при помощи скребкового устройства перемещают к колодцу, а затем выгружают при помощи объемного насоса. По-

сколько в гравитационном сгустителе уплотнение твердых веществ зависит от того, как протекает процесс несвободного оседания частиц, рычаг с установленными на нем скребками выполняет двойную функцию: он служит не только для перемещения осадка к колодцу для сбора осадка, но и для осторожного перемешивания шлама с целью вытеснения оставшейся воды и предотвращения образования пустот между твердыми частицами, поэтому его конструкция по внешнему виду напоминает ограду из штакетника.

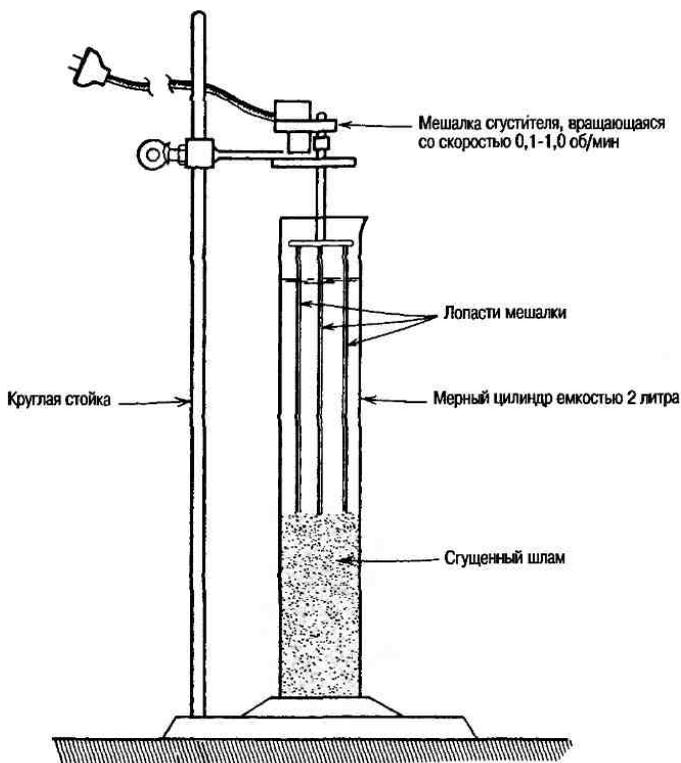
С увеличением толщины взвешенного слоя осадка (примерно до 3 футов / 0,9 м) плотность твердых веществ повышается, после чего дальнейшее увеличение толщины слоя шлама уже не дает должного эффекта. При сгущении шлама городских станций очистки воды важное значение имеет время пребывания шлама в сгустителе, так как он может приобрести септические свойства и в результате начнется образование пузырьков газа, которые могут вызывать сбои в работе системы. Вероятность этого особенно велика в процессе сгущения активного ила из вторичного отстойника. Если шлам приобретает септические свойства, то в поток шлама, подаваемый в сгуститель, следует добавить хлор. Величина SVR (показатель объема шлама), которая служит для контроля возраста активного ила, представляет собой частное от деления объема взвешенного слоя осадка на суточный объем шлама, выгружаемого из сгустителя. Таким образом можно определить время пребывания в сгустителе; как правило, этот период равен 0,5 - 2 суткам.

Важными показателями процесса гравитационного сгущения являются интенсивность падения уровня и величина нагрузки по твердым веществам; при неудовлетворительной работе сгустителя оператор может изменить эти параметры для улучшения выделения твердых веществ. Интенсивность падения уровня в гравитационных сгустителях составляет от 400 до 800 галлонов/сутки на кв. фут площади поверхности (16,3-32,6 м<sup>3</sup>/сутки на м<sup>2</sup>). Величина нагрузки по твердым веществам, выраженная в фунтах в сутки на кв. фут, зависит от характера шлама, подвергаемого сгущению.

*Химическая обработка.* Для повышения эффективности процесса гравитационного сгущения можно добавлять химические вещества. Добавки солей железа и алюминия не дают значительного эффекта; в некоторых случаях они улучшают прозрачность верхнего продукта, но не обеспечивают увеличения нагрузки по твердым веществам. Добавка полимеров в качестве флокулянтов значительно улучшает процесс гравитационного сгущения, так как они способствуют образованию более крупных и тяжелых флокул, которые быстрее оседают и образуют более плотный осадок. В зависимости от системы эти полимеры могут быть катионными, неионными или анионными. Полимеры следует добавлять в количестве 2 - 20 фунтов (0,9-9 кг) на тонну твердых веществ (в сухом виде). Существуют два метода, позволяющие определить, добавка каких химических веществ дает наилучшие результаты: простая проверка на осаждение в цилиндрической емкости и проверка на сгущение с перемешиванием, см. Рис. 9.31, при очень малой скорости вращения мешалки - всего лишь 0,1-1,0 об/мин. После добавки химических веществ шлам перемешивают и подают в сгуститель с мешалкой. Эффективность обработки определяется путем измерения плотности проб шлама, взятых со дна химического стакана, и сравнения ее с концентрацией твердых веществ в несгущенном шламе. Альтернативный метод заключается в измерении процентной доли надосадочной жидкости в каждой пробе шлама при химической обработке и без химической обработки.

Если при гравитационном сгущении используется полимер, то очень важно правильно определить место, где следует вводить полимер, и степень его разбавления водой. Поскольку гравитационные сгустители, работающие на водоочистных установках уже в течение многих лет, специально не рассчитаны на применение полимеров, доступ к местам ввода часто весьма затруднен. Целесообразнее вводить полимеры либо в подающий насос непосредственно перед сгустите-

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ



**Рис. 9.31** Опытное устройство для сгущения шлама. Примечание: Результаты в значительной степени зависят от толщины слоя шлама; чем больше толщина слоя, тем медленнее происходит уплотнение. Продолжительность испытания может быть разной - от нескольких минут до нескольких часов; лучше всего определять время, необходимое для испытания, по графику зависимости уровня шлама от продолжительности испытания. По этому графику можно определить время, в течение которого уровень снижается на 1-2 дюйма (25-50 мм) (публикация с разрешения Eimco Division, Envirotech Corporation).

лем, либо в линию подачи шлама. Для оптимального распределения полимера в шламе следует определить, какое количество воды требуется для его разбавления, но при этом помнить, что основная задача заключается в удалении воды.

**Флотационное сгущение.** Наряду с гравитационным сгущением применяется флотационное сгущение. Этот способ обеспечивает получение более хороших результатов, чем при гравитационном сгущении, в тех случаях, когда удельный вес твердых веществ, подвергаемых сгущению, почти равен или не превышает удельный вес жидкости, из которой они должны быть удалены. Благодаря более высокой нагрузке по твердым веществам площадь, необходимая для сгустителя DAF (флотация растворенным воздухом), обычно не превышает 1/3 площади, которая требуется для гравитационного сгустителя.

Флотация может проводиться диспергированным или растворенным воздухом. При флотации диспергированным воздухом в флотационной камере образуются пузырьки размером более 100 мкм; они появляются в результате действия сдвигающих усилий, создаваемых механическими устройствами, на воздух, на-

гнетаемый в воду (Рис. 9.24). В процессе флотации растворенным воздухом, который был рассмотрен ранее при описании процесса осаждения, сгущаемый шлам или часть рециклового шлама перенасыщают воздухом под давлением. После сброса давления воздух начинает выделяться в виде мелких пузырьков размером от 10 до 100 мкм. Пузырьки воздуха прикрепляются к твердым частицам, благодаря чему частицы поднимаются вверх и накапливаются на поверхности.

Взвешенные частицы активного ила обычно трудно поддаются осаждению; однако в присутствии пузырьков растворенного воздуха и добавок полимера эти частицы, как правило, всплывают.

Для ускорения процесса флотационного сгущения (флотация растворенным воздухом) часто добавляют вспомогательные химические вещества. К ним относятся неорганические вещества, такие как хлорид железа (3) и известь, а также органические полиэлектролиты. Наиболее эффективными полиэлектролитами являются полиамины со средним молекулярным весом и флокулянты с очень высоким молекулярным весом. В большинстве случаев применяются катионные

флокулянты, которые наиболее успешно используются в процессе флокуляции активного ила. Наилучшие результаты обычно получают при добавке полимера в трубопровод в том месте, где наблюдается выделение пузырьков воздуха и где они вступают в контакт с твердыми частицами.

Выбор химических добавок, способствующих флотационному сгущению, зависит от характера шлама. Для того чтобы определить, какие полимеры будут способствовать образованию устойчивых флокул, часто используют стандартный метод осаждения в цилиндре. При помощи устройства, изображенного на Рис. 9.32, можно легко определить флотирруемость удаляемого шлама. Для разработки программы введения добавок химических веществ можно также использовать более сложное оборудование опытной лабораторной установки, показанной на Рис. 9.33. Это оборудование дает возможность почти точно моделировать условия работы сгустителей DAF на водоочистных сооружениях.



Рис. 9.32 Лабораторные устройства для изучения процесса флотации воздухом (публикация с разрешения Inflico Degremont Incorporated).

В заключение можно сделать вывод, что способ флотации растворенным воздухом может успешно применяться для сгущения плавающих твердых веществ. Применение способа флотационного сгущения для уплотнения ила обеспечивает целый ряд преимуществ по сравнению со способом гравитационного сгущения. Это в первую очередь относится к процессу уплотнения активного ила, который трудно поддается гравитационному сгущению. При гравитационном сгущении удаляемого активного ила редко удается получить уплотненный ил с содержанием твердых веществ более 2%. В процессе сгущения того же ила путем флотации растворенным воздухом обычно всплывают более 4% твердых веществ. Благодаря использованию воздуха ил (шлам) в процессе уплотнения будет оставаться свежим; перегнивание остатков ила, как в гравитационном сгустителе, исключается.

Также как и другие сгустители, флотационные установки рассчитаны на конкретные нагрузки по твердым веществам и определенную интенсивность па-

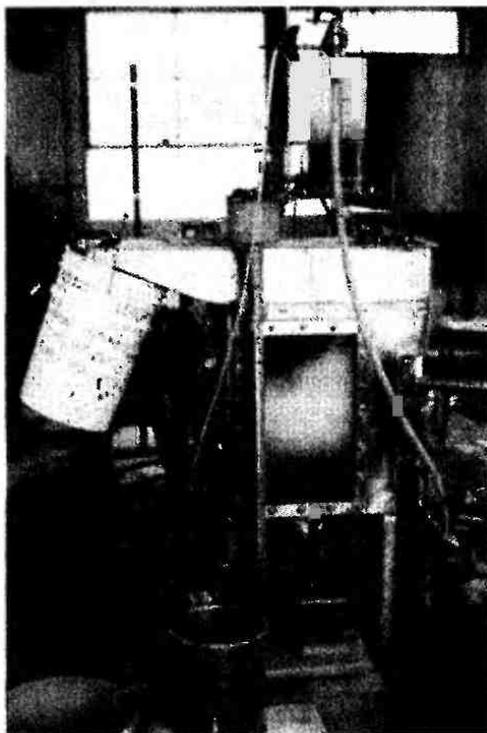


Рис. 9.33 Опытная установка для оценки результатов флотации растворенным воздухом при решении определенных проблем очистки сточных вод (публикация с разрешения Komline-Sanderson Engineering Corporation).

дения уровня. Нагрузка по твердым веществам без добавления химических веществ составляет 1-2 фунта сухих твердых веществ в час на кв. фут (5-10 кг/час на м<sup>2</sup>); при добавлении химических веществ нагрузка может быть увеличена в два раза. Важным параметром процесса флотации растворенным воздухом является отношение объема воздуха к количеству твердых веществ, от него зависит скорость, с которой твердые вещества всплывают на поверхность. Величина этого отношения для определенного вида шлама зависит от таких характеристик, как, например, индекс объема ила (SVI). Отношение объема воздуха к количеству твердых частиц изменяется в пределах от 0,02 до 0,05.

Моделирование процесса сгущения в малом масштабе возможно в ходе опытов с использованием колонки для флотации растворенным воздухом. Это устройство служит для определения флотуемости конкретного шлама и оценки эффективности различных химических веществ, способствующих улучшению процесса флотации, либо способности к захвату твердых веществ, либо их плотности, либо того и другого показателя.

*Центрифугирование.* Обезвоживание или сгущение твердых веществ может также проводиться путем центрифугирования. Широко применяются центрифуги трех типов: корзиночная центрифуга (центрифуга с сетчатым барабаном), роторная центрифуга и дисковая центрифуга с выгрузкой шлама через сопла, од-

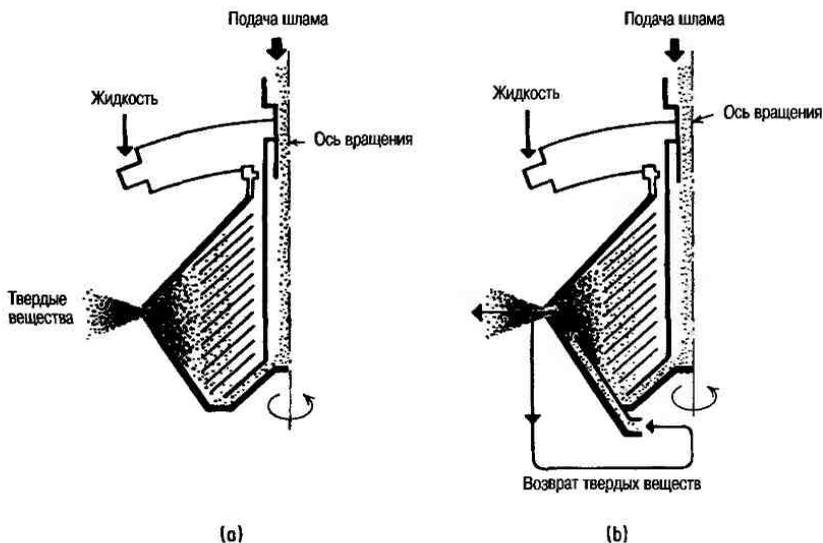


Рис. 9.34 Схема нескольких режимов работы дисковой центрифуги: (а) основной режим работы; (б) с возвратом твердых веществ.

нако для обезвоживания шлама наиболее часто применяются корзиночные и роторные центрифуги.

Сгущение шлама перед дальнейшим обезвоживанием можно осуществлять в дисковой центрифуге с выгрузкой осадка через сопла (Рис. 9.34), хотя такие центрифуги применяются главным образом для разделения жидкостей. Центрифуга такого типа может успешно использоваться для сгущения шлама, содержащего однородные твердые вещества с частицами очень малого размера, так как создаваемые ей центробежные силы больше, чем у роторной центрифуги.

Шлам подается в центрифугу в верхней ее части по центру, а затем направляется в зону, находящуюся с наружной стороны дисков (Рис. 9.34а). Комплект дисков установлен в центрифуге таким образом, что расстояние между ними составляет от 0,10 до 0,25 дюйма (2,5-6,5 мм). При нагнетании шлама через это узкое пространство твердые вещества оседают. Поскольку расстояние между дисками очень небольшое, твердые вещества также проходят очень небольшой путь. Осажденные твердые вещества соскальзывают по обратной стороне дисков, выходят из барабана центрифуги, где перед выгрузкой через расположенные на периферии сопла происходит их уплотнение. Жидкость проходит под слоем уплотненного шлама и сбрасывается в центральной части центрифуги. Поскольку в дисковой центрифуге с выгрузкой осадка через сопла все расстояния очень ограничены, то при уплотнении шлама, содержащего крупные куски твердых веществ, она часто забивается. По этой причине перед подачей шлама в центрифугу его пропускают через сита для отделения крупных кусков.

### **ОБЕЗВОЖИВАНИЕ - РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

Обезвоживание - это, как правило, конечная стадия разделения жидкостей и твердых веществ. На этой стадии ставится задача получить осадок (кек) такой плотности, чтобы его можно было в виде твердых отходов транспортировать к

месту его утилизации (или захоронения). Операция обезвоживания обычно проводится после операций осветления и сгущения. При очистке сточных вод способ обезвоживания часто зависит от характера твердых веществ, подлежащих обезвоживанию, а также от технологии утилизации (или уничтожения) твердых отходов. Если осадок направляется на сжигание, как, например, необработанный осадок или активный ил после очистки сточных вод, то следует обеспечить максимально возможную степень обезвоживания, для того чтобы свести к минимуму потребность в топливе, необходимом для сжигания. Если твердые вещества используются в ходе выполнения программы мелиорации земли или направляются на захоронение, то высокая степень их обезвоживания не требуется.

*Центрифугирование.* Центрифугирование уже давно используется для обезвоживания и для сгущения, о котором говорилось выше. Важное значение имеет правильный выбор типа центрифуги, так как ее конструктивные характеристики рассчитаны на выполнение определенных задач. Центрифугирование очень часто используется для обезвоживания, так как этот способ имеет целый ряд преимуществ, среди которых следует отметить компактность конструкции центрифуги, ее высокую пропускную способность и относительную простоту в эксплуатации. Для работы центрифуги требуется очень простое вспомогательное оборудование.

*Роторная центрифуга.* Для проведения процессов обезвоживания, в отличие от сгущения, обычно используется роторная центрифуга. Центрифуги этого типа широко применяются на городских станциях очистки сточных вод, целлюлозно-бумажных заводах, в сталепрокатных цехах, на текстильных фабриках и нефтеперерабатывающих заводах. Кроме того, они находят широкое применение в горной промышленности, например, при подготовке и обогащении углей и обработке твердых отходов. В районе с более умеренным климатом они могут устанавливаться и работать на открытом воздухе.

По своему конструктивному исполнению роторные центрифуги могут быть трех типов: с коническим, цилиндрическим и конически-цилиндрическим ротором. Центрифуги с коническим ротором обеспечивают максимальную степень обезвоживания твердых веществ, однако при этом ухудшается качество очистки сбрасываемой жидкости вследствие большой площади наклонной поверхности на небольшой объем жидкости. Центрифуги с цилиндрическим ротором имеют сравнительно большую толщину слоя сбрасываемой жидкости по всей длине центрифуги и обеспечивают высокую прозрачность сбрасываемой жидкости, однако степень обезвоживания в этом случае несколько ниже.

Наиболее широкое применение находит центрифуга с конически-цилиндрическим ротором (Рис. 9.35). Это - достаточно гибкая конструкция, в которой путем изменения толщины слоя в целях обеспечения заданных рабочих характеристик можно добиться нужного соответствия между качеством получаемого кека и качеством сбрасываемой жидкости. Центрифуга с конически-цилиндрическим ротором состоит из вращающегося узла, включающего в себя барабан (ротор) и транспортер, соединенные посредством специальной системы зубчатых колес, приводящей барабан и транспортер во вращение; вращение происходит в одном направлении, но с разной скоростью. Скорость вращения роторных центрифуг обычно составляет 1500 - 2500 об/мин. Скорость транспортера обычно на 50 - 150 об/мин меньше. С одной стороны барабан имеет форму конуса, благодаря чему образуется наклонная плоскость, где и происходит обезвоживание осадка, который при помощи транспортера перемещается по наклонной плоскости к выпускным отверстиям. Осветленная надосадочная жидкость сбрасывается через водослив или удаляется при помощи водоотделителя. Если сбрасываемая жидкость и кек отводятся с одной стороны барабана, то речь идет о центрифуге с параллельным потоком; если же они выпускаются из центрифуги с противоположных сторон барабана, то - о центрифуге с противотоком.

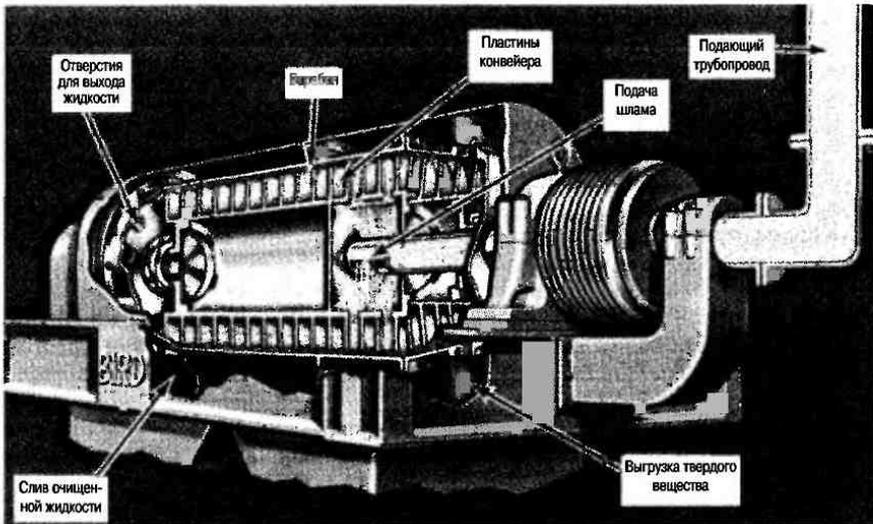


Рис. 9.35 Разрез роторной центрифуги непрерывного действия в горизонтальном исполнении, на котором видны основные конструктивные особенности (публикация с разрешения Bird Machine Company, Inc.).

Подлежащий обезвоживанию шлам подается во вращающийся барабан по трубопроводу, который входит в полость вала вращающегося винтового транспортера и через отверстия распределяется в слое, находящемся внутри вращающегося барабана (Рис. 9.36). На внутренней стенке барабана центрифуги имеет место концентрическое движение шлама по окружности. Твердые вещества под действием центробежных сил осаждаются на периферийной поверхности вращающегося барабана. Толщина слоя шлама в барабане и его объем могут быть изменены путем регулировки положения стенок водослива или водоотделителя. Сливаемая жидкость удаляется насосом или самотеком. Винтовой вращающийся транспортер выталкивает твердые вещества в коническую секцию барабана, где происходит их удаление из воды, а вода после удаления твердых веществ отводится обратно.

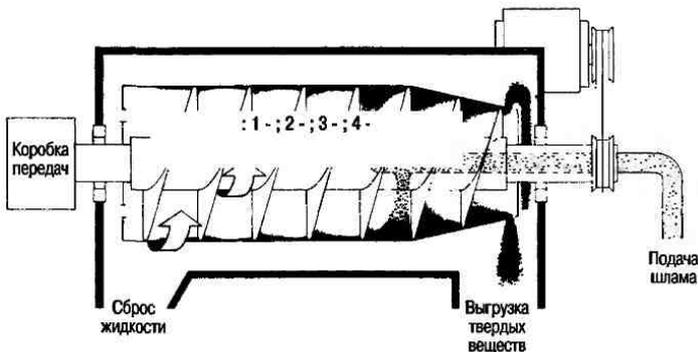


Рис. 9.36 Работа роторной центрифуги (публикация с разрешения Sharples Division, Pennwalt Corporation.).

Подача шлама должна осуществляться бестолчковыми (безимпульсными) насосами. Обычно рекомендуется использовать объемные насосы с увеличивающейся полостью, так как они обеспечивают вытеснение объема жидкости без пульсаций. Насосы для подачи шлама и химических веществ должны иметь блокировку для автоматического отключения в случае сбоя в процессе центрифугирования или транспортировки кека. На случай останова центрифуги должна быть предусмотрена система промывки ее водой перед отключением. Это необходимо во избежание образования скоплений твердых веществ, что может привести к дисбалансу и, следовательно, к возникновению вибраций. Как правило, в центрифуге целесообразнее проводить обезвоживание шламов, которые по своему характеру легко поддаются разделению и уплотнению путем простой седиментации с получением кека максимальной плотности.

*Теоретическое обоснование.* Роторную центрифугу можно сравнить с горизонтальным осветлителем, см. рис. 9.37. И в том и в другом случае процесс обезвоживания осуществляется по закону Стокса:

$$V = \frac{2R^2(S_1 - S_2)g}{9\mu}$$

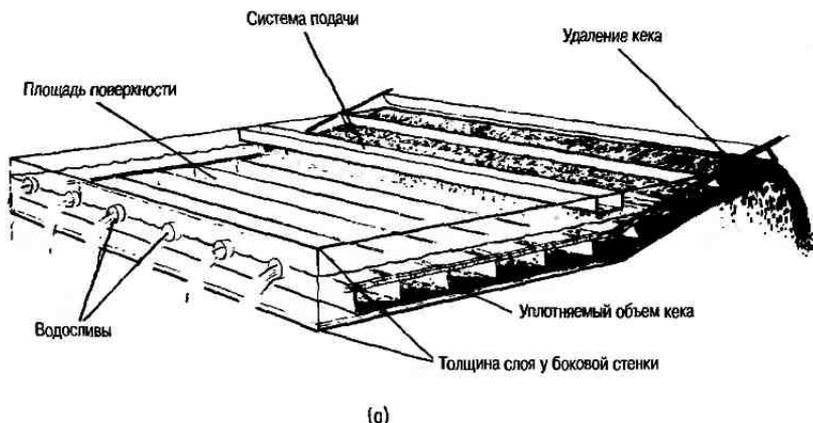
где:  $V$  - скорость осаждения  
 $R$  - радиус частиц  
 $S_1$  - удельный вес частиц  
 $S_2$  - удельный вес жидкости  
 $g$  - ускорение свободного падения по действием силы тяжести  
 $\mu$  - вязкость

Существенное отличие процессов седиментации и центрифугирования заключается в том, что при центрифугировании G-фактор увеличивается с 1,0 до 2000-3000. Еще одно отличие состоит в том, что большая гравитационная сила, действующая в центрифуге, уменьшает необходимое время пребывания в аппарате, так что частицы в процессе осаждения проходят лишь очень небольшое расстояние, измеряемое не в футах, а в дюймах.

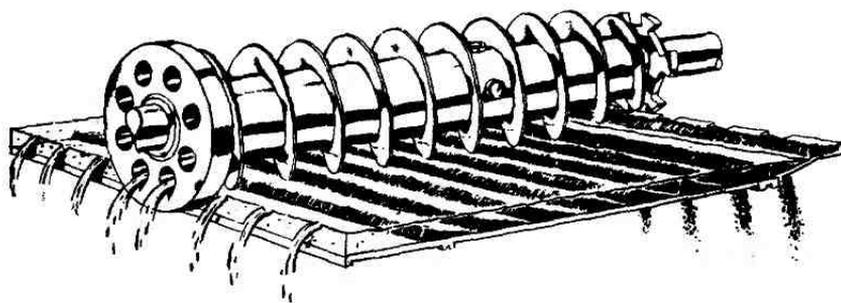
Выбор центрифуги для обезвоживания в каждом конкретном случае следует осуществлять на основе нескольких конструктивных параметров; наиболее важными из них являются конструкция барабана (ротора), частота вращения ротора и скорость вращения винтового транспортера.

С увеличением длины барабана увеличивается время пребывания в аппарате, и в результате получают более сухой кек и более прозрачную жидкость. Однако возрастает потребность в электроэнергии, так как расход электроэнергии прямо пропорционален объему шлама в центрифуге. Увеличение диаметра барабана центрифуги также, как и увеличение его длины, при постоянной скорости подачи обеспечивает получение более сухого кека и более прозрачной жидкости. Увеличение диаметра барабана центрифуги приводит не только к повышению потребляемой мощности, но и к необходимости более точной балансировки, поскольку происходит смещение центра тяжести на еще большее расстояние от центра.

Вполне вероятно, что увеличение частоты вращения барабана обеспечивает получение более сухого кека и более прозрачной жидкости, но при этом возрастает и износ машины. Для центрифугирования абразивных материалов предпочтительнее использовать низкоскоростные центрифуги. С увеличением перепада скоростей транспортера пропускная способность центрифуги возрастает, но качество обезвоживания и очистки сбрасываемой жидкости снижается. Хотя частота вращения барабана и транспортера считаются конструктивными параметрами, на действующих центрифугах они могут быть изменены путем замены шкивов и коробок передач, следовательно, их можно рассматривать и как



(a)



(b)

**Рис. 9.37** Центрифуга имеет те же основные характеристики, что и осветлитель. Ее можно представить как осветлитель, днище которого как бы обернуто по окружности вокруг центральной линии так, чтобы он мог вращаться, обеспечивая высокие значения  $g$  (публикация с разрешения Sharples Division, Pennwalt Corporation.).

эксплуатационные параметры. На некоторых новых центрифугах имеется возможность изменения скорости транспортера во время работы центрифуги.

Для получения желаемых результатов при обезвоживании шлама в центрифуге следует привести в соответствие следующие параметры:

1. **Скорость потока шлама:** Скорость подачи шлама - один из наиболее важных параметров, от которого зависит и прозрачность сбрасываемой жидкости, и степень обезвоживания шлама. С увеличением скорости потока шлама повышается пропускная способность центрифуги, однако при этом снижается качество очистки жидкости и обезвоживания осадка. (Рис. 9.38). При слишком высоких скоростях потока наблюдается «захлебывание» машины. При очень низких скоростях потока качество обезвоживания осадка может быть очень хорошим, однако очень быстро происходит износ транспортера. Скорость подачи шлама в машину должна быть максимально высокой, но не являться причиной уноса слишком мелких частиц твердого вещества в сбрасываемую жидкость.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

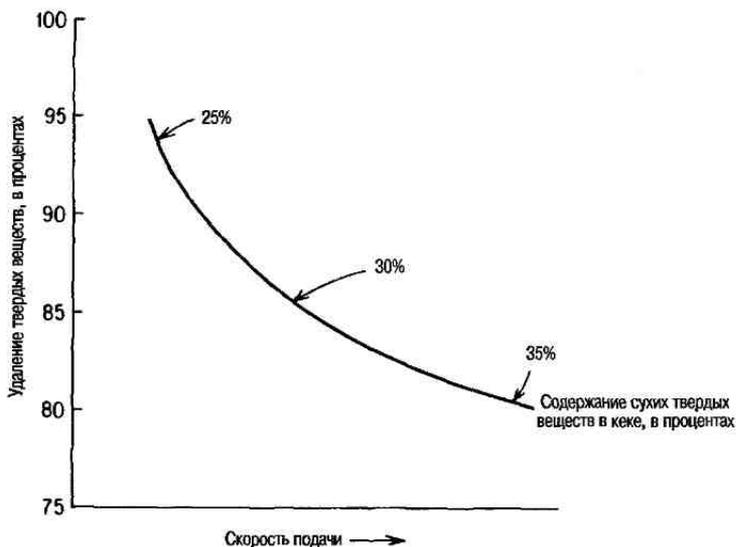


Рис. 9.38 Типичная рабочая характеристика центрифуги при обезвоживании перегнившего осадка коммунально-бытовых сточных вод после первичной очистки.

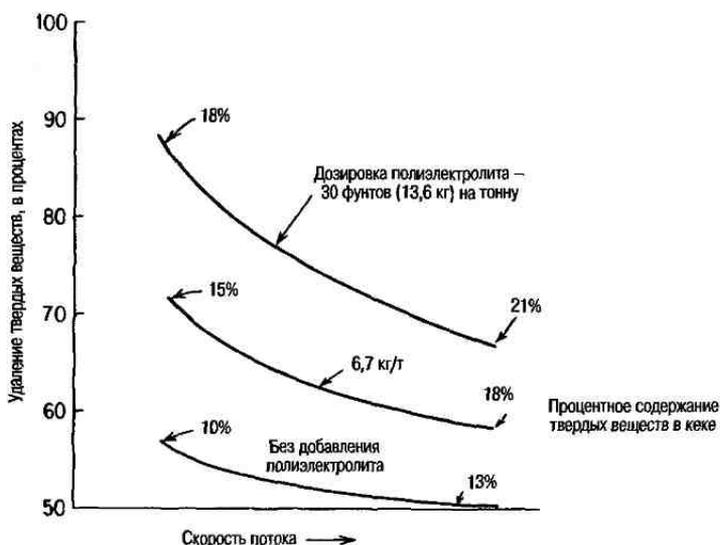


Рис. 9.39 Изменение рабочей характеристики центрифуги при обработке полиэлектролитом.

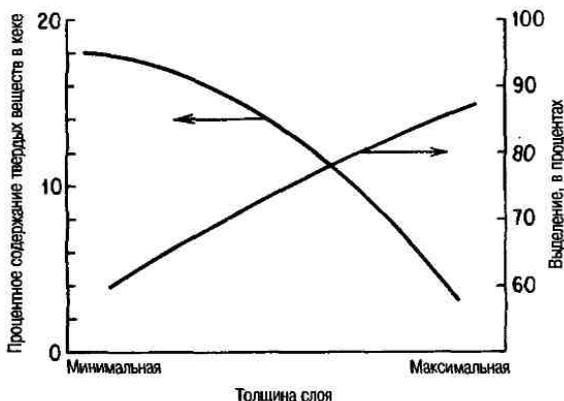
2. **Химическая обработка шлама.** Для повышения качества разделения в центрифуге успешно применяются полиэлектролиты. Кроме того, они могут способствовать увеличению пропускной способности центрифуги и расширению спектра характеристик шламов, обезвоживание которых можно осу-

ществлять в центрифуге. Наиболее активными являются высокомолекулярные полимеры, анионные, неионные или катионные, в зависимости от шлама, подвергаемого обезвоживанию. Степень очистки воды от твердых веществ и качество обезвоживания кека может изменяться в широких пределах в зависимости от дозировки химических веществ (Рис. 9.39). Применение веществ, способствующих флокуляции, иногда снижает качество обезвоживания осадка вследствие захвата мельчайших частиц твердых веществ. К параметрам, влияющим на эффективность химической обработки шлама, относятся дозировка химических веществ, степень разбавления водой и место их ввода. Для выбора наиболее подходящего полимера и приблизительной дозировки следует провести лабораторные опыты по осаждению в цилиндрическом сосуде. Точная дозировка может быть определена только на центрифуге. Если в центрифуге ввод полимера осуществляется в нескольких местах, то дозировку следует определить для всех мест ввода полимера. Внутри центрифуги предусмотрено место ввода полимера в слой шлама после удаления тяжелых легко осаждающихся твердых частиц. Однако в ряде случаев целесообразнее добавлять полимер в общий поток шлама; при этом более тяжелые частицы способствуют образованию мостиковых связей и флокуляции более мелких частиц. Поскольку в любом случае химическая обработка должна быть проведена за очень короткий период времени, очень важно, чтобы степень разбавления полимера обеспечивала хорошее распределение его в шламе и исключала перегрузку машины разбавляющей водой.

3. *Толщина слоя:* Толщина слоя определяет объем шлама и влияет как на качество осветления, так и на степень обезвоживания осадка. При уменьшении толщины слоя освобождается зона, более удобная для дренажа, увеличивается продолжительность процесса обезвоживания и повышается степень обезвоживания; и наоборот, при увеличении толщины слоя повышается качество осветления, так как увеличивается время пребывания в аппарате. Тем не менее, как и при седиментации, слишком большая толщина слоя не позволяет частицам своевременно попасть в зону осаждения и не исключает их унос сбрасываемой жидкостью. Согласно теории самое хорошее качество очистки может быть обеспечено при минимально возможной толщине слоя в барабане или отстойнике. На практике это не всегда удается осуществить. При малой толщине слоя имеют место высокие линейные скорости жидкости и возврат неоседающих твердых частиц во взвешенное состояние. Кроме того, при малой толщине слоя твердые частицы во время вращения транспортера, как правило, вновь распределяются в жидкости так же, как это происходит вследствие турбулентности в зоне подачи. Таким образом можно сделать вывод о том, что оптимальный режим работы может быть обеспечен при средней толщине слоя. Увеличение толщины слоя сверх оптимального предела не улучшает качество очистки жидкости, так как время пребывания в аппарате и расстояние, которое частицы преодолевают в процессе осаждения, прямо пропорциональны толщине слоя. Чем меньше толщина слоя в центрифуге, тем больше продолжительность обезвоживания твердых веществ на наклонной поверхности при выходе из слоя и, как правило, выше степень обезвоживания осадка (Рис. 9.40). Однако имеет место недостаточное уплотнение и обезвоживание мелких частиц у стенок барабана под слоем воды, и капиллярные силы могут препятствовать дренажу жидкости из имеющихся в осадке пустот при перемещении по наклонной поверхности. В этом случае небольшая толщина слоя не дает никаких преимуществ, и фактически при большей толщине слоя легче осуществлять перемещение и удаление таких твердых веществ из шлама.

Для точного определения рабочих параметров центрифуги в каждом конкретном случае необходимо учитывать все условия. Изменения следует вносить постепенно с интервалами в 10-15 минут.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ



**Рис. 9.40** Влияние толщины слоя на рабочие характеристики центрифуги. С увеличением толщины слоя уменьшается площадь зоны для обезвоживания кека, однако увеличивается время пребывания в аппарате.

**Корзиночная центрифуга.** Для обезвоживания шлама может также использоваться корзиночная центрифуга. Обезвоживание в такой центрифуге (Рис. 9.41) - периодический процесс. Шлам поступает сверху по подводящему трубопроводу в нижнюю часть вблизи днища вращающегося барабана. В центрифуге со сплошным (неперфорированным) ротором-барабаном для сбора сбрасываемой из центрифуги жидкости используется водоотделитель или она просто сливается через водослив, находящийся в верхней части барабана. Центрифуга с перфорированным ротором-барабаном имеет барабан с отверстиями, похожий на барабан автоматической стиральной машины. В центрифуге этого типа на внутренней поверхности барабана имеется фильтрующий материал, и вода под действием центробежных сил проходит через кек и фильтрующий материал, выходит из барабана наружу и отводится. После загрузки машины скорость повышается, чтобы обеспечить разделение. После сброса жидкости происходит снижение скорости вращения центрифуги с целью разгрузки. Затем для извлечения кека в барабан вводится нож или специальный очиститель, напоминающий плуг. Этот «плуг» имеет гидропривод и отрегулирован таким образом, что он врезается в стенки барабана.

Корзиночные центрифуги применяются в тех случаях, когда выделение твердых веществ и степень обезвоживания имеют особенно важное значение. Поскольку центрифуги с перфорированным ротором-барабаном легко могут быть оборудованы разбрызгивателями промывной воды, они часто используются в технологических процессах, где после обезвоживания требуется очистка и промывка кека, например, на предприятиях фармацевтической промышленности.

**Оценка параметров системы.** Для того чтобы определить, будет ли обеспечено требуемое качество, следует установить некоторые критерии эффективности работы системы. Значение указанных ниже критериев будет определяться в зависимости от того, какие результаты должны быть получены, имеются ввиду степень обезвоживания или прозрачность сбрасываемой воды.

**Выделение твердых веществ.** Эффективность обезвоживания на центрифуге обычно характеризуется количеством выделенного твердого вещества, которое представлено процентным содержанием в выгружаемом после обезвоживания шлама кеке твердых взвешенных веществ, содержавшихся в шламе, подаваемом на обезвоживание. Ниже приведена формула для расчета количества выделенного твердого вещества:

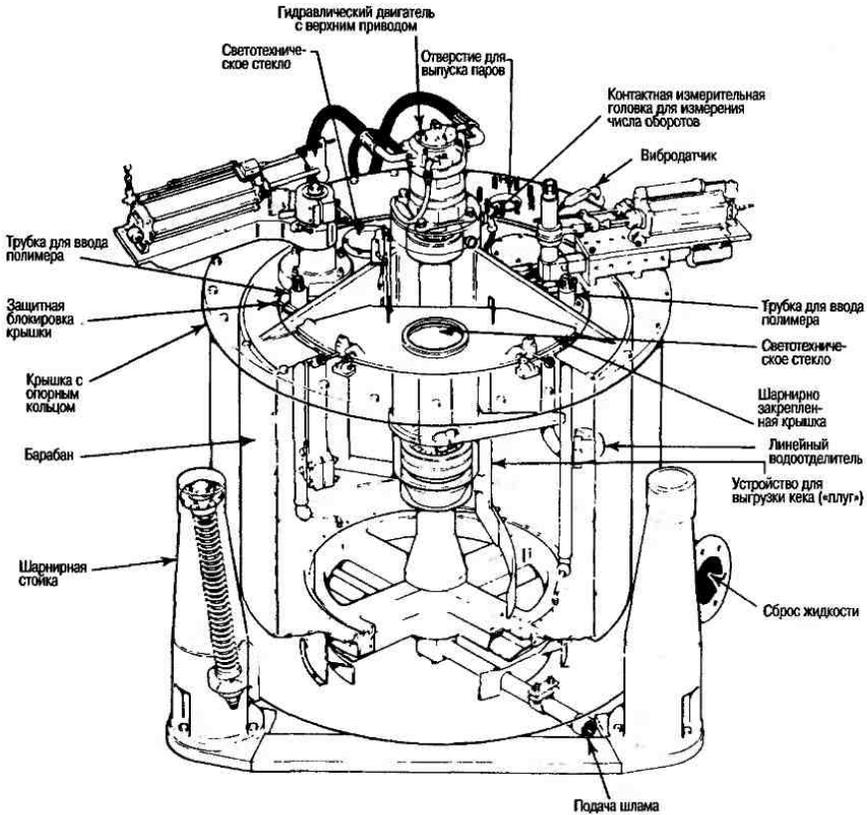


Рис. 9.41 Разрез, на котором показаны типичные детали корзиночной центрифуги, используемой для обезвоживания шлама, плохо поддающихся разделению, и шлама, содержащих абразивные вещества (публикация с разрешения DeLaval Separator Company).

$$\% \text{ efficiency} = \frac{C_i - C_o}{C_i} \times 100$$

где: % efficiency - эффективность, в процентах;  $C_i$  - концентрация твердых веществ в подаваемом на обезвоживание шламе, мг/л, а  $C_o$  - концентрация твердых веществ в жидкости, сбрасываемой из центрифуги, мг/л.

Следует отметить, что при расчете по этой формуле не принимается во внимание количество растворенных твердых веществ, которое также необходимо учитывать при центрифугировании сточных вод, образующихся в результате химических процессов, например, таких как 10%-ный рассол. Если водная суспензия содержит твердые вещества в количестве менее 500 мг/л и содержание твердых веществ в шламе, подаваемом на обезвоживание, превышает 2%, то в большинстве случаев расчет установок можно выполнять по вышеприведенной формуле.

**Выход центрифуги.** Выход центрифуги - это количество получаемого кека, выраженное в фунтах сухого вещества (x 0,454, кг) в час. Он не является

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

показателем эффективности работы центрифуги, так как выход твердого вещества может быть высоким при плохом качестве сбрасываемой жидкости. Выход можно рассчитать путем умножения веса влажного кека, выраженного в фунтах/час, на количество твердого (сухого) вещества во влажном кеке, выраженное в процентах. Например, при получении 2100 фунтов (953 кг) влажного кека в час с содержанием твердого вещества 30% выход равен 700 фунтам (318 кг) сухого твердого вещества в час.

**Качество сбрасываемой жидкости.** Качество сбрасываемой жидкости характеризуется количеством содержащихся в ней взвешенных твердых веществ и непосредственно связано с количеством выделенных твердых веществ. Твердые частицы, обнаруживаемые в сбрасываемой жидкости, как правило, имеют очень маленький размер. Поскольку эту жидкость обычно направляют на отстаивание и возвращают в систему, то в конечном счете при работе центрифуги с плохо очищенной жидкостью в системе будут накапливаться мелкие твердые частицы, что приведет к уменьшению количества выделенного твердого вещества. С другой стороны, полное 100%-ное выделение твердых веществ невыгодно с экономической точки зрения и не является необходимым, поскольку такие требования к установке не предъявляются.

**Содержание твердых веществ в кеке.** Требуемая степень обезвоживания осадка зависит от планов в отношении утилизации твердых веществ. Если они подлежат сжиганию, то влагосодержание кека должно быть очень низким. Поскольку получение более сухих твердых веществ связано с более высокими затратами на обезвоживание, износом винтового транспортера и уменьшением выхода, содержание твердых веществ в кеке не должно быть выше, чем это фактически необходимо для его окончательной утилизации.

**Вакуум-фильтрация.** Вращающиеся вакуумные фильтры в течение многих лет применяются на промышленных и городских водоочистных установках для обезвоживания удаляемого шлама. Кроме того, они используются во многих технологических процессах, таких как варка целлюлозы на целлюлозных заводах. В горной промышленности вакуумные фильтры широко применяются при выемке угля и переработке руды. Содержание твердых веществ в осадке на фильтре в значительной степени зависит от характера шлама, подаваемого на обезвоживание. При обезвоживании шлама, содержащего неорганические вещества, содержание твердых веществ в фильтровальной лепешке может составлять 70%, тогда как при обезвоживании активного ила - только 20%.

Вращающийся вакуумный фильтр представляет собой перфорированный цилиндрический барабан, вращающийся в чане с суспензией, подлежащей обезвоживанию. Внутри создается вакуум, а процесс разделения твердых веществ и жидкости завершается отводом жидкости через фильтрующий материал, на котором остаются твердые вещества, удаляемые отдельно. При вращении барабана фильтрующий материал обеспечивает непрерывное выполнение следующих операций в определенной последовательности (Рис. 9.42).

1. **Образование осадка.** На этой стадии барабан погружен в чан с суспензией и в системе создан вакуум. Первый слой твердых веществ, образующийся на фильтрующем материале, выполняет роль фильтра в последующем процессе образования осадка. Поэтому желательно, чтобы образование осадка происходило постепенно.
2. **Экстракция жидкости или обезвоживание.** Экстракция жидкости или обезвоживание также проводятся под вакуумом. Вода из осадка на фильтре удаляется через фильтрующий материал во внутреннюю полость барабана, а оттуда - в сборник фильтра.
3. **Удаление осадка на фильтре.** Осадок может быть удален из барабана одним из нескольких способов, рассмотренных ниже.

4. *Промывка фильтрующего материала.* Эта конечная операция цикла работы вакуумного фильтра может выполняться непрерывно либо периодически. Обычно используются устройства для распыления воды под высоким давлением. Эти устройства служат для удаления частиц твердых веществ, которые могут накапливаться и загрязнять фильтрующий материал. Перед появлением необходимости в регулярной промывке фильтрующего материала кислотным раствором. Такая промывка в первую очередь требуется при использовании для химической обработки хлорида железа (3) и извести.

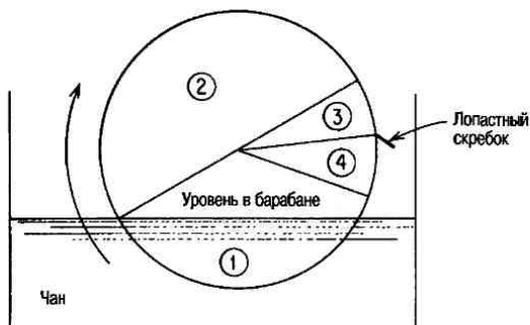


Рис. 9.42 Последовательность операций в вакуумном фильтре с вращающимся барабаном.

*Типы вакуумных фильтров.* Существует несколько типов вращающихся вакуумных фильтров. В барабанном фильтре (Рис. 9.43) для удаления фильтровальной лепешки используется «снимающий скребок». В зоне выгрузки иногда дополнительно проводится обратная промывка фильтра под давлением. Воздух под давлением, поступающий из барабана непосредственно перед тем, как приводится в действие скребок, разрыхляет осадок, который затем удаляется снимающим скребком. В фильтрах этого типа фильтрующий материал никогда не удаляется с поверхности барабана. Фильтрующий материал может представлять собой сетку из нержавеющей стали или ткань из синтетического химического или натурального волокна. Наиболее часто применяются такие материалы, как нейлон, полипропилен или полиэтилен. Пористость этих материалов может изменяться в широких пределах, благодаря чему возможно использование этих материалов в самых различных конкретных условиях. При выборе фильтрующего материала следует помнить, что он должен иметь достаточно небольшую пористость для получения фильтрата, соответствующего установленным требованиям, однако при этом должна быть исключена забивка фильтрующего материала. Необходимо также обратить внимание на совместимость фильтрующего материала с фильтруемой суспензией.

Второй тип вакуумных фильтров - ленточный фильтр (Рис. 9.44), в котором фильтрующий материал представляет собой непрерывную ленту, переходящую с поверхности барабана на валик разгрузочного устройства, имеющий небольшой радиус. При таком резком изменении кривизны траектории движения обычно происходит отделение фильтровальной лепешки от фильтрующего материала. В некоторых случаях для обеспечения максимального выхода необходимо дополнительно использовать снимающий скребок. Преимущество такого фильтра по сравнению с барабанным фильтром состоит в том, что промывка фильтрующего материала проводится с обеих сторон.

В фильтре с цилиндрическими винтовыми пружинами (Рис. 9.45) имеются цилиндрические винтовые пружины из нержавеющей стали, расположенные во-

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

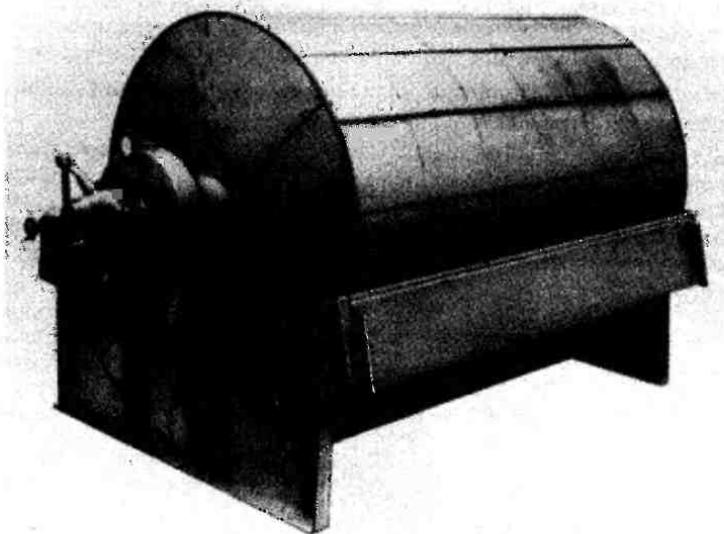


Рис. 9.43 Типичный вакуумный фильтр с вращающимся барабаном в сборе (публикация с разрешения Dorr-Oliver, Inc.).

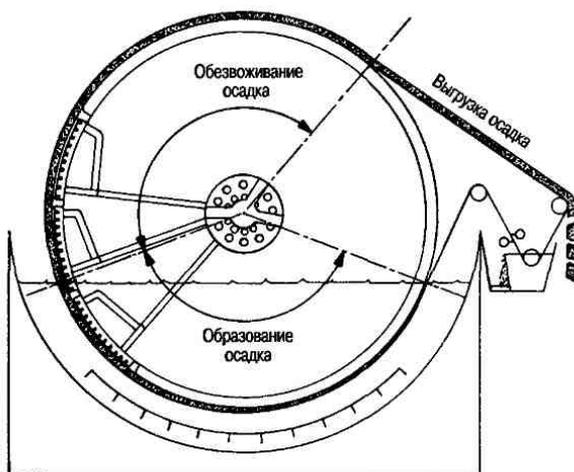


Рис. 9.44 Особенности конструкции и последовательность операций в вакуумном ленточном фильтре с вращающимся барабаном.

круг барабана в два ряда. Эти пружины образуют временное покрытие, выполняющее роль фильтрующего материала. После завершения цикла обезвоживания эти два ряда пружин снимают с барабана и разделяют таким образом, что при помощи установленного в заданное положение оловянного прутка можно снять фильтровальную лепешку с нижнего ряда цилиндрических винтовых пружин и отделить от верхнего ряда пружин. После этого каждый ряд пружин про-

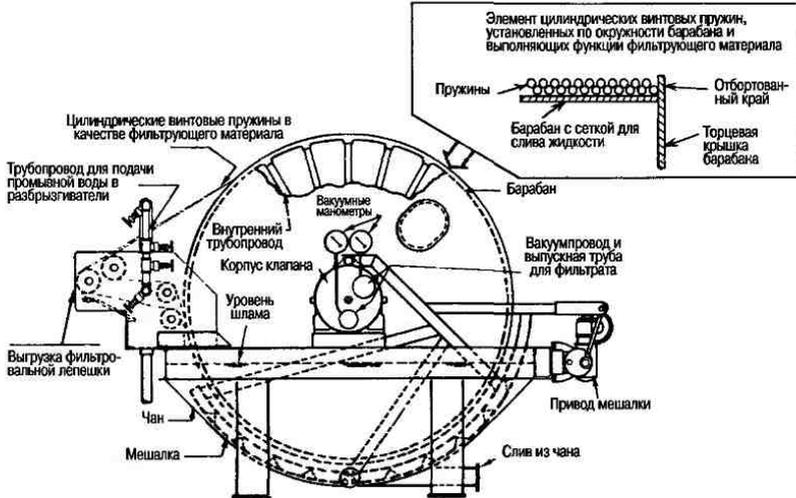


Рис. 9.45 Поперечный разрез фильтра с цилиндрическими винтовыми пружинами (публикация с разрешения *Komline-Sanderson Engineering Corporation*).

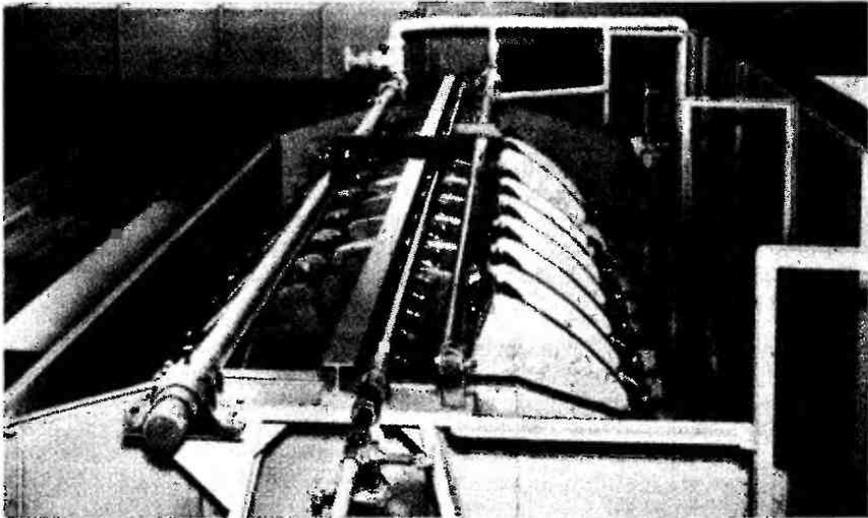


Рис. 9.46 Дисконный вакуумный фильтр, используемый для обезвоживания твердых веществ, образующих плотный осадок (публикация с разрешения *Dorr-Oliver Incorporated*).

мывают отдельно при помощи устройств для разбрызгивания воды и по рифленым выравнивающим роликам снова устанавливают на барабан. Благодаря удобной системе выгрузки фильтровальной лепешки фильтр с цилиндрическими винтовыми пружинами часто используется для обезвоживания шлама, когда возникают проблемы с выгрузкой осадка.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

Четвертый тип вакуумного фильтра - дисковый фильтр непрерывного действия (Рис. 9.46), в основном работающий по тому же принципу, что и другие вакуумные фильтры, за исключением того, что фильтрующая поверхность находится по обеим сторонам нескольких дисков, установленных перпендикулярно оси вращающегося горизонтального вала. Фильтрат собирается с каждого диска, а осадок удаляется при помощи скребков.

**Вспомогательное оборудование.** Для работы вращающихся фильтров требуется целый ряд вспомогательных устройств. К ним относятся вакуумный насос, ресивер, насос для фильтрата, шламовый насос и оборудование для химической обработки.

Каждый фильтр, как правило, имеет свой собственный вакуумный насос. Применяются различные типы вакуумных насосов: возвратно-поступательные, нагнетательные поршневые, центробежные или ротационные с положительной высотой всасывания. Возвратно-поступательные насосы имеют наибольшую производительность в условиях высокого вакуума – 20-25 дюймов рт. ст. (508-635 мм рт. ст.). Требуемая производительность вакуумного насоса частично определяется в зависимости от пористости фильтрующего материала. При замене одного фильтрующего материала другим, отличающимся более высокой пористостью, мощность вакуумного насоса может оказаться недостаточной. Во время работы об этом может свидетельствовать неспособность вакуумной системы предотвращать обратный поток фильтрата, когда барабан при вращении поднимается выше уровня шлама в чане. Разумеется, причиной неудовлетворительной работы вакуумной системы может также стать обычный износ или плохое техническое обслуживание.

Для каждого вакуумного фильтра между клапаном фильтра и вакуумным насосом должен быть предусмотрен ресивер. Этот ресивер выполняет функции сепаратора воздуха и фильтрата, а также является емкостью для фильтрата на всасе насоса для фильтрата.

Для подачи шлама могут применяться поршневые и диафрагменные насосы, или насосы с увеличивающейся полостью. Они должны быть установлены с таким расчетом, чтобы их мощность при заданных параметрах оставалась постоянной, и должны иметь взаимоблокировку с датчиком уровня для прекращения подачи при заранее определенном предельно высоком уровне жидкости в фильтрационном чане и ее автоматического возобновления, когда фильтр будет готов к продолжению работы. Каждый фильтр должен иметь отдельный насос для каждого комплекта емкостей для химической обработки шлама. На насосах должны быть предусмотрены счетчики ходов поршня или какое-либо другое суммирующее устройство для измерения потока жидкости.

Оборудование для химической обработки включает складские емкости для химикатов, резервуары для химической обработки шлама, а также системы приготовления и подачи химических веществ. В качестве резервуаров для химической обработки шлама могут быть использованы резервуары в горизонтальном и вертикальном исполнении или горизонтальные вращающиеся барабаны. Для того чтобы максимально сохранить флокулы, поток шлама из резервуара для химической обработки должен подаваться в фильтрационный чан самотеком. Для обеспечения оптимального перемешивания шлама и флокуляции в меняющихся условиях резервуары для химической обработки шлама должны быть оснащены мешалками с регулируемыми приводами, кроме того, должны быть предусмотрены съемные водосливы и несколько точек ввода химических веществ. В зависимости от конструкции мешалок пределы регулирования скорости их вращения должны составлять от 10 до 60 об/мин.

Для эффективной работы вакуумного фильтра необходимо привести в соответствие несколько параметров. Для достижения желаемых результатов эти параметры должны быть отрегулированы с учетом того, что в каждом конкретном случае подаваемый на фильтрацию шлам имеет разный состав и неодинаковую способность к обезвоживанию. Любые изменения в сторону увеличения

необходимо вносить постепенно, с учетом того, что на адаптацию системы к новым условиям требуется не менее  $1/2$  часа. Если фильтрационный чан заполнен шламом, химическая обработка которого не была проведена надлежащим образом, то лучше опорожнить чан и повторить выполненные операции.

**Химическая обработка шлама:** К химическим веществам, которые применяются для обработки шлама и способствуют коагуляции и флокуляции твердых частиц в суспензии, относятся полиэлектролиты, хлорид трехвалентного железа и известь. С увеличением размера флокул упрощается процесс фильтрации и снижается риск засорения фильтра. При использовании хлорида железа (3) и извести на фильтрующем материале возможно образование отложений, для удаления которых требуется периодическая промывка кислым раствором. Для соответствующей коагуляции и флокуляции шлама перед вакуумным фильтрованием необходимо контролировать процесс перемешивания. Резервуары для химической обработки шлама обычно рассчитаны на время пребывания 30 - 60 секунд. При недостаточном перемешивании нарушается дисперсия полимера; при слишком интенсивном перемешивании происходит разрушение флокул. Необходимая степень перемешивания конкретного шлама должна определяться путем проведения опытов.

**Перемешивание в фильтрационном чане:** После химической обработки во избежание осаждения шлам в фильтрационном чане необходимо перемешивать. Шламы, содержащие органические вещества и не содержащие тяжелых частиц, обычно не требуют непрерывного перемешивания.

**Уровень шлама в фильтрационном чане:** В фильтрационном чане должен быть установлен такой уровень прошедшего химическую обработку шлама, который при соответствующей продолжительности цикла в барабане обеспечивает получение слоя осадка заданной толщины. При прочих постоянных параметрах повышение уровня в чане приводит к увеличению толщины слоя осадка и его влажности.

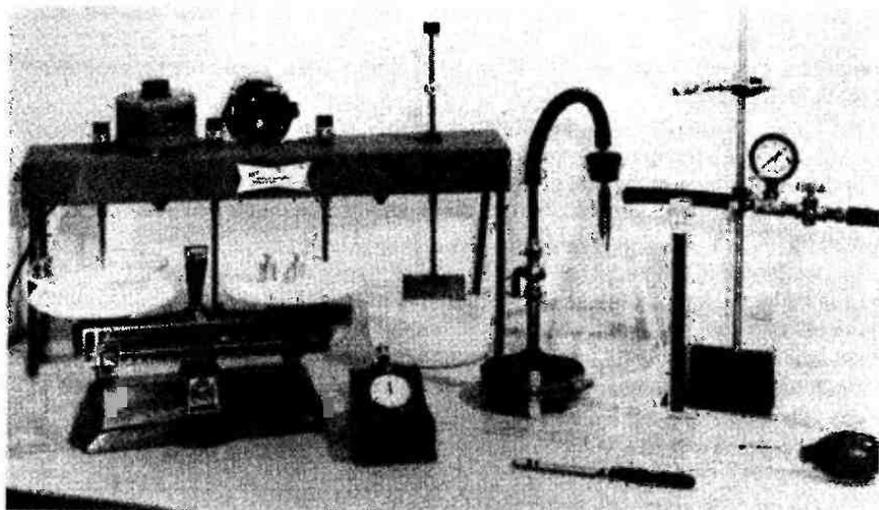
**Продолжительность цикла:** Скорость вращения барабана должна быть отрегулирована для получения осадка заданной толщины и влажности. В большинстве случаев целесообразнее увеличить скорость вращения, что приведет к уменьшению толщины слоя осадка и его влагосодержания (0,25 - 0,5 дюйма - 6,4-12,7 мм), чем уменьшить ее и получить слой осадка большей толщины (1 дюйм - 25 мм).

**Вакуум:** Обычно вакуумные фильтры работают под максимально возможным вакуумом. Поскольку для каждого фильтра предусмотрен только один вакуумный насос, необходимо сбалансировать вакуум в секции образования осадка и в секции обезвоживания. В противном случае повышается влагосодержание получаемого осадка и скорость обезвоживания шлама.

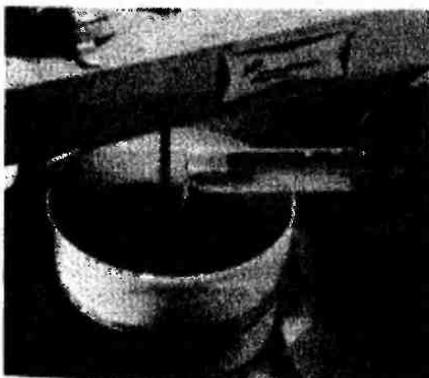
**Фильтрующий материал:** Имеется большой выбор фильтрующих материалов разного класса и различной структуры. При использовании грубых фильтрующих материалов обычно получают более сухой осадок, это происходит за счет уноса мелких частиц в фильтрат. Для выбора фильтрующего материала, наиболее подходящего в данном случае применения, можно провести испытания на фильтровальной пластине (Рис. 9.47).

**Плотность шлама:** Густой шлам фильтруется легче, чем жидкий, и полученный осадок легче отделяется от фильтрующего материала. Для того чтобы сделать жидкий шлам более густым, в него иногда добавляют такие наполнители, как древесные опилки, диатомит и летучая зола. Если шлам направляют на сжигание, то возврат золы в цикл и ввод ее в суспензию до фильтра может увеличить содержание твердых веществ и улучшить рабочие характеристики фильтра.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ



(a)



(b)



(c)

Рис. 9.47 (a) Устройство для полной оценки качества вакуумной фильтрации при обезвоживании шлама. (b) Для обеспечения флокуляции в шлам добавляют химическое вещество, тщательно контролируя перемешивание. (c) После флокуляции в шлам на определенный период времени погружают испытательную фильтровальную пластину, контролируют вакуум и собирают фильтрат.

*Размер твердых частиц, содержащихся в шламе:* Путем повышения процента выделения твердых веществ из шлама можно свести к минимуму концентрацию мелких твердых частиц, рециркулирующих и накапливающихся на установке. При слишком высокой концентрации мелких твердых частиц на установке может произойти засорение фильтра. Кроме того, мелкие твер-

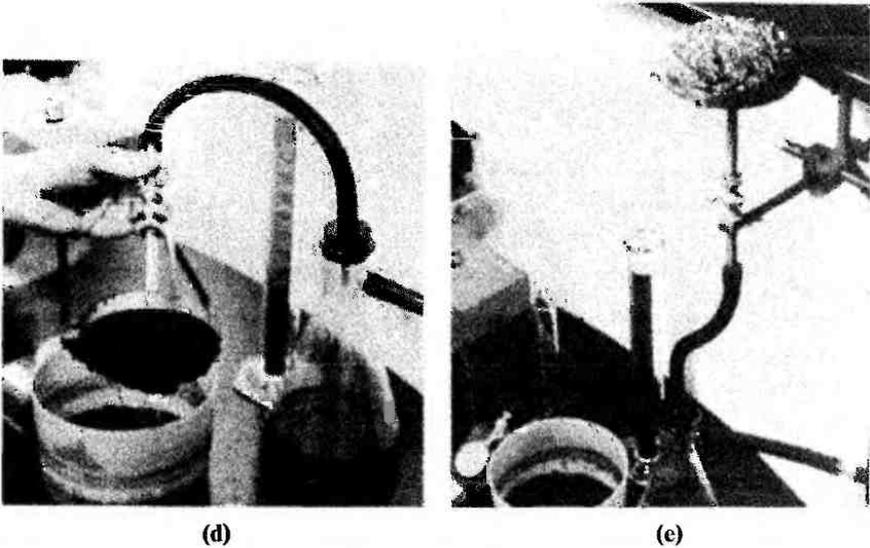


Рис. 9.47 (d) Фильтровальную пластину извлекают из сосуда, имитируя при этом движение поверхности барабана при выходе из чапа. (e) По истечении определенного периода времени, в течение которого фильтрат собирают в колбу, создание вакуума прекращают.

дые частицы могут стать причиной нарушения других процессов на установке (например, процесса отстаивания и снижения БПК), так как при перегрузке по твердым веществам невозможно обеспечить требуемое качество разделения.

**Оценка качества работы системы.** Для того чтобы дать оценку эффективности работы системы, следует определить ряд основных показателей ее работы. Желаемые результаты, например, сухой осадок после обезвоживания, прозрачный фильтрат и высокая производительность, могут быть определены на основе следующих критериев:

1. **Выход фильтрата:** Этот наиболее общий критерий эффективности работы фильтра выражен в фунтах сухого твердого вещества на квадратный фут в час ( $\times 4,88$ ,  $\text{кг}/\text{м}^2 \text{ ч}$ ). Типичная нагрузка на фильтр на городской станции очистки сточных вод составляет от 3 до 10 фунтов/кв.фут/час ( $14,6\text{--}48,8 \text{ кг}/\text{м}^2/\text{час}$ ), а на промышленной установке - от 8 до 10 фунтов/кв.фут/час. Некоторые промышленные фильтры для обезвоживания шламов, содержащих неорганические вещества, рассчитаны на нагрузку 40-300 фунтов/кв.фут/час ( $195\text{--}1464 \text{ кг}/\text{м}^2/\text{час}$ ). Выход фильтрата характеризует через эквивалент твердого сухого вещества только его производительность, но не эффективность работы.
2. **Эффективность работы фильтра:** Так как вакуумный фильтр представляет собой устройство для выделения из жидкого шлама твердых веществ в виде фильтровального осадка, то эффективность этого процесса фактически зависит от того, какой процент содержащихся в шламе твердых веществ содержится в фильтровальном осадке. Эту процентную долю можно рассчитать по той же формуле, что и для центрифуги. Эффективность удаления твердых веществ вакуумными фильтрами составляет от 85% для фильтрующих материалов в виде сеток с крупными отверстиями или цилиндрических винтовых пружин до 99% для фильтрующих материалов в виде плотной тка-

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

ни с длинным ворсом. Поскольку твердые вещества, которые возвращаются в цикл с фильтратом, увеличивают нагрузку очистного сооружения, их концентрация в фильтрате должна быть минимальной или поддерживаться на уровне, обеспечивающем эффективность затрат на проведение всех операций на установке.

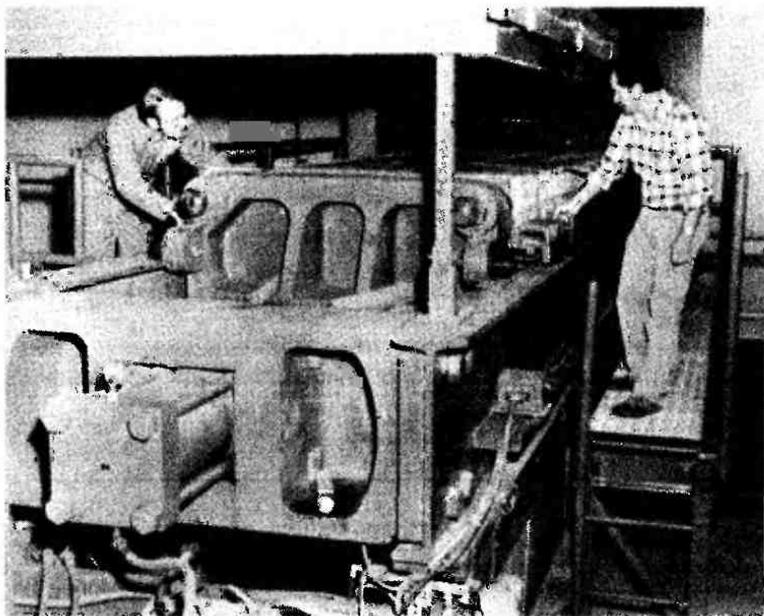
- 3. Качество осадка на фильтре:** Влагосодержание фильтровального осадка меняется в зависимости от характера обезвоживаемого шлама и продолжительности фильтрации с погрузением барабана. Хорошие рабочие характеристики фильтра не всегда означают, что влагосодержание фильтровального осадка должно быть минимальным. Влагосодержание осадка должно быть именно таким, какое требуется для его окончательной утилизации. Получение более сухого осадка снижает эффективность затрат и означает неэкономичную работу фильтра.
- 4. Качество фильтрата:** Наиболее важным показателем качества фильтрата является содержание в нем взвешенных твердых веществ. Оно зависит от фильтрующего материала (тонкий или грубый), качества подаваемого на фильтр шлама (процентная доля мелких твердых частиц) и величины вакуума. Содержание взвешенных твердых частиц в фильтрате, как правило, должно быть минимальным, особенно в тех случаях, когда фильтрат подается на отстаивание, а перед подачей в фильтр - снова в сгуститель. Высокое содержание твердых частиц в фильтрате может привести к такому повышению концентрации рециркулирующих твердых частиц, которое станет причиной сбоев в работе сгустителя и фильтра. При этом не ставится задача получить очень чистый прозрачный фильтрат, так как небольшое содержание твердых мелких частиц обычно не приводит к нарушениям режима работы.

Вакуумные фильтры могут применяться в самых различных процессах обезвоживания. В большинстве случаев сгущение шлама перед вакуумной фильтрацией значительно повышает выход фильтра. Оценка и выбор программы использования химических веществ, способствующих вакуумной фильтрации, осуществляются на основе результатов испытаний в воронке Бюхнера (воронке-путч). Для выбора программы ввода химических добавок, подходящего фильтрующего материала, а также для определения выхода вакуумного фильтра можно пользоваться таким эффективным методом, как испытание на фильтровальной пластине.

*Плиточно-рамный фильтр-пресс.* Обезвоживание шлама можно проводить не только в центрифуге и вакуумном фильтре, но и путем напорной фильтрации. Для фильтрации под давлением можно использовать плиточно-рамный фильтр-пресс. Такой фильтр-пресс состоит из закрепленных на раме вертикальных плит, плотно зажатых между неподвижной и подвижной концевой частью (Рис. 9.48). На каждой плите имеется слой фильтрующего материала, обычно представляющий собой плетеную ткань из полипропиленового моноволокна. Вода проходит через ткань и выходит из фильтр-пресса. Твердые вещества остаются на поверхности ткани.

Шлам подается в фильтр-пресс до тех пор, пока не произойдет снижение скорости потока почти до нуля. Фильтр-прессы обычно работают под давлением от 100 до 250 фунтов/кв.дюйм, изб. (7,0-17,6 кг/см<sup>2</sup>). При прекращении потока фильтрата происходит разгрузка фильтрационного давления и фильтр-пресс открывается. Обычно фильтр-прессы имеют устройство для автоматического открытия, при срабатывании которого происходит отделение плит друг от друга, благодаря чему становится возможной выгрузка сухого фильтровального осадка.

Фильтровальный осадок выпадает, когда плиты отделяются друг от друга. Фильтр-прессы обычно монтируются выше уровня пола с тем расчетом, чтобы под ними можно было установить бункер для сбора сухого осадка. Благодаря



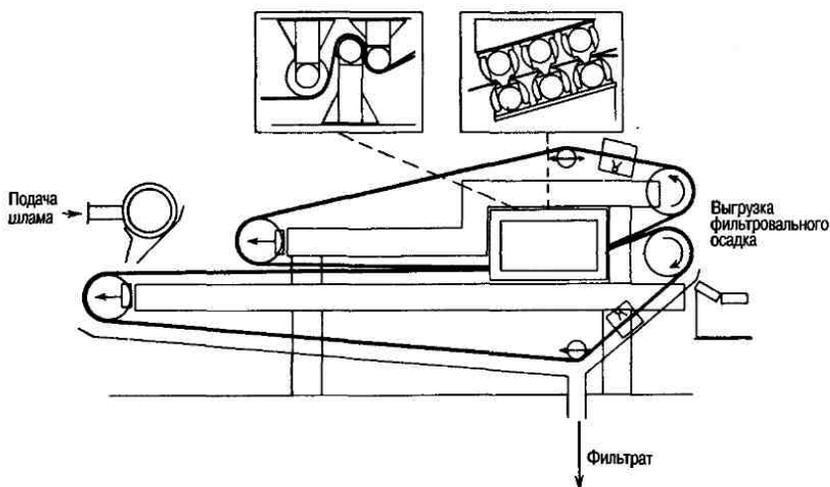
**Рис. 9.48** Плиточно-рамный фильтр-пресс для обезвоживания шлама станции очистки сточных вод после обработки его полимером. В результате обработки полимером удалось увеличить пропускную способность фильтра и исключить образование неорганической золь в количестве 400 фунтов на тонну (182 кг/т), как это было ранее при обработке известью и хлоридом железа (3).

высоким давлениям при обезвоживании на плиточно-рамных фильтр-прессах получают даже более сухой осадок, чем при обезвоживании в центрифуге или на вакуумном фильтре. Однако плиточно-рамные прессы не находят такого широкого применения, так как они часто работают в периодическом, а не в непрерывном режиме.

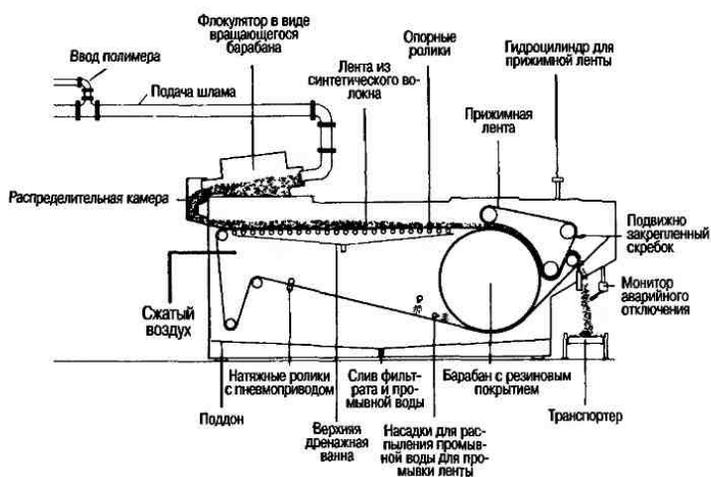
Для ускорения процесса фильтрования и уменьшения влагосодержания фильтровального осадка обычно проводится химическая обработка шлама. При химической обработке можно использовать летучую золу. Нередки случаи, когда при обезвоживании на тонну шлама добавляют тонну летучей золь. Летучую золу можно частично, а во многих случаях и полностью, заменить полиэлектrolитами. Кроме того, шлам перед подачей на плиточно-рамные пресс-фильтры может быть обработан хлоридом трехвалентного железа и известью.

*Ленточный фильтр-пресс.* Процесс обезвоживания на ленточном фильтр-прессе осуществляется в три стадии: (а) химическая обработка подаваемого на фильтр-пресс шлама, (б) обезвоживание шлама за счет слива воды самотеком через мелкоячеистую сетку в виде бесконечной ленты до получения нетекучей массы и (с) окончательное обезвоживание этого нетекучего шлама. Для окончательного обезвоживания нетекучую массу отжимают, пропуская между двумя движущимися при помощи роликов лентами сначала - в зоне низкого давления, а затем - в зоне высокого давления, где действуют усилия сдвига. Несколько типичных конструкций ленточного фильтр-пресса показаны на Рис. 9.49. В целях ускорения процесса химической обработки шлама некоторые ленточные фильтр-прессы оснащены мешалками или барабанами для флокуляции, расположенными перед секцией слива воды самотеком.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ



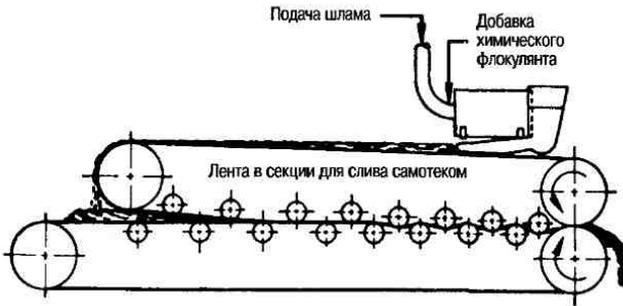
(а)



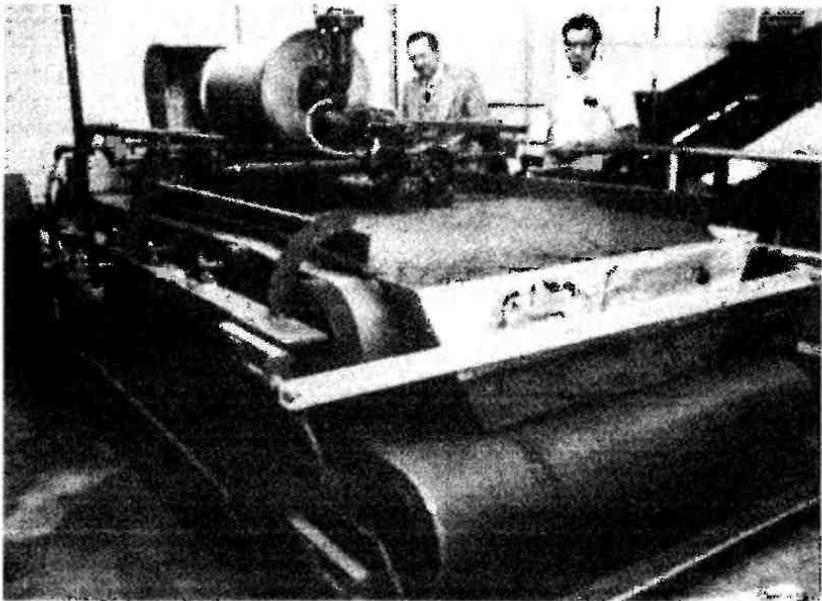
(б)

**Рис. 9.49** Схемы устройства ленточных фильтр-прессов для обезвоживания шлама. (а) Фильтр-пресс фирмы Andritz представляет собой модифицированное устройство для обезвоживания пульпы (публикация с разрешения Agus-Andritz). (б) Эта конструкция была разработана для обезвоживания шлама с установки очистки сточных вод (публикация с разрешения Inflico Degremont, Inc.).

Выбор оптимальной программы химической обработки, имеющей важное значение для эффективной и безотказной работы ленточного фильтр-пресса, может быть сделан после испытания на свободный слив. На основе результатов этого испытания определяют, какое химическое вещество и в каком количестве



(с)

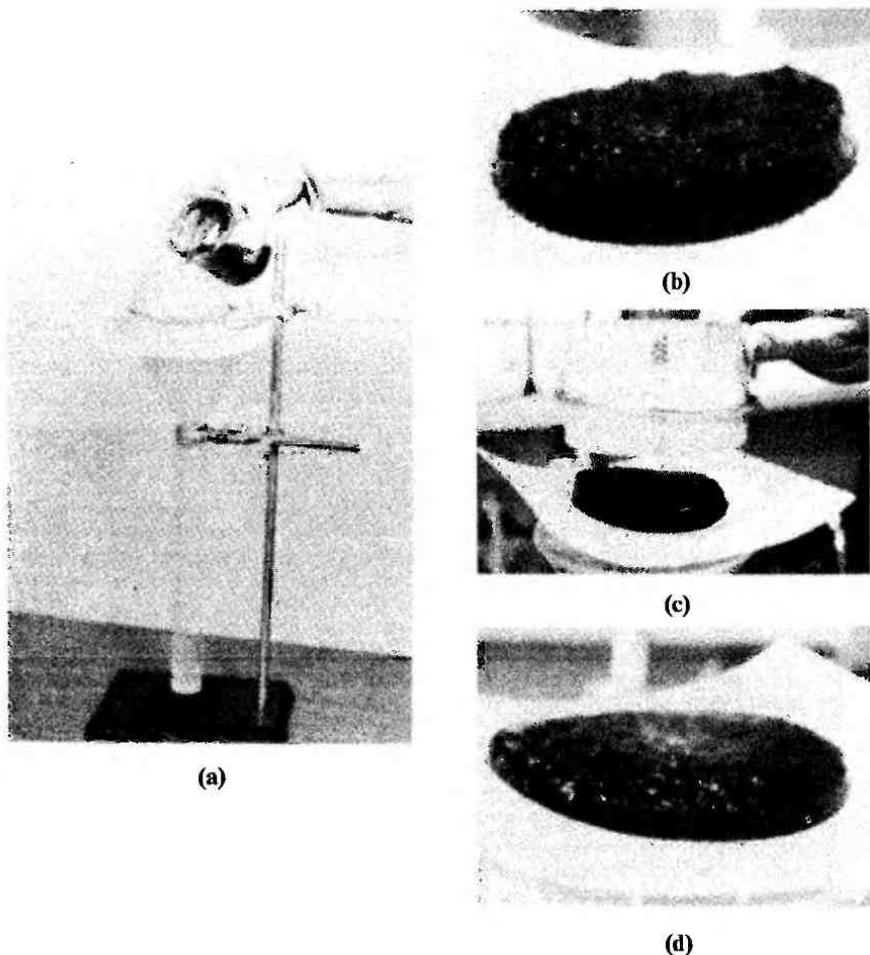


(d)

**Рис. 9.49** (с) Схема фильтр-пресса фирмы Carter. (d) На этой фотографии показано, как осадок сточных вод, полученный после химической обработки шлама, выходит из секции для слива самотеком и поступает в другую секцию ленточного фильтр-пресса для отжима под давлением (публикация с разрешения *Ralph B. Carter Company*).

следует использовать при обработке, чтобы получить достаточно прозрачный фильтрат, а также исходную способность к обезвоживанию. На Рис. 9.50 показано, каким образом проводят такое испытание.

После химической обработки несвязанная вода шлама, пропущенного через флокулятор, стекает через отверстия в опорной сетке во время движения ленты через секцию для слива самотеком. Слив воды в течение 1-2 минут, как правило, приводит к уменьшению объема шлама приблизительно на 50% и увеличению концентрации твердых веществ в шламе до 6-10%.



**Рис. 9.50** Испытание на слив, проводимое для оценки эффективности добавок химических веществ с целью повышения качества обезвоживания шлама на ленточных фильтр-прессах. (а) Налить испытуемую суспензию в трубку, (б) поднять трубку вертикально вверх, (с) плотный осадок, (д) достаточно текучий осадок

Стадия обезвоживания на ленточном фильтр-прессе начинается, когда осадок пропускают между двумя сжимающими его лентами. Давление сжатия создается различными способами в зависимости от выбранного типа ленточного фильтр-пресса. На Рис. 9.51 показаны несколько способов создания давления сжатия для обезвоживания осадка. Когда ленты входят в зону более высокого давления сжатия, они сдавливают фильтровальный осадок, а при помощи различных роликов создаются силы сжатия в разных направлениях. За счет этого происходит дальнейшее обезвоживание и уплотнение осадка.

Работа ленточного фильтр-пресса зависит от четырех основных параметров:

1. **Химическая обработка шлама:** Концентрация твердых веществ и их процентное содержание в полученном фильтровальном осадке зависят от дози-

ровки химических веществ. Без добавления в шлам химических веществ нельзя обеспечить достаточный слив воды в секции для слива воды самотеком, что приведет к экструзии шлама в секции обезвоживания сжатием или к выходу осадка в секции слива воды. При слишком высокой дозировке химических веществ вода будет сливаться слишком быстро и равномерное распределение твердых частиц в среде становится невозможным. Как в первом, так и во втором случае возможно засорение ленточного фильтр-пресса.

2. *Скорость подачи шлама:* От скорости подачи шлама зависит как прозрачность фильтрата, так и влагосодержание фильтровального осадка. Пропускная способность фильтр-пресса с повышением скорости подачи шлама увеличивается, однако это происходит за счет ухудшения качества фильтрата и повышения влагосодержания фильтровального осадка. При повышении или снижении скорости подачи шлама автоматически должна увеличиваться или уменьшаться дозировка полимера.
3. *Скорость движения ленты:* Слишком высокая скорость движения ленты в секции, где создается давление, приводит к выдавливанию шлама по краям ленты, а в секции слива самотеком - к недостаточному сливу воды. Скорость движения ленты должна быть отрегулирована в заданных пределах в соответствии с рекомендациями изготовителя оборудования.
4. *Регулирование давления:* Слишком высокое давление в секции сжатия затрудняет удаление фильтровального осадка с ленты; при слишком низком давлении получают фильтровальную лепешку с высоким влагосодержанием. Уставка давления должна обеспечивать режим работы, гарантирующий получение наилучших результатов.

Об эксплуатационных качествах ленточного фильтр-пресса можно судить по выходу фильтровального осадка, прозрачности фильтрата, проценту выделения твердых веществ (эффективность), а также по плотности фильтровальной лепешки или содержанию в ней влаги. Эффективность фильтра рассчитывается по той же формуле, что и для центрифуги; эта формула была приведена ранее.

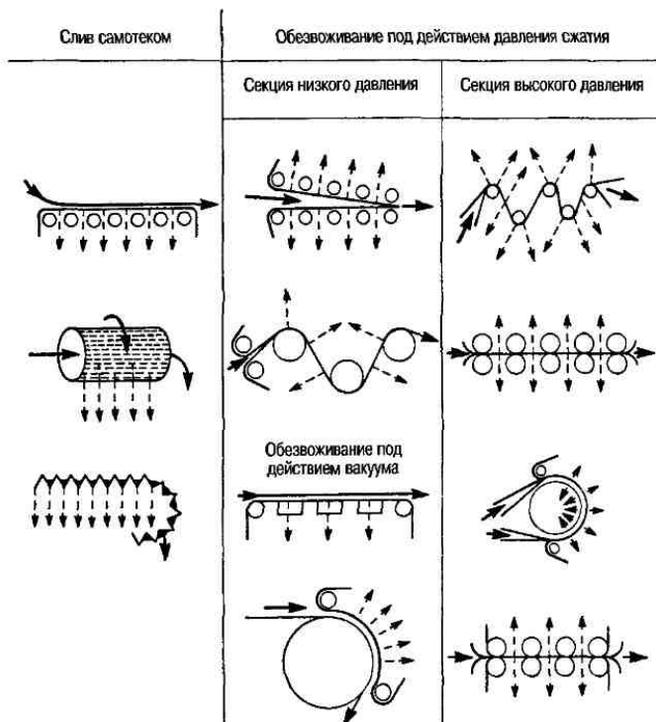
Выход фильтр-пресса - это количество получаемого фильтровального осадка, выраженное в фунтах твердого сухого вещества в час. Выход рассчитывают путем умножения количества обработанного влажного фильтровального осадка, выраженного в фунтах в час, на процентную долю твердых веществ в полученной фильтровальной лепешке, чтобы показать количество выделенных твердых веществ в сухом виде.

Влагосодержание фильтровального осадка - важный показатель эксплуатационных качеств фильтр-пресса: чем меньше влагосодержание фильтровальной лепешки, тем меньше объем осадка, подлежащего окончательной утилизации. Это может выражаться в снижении затрат на его транспортировку к месту захоронения или в снижении расходов на сжигание, если уничтожение осадка проводится путем сжигания.

*Иловые площадки.* При наличии достаточной площади земельных участков и благоприятных климатических условиях для обезвоживания ила, образующегося при очистке сточных вод, часто используют специальные иловые площадки. На первых иловых площадках в качестве фильтрующего материала использовался песок. Обычная песчаная площадка имеет закрытые дренажи, облицованные керамическим стеновым камнем и покрытые слоем гравия с подобранным гранулометрическим составом толщиной 12 дюймов (300 мм), поверх которого насыпан слой песка толщиной 6 - 9 дюймов (150-230 мм) с размерами зерен 0,3-1,2 мм и с коэффициентом однородности зернового состава менее 5,0 (Рис. 9.52).

При определенных обстоятельствах иловая площадка имеет преимущества по сравнению с механическими устройствами для обезвоживания, например, низкие эксплуатационные расходы за счет низких энергозатрат, малых затрат

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ



**Рис. 9.51** Альтернативные конструктивные решения, обеспечивающие слив воды в ленточных фильтр-прессах.

на техобслуживание и работу оператора. Иловые площадки могут использоваться для обезвоживания шламов различного характера, при этом содержание влаги в получаемом осадке меньше, чем при использовании для обезвоживания многих других механических устройств. Однако использование иловых площадок ограничено тем, что для них требуются земельные участки большой площади и соответствующие метеорологические условия. Поскольку иловые площадки находятся на открытом воздухе, они могут стать причиной появления запахов при обезвоживании шлама с высоким содержанием органических веществ.

Для обеспечения эффективности процесса обезвоживания на иловой площадке шлам (ил) должен иметь такие физические свойства, благодаря которым отвод содержащейся в нем воды может быть обеспечен без риска засорения фильтрующей среды. Отвод воды должен осуществляться в короткие сроки и почти в полном объеме, с тем расчетом, чтобы свести к минимуму остаточное содержание воды, подлежащей испарению. В целях сокращения продолжительности процесса обезвоживания слой шлама (ила), помещенного на иловую площадку, должен иметь максимально возможную толщину. Для ускорения отвода воды и существенного сокращения продолжительности процесса обезвоживания добавляют химические вещества, способствующие выходу свободной воды.

Иловые площадки широко используются для обезвоживания ила, образующегося на городских станциях очистки сточных вод, включая осадок из первичного отстойника, подвергнутый аэробному и анаэробному сбраживанию, а также смеси осадков из первичного отстойника с активным илом. На иловых пло-



Рис. 9.52 Строительство обычной песчаной иловой площадки с системой поддержания фильтрующей среды.

щадках проводят обезвоживание и многих других видов шлама, в том числе осадка с установок осветления воды, с установок умягчения воды и шлама с промышленных водоочистных установок.

Различают следующие категории иловых площадок: площадки с водоупорным основанием, площадки с водоупорным основанием и узкими участками земли для отвода воды, песчаные площадки, а также песчаные площадки, имеющие многочисленные участки с цементной облицовкой для полной механической выгрузки.

Иловые площадки с водоупорным основанием, а также те, на которых предусмотрены узкие участки земли для отвода воды, имеют простое устройство и удобны в эксплуатации, однако на таких площадках требуется больше времени для обезвоживания из-за ограниченных возможностей для отвода воды. При проектировании песчаных площадок для системы закрытого дренирования первоначально применялась керамическая плитка. Керамическая плитка легко разрушалась, что исключало возможность применения механического оборудования для удаления сухого осадка. Кроме того, удаление осадка при помощи погрузчиков с механическим приводом было связано с относительно высокими потерями песка, что может представлять собой важный фактор в тех районах, где имеется дефицит песка.

На некоторых площадках в системе закрытого дренирования весьма успешно применяется упругая пластиковая плитка, а также ковшовые механизмы специальной конструкции для снятия образовавшегося на песке верхнего слоя сухого осадка. На площадке сравнительно новой конструкции, где по всей площадке чередуются участки песка и узкие участки с цементной облицовкой, а по всей ширине площадки имеется пандус, погрузчик фронтальной навески (фронтальный погрузчик) при выгрузке сухого осадка может совершать параллельные проходы. Покрытые цементом участки, расстояния между которыми соответствуют расстоянию между шинами погрузчика, препятствуют высыпке песка. Преимущество такой площадки наряду с возможностью открытого дренажа, по-видимому, заключается в наличии прочной опорной поверхности. Применение полимеров значительно ускоряет процесс обезвоживания и, следовательно, сокращает требуемую площадь.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

На уже имеющихся песчаных площадках добавки полимера способствуют более полному обезвоживанию и уменьшению объема получаемого сухого осадка, который подлежит вывозу. Нагрузки на поверхность часто более чем в два раза превышают нагрузки на площадках, где процесс обезвоживания проводится без химической обработки с использованием полимеров.

Способ распределения шлама на площадке в большой степени зависит от нужд местной установки и типа используемой площадки. Толщина слоя шлама обычно составляет 6-10 дюймов (150-250 мм), в зависимости от местных условий и количества шлама, поступившего для обезвоживания. Не рекомендуется добавлять вновь поступивший шлам поверх уже частично обезвоженного шлама. Исключением из этого может быть только тонкий слой, всплывающий в мстантенке, который направляется на иловую площадку в первую очередь, чтобы свести к минимуму его влияние на работу первичного отстойника. В этом случае во избежание засорения иловой площадки с несколькими слоями шлама необходимо проводить химическую обработку.

### РАЗЛИЧНЫЕ УСТРОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ

Описанию устройств для разделения твердых веществ и жидкостей можно было бы посвятить целый том. В этой главе рассмотрены лишь наиболее известные из них. Для того чтобы показать способы решения конкретных проблем, в конце этой главы приведены четыре примера, касающиеся проблем, возникающих при эксплуатации определенных типов сепараторов для разделения твердых веществ и жидкостей.

#### Циклонные сепараторы (Рис. 9.53)

Работу циклонных сепараторов часто затрудняет очень мелкий песок, содержащийся в артезианской воде. Присутствие в воде песка может быть следствием

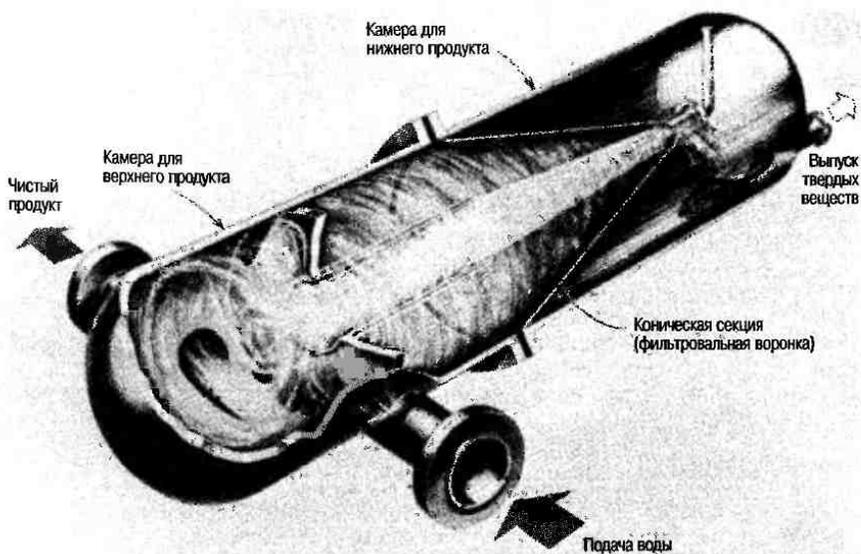
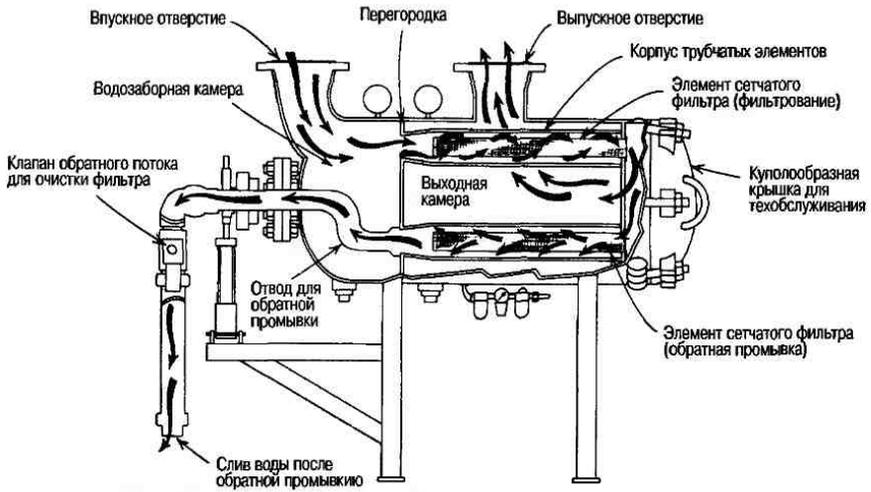
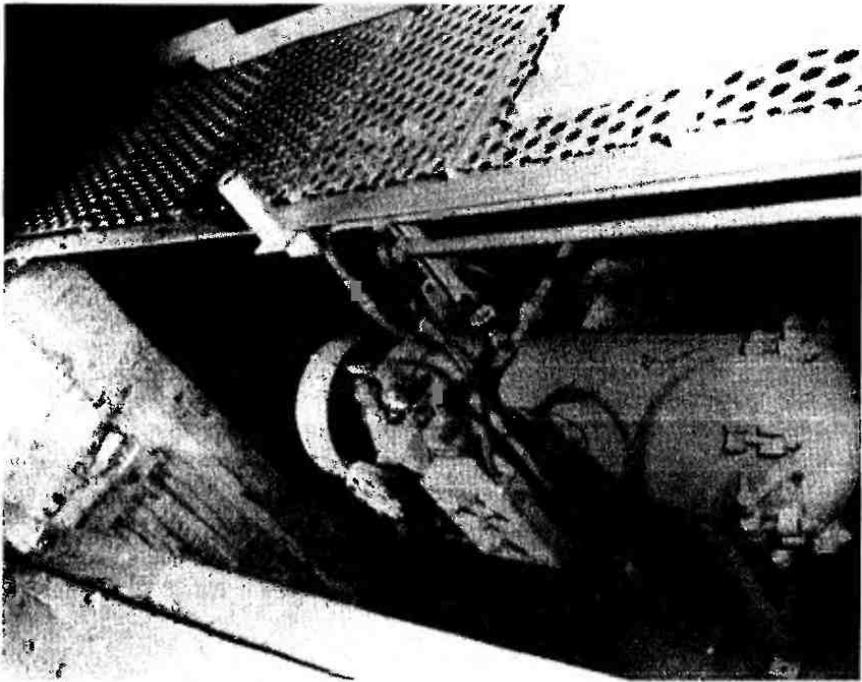


Рис. 9.53 Циклон для отделения песка, широко применяемый при очистке артезианской воды, содержащей мелкий песок (публикация с разрешения Dorr-Oliver Incorporated).



(a)



(b)

**Рис. 9.54** (a) Разрез сетчатого фильтра с автоматической обратной промывкой, на котором показаны его внутренние детали. (b) Сетчатый фильтр с автоматической обратной промывкой, используемый для фильтрации воды из колодцев для сбора окалины в сталепрокатном цехе (публикация с разрешения *Ronninger-Petter Division, Dover Corporation.*)

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

неправильного оснащения скважины или выходом из строя сетки фильтра, установленного в скважине. В некоторых случаях можно допустить загрязнение воды мелким песком, однако он может стать причиной возникновения эрозии или засорения фильтров и ионообменных слоев. В большинстве случаев эту проблему можно решить при помощи гидроциклона, в котором выделение песка из воды происходит под действием центробежных сил. Такие циклоны широко используются также в целлюлозно-бумажной промышленности для очистки целлюлозной массы. Тяжелая пыль, частицы окалины и другой мусор под действием центробежных сил в циклонах довольно легко отделяются от легко-весных волокон целлюлозной массы.

### Сетчатые фильтры (Рис. 9.54)

Для удаления из воды твердых частиц наряду с циклонными сепараторами часто применяются механические устройства, представляющие собой сетчатые фильтры. Такие устройства могут задерживать частицы размером от 10 до 200 мкм. Они используются в тех случаях, когда мелкие частицы твердых взвешенных веществ не могут стать причиной нарушений технологического процесса (например, при охлаждении валков в сталепрокатном цехе), однако присутствие в воде более крупных частиц может привести к забивке трубопроводов, распределительных устройств или распылительных насадок. Многие конструкции оснащены вращательными электроприводами для вращения сит с целью очистки, проводимой через определенные промежутки времени.

### Трубчатые патронные фильтры (Рис. 9.55)

Патронные фильтры уже много лет применяются на предприятиях по переработке химических веществ для самых различных целей, например, для удаления из красок пигментов с частицами крупного размера и осветления напитков и фармацевтических препаратов. Эти устройства имеют высокую эффективность при удалении частиц размером от 0,5 до 500 мкм из тех жидкостей, которые обычно содержат взвешенные твердые частицы в количествах менее 100 мг/л.

Эти фильтры успешно применяются для очистки воды с различными целями, в том числе (а) для очистки сточных вод, подлежащих возврату в цикл; (б) для защиты сальников насосов и кожухов компрессоров от образования задиров или окалины; (с) на различных предприятиях для очистки воды, используемой в распылительных насадках; (д) для предотвращения потерь ионообменной смолы в ионообменных системах; (е) для предварительной обработки перед фильтрами тонкой очистки или мембранными системами; и (ф) для защиты конденсационных горшков периодического действия, установленных в удаленных местах.

Имеется два основных типа патронных фильтров: поверхностный и объемный, схематически показанные на Рис. 9.55. Фильтр поверхностного типа имеет бумажную сетку или мембрану из спекшегося материала с определенным размером пор; твердые вещества в основном собираются на поверхности. В Таблице 9.2 приведены номера сетчатых фильтров (меш) и соответствующие им размеры пор, но при этом важно понять, что физические измерения размеров пор только приблизительно соответствуют размеру удаляемых частиц. Например, после накопления на поверхности фильтра более крупных твердых частиц, образующих верхний фильтрующий слой, эффективность фильтра повышается и фильтр с порами 10 мкм может задерживать частицы размером менее 1 мкм. Особенно часто это происходит в рециркуляционной системе. С другой стороны, через тот же фильтр с порами 10 мкм могут проходить частицы, длина которых 20 мкм (и более), а ширина – лишь 2-3 мкм. Фильтр объемного типа, обычно выполненный из пряхи, намотанной на трубчатый опорный каркас, обладает гораздо большей способностью задерживать частицы, поскольку последние проникают

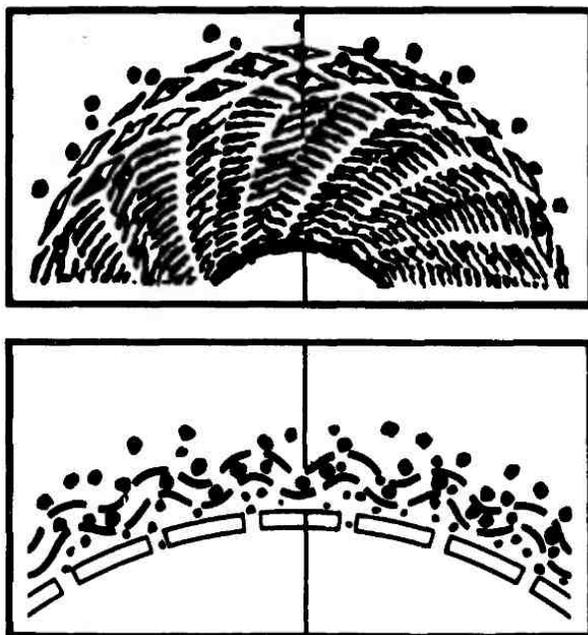


Рис. 9.55 Сравнение поперечного сечения патрона объемного типа (вверху) и поверхностного типа (внизу) (публикация с разрешения Brunswick Technetics).

вглубь пряжи, однако при этом значительно падает давление - приблизительно в 5-6 раз больше, чем в патронных фильтрах поверхностного типа, рассчитанных на ту же скорость потока. В Таблице 9.3 приведено сравнение эксплуатационных параметров патронных фильтров этих двух типов.

Таблица 9.2 Соответствие размеров пор сетчатого фильтра размерам проходящих через них частиц

Меш *	Размер частиц**		Категория твердых частиц
	дюймы	мкм	
10	0,079	2000	Осаждающиеся твердые частицы, видимые невооруженным глазом
20	0,033	840	
30	0,023	590	
40	0,017	420	
60	0,012	250	
80	0,007	180	Мутность, обнаруживаемая только при помощи оптического микроскопа
100	0,006	150	
200	0,0027	70	
270	0,0020	50	
325	0,0016	40	

\* Меш - число отверстий на единицу длины, в данном случае измеряемой в дюймах

\*\* Размер отверстий зависит от их числа на единицу длины и от диаметра проволоки, образующей сетку фильтра. В данном случае указаны размеры для стандартных фильтрующих сеток, применяемых в США. Имеющиеся в продаже сетки могут не соответствовать установленным стандартам. Например, если используется проволока из нержавеющей стали (поскольку она прочнее, чем проволока из других материалов), то диаметр проволоки может быть меньше, а диаметр отверстий, соответственно, больше, чем у стандартной сетки.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

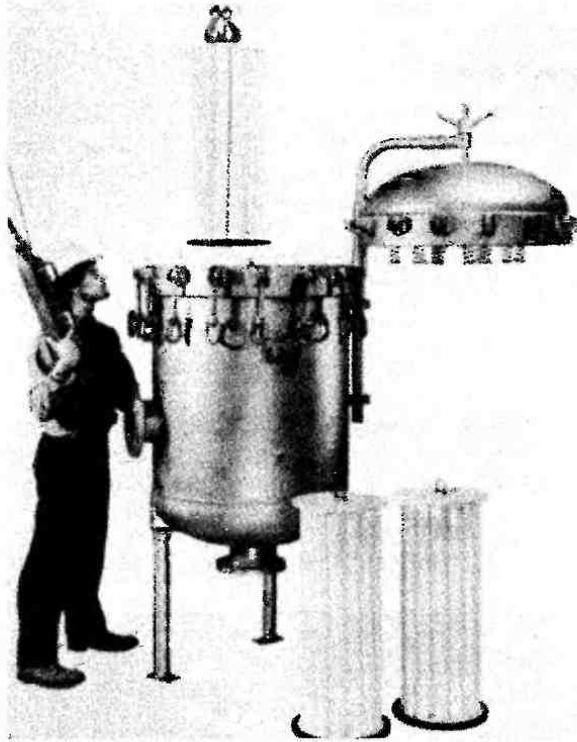


Рис. 9.56 Замена фильтрующего патрона в обычном фильтре (публикация с разрешения Brunswick Technetics.)

Таблица 9.3 Сравнение эксплуатационных параметров патронных фильтров

Поверхностный тип	Объемный тип
1. Обычно имеется возможность очистки	1. Сменный
2. Небольшое падение давления	2. Большое падение давления
3. Высокая эффективность	3. Высокая тонкость фильтрации
4. Низкие затраты на эксплуатацию насосов	4. Низкая стоимость фильтрующего патрона

Если перепад давления на фильтре составляет примерно 35 фунтов/кв.дюйм (2,5 кг/см<sup>2</sup>), принято считать, что срок службы такого фильтра истек. В условиях ламинарного течения через эти фильтры перепад давления на них прямо пропорционален скорости потока и вязкости и обратно пропорционален размеру пор. Так, производительность фильтра с размером отверстий 1мкм может составлять лишь 20-30% производительности фильтра с размером отверстий 5 мкм. Отсюда следует, что расходы на фильтрацию частиц размером 1 мкм в 8-10 раз превышают расходы на фильтрацию частиц размером 20 мкм. Для того чтобы обеспечить оптимальные затраты, перед фильтрами тонкой очистки устанавливаются фильтры грубой очистки.

На Рис. 9.56 показано, как производится замена фильтрующего патрона в обычном фильтре. На Рис. 9.57 представлены различные фильтрующие элемен-

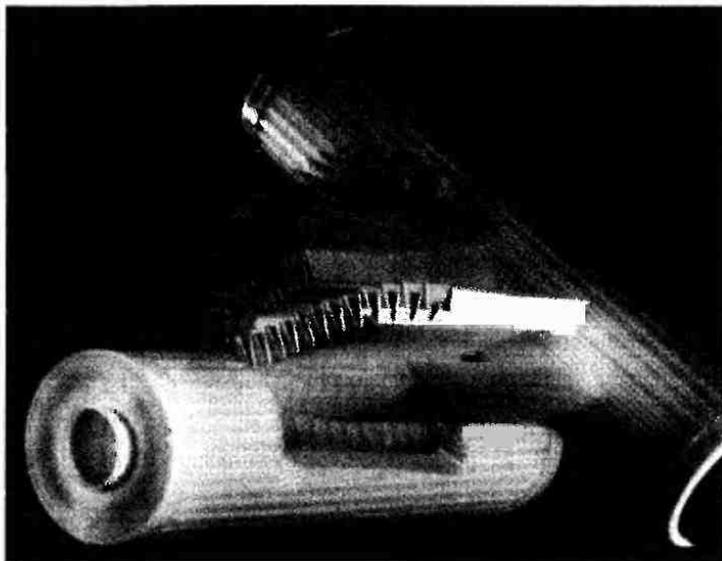


Рис. 9.57 Различные конструкции патронного элемента для субмикронной фильтрации воды высокой степени чистоты (публикация с разрешения Brunswick Technetics.).

ты патронного типа, разработанные для субмикронной фильтрации воды высокой степени чистоты.

### Сита с поперечным потоком (Рис. 9.58)

В сепараторе этого типа при разделении твердых веществ и жидкостей сочетаются способы фильтрации и первоначального разделения путем изменения направления потока среды. Отверстия, через которые осуществляется фильтрация, расположены под прямым углом к направлению потока, а угол наклона устройства для фильтрования должен обеспечивать полный слив воды через отверстия еще до того, как поток достигнет основания наклонной плоскости. Такое устройство применяется для удаления воды из волокнистых материалов с получением обезвоженной волокнистой массы и воды, которая может быть возвращена в цикл или подлежит сбросу, так как не содержит твердых веществ в больших количествах.

### Электроосмос

Коллоидные частицы имеют определенный заряд, поэтому под действием приложенного к жидкой фазе электрического поля происходит их миграция. Коллоидные частицы в водных растворах в основном заряжены отрицательно и, если приложено напряжение постоянного тока, они перемещаются к аноду. При наблюдении под микроскопом можно увидеть, как определяется дзета-потенциал. В промышленности этот принцип используют при нанесении краски на поверхность, имеющую электрический заряд; именно таким способом на автомобильные кузова наносят водные краски.

Для обезвоживания или уплотнения шламов этот способ в промышленном масштабе не применяется; основная причина - неэкономичность процесса, так как для его осуществления требуется ток большой величины. Тем не менее, этот

## РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ

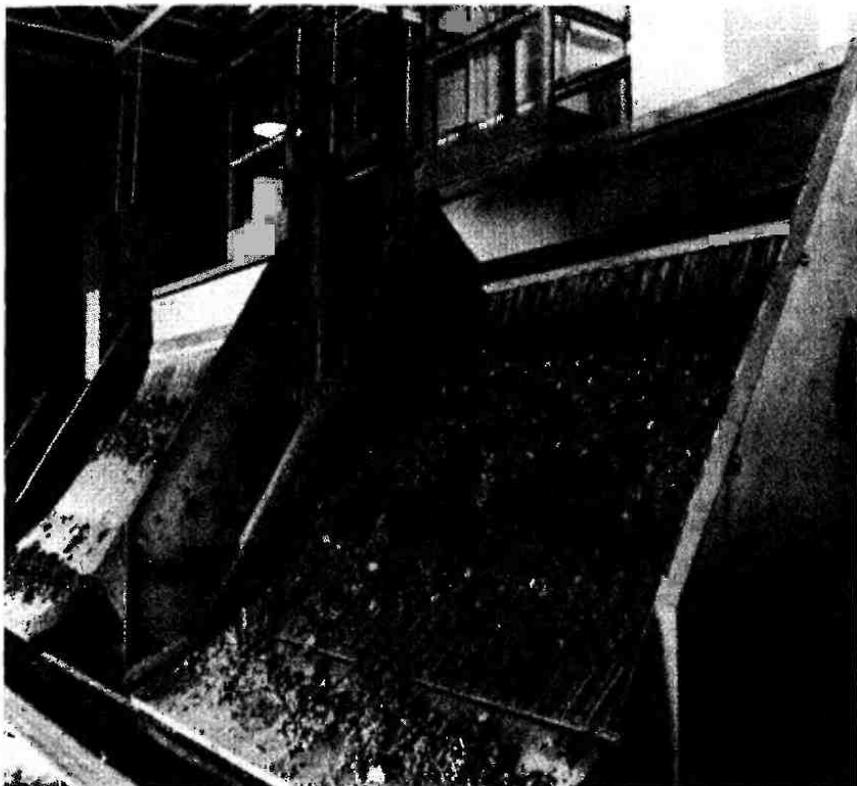


Рис. 9.58 Наклонные сита (с боковыми стенками), установленные в качестве фильтров, предохраняющих от засасывания сора, на городской станции очистки бытовых и промышленных сточных вод (публикация с разрешения С-Е Вагера).

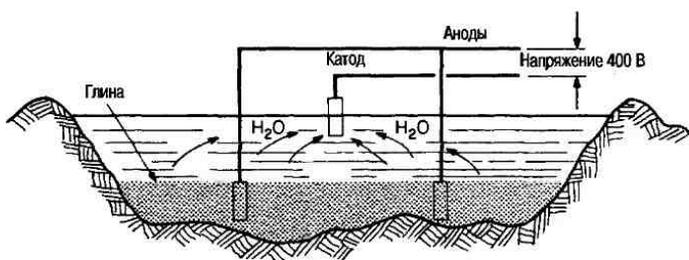


Рис. 9.59 Применение электрофореза для обезвоживания отходов, образующихся при производстве фосфатов.

процесс в модифицированном виде, так называемый электрофорез, используется для уплотнения глинистых отходов, образующихся на горно-обогатительных предприятиях по добыче фосфатов. Частицы этих твердых отходов имеют настолько большой заряд, что при их осаждении в хвостохранилищах редко об-

разуется осадок с содержанием твердых веществ более 30%, даже по истечении нескольких лет. При электрофорезе (Рис. 9.59) ионы воды мигрируют из отрицательно заряженных частиц глинистого осадка и перемещаются к катоду, а освободившееся место занимают частицы глины. На одном из рудников в штате Теннесси один катод, вокруг которого расположены восемь анодов, имеющий длину 40 футов (12,2 м) и работающий под напряжением 400 В, создает постоянный ток приблизительно 40 А, что свидетельствует об очень небольшом энергопотреблении. После уплотнения осадка в зонах вокруг стальных анодов аноды перемещаются в другие зоны, где плотность осадка меньше. Такой же принцип, хотя и гораздо реже, используется при строительстве автомобильных и железных дорог для стабилизации траншей путем устройства глиняных или земляных насыпей.

### **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

---

AWWA: *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill, New York, 1971.

*Cartridge Filtration Guide*, Brunswick Technetics Division, 1984.

"Electrical Separation Tested in Phosphate Settling Ponds," *Chem. Eng. News*, January 30, 1984.

Fair, G. M., Geyer, J. C, and Okun, D. A.: *Elements of Water Supply and Wastewater Treatment*, Wiley, New York, 1981.

New York State Department of Health: "Manual of Instruction for Sewage Treatment Plant Operators," Health Education Service, Albany, undated.

U.S. Environmental Protection Agency: "Process Design Manual for Sludge Treatment and Disposal," Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, September 1979.

Water Pollution Control Federation: *WPCF Manual of Practice No. 8*, "Sewage Treatment Plant Design," Washington, D.C., 1963.

*Water Treatment Handbook*, Infilco-Degremont, Inc., Halsted Press, New York, distributors, 1979

---

## ГЛАВА 10

---

# ОСАЖДЕНИЕ

---

Вода, поступающая из водного источника, где она может находиться в состоянии равновесия, часто перекачивается насосами, подвергается аэрации и нагреву, и любой из этих процессов может стать причиной нарушения ее устойчивости, что приведет к возникновению коррозии или образованию накипи. Будет ли вода из конкретного источника вызывать коррозию металлов или образование отложений  $\text{CaCO}_3$ , можно приблизительно определить по ее индексу стабильности, который может быть рассчитан на основе произведения растворимости (ионного произведения) карбоната кальция и концентрации определенных ионов в воде. Все процессы осаждения основаны на тех же принципах, по которым предварительно определяют устойчивость воды.

Для процесса осаждения важное значение имеет произведение растворимости соединения, содержащего ион или радикал, который может стать причиной нежелательных явлений и, следовательно, должен быть удален до использования воды. Одним из примеров является снижение концентрации ионов кальция путем его осаждения в виде карбоната кальция.

К процессам, имеющим много общего с процессом осаждения, относится процесс адсорбции. Можно лишь приблизительно определить, какой адсорбент является наиболее подходящим и какой будет степень адсорбции; данные для такой оценки могут быть найдены в технической литературе; на основе этих данных можно проводить лабораторные испытания для оценки выбранного процесса. Примером процесса адсорбции может служить процесс удаления диоксида кремния из воды путем адсорбции на осадке гидроксида магния.

Для реакций осаждения и адсорбции важное значение имеет температура. От температуры зависит произведение растворимости, а выбор оборудования для обработки воды осуществляется в зависимости от характеристики растворимости вещества, выпадающего в осадок. Например, если предварительный нагрев воды до более высокой температуры способствует повышению эффективности процесса осаждения, по сравнению с процессом протекающим в воде с температурой окружающей среды, то целесообразно применение теплообменников. Кроме того, температура оказывает влияние на скорость всех химических реакций, и при нагреве воды для проведения процесса осаждения могут использоваться резервуары или отстойники меньшего объема.

Один из основных принципов процесса осаждения заключается в том, что если химическая реакция протекает на ранее осажденных частицах, то количество выпадающего в осадок вещества увеличивается. Если маленький и большой кристаллы одного и того же вещества поместить в химический стакан с насыщенным раствором этого вещества, то маленький кристалл будет постепенно исчезать, в то время как большой будет расти; если кристалл соли поместить в перенасыщенный прозрачный раствор этой соли, он будет увеличиваться в размере, так как по мере осаждения из раствора вместо образования отдельных зародышей кристаллов соль будет осаждаться на поверхности затравочного кристалла. Поэтому процессы осаждения при обработке воды часто проводят с добавлением химических веществ, способствующих осаждению, так называемых, осадителей, причем эти вещества добавляют в присутствии уже ранее образовавшегося осадка.

**УМЯГЧЕНИЕ ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ**

На примере процесса умягчения воды известью, наиболее широко применяемого процесса осаждения, можно наглядно показать, какое важное значение для осаждения имеют четыре основных параметра: (1) растворимость, (2) заряд частиц, (3) температура и (4) время. Умягчение известью проводится с целью уменьшения жесткости воды путем добавления гашеной извести, способствующей осаждению  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  или обоих веществ.

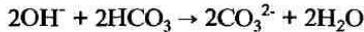
На первый взгляд может показаться парадоксальным, что добавление в воду извести, являющейся соединением кальция, способствует удалению кальция из воды; это объясняется тем, что активной составляющей извести является гидроксильный радикал, преобразующий  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  в  $\text{CO}_3^{2-}$ , что приводит к образованию осадка  $\text{CaCO}_3$ , см. уравнения реакций (1), (2) и (3).



или в ионной форме:



в ионной форме:



Можно было бы использовать и другие гидроксиды ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), однако они не выдерживают конкуренцию с известью из-за ее низкой стоимости и применяются лишь при определенных обстоятельствах, когда их получают в качестве побочных продуктов.

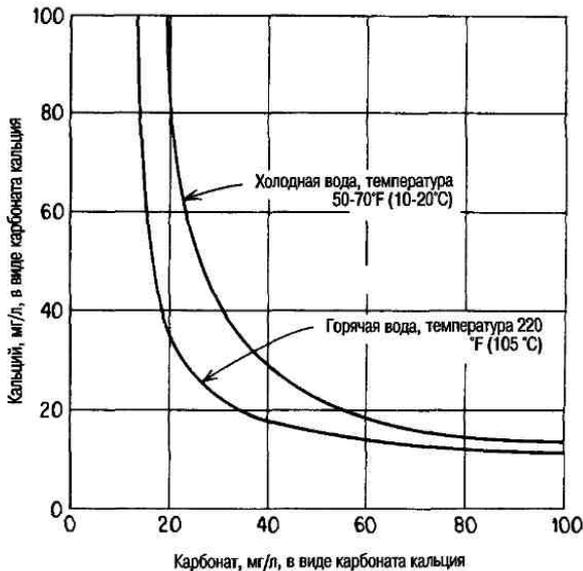
В большинстве случаев реакции умягчения воды проводятся при величине  $\text{pH} \sim 10$ . При такой величине  $\text{pH}$  ион карбоната кальция обычно имеет отрицательный заряд, а ион  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – положительный. Необходима нейтрализация этих зарядов; в противном случае вода будет жесткой за счет присутствия коллоидных частиц, что может препятствовать флокуляции, и вода после обработки останется жесткой. Если основная масса осадка представляет собой отрицательно заряженные ионы карбоната кальция, как, например, при частичном умягчении воды известью, то возможно потребуются добавление катионных коагулянтов. Если для полного умягчения воды известью требуются остатки с небольшим содержанием магния (положительно заряженный  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), то в качестве анионного коагулянта часто используют алюминат натрия. Коагулянт может применяться вместе с анионным или неионным флокулянтном.

Специалисты в области гидрохимии, различают низкотемпературный процесс умягчения известью, который обычно проводится при температуре от 40 до 90°F (4-32°C), и высокотемпературный процесс – при температуре от 215 до 230°F (102-110°C). Особый интерес часто представляют результаты, полученные при средних температурах. Для анализа результатов, полученных в интервале средних температур, могут потребоваться лабораторные испытания, так как лишь очень немногие установки работают в таком диапазоне температур. При температуре около 120°F (49°C) процесс осаждения диоксида кремния из воды протекает более эффективно, чем при умягчении воды в условиях низких температур, близких к температуре замерзания. Результаты, получаемые в процессе умягчения воды известью при температурах от 140 до 160°F (60-71°C), который нельзя в полной мере считать низкотемпературным, начинают приближаться к результатам высокотемпературного процесса. Такие явления подтверждают необходимость проведения лабораторных испытаний в реальных условиях эксплуатации для получения надежных данных до начала проектирования и строительства установки.

**ЧАСТИЧНОЕ УМЯГЧЕНИЕ ИЗВЕСТЬЮ**

При обработке воды процесс осаждения в основном проводится с целью уменьшения кальциевой жесткости, при этом кальций выпадает в осадок в виде карбоната кальция. Поскольку щелочные свойства воды в большинстве случаев определяются содержанием бикарбонатов и в воде обычно присутствует  $\text{CO}_2$ , для осаждения карбоната кальция требуется превращение  $\text{CO}_2$  и бикарбоната в карбонат, см. уравнения реакций (1), (2) и (3).

Как уже отмечалось ранее, осаждение карбоната кальция – не такая простая реакция, как это кажется на первый взгляд; это связано с образованием ионных пар и мешающими воздействиями, например, стабилизацией коллоидного карбоната кальция, что препятствует его осаждению за обычное время протекания реакции. Поэтому по кривой теоретической растворимости невозможно точно предсказать, какие результаты будут получены в действительности в процессе осаждения при частичном умягчении воды известью. На установках для обработки воды для предварительной оценки качества обработки обычно используют кривую растворимости, представленную на Рис. 10.1. По этой кривой растворимость карбоната кальция в речной или артезианской воде при температуре окружающей среды составляет примерно 35 мг/л в виде карбоната кальция. (Следовательно, если кальциевая жесткость воды из источника не превышает 35 мг/л, то умягчение воды известью с целью уменьшения содержания кальция не требуется.) Время пребывания в реакционной емкости, предположительно, составляет 60 минут.



**Рис. 10.1** Данные, используемые для оценки остаточного карбоната кальция на обычных установках для умягчения известью, время пребывания на установке – 60 - 90 минут.

При предварительной оценке результатов частичного умягчения воды известью следует рассматривать два варианта; в первом варианте – кальциевая жесткость сырой воды проявляется в большей степени, чем ее щелочные свойства, а во втором – в большей степени проявляются щелочные свойства воды.





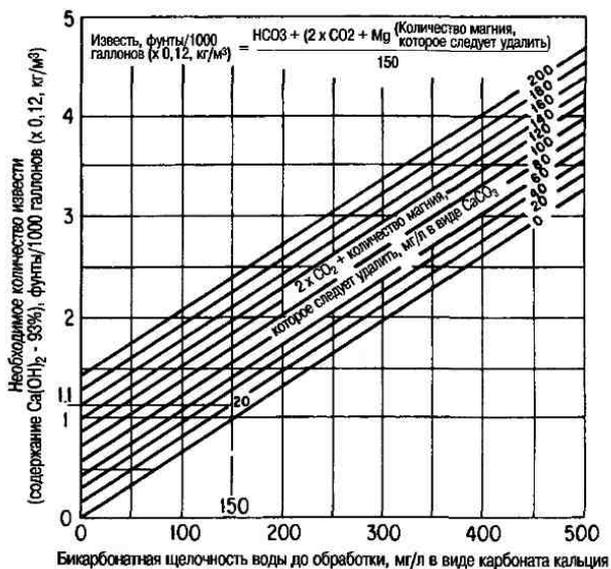


Рис. 10.4 Процесс умягчения известью при низкой температуре.

проксимации на основе соотношений щелочности, которые были рассмотрены в предыдущей главе.

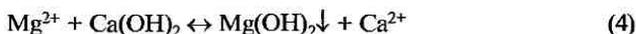
Если содержание ионов, придающих воде щелочные свойства, превышает содержание кальция (см. Рис. 10.3), то сначала на основе данных анализа рассчитывают катионную составляющую: в данном случае содержание кальция составляет 35 мг/л; содержание магния снижается на 10%, а содержания натрия не изменяется. Что касается анионной составляющей, рассчитываемой на основе данных анализа, то изменяется лишь содержание анионов, определяющих щелочность воды, содержание остальных анионов не изменяется. Затем путем вычисления разности определяют общую щелочность. Общая щелочность должна определяться содержанием карбоната не менее 35 мг/л. Остаток может быть представлен бикарбонатом или, в зависимости от заданного индекса устойчивости и величины рН системы, определенная часть бикарбоната может быть превращена в карбонат. В таблице на Рис. 10.3 представлены данные анализа воды до обработки, согласно которым щелочные свойства воды проявляются в большей степени, чем кальциевая жесткость, и данные анализа после обработки, с различной степенью превращения бикарбоната в карбонат.

На основе опыта выполнения подобных расчетов и анализа данных, полученных на действующих установках, специалист по обработке воды имеет возможность дать более точную предварительную оценку результатов частичного умягчения известью. Например, если содержание кальция в воде до ее обработки намного превышает содержание ионов, определяющих щелочность воды, то содержание карбоната, определяемое по кривой произведения растворимости, очевидно, будет менее 35 мг/л. После частичного умягчения известью артезианской воды с избыточным содержанием кальция, более 200 мг/л, при температуре 55°F (13°C) карбонатная щелочность воды составляет 20 мг/л.

Причина, по которой необходимо обратить внимание на снижение содержания магния, несмотря на то, что при обработке воды такая задача может быть и не поставлена, заключается в том, что невозможно мгновенно смешать изве-

## ОСАЖДЕНИЕ

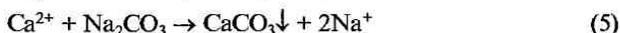
стковую суспензию с большой массой воды; в месте подачи извести происходит чрезмерная обработка воды известью, что неизбежно приводит к осаждению какого-то количества магния. Если мы говорим о снижении содержания магния на 10%, то этот показатель выбран произвольно, исходя из опыта, на основе соотношения Ca:Mg = 2:1; при уменьшении этого соотношения количество выпадающего в осадок магния увеличивается.



Количество извести, необходимое для такого процесса умягчения, рассчитывают на основе содержания  $\text{CO}_2$ , степени превращения в карбонат ионов, определяющих щелочность воды, и снижения содержания магния. Упрощенная диаграмма для определения потребности в извести приведена на Рис. 10.4.

### **ПОЛНОЕ УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ ИЗВЕСТЬЮ**

Иногда остаточная кальциевая жесткость после частичного умягчения известью все еще может быть выше нормы, установленной для нормального режима работы систем городского и промышленного водоснабжения. В этом случае для дополнительного снижения содержания кальция добавляют кальцинированную соду. При этом протекает следующая реакция:



Вместо кальция, выпадающего в осадок в виде  $\text{CaCO}_3$ , появляется натрий, содержащийся в кальцинированной соде. На Рис. 10.5, на том же примере процесса частичного умягчения воды известью, который был приведен выше (Рис. 10.2), представлены данные анализа воды после дополнительного уменьшения кальциевой жесткости путем неоднократного добавления кальцинированной соды. Необходимое количество кальцинированной соды рассчитывают простым способом, исходя из того, какой должна быть кальциевая жесткость воды после обработки. Кальцинированную соду можно добавлять до тех пор, пока концентрация кальция не составит приблизительно 35 мг/л; последующее добавление кальцинированной соды уже не оказывает прямого влияния на содержание кальция и лишь частично приводит к его уменьшению. В таблице на Рис. 10.5 приведены данные анализа воды после добавления дополнительного количества кальцинированной соды и показано влияние такой обработки на кальциевую жесткость, щелочность и растворенные твердые вещества.

Если наряду с уменьшением содержания кальция желательно снизить и содержание магния, следует добавлять известь в большем количестве, чем это требуется для частичного умягчения воды, для того чтобы весь магний мог вступить в реакцию и для того чтобы обеспечить преобладание щелочных свойств за счет присутствия гидроксида. Метод предварительного расчета и в этом случае зависит от того, к какой из двух категорий относится вода: к первой, когда общая жесткость выше, чем общая щелочность, или ко второй, когда имеет место обратное соотношение.

Если общая жесткость выше, чем общая щелочность, то сначала рассчитывают содержание анионов. Содержание анионов, за исключением тех анионов, от которых зависят щелочные свойства воды, не изменяется. Для уменьшения содержания магния содержание гидроксида, придающего воде щелочные свойства, как правило, должно составлять 20 мг/л. Карбонатная составляющая щелочности составляет 35 мг/л, а бикарбонатная составляющая щелочности равна 0. В части катионов содержание натрия остается без изменений, а содержание магния уменьшается до 20 мг/л. Затем путем вычисления разности определяют содержание кальция. Если содержание кальция все еще превышает заданные показатели, следует добавлять кальцинированную соду, и каждый раз при уменьшении содержания кальция увеличивается содержание натрия.



## ОСАЖДЕНИЕ

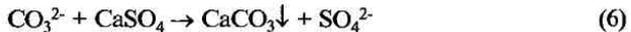
Условные обозначения, используемые для представления данных анализа в приведенной ниже таблице							
А. Артезианская вода до обработки, температура 50°F (13°C)		D. _____					
В. После обработки известью		E. _____					
С. После известково-содового умягчения		F. _____					
Компоненты	В пересч. на	А	В	С	D	E	F
Кальций	CaCO <sub>3</sub>	175	110	20			
Магний	"	100	20	20			
Натрий	"	25	25	130			
Общее содержание электролита	CaCO <sub>3</sub>	300	155	170			
Бикарбонат	CaCO <sub>3</sub>	200	0	0			
Карбонат	"	0	35	50			
Гидроксил	"	0	20	20			
Сульфат	"	60	60	60			
Хлорид	"	40	40	40			
Нитрат	"						
М-щелочность	CaCO <sub>3</sub>	200	55	70			
Р-щелочность	"	0	38	45			
Двуокись углерода		20	0	0			
pH		7.3	10.6	10.6			
Диоксид кремния		15	12	12			
Железо	Fe	0,5	отсутств.	отсутств.			
Мутность							
Общее количество твердых растворенных веществ		350	205	220			
Цветность							

**Рис. 10.6** Данные, полученные в результате полного известково-содового умягчения воды при низкой температуре; согласно данным анализа воды до обработки показатели жесткости воды выше показателей щелочности. Содержание диоксида кремния можно уменьшить более, чем на 20%, за счет увеличения времени пребывания на установке, повышения содержания твердых веществ в зоне рециркуляции, изменения температуры или путем комбинации вышеперечисленных способов.

ность, после полного известково-содового умягчения при низкой температуре. В свое время периодический процесс известково-содового умягчения воды часто применялся при обработке воды для паровозов. За счет более длительно-го пребывания в реакционной зоне показатели жесткости воды после умягчения

были гораздо ниже, чем в таблице на Рис. 10.6. Установки умягчения воды периодического действия до сих пор еще используются в некоторых сталепрокатных цехах, обеспечивая конечную жесткость воды менее 20 мг/л.

Если щелочность воды выше, чем жесткость, сначала рассчитывают содержание катионов, и добавление кальцинированной соды не требуется. Содержание натрия не изменяется, содержание кальция снижается до 35 мг/л, а магния - до 20 мг/л. Содержание анионов, за исключением тех, которые определяют щелочные свойства воды, не изменяется; щелочные свойства воды обусловлены присутствием гидроксида в концентрации 20 мг/л, а остаток приходится на карбонат. Если показатели карбонатной составляющей щелочности слишком высокие, то для их снижения следует добавить гипс ( $\text{CaSO}_4$ ), причем каждый раз добавление определенного количества гипса приводит к эквивалентному снижению щелочности в соответствии с приведенным ниже уравнением реакции:



Для всех этих реакций низкотемпературного процесса очень важно обеспечить возврат ранее образовавшегося осадка в реакционную камеру для смешения с подаваемой на обработку водой и химическими веществами, которые применяются при обработке воды. На Рис. 10.7 представлена схема типичной установки для осаждения в процессе умягчения воды известью при низкой температуре. На другой схеме, представленной на Рис. 10.8(а), показана установка, в которой реакции протекают в слое гранулированного карбоната кальция. По сравнению с первой, эта установка является более компактной, однако для нее требуется более сложное оборудование для ввода химических веществ; оно должно обеспечивать мгновенное изменение скорости подачи химических веществ при изменении скорости потока воды, так как в самом реакционном аппарате рециркуляция не предусмотрена. Время пребывания в аппарате - примерно 12-15 минут. В результате реакции с известью происходит осаждение  $\text{CaCO}_3$  непосредственно на гранулы, но при этом ни  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ни  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ни твердые вещества, содержащиеся в воде во взвешенном состоянии, не задерживаются и остаются в воде, выходящей после обработки. Такие установки уже много лет применяются в Европе для умягчения жесткой артезианской воды. Иногда они используются на первой стадии обработки воды, после чего прошедшая частичную обработку вода направляется для окончательной обработки на обычную установку для умягчения путем контакта с осадком, включая удаление взвешенных твердых веществ.

Проверка индекса Ланжелъе во всех этих системах для умягчения показывает, что обрабатываемая вода пересыщена карбонатом кальция. Если не прово-

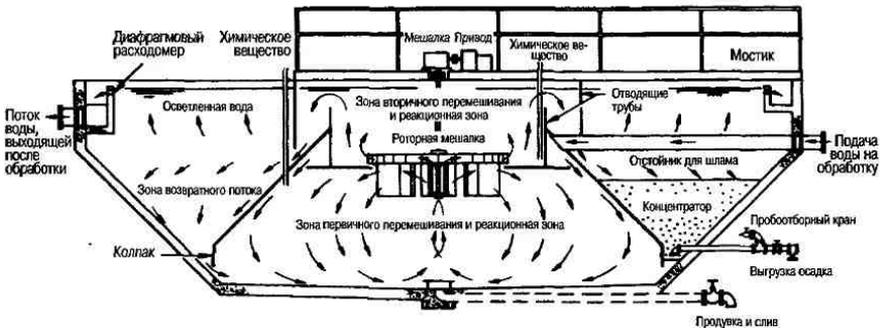
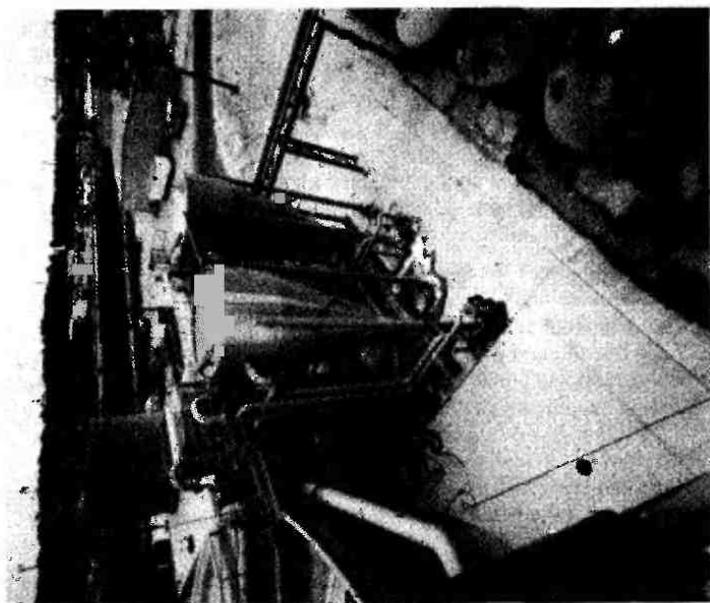
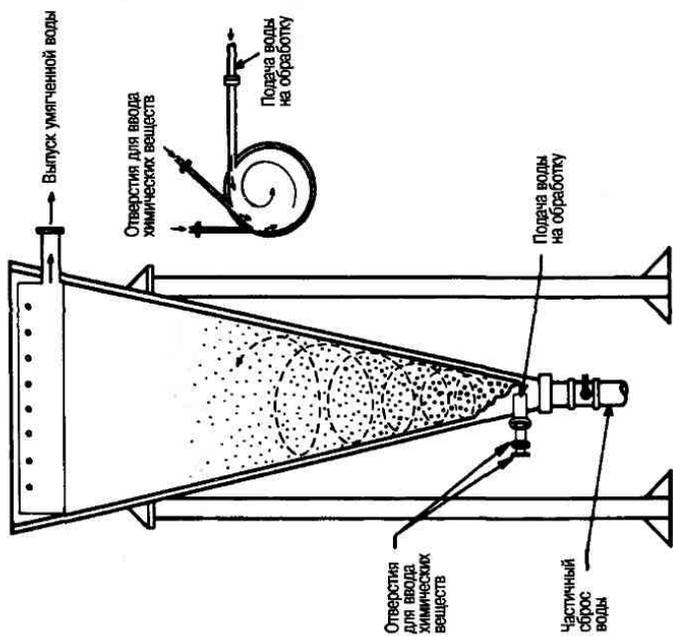


Рис. 10.7 Типичная установка со взвешенным слоем осадка для умягчения воды известью при низкой температуре; на установке обеспечена высокая скорость рециркуляции осадка. (Публикация с разрешения *Infilco Degremont Incorporated*).

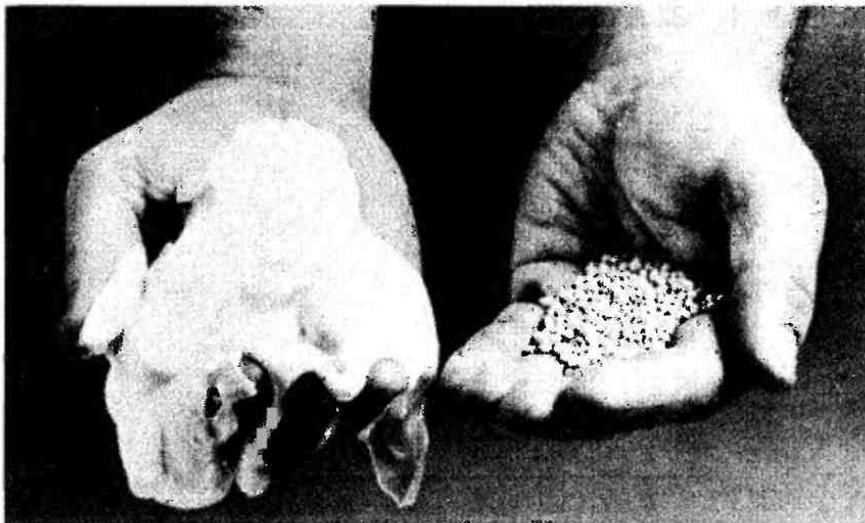


(b)



(a)

Рис. 10.8 (а) Установка для умягчения известью со слоем гранулированного осадка, на которой получают осадок в виде плотных гранул. (Публикация с разрешения *Fertiglit Company*). (b) Заводская установка. (Публикация с разрешения *Fertiglit Company*).



(с)

**Рис. 10.8** (с) Слева - осадок, полученный на обычной установке для умягчения воды известью; справа - гранулы, полученные на установке для умягчения со слоем гранулированного осадка. (Публикация с разрешения Permutit Company).

дить дополнительную обработку и стабилизацию будет происходить процесс доосаждения, ускоряющийся при нагреве воды. Обычно обработка предусматривает снижение величины рН и добавку полифосфата или равноценного соединения, связывающего ион металла в хелатный комплекс, или и то и другое. Для снижения величины рН, как правило, проводят повторное насыщение углекислым газом; особенно широко этот способ применяется на городских установках для умягчения воды, хотя вместо углекислого газа часто используется кислота. Однако повторное насыщение углекислым газом нередко может причинить больше вреда, чем пользы; это относится к тем случаям, когда умягчительная вода благодаря присутствию ионов ОН имеет щелочные свойства, так как ОН, вступает в реакцию с  $\text{CO}_2$  с образованием карбоната, что приведет к дополнительному пересыщению воды карбонатом кальция. При этом часто происходит засорение фильтров, образование накипи в трубопроводах, образование отложений в зонах с низкой скоростью потока, или же все вышеназванные явления могут иметь место одновременно. (См. Главу 13, «Нейтрализация»).

### **БОЛЕЕ ПОЛНОЕ УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ ПРИ БОЛЕЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Высокотемпературный процесс умягчения воды отличается тем, что при высоких температурах растворимость кальция и магния уменьшается и скорость реакции значительно увеличивается. В низкотемпературном процессе  $\text{CaCO}_3$  осаждается в виде кальцита, а в высокотемпературном - в виде арагонита. Плотность и вязкость горячей воды намного меньше, чем холодной, поэтому процесс осаждения протекает гораздо быстрее. Известны две основные системы умягчения воды при высоких температурах: известково-содовое умягчение и умягчение с использованием извести и цеолита.

Процесс известково-содового умягчения имеет много общего с низкотемпературным процессом, однако дает другие результаты, см. таблицу Рис. 10.9.



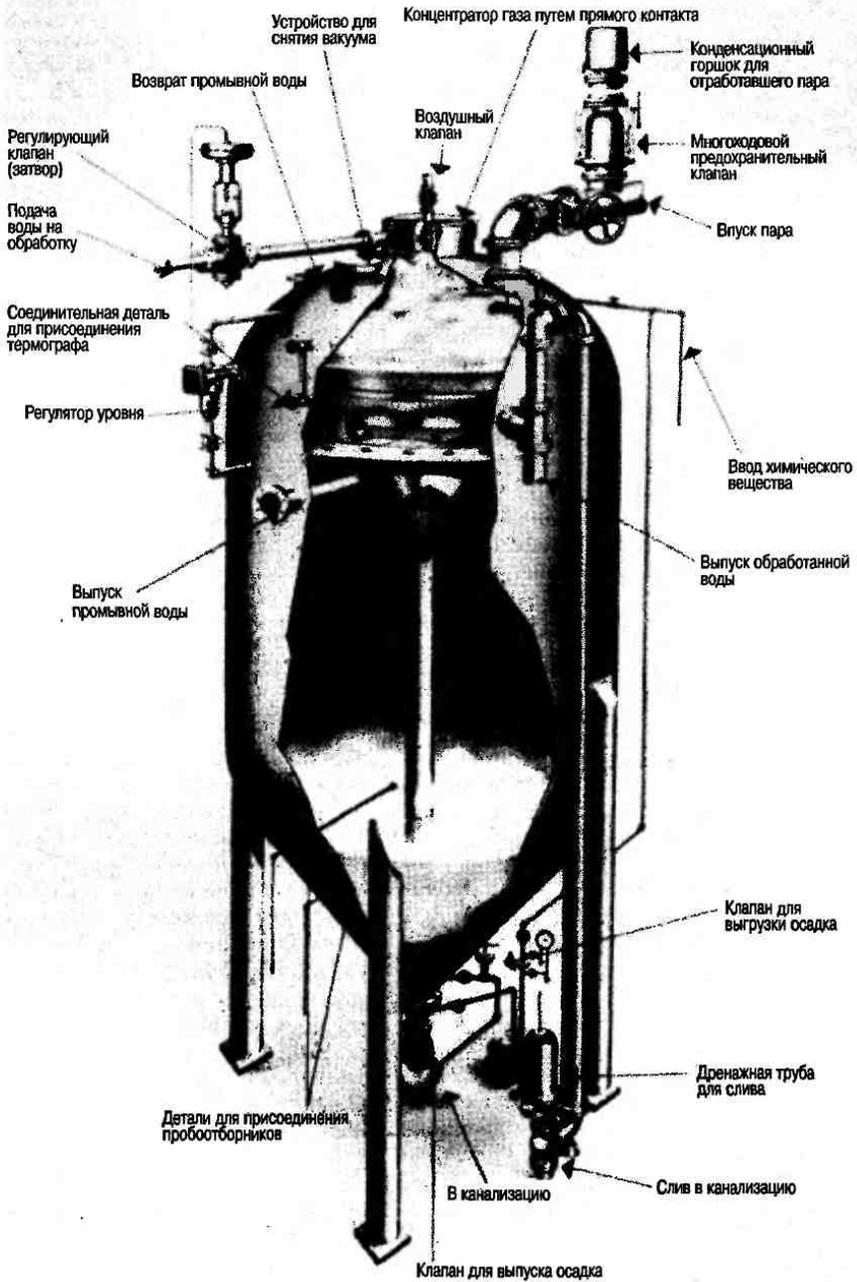


Рис. 10.10 Установка с взвешенным слоем осадка для умягчения воды при высокой температуре, со вспомогательным оборудованием. (Публикация с разрешения Cochrane Division, Crane Company).

## ОСАЖДЕНИЕ

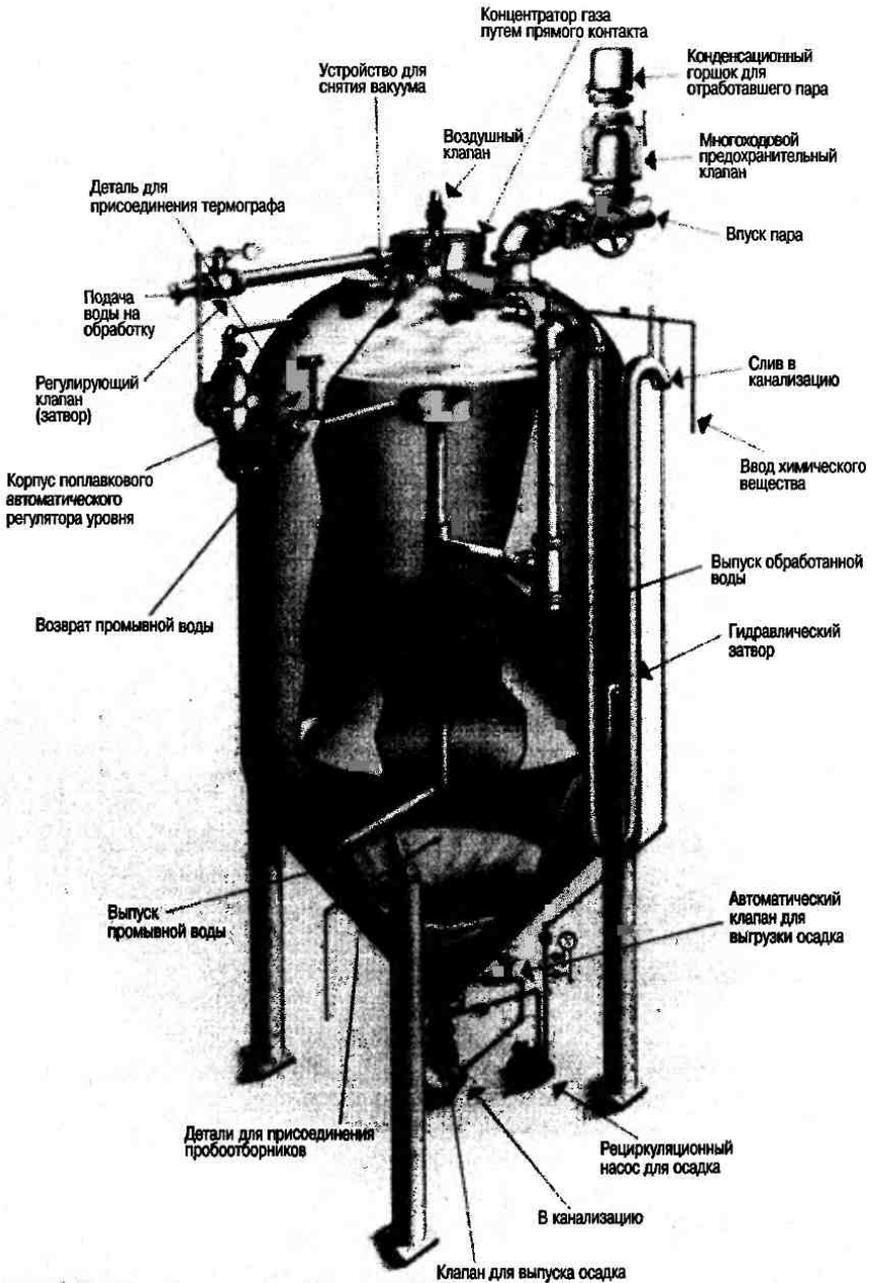


Рис. 10.11 Установка с нисходящим потоком для умягчения воды при высокой температуре, с устройствами управления и системой рециркуляции осадка. (Публикация с разрешения Cochrane Division, Crane Company).



новке можно получить очень хорошие результаты в тех случаях, когда важное значение имеет снижение содержания диоксида кремния, однако она до некоторой степени чувствительна к колебаниям нагрузки. Вторую установку (Рис. 10.11) называют установкой с нисходящим потоком; на этой установке контакт с осадком полностью обеспечивается рециркуляционным насосом; результаты снижения содержания диоксида кремния на этой установке, как правило, несколько хуже, чем на установке со взвешенным слоем осадка, однако она в меньшей степени подвержена сбоям в работе, возникающим вследствие колебаний нагрузки.

На установке для умягчения с использованием извести и цеолита обеспечивается полное умягчение воды и более существенное снижение щелочности, так как для уменьшения кальциевой жесткости не добавляют кальцинированную соду. В таблице Рис. 10.12 представлены данные анализа воды, которая до обработки отличалась очень высокой жесткостью. Если показатели щелочности воды выше показателей жесткости, можно ослабить щелочные свойства воды или путем добавления кислоты до установки умягчения, или путем добавления гипса в реакционную зону. На Рис. 10.13 показана полная схема системы для умягчения воды с использованием извести и цеолита.

### **УДАЛЕНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

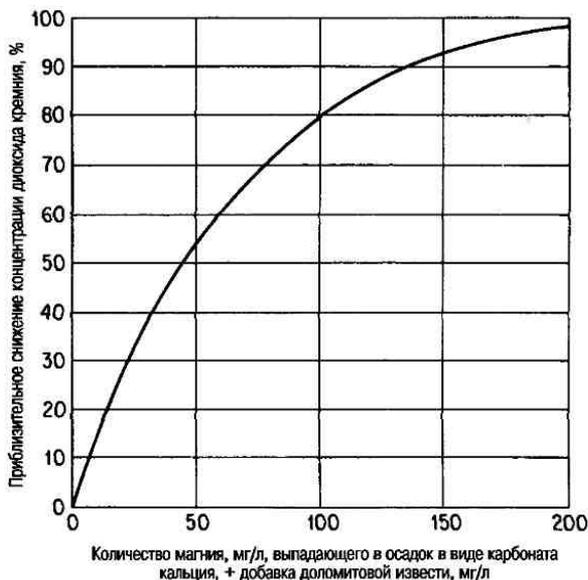
Диоксид кремния может быть удален в процессе коагуляции путем адсорбции на флоккулах железа, однако этот процесс малоэффективен. Поэтому удаление диоксида кремния, если это необходимо, обычно проводят в системе обработки при высоких или средних температурах. Диоксид кремния адсорбируется на осадке гидроксида магния, который образуется в результате реакции умягчения известью или добавляется при использовании доломитовой извести в качестве реагента для умягчения воды. Используемое для этого оборудование имеет много общего с установками для умягчения воды при высокой температуре, которые показаны на Рис. 10.10 и 10.11. Поскольку эффективность этого процесса можно обеспечить даже при температуре 120°F (49°C), эти системы могут быть модифицированы для поддержания температуры примерно на этом уровне, что необходимо во избежание образования тепловых потоков, которые могут препятствовать процессу осаждения. Ожидаемые результаты процесса осаждения гидроксида магния для адсорбции диоксида кремния при высокой температуре приведены на Рис. 10.14.

Эмпирические правила часто могут вводить в заблуждение; примером может служить широко распространенное мнение о том, что в процессе умягчения воды при низкой температуре трудно удалить диоксид кремния; предполагается, что (1) зимой температура воды приблизительно равна 32°F (0°C), (2) время пребывания на установке для умягчения составляет лишь около 60 минут и (3) осаждается всего 20 - 30% магния.

При соответствующих условиях процесс удаления диоксида кремния может быть достаточно эффективным и при низкой температуре, как это показано на примере обработки артезианской воды при температуре 70°F (21°C) в штате Миссисипи, на установке для умягчения, на которой обеспечивается эффективная рециркуляция твердых веществ и осаждение магния (Рис. 10.15). Остаточное содержание диоксида кремния указано для трех режимов работы. На некоторых установках, где проводится обработка воды с высокой концентрацией CO<sub>2</sub>, можно повысить эффективность процесса удаления диоксида кремния, если установить на линии до установки умягчения чан для растворения магния. Часть осадка, образующегося на установке умягчения, возвращается в этот смешительный чан, где под действием CO<sub>2</sub> происходит повторное частичное растворение содержащегося в осадке магния; впоследствии это способствует увеличению количества осадка магния, образующегося на установке для умягче-



## ОСАЖДЕНИЕ



**Рис. 10.14** Снижение содержания диоксида кремния в процессе умягчения воды при высокой температуре. Полученные результаты зависят от таких влияющих факторов, как время, температура, плотность осадка, количество Mg, полученное в виде осадка из ионной формы, по сравнению с количеством, добавленным в виде макрочастиц MgO, а также присутствие органических веществ (цветность). Эффективность удаления диоксида кремния путем осаждения магния (практически - стехиометрическая реакция) значительно выше при высоких концентрациях диоксида кремния (100-150 мг/л), обнаруживаемых в водных источниках, находящихся в засушливых регионах (например, на севере Мексики и в юго-западных районах США), чем при низких концентрациях, характерных для многих озер и рек (5-20 мг/л). На примере этого графика удивительным кажется тот факт, что снизить содержание  $\text{SiO}_2$  с 10 мг/л до остаточного содержания 1 мг/л также трудно, как и с первоначальной концентрации 100 мг/л до концентрации 10 мг/л.

ния при повторном осаждении, и, следовательно, улучшению адсорбции диоксида кремния.

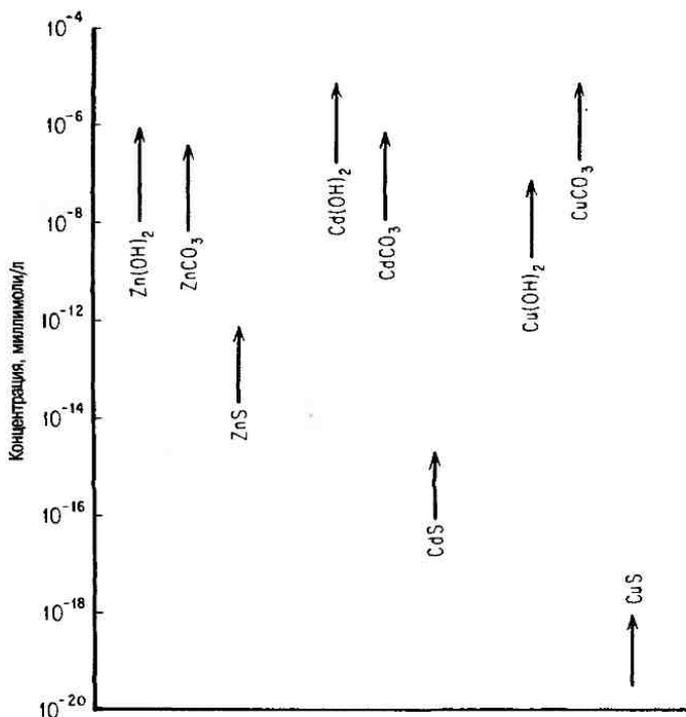
### **УДАЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Удаление тяжелых металлов из воды возможно путем ионного обмена и адсорбции, но обычно их удаляют путем осаждения. Из тяжелых металлов, подлежащих удалению, наиболее часто встречается железо, которое обычно присутствует в артезианской воде и не должно содержаться в воде, используемой в системах питьевого водоснабжения. Кроме того, железо часто обнаруживают в сточных водах, требующих обработки перед сбросом.

Гидроксиды тяжелых металлов, как правило, нерастворимы в воде, поэтому для осаждения тяжелых металлов обычно используют известь. Но иногда коэффициент растворимости карбонатов, фосфатов и сульфидов еще ниже, чем у гидроксидов, поэтому следует рассмотреть процесс осаждения и в этой форме. Возможны такие ситуации, когда для снижения содержания тяжелых металлов до определенной степени растворимости гидроксида или карбоната с экономической точки зрения более выгодным является частичное осаждение с использо-



## ОСАЖДЕНИЕ



**Рис. 10.16** Сравнение степени растворимости сульфидов некоторых катионов со степенью растворимости гидроксидов и карбонатов.

ванием извести или кальцинированной соды, с последующей вторичной очисткой с использованием фосфата или сульфида. (Рис. 10.16). Таким образом, для удаления тяжелых металлов путем осаждения сначала следует выбрать подходящий реагент. Вторым вопросом, требующим решения, - это выбор температуры, так как растворимость зависит от температуры.

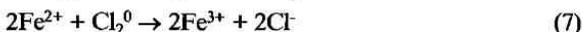
Третий важный фактор, влияющий на осаждение тяжелых металлов, - валентное состояние металла в воде. Например, растворимость двухвалентного железа гораздо выше, чем растворимость трехвалентного железа. Поэтому обработка воды окислителем, таким как хлор или перманганат калия, для превращения двухвалентного железа в трехвалентное является важной частью процесса удаления железа. В качестве еще одного примера можно назвать хром: степень растворимости шестивалентного хрома, хромата  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}^{6+} + \text{O}_4^{8-}$ ), гораздо выше степени растворимости трехвалентного хрома,  $\text{Cr}^{3+}$ . В этом случае для удаления хрома (в виде  $\text{Cr}^{3+}$ ) путем осаждения необходимо восстановление хромата (где хром присутствует в виде  $\text{Cr}^{6+}$ ) обычно при помощи  $\text{SO}_2$  при низкой величине pH.

Четвертый фактор, от которого зависит процесс осаждения, - дзета-потенциал исходного коллоидного осадка тяжелых металлов. На многих установках, где проводится удаление тяжелых металлов, одной из основных проблем при обеспечении заданных предельно допустимых концентраций тяжелых металлов в выходящем потоке является коллоидное состояние осаждаемых веществ: это свидетельствует о том, что процессы нейтрализации, коагуляции и флокуляции не были проведены надлежащим образом.

И, наконец, еще одним фактором, оказывающим влияние на процесс осаждения тяжелых металлов, является возможное образование комплексных ионов, что часто наблюдается при обработке сточных вод, содержащих наряду с тяжелыми металлами аммиак, фториды или цианиды. Например, железо может входить в состав комплекса - иона ферроцианида, который обладает достаточно высокой растворимостью и поэтому будет оставаться в растворе, если этот комплекс не будет разрушен при химической обработке воды.

Учитывая, что все вышеназванные факторы оказывают существенное влияние на процесс осаждения тяжелых металлов, оптимальное решение какой-либо конкретной проблемы может быть найдено только путем проведения серии лабораторных испытаний для оценки имеющихся вариантов. В этом отношении определенный интерес представляет процесс удаления из воды содержащегося в ней железа.

На первой стадии процесса осаждения железа из воды железо окисляют до трехвалентного состояния, см. уравнение реакции, приведенное ниже:



Иногда для окисления железа успешно используют воздух, однако наиболее часто для этого используются хлор или перманганат калия. Хлор может применяться в виде газа или гипохлорита кальция. Если еще нет опыта обработки воды из определенного водного источника, то для того чтобы выбрать наиболее оптимальный процесс обработки, необходимо путем анализа определить, какой из вышеуказанных окислителей является наиболее подходящим.

Вода должна иметь оптимальную величину pH, которая определяется не только растворимостью осадка, но и зарядом его частиц. При выборе оптимальной величины pH для обработки воды может появиться необходимость в определении дзета-потенциала. Химические вещества, используемые для корректировки величины pH, также оказывают различное действие. Например, при одинаковой величине pH результаты, получаемые при обработке известью, лучше, чем при обработке каустической содой, и это непосредственно связано с зарядом частиц и его нейтрализацией.

После окисления и осаждения железа необходимо определить объем полученного осадка, чтобы решить вопрос о том, можно ли после этой операции направлять воду на осветление путем прямой фильтрации или перед фильтрацией вода должна быть направлена в отстойник. Если содержание железа в воде не

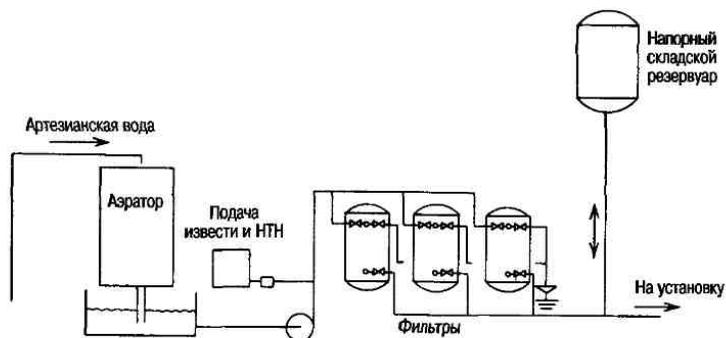


Рис. 10.17 Схема фильтровальной установки для удаления железа. Вместо показанной на схеме открытой градири может быть установлен закрытый азатор, работающий под давлением. Если для нужд городского водоснабжения или для нужд установки используется напорный складской резервуар, то он может служить для подачи воды обратной промывки.

## ОСАЖДЕНИЕ

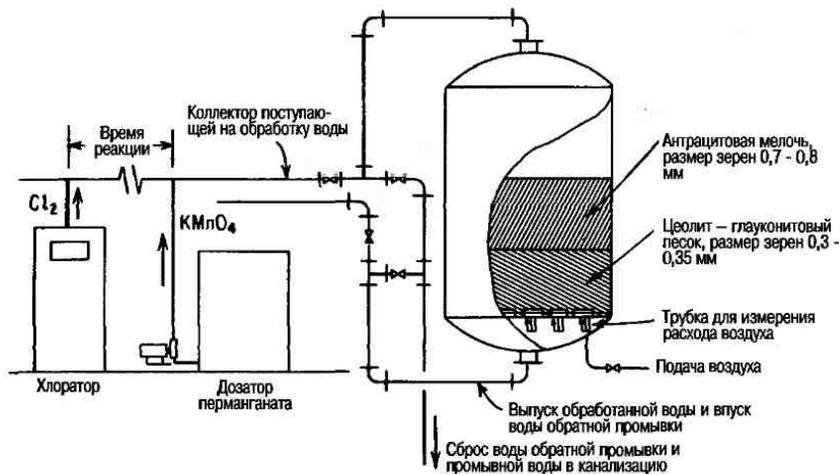


Рис. 10.18 Фильтр для удаления железа из артезианской воды, в котором в качестве фильтрующего материала используется обработанный марганцем цеолит.

превышает 5 мг/л, то окисленная вода, как правило, может подаваться непосредственно на фильтр. Для этой цели обычно применяются фильтры со смешанным фильтрующим слоем, имеющие устройство для очистки воздухом, благодаря чему фильтрующий слой остается чистым. На Рис. 10.17 показана схема обычной установки такого типа, используемой для удаления железа из воды для систем городского водоснабжения.

В качестве фильтрующего материала в фильтрах этого типа часто используется обработанный марганцем цеолит. В этом случае перманганат можно добавлять в воду перед фильтрами; для корректировки величины рН можно также добавлять известь. Специалисты, применявшие такую технологию, утверждают, что в результате протекающих реакций образуются оксиды марганца, которые являются катализаторами в процессе окисления железа в фильтрующем слое. На Рис. 10.18 представлена схема установки, на которой проводится обработка воды перманганатом и обработанный марганцем цеолит используется в качестве фильтрующего материала.

Иногда в воде наряду с железом присутствуют сульфиды, что создает определенные трудности в процессе удаления железа. В этих случаях следует увеличить добавку хлора или других окислителей.

## ДРУГИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

Установки для умягчения воды известью и удаления железа часто используются для проведения процессов осаждения с целью удаления марганца из сырой воды, поступающей из водных источников, фосфатов из коммунально-бытовых сточных вод, фторидов из промышленных сточных вод и меди из сточных вод предприятий металлургической промышленности. Каждая из этих систем имеет свои особенности, поэтому выбор реактивов, наиболее подходящих для конкретного процесса, определение оптимальной величины рН, соответствующего температурного режима и характера образующегося осадка, от которого зависит выбор устройств для разделения твердых веществ и жидкостей, следует проводить на основе результатов лабораторных испытаний. Для сточных

вод различных промышленных производств характерны высокие концентрации сульфатов. Если концентрация сульфатов в сточных водах превышает 500 мг/л, то при сбросе сточных вод в цементированные канализационные коллекторы возможно разрушение цемента; для защиты канализационной системы может потребоваться обработка сточных вод для снижения концентрации сульфатов, так чтобы она была ниже вышеуказанной величины. Иногда хорошие результаты получают при осаждении  $\text{CaSO}_4$  путем добавления извести, но при этом остаточное содержание сульфата может быть слишком высоким, так как растворимость  $\text{CaSO}_4$  составляет порядка 1800 мг/л. Эффективным способом снижения концентрации сульфата до величины, не превышающей 500 мг/л, является осаждение в виде комплекса  $\text{Ca:Al:SO}_4\text{:OH}$ . При  $\text{pH} = 9,5 - 10$  в этом процессе успешно используют алюминат натрия и известь, а также некоторые ионы кальция, содержащиеся в сточных водах.

Удаление сульфатов можно проводить путем анионного обмена (Глава 12). Если для регенерации анионообменников используется соль, то в виде побочного продукта образуется концентрированный раствор сульфата натрия, который должен направляться на обработку путем осаждения для последующего захоронения. Тем не менее легче проводить периодическую обработку небольших объемов раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  путем осаждения, чем постоянную обработку неочищенных сточных вод с низкой концентрацией сульфатов. Осаждение фторидов можно проводить при помощи добавок извести при  $\text{pH} \gg 10$ ; при этом остаточное содержание F составляет 10-20 мг/л. При добавлении вместе с известью квасцов или алюмината образуются комплексные фтористые соединения, и обычные тесты на содержание ионов фторидов показывают незначительное остаточное содержание фтора, как такового. Однако при анализе пробы после ее выпаривания до получения сухого остатка можно обнаружить комплексные фтористые соединения. Для дальнейшего уменьшения содержания фторидов требуется вторая стадия обработки путем адсорбции активированным оксидом алюминия, фосфатом кальция или гидроксидом магния.

Для обработки частичных сбросов градирен с целью их регенерации используется модифицированный процесс известково-содового умягчения. (См. Главу 38).

Таблица 10.1 Обработка боковых потоков охлаждающей воды; двухстадийный процесс умягчения на установках, работающих по типу отстойников для шлама

Параметр	Оборотная вода	Вода после обработки
Кальций, мг/л в виде $\text{CaCO}_3$	811	129
Магний, мг/л в виде $\text{CaCO}_3$	480	15
Диоксид кремния, мг/л в виде $\text{SiO}_2$	137	7

Источник: Grobmyer, Edge, and Hancock. Из материалов конференции по источникам энергии American Power Conference, апрель 1983

Иногда частичные сбросы подвергаются непосредственной обработке для уменьшения содержания кальция, магния и диоксида кремния; в других случаях выгоднее проводить обработку смеси частичных сбросов с необработанной подпиточной водой. Проблему создает присутствие в наиболее концентрированной охлаждающей воде диспергантов, которые специально добавляют в воду для замедления процессов образования накипи и отложений; эти дисперганты становятся причиной замедления некоторых реакций, протекающих в процессе умягчения. В Таблице 10.1 представлены данные, полученные на уникальной опытной установке при обработке бокового потока контура охлаждающей воды в две стадии. На первой стадии добавляют известь для корректировки величины  $\text{pH}$ , которая должна быть равна примерно 10,8, а на второй стадии проводят повторное насыщение углекислым газом и добавляют кальцинированную соду.

**ИСПЫТАНИЯ В ЛАБОРАТОРИИ И НА ОПЫТНЫХ УСТАНОВКАХ**

В каждом конкретном случае, как и в нескольких вышеприведенных примерах, необходимы лабораторные испытания и нередко эксперименты на опытной установке для получения оценочных данных, так как сточные воды часто содержат добавки, оказывающие мешающее воздействие или являющиеся ингибиторами.

Методы испытаний обычно представляют собой модифицированные методы испытаний в широкогорлых сосудах, когда предусматривается возможность нагрева, если для обеспечения минимальной растворимости необходима высокая температура. При проведении этих испытаний определение остаточного содержания обычно проводится путем анализа пробы надосадочной жидкости и пробы фильтрата, полученного после прохождения надосадочной жидкости через мембранный фильтр с размером отверстий 0,45 мкм. Объем полученного осадка измеряют при помощи конуса Имхофа, это необходимо для выбора наиболее подходящего оборудования для разделения твердых веществ и жидкостей. Если испытание в широкогорлом сосуде не дает хороших результатов, может потребоваться более сложное оборудование (например, прибор для измерения дзета-потенциала) для более точного определения характера удаляемых частиц.

Для всех этих процессов очень важное значение имеет точная и надежная система дозировки химических веществ. Важным параметром может быть и вели-

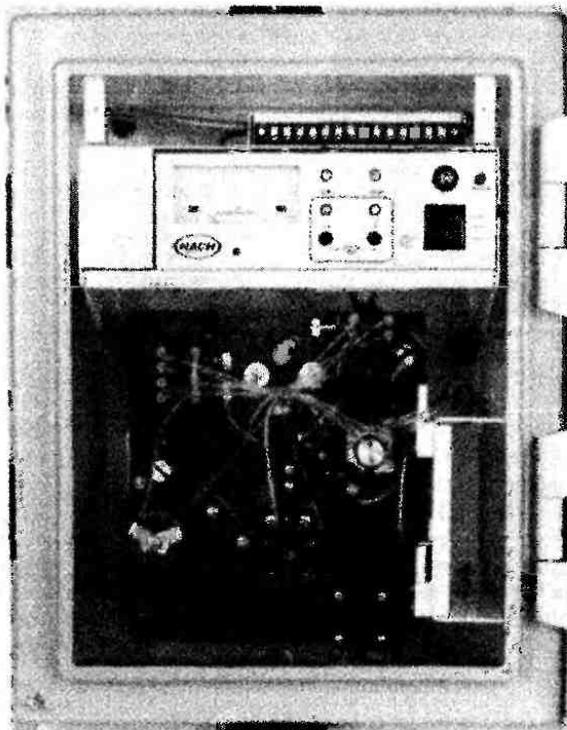


Рис. 10.19 Автоматический анализатор для определения жесткости воды, отличающийся высокой чувствительностью. (Публикация с разрешения Nach Chemical Company).

чина pH, поэтому дозировка химических веществ, используемых для корректировки величины pH, должна соответствовать объему воды и изменяться при поступлении сигнала об отклонении величины pH от заданного значения.

Хотя и существуют приборы, которые используются для измерения и регистрации жесткости воды при выборе процесса осаждения для удаления тяжелых металлов (Рис. 10.19), однако нет такого прибора, при помощи которого можно было бы непосредственно определить содержание тяжелых металлов в воде после ее обработки. Поэтому действуют специальные ограничения на сброс сточных вод с установки; нередко согласно установленным требованиям воду после обработки временно направляют в водосборный бассейн для контроля. Оператор проводит анализ воды, предназначенной для сброса, и воды, выходящей из отстойника, и, если она не соответствует заданным характеристикам, он должен принять соответствующие меры для проведения дополнительной обработки, прежде чем сбрасывать выходящую с установки воду из водосборного бассейна в водоприемник или канализационный коллектор.

### **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

---

- AWWA: *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill, New York, 1971.
- Babber, N. R.: "Sodium Bicarbonate Helps Metal Plant Meet Federal Standards," *Industrial Wastes*, January-February 1978.
- Christoe, J. R.: "Removal of Sulfate from Industrial Wastewaters," *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48(12) 2807 (December 1976).
- Grobmyer, W. P., Edge, H. D., Jr., and Hancock, Fred: "Water Supply Pilot Testing Key to Design Optimization," Proceedings of the American Power Conference, April 1983.
- Nancollas, G. H., and Reddy, M. M.: "Crystal Growth Kinetics of Minerals Encountered in Water Treatment Processes," in *Aqueous-Environmental Chemistry of Metals* (Rubin, J., ed.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 1976.
- Neil, R. E., and O'Connell, R. T.: "A New Approach to Softening Plant Sludge Reduction," Proceedings American Water Works Association, June 1976, Paper 5897-676-3C.
- "Treating Lead and Fluoride Wastes," *Environ. Sci Tech.* 6(4): 321 (April 1972).
- Water Treatment Handbook*, Infilco-Degremont, Inc., Halsted Press, New York, distributors, 1979

---

## ГЛАВА 11

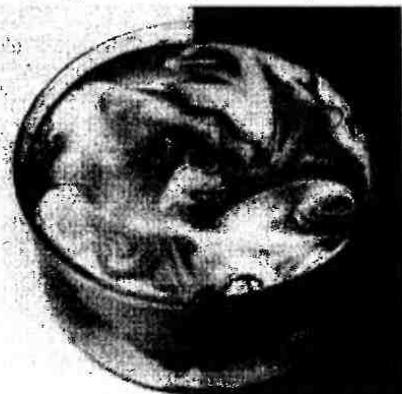
---

# РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

---

Эмульсия представляет собой тщательно перемешанную смесь двух жидких фаз (например, масла и воды), в которой жидкости взаимно нерастворимы и любая фаза может быть диспергирована в другой. В гидрохимии обычно различают два типа эмульсий - маслосодержащие сточные воды (масло, эмульгированное в воде, или эмульсии типа «масло в воде», водомасляная эмульсия) и эмульсии отработанного масла (вода, эмульгированная в масле, или эмульсии типа «вода в масле»).

Эмульсии типа «масло в воде» и «вода в масле» обычно различаются по внешнему виду. Эмульсия типа «масло в воде» на вид представляет собой маслянистую грязную воду; если добавить каплю этой эмульсии в воду, можно наблюдать ее дисперсию в воде (Рис. 11.1а). Эмульсия типа «вода в масле» обычно представляет собой густую, вязкую жидкость; капля этой эмульсии не диспергирует в воде (Рис. 11.1б).



(а)



(б)

Рис. 11.1 (а) Если несколько капель маслосодержащей воды (эмульсии типа «масло в воде») добавить в воду, то они диспергируют в воде. Таким способом можно отличить эмульсию типа «масло в воде» от эмульсии типа «вода в масле». (б) Несколько капель эмульсии типа «вода в масле», добавленные в воду, остаются на поверхности воды, образуя отдельную фазу.

### **ЭМУЛЬСИИ ТИПА «МАСЛО В ВОДЕ»**

---

Маслосодержащая эмульсия, представляющая собой дисперсию масла в водной фазе, может содержать любые типы масел в самых различных концентрациях. Такие масла представляют собой вещества, которые могут быть экстрагированы из воды гексаном, тетрахлорметаном, хлороформом или фторуглеродом. Кроме масел эти эмульсии обычно содержат такие загрязняющие примеси, как твердые вещества, ил, частицы металлов, эмульгаторы, моющие средства, мыла, растворители и другие отходы. Типы масел, содержащихся в этих эмульсиях, зависят от характера промышленного производства. Это могут быть жиры, смазочные масла, смазочно-охлаждающие жидкости, тяжелые углеводороды,

например, смолы, консистентная смазка, сырая нефть и дизельное топливо, а также легкие углеводороды, в том числе, бензин, керосин и топливо для реактивных двигателей. Их концентрации в сточных водах могут составлять от нескольких частей на миллион до 5-10% по объему.

Устойчивая эмульсия типа «масло в воде» представляет собой коллоидную систему из электрически заряженных капелек масла в ионной среде. В результате интенсивного перемешивания маслосодержащих сточных вод и действия сдвигающих усилий при перекачивании насосами эти мельчайшие капельки масла диспергируют в воде. Стабильность эмульсии сохраняется благодаря совокупному действию физических и химических механизмов. Свойства этих эмульсий имеют много общего со свойствами коллоидных систем, встречающихся в болотах (цветность) и реках (ил).

Одним из механизмов стабилизации является ионизация; этот механизм приводится в действие путем добавления поверхностно-активных веществ, например, органических веществ или детергентов, благодаря которым коллоидная система сохраняет устойчивость. Эти молекулы обычно несут электрический заряд и стремятся к границе раздела фаз масло/вода эмульгированных капелек. Накопленные здесь заряды путем отталкивания капелек, обычно несущих электрический заряд, обеспечивают стабилизацию эмульсии. Кроме того, для стабилизации эмульсии могут использоваться нейтральные (неионные) поверхностно-активные вещества, так как их молекулы имеют две функциональные группы: одна концевая группа растворима в воде, а другая - в углеводородах, поэтому молекула образует на границе раздела фаз мостиковую связь и стабилизирует ее.

Стабилизатором эмульсии могут быть мелкие твердые частицы соответствующего размера, присутствующие в большом количестве. В этом случае действует следующий механизм стабилизации: твердые частицы, адсорбированные на границе раздела фаз масло/вода, обычно повышают прочность граничной пленки. Из-за мешающих воздействий и блокирующего эффекта, создаваемых твердыми частицами, слияние диспергированных капелек не происходит (Рис. 11.2).



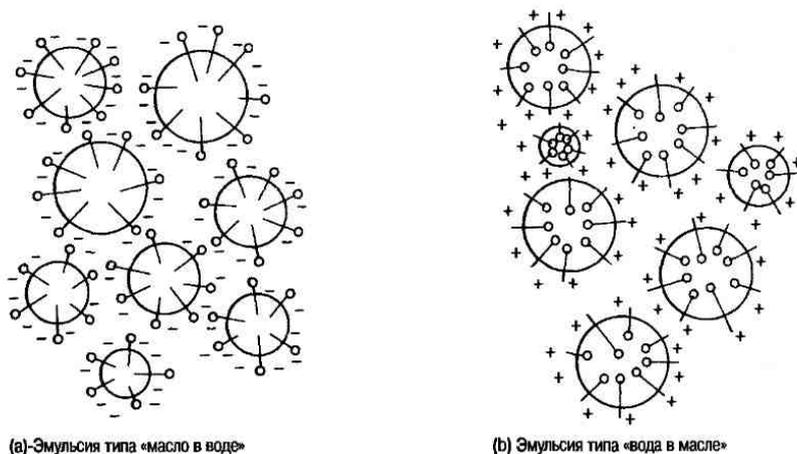
Рис. 11.2 Физический механизм стабилизации эмульсии мелкими твердыми частицами, действие которого показано на примере эмульсии типа «масло в воде».

Стабилизация эмульсий может происходить также за счет трения масляной и водной фаз, создаваемого при интенсивном механическом или физическом перемешивании. Электростатические заряды, образующиеся при перемешивании, как правило, накапливаются на границе раздела фаз масло/вода.

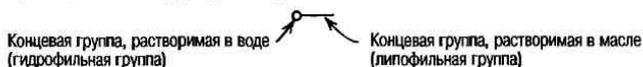
Эмульгатор обычно представляет собой комплексную молекулу, часто имеющую на одном конце гидрофильную группу (растворимую в воде), а на другом - липофильную группу (растворимую в масле) (Рис. 11.3). Эмульгаторы диспергируют капельки масла в водной фазе, так как имеют сродство и к воде, и к маслу, что дает им возможность преодолеть естественные силы коалесценции.

Большая часть эмульгаторов - поверхностно-активные вещества, имеющие анионные или неионные полярные группы. Распространенными анионными

## РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ



Примечание: молекула эмульгатора показана в упрощенном виде:



**Рис. 11.3** Химический механизм стабилизации эмульсий поверхностно-активными веществами, имеющими гидрофильные и липофильные группы.

эмульгаторами являются нефтяные сульфокислоты и сульфированные жирные кислоты, а неионными эмульгаторами -этоксисалкилфенолы. Примером эмульгаторов, встречающихся в природе, могут служить органические серосодержащие соединения, различные сложные моноэфиры и комплексы металлов. В сточных водах часто присутствуют щелочные моющие средства, содержащие поверхностно-активные вещества, которые эмульгируют свободное масло. В Таблице 11.1 приведен перечень различных эмульгаторов для обеих систем - «масло в воде» и «вода в масле».

Таблица 11.1 Эмульгаторы

Эмульсии типа «масло в воде»	Эмульсии типа «вода в масле»
1. Образование – при образовании коллоидной дисперсии мыла в водной фазе	1. Образование – при осаждении мыла из водной фазы
2. Ионные эмульгаторы	2. Ионные эмульгаторы
а. Натриевые, калиевые мыла и сульфиды	а. Мыла на основе многовалентных металлов
б. Нафтенаты натрия и крезолаты	б. Ион сульфида плюс частицы углерода
с. Осажденные сульфиды плюс поверхностно-активные вещества	с. Оксиды многовалентных металлов
д. Органические амины	д. Меркаптаны
	е. Нафтеновые и крезильные кислоты
3. Электролиты, способствующие стабилизации	3. Электролиты, способствующие стабилизации
а. Соли с однозарядными катионами	Соли с двух- и трехзарядными катионами
б. Соли с двух- и трехзарядными катионами	

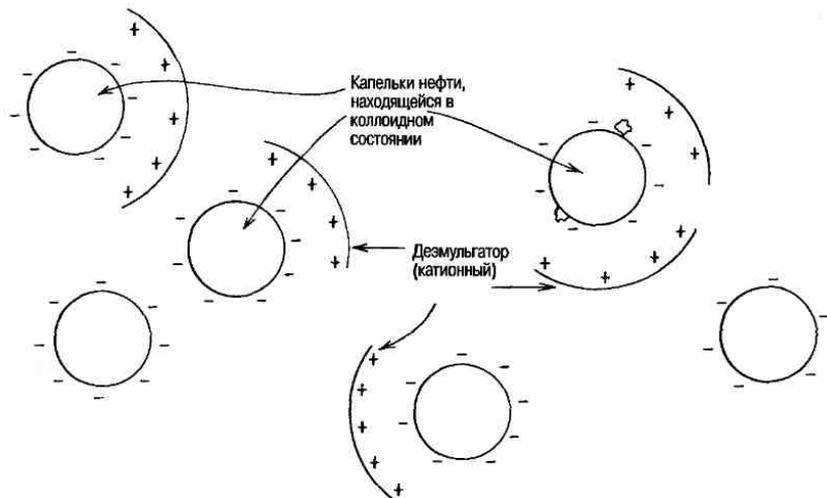


Рис. 11.4 Действие катионного деэмульгатора при нейтрализации зарядов на поверхности капелек нефти, находящейся в коллоидном состоянии в нефтесодержащих сточных водах.

### Расслоение эмульсий типа «масло в воде»

Существуют химические, электролитические и физические методы расслоения эмульсий. Процесс расслоения эмульсии называют также разделением, так как ставится задача разделения исходной смеси на компоненты, из которых она состоит. Для очистки масло(нефте)содержащих сточных вод, а также для улучшения механической очистки широко используются химические вещества. При расслоении эмульсий необходимо нейтрализовать действие стабилизирующих факторов, для того чтобы эмульгированные капельки могли соединиться. Электрические заряды, накопленные эмульгированными капельками, нейтрализуются путем введения заряда, противоположного заряду капелек (Рис. 11.4). Такой противоположный заряд обеспечивают деэмульгаторы. Эмульгированные капельки масла несут отрицательные заряды, что обусловлено диэлектрическими характеристиками воды и масла. Поэтому для дестабилизации эмульсии типа «масло в воде» следует вводить катионный (положительно заряженный) деэмульгатор.

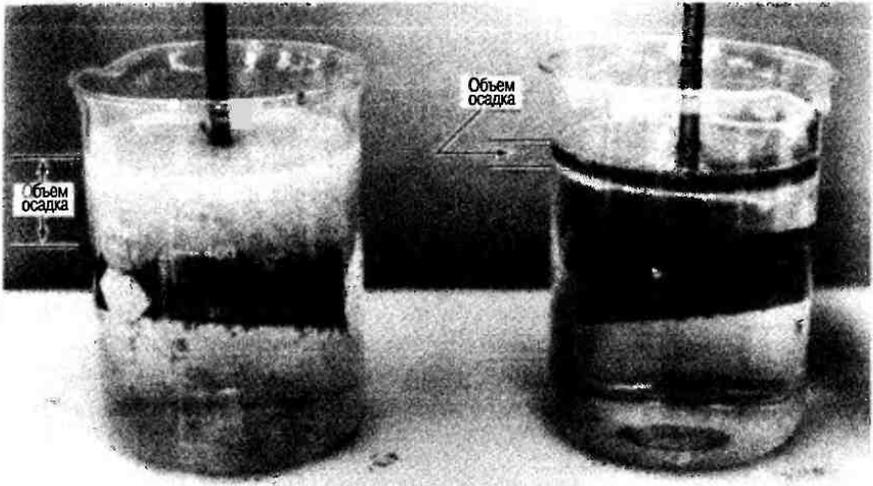
При разделении эмульсии типа «масло в воде» в идеальном случае получают слой воды и слой масла. Однако редко удается добиться такого четкого разделения, так как на поверхности раздела фаз, где накапливаются твердые вещества и нейтрализованный эмульгатор, часто образуется пена, которую называют «лохмотьями».

Обработка нефтесодержащих сточных вод обычно проводится в две стадии:

1. Коагуляция – нарушение способности поверхностно-активного вещества к эмульгированию или нейтрализация зарядов капелек нефти.
2. Флокуляция – Объединение нейтрализованных капелек с образованием крупных капелек, которые легко отделить.

На первой стадии расслоения эмульсии на установках очистки нефтесодержащих сточных вод обычно используют серную кислоту. Кислота превращает ион карбоксилата поверхностно-активного вещества в карбоновую кислоту, благодаря чему становится возможным слияние капелек нефти. Вместо кислоты могут использоваться химические коагулянты, например, соли железа или алюминия, которые также способствуют слиянию капелек нефти. Однако алюминий и железо при-

## РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ



**Рис. 11.5** Применение органических деэмульгаторов вместо квасцов и солей, которые образуют водные флоккулы, уменьшает объем осадка. Нефть может быть извлечена из осадка путем экстракции.

водят к образованию осадка гидроксида, который трудно поддается обезвоживанию. Как правило, кислоты являются более эффективными деэмульгаторами, чем соли, добавляемые в качестве коагулянтов, однако после разделения эмульсии типа «масло в воде» требуется нейтрализация получаемых кислых сточных вод.

Органические деэмульгаторы, по сравнению с неорганическими, являются очень эффективными деэмульгирующими агентами, которые обеспечивают более высокое качество обработки сточных вод. Поэтому на многих очистных станциях вместо обычной обработки квасцами проводят обработку органическими деэмульгаторами. При такой технологии не только повышается качество обработки сточных вод, но и во многих случаях требуется дозировка деэмульгаторов намного ниже, чем соответствующих неорганических веществ. При использовании органических деэмульгаторов количество образующегося в процессе обработки воды осадка уменьшается на 50-75% (Рис. 11.5).

В Таблице 11.2 представлен перечень деэмульгаторов, применяемых при обработке эмульсий типа «масло в воде» и «вода в масле».

**Таблица 11.2** Типы деэмульгаторов

Основной тип	Характеристика	Заряд	Предназначен для эмульсий типа:
Неорганические	Соли многовалентных металлов, например, квасцы, $AlCl_3$ , $FeCl_3$ , $Fe_2(SO_4)_3$	Заряд катиона	Масло в воде
	Минеральные кислоты, например, $H_2SO_4$ , $HCl$ , $HNO_3$	Заряд катиона	Масло в воде или вода в масле
	Адсорбенты (для увеличения количества твердых частиц) – пылевидная глина, известь	Отсутствует	Масло в воде
Органические	Полиамины, полиакрилаты и их замещенные сополимеры	Заряд катиона	Масло в воде
	Алкилзамещенные бензол-сульфоновые кислоты и их соли	Заряд аниона	Вода в масле
	Алкилфенольные полимеры, замещенные многоатомные спирты	Неионный заряд	Вода в масле

## Методы обработки

При отделении и удалении нефти различают два процесса - (а) гравитационное отделение свободной неэмульгированной нефти и (б) химическая обработка и отделение эмульгированной нефти. Нефтедержательные сточные воды обычно содержат свободную неэмульгированную нефть, стабильную нефтяную эмульсию и нерастворимые твердые вещества - песчинки, мелкие частицы металла, угля, пигменты и продукты коррозии. Свободную нефть и нерастворимые твердые вещества удаляют физическим способом - путем гравитационного разделения в сепараторах, разработанных в Американском нефтяном институте (API), или в сепараторах с нефтеловушкой из наклонных рифленых пластин (CPI).

Основное назначение гравитационного сепаратора - удаление из сточных вод свободной нефти и осаждаемых твердых частиц, для того чтобы повысить качество последующей обработки с целью расслоения эмульсии и обеспечить оптимальное использование химических веществ, так как присутствие свободной нефти и твердых веществ приводит к ненужному увеличению расхода деэмульгаторов. Разумеется, такие сепараторы не предназначены для удаления загрязняющих примесей и расслоения эмульсий. Принцип работы гравитационных сепараторов основан на том, что разделяемые вещества имеют различную плотность, за счет чего возникает выталкивающая сила, под действием которой капельки свободной нефти поднимаются на поверхность. Теоретически, по закону Стокса капельки нефти, поднимаясь вверх, совершают прямолинейное движение; однако на практике процессу разделения препятствуют такие явления как турбулентность и гидравлический проскок.

Сепаратор API состоит из прямоугольного лотка или бассейна, в котором поток сточных вод движется в горизонтальном направлении, и во время его движения свободная нефть поднимается на поверхность (см. Рис. 9.22). Скопившуюся на поверхности нефть собирают и направляют в контур регенерации.

Сепаратор CPI состоит из комплектов наклонных рифленых пластин, по 12-48 пластин в каждом, установленных параллельно друг другу на расстоянии от 0,75 до 1,5 дюйма (19-38 мм). При прохождении потока сточных вод между пластинами более легкие капли нефти всплывают вверх по наклонной поверхности в верхнюю вогнутую часть рифления, где они соединяются в более крупные капли, перемещающиеся вдоль пластин к фильтрационным отверстиям или к

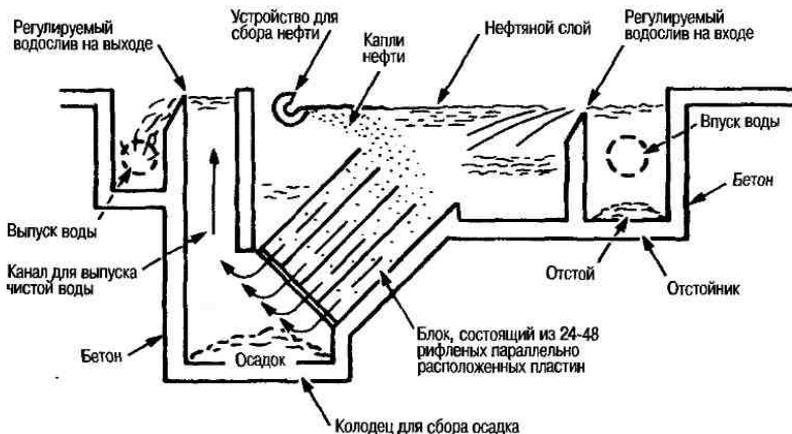
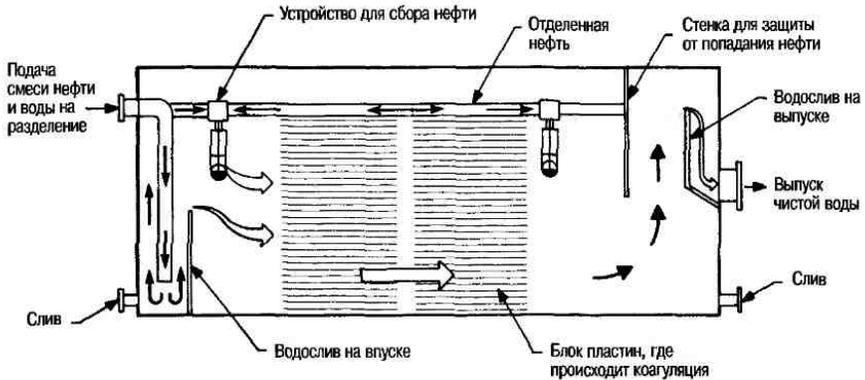
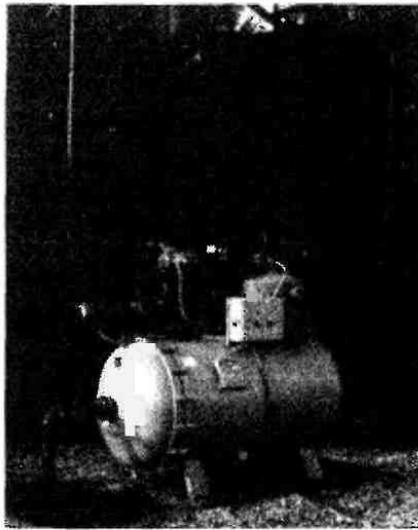


Рис. 11.6 Принцип работы сепаратора CPI (нефтеловушка с рифлеными пластинами), используемого для отделения свободной неэмульгированной нефти из сточных вод, основан на том, что нефть и вода имеют разную плотность.

## РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ



(a)



(b)

Рис. 11.7 Компактный пластинчатый сепаратор-коагулятор. (a) Принципиальная схема с указанием деталей; (b) сепаратор на очистном сооружении (Публикация с разрешения Fram Industrial Filter Corporation).

задней кромке, а затем - к слою, образовавшемуся на поверхности (Рис. 11.6). Несколько модифицированная схема такого сепаратора, представленная на Рис. 11.7, обеспечивает эффективное отделение капелек нефти с удельным весом 0,85 и диаметром 5 мкм.

После обработки нефтесодержащих сточных вод с целью удаления свободной нефти и твердых веществ для дестабилизации коллоидной нефти добавляют химические вещества - деэмульгаторы и затем проводят второй процесс разделения, чаще всего - путем флотации воздухом; эта технология уже в течение многих лет применяется для очистки промышленных сточных вод (Устройства для флотации воздухом, см. Главу 9). Для разделения эмульсии типа «масло в

воде» применяются два основных способа флотации воздухом: (а) флотация растворенным воздухом (DAF) и (б) принудительная флотация воздухом или флотация диспергированным, воздухом (IAF).

При флотации растворенным воздухом перенасыщенную воздухом воду подают под давлением в разделительную емкость, для того чтобы после сброса давления образовались воздушные пузырьки размером 30-120 мкм. После внедрения мельчайших пузырьков воздуха в флокулы, образовавшиеся в результате добавления химических веществ, начинается процесс флотации коагулированной нефти, твердых частиц или процесс их совместной флотации. С другой стороны, при принудительной флотации воздухом вовлечение и распределение воздуха в поступающей на обработку воде происходит в процессе механического перемешивания, в результате чего образуются более крупные пузырьки размером до 1000 мкм, которые прикрепляются к флокулам и поднимают их на поверхность в виде пены.

Из этих двух процессов в США наиболее широко применяется флотация растворенным воздухом, в первую очередь, в нефтеперерабатывающей промышленности. Этот процесс проводится по трем основным технологическим схемам: (а) весь процесс осуществляется при повышенном давлении, (б) процесс частично проводится при повышенном давлении и (с) рециркуляция проводится при повышенном давлении; по последней схеме в основном работают примерно 80% систем очистки масло- и нефтесодержащих сточных вод. После соединения потока перенасыщенной воздухом оборотной воды с потоком сточных вод, прошедших химическую обработку, в центрах зародышеобразования, образованных нейтральными коллоидными частицами, при сбросе давления начинается выделение воздуха из раствора. Обычная программа химической обработки предусматривает ввод химических веществ-деэмульгаторов на стороне всасывания подающего насоса и добавление неорганического вещества, например, квасцов, в качестве коагулянта на стороне нагнетания; в рециркуляционный поток добавляют высокомолекулярный флокулянт, который способствует образованию флокул в центрах зародышеобразования при выделении воздуха из раствора.

Для системы DAF обычно требуется следующее оборудование (см. Рис. 9.23 и 11.8):

1. Резервуар для флотации растворенным воздухом (DAF) - прямоугольный или вертикальный цилиндрический резервуар с перегородками и устройствами для удаления с поверхности воды плавающих загрязняющих веществ.
2. Оборудование системы рециркуляции, включающее рециркуляционный насос, воздушный компрессор и емкость для насыщения.
3. Устройства для быстрого перемешивания и флокуляции, если таковые требуются, в виде отдельных устройств вследствие низкой температуры (при которой процесс образования флокул замедляется и скорость разделения снижается) или образования непрочных флокул, или и по той, и по другой причине.

В системах IAF, как и в системах DAF, при обычной химической обработке поступающего потока происходит образование пены. Для того чтобы ускорить реакцию и обеспечить образование флокул уже в первой из целого ряда камер, обработанную сточную воду иногда пропускают через статический смеситель. В данном случае обработка проводится по другой схеме, так как эффективность процесса принудительной флотации воздухом (IAF) зависит от сцепления частиц загрязняющих веществ с поверхностью пузырьков воздуха. Поскольку система IAF может работать с более высокой гидравлической нагрузкой, чем система DAF, скорость движения более крупных пузырьков к поверхности увеличивается. Таким системам часто отдают предпочтение, так как они занимают меньшую площадь и требуют сравнительно невысоких затрат на монтажные



Рис. 11.8 Продукт, полученный в процессе флотации маслосодержащих сточных вод (эмульсия типа «масло в воде») растворенным воздухом (Публикация с разрешения Infilco Degremont Incorporated.)

работы. В Таблице 11.3 приведены некоторые сравнительные рабочие характеристики систем DAF и IAF, используемых для очистки нефте- и маслосодержащих сточных вод.

Затраты на монтаж систем принудительной флотации воздухом в расчете на единицу объема пропускаемой через них воды, как правило, ниже, чем на монтаж систем флотации растворенным воздухом. Однако, из таблицы следует, что это достигается за счет качества очистки выходящей воды и плотности собранного осадка. Тем не менее, во многих областях применения главной задачей является отделение большей части масла и твердых веществ, как, например, при обработке боковых потоков оборотной охлаждающей воды, используемой для охлаждения прокатных станов, в которой допускается некоторое содержание масла, однако, в определенном объеме масло следует удалять постоянно, чтобы его содержание в оборотной воде не превысило допустимых пределов.

В процессе ультрафильтрации маслосодержащую эмульсию пропускают через мембрану с порами очень малого размера (не более 0,005 мкм). Мембрана с такой пористой структурой пропускает только воду и растворенные в ней низкомолекулярные вещества, задерживая концентрат из капелек эмульгированного масла и взвешенных твердых частиц. Засорение фильтра, как при обычной фильтрации, исключается, так как проникновение частиц в пористую структуру мембраны невозможно из-за того, что их размер намного превышает размер пор.

Очистка сточных вод с невысоким содержанием растворимых и эмульгированных органических загрязнителей (не более 100 мг/л) проводится путем адсорбции активированным углем. Эта технология обычно применяется на стадии доочистки.

Таблица 11.3 Сравнение систем флотации DAF и IAF

Флотация растворенным воздухом	Принудительная флотация воздухом
1. Воздух растворен в воде. Необходимо оборудование для насыщения воды воздухом.	1. Воздух вводится в воду при механическом перемешивании. Для интенсивного перемешивания требуются большие затраты энергии.
2. Флотация загрязняющих веществ происходит благодаря сцеплению пузырьков воздуха с флокулами, которые образованы твердыми частицами и маслом.	2. Разделение происходит в результате взаимодействия между пузырьками воздуха и загрязняющими веществами на поверхности раздела фаз «воздух-вода».
3. Пузырьки воздуха размером 30-120 мкм не могут обеспечить большую скорость всплывания.	3. Пузырьки воздуха размером до 1000 мкм обеспечивают большую скорость всплывания.
4. Снижение нагрузки из-за небольшой скорости всплывания частиц; более длительное время пребывания на установке	4. Более короткое время пребывания на установке благодаря хорошей кинетике процессов.
5. Низкая турбулентность и более длительное время пребывания не способствуют всплыванию флокул.	5. Большие затраты энергии и сдвигающие усилия способствуют всплыванию флокул.
6. Применение химических веществ, ускоряющих процессы коагуляции и флокуляции.	6. Применение химических веществ, ускоряющих реакции на поверхности раздела фаз «воздух-вода».
7. Более высокая плотность твердых частиц и масла в удаляемом слое плавающих веществ.	7. Не очень высокая плотность твердых частиц и масла в образовавшейся пене.

В тех случаях, когда нефтезагрязненная вода содержит свободную нефть и эмульгированную нефть в виде слабой эмульсии (примером могут служить балласт танкеров и нефтепромысловые минерализованные воды), применяются коагуляторы. Коагуляторы могут иметь самую различную конструкцию, начиная от простых сосудов с отбойными перегородками, где образуются вихревые потоки, способствующие коалесценции, и кончая достаточно сложными устройствами с мембранами, пропускающими воду, но задерживающими нефть. Коагуляторы для очистки нефтесодержащей воды (например, нефтезагрязненного конденсата) оснащены фильтрами из махровой ткани (один из типов патронных фильтров), а также напорными песочными фильтрами грубой очистки. Разумеется, что лишь в редких случаях будет достаточно одного только коагулятора; необходимо предусмотреть также гравитационный сепаратор или фильтр такого же типа, какой применяется при очистке конденсата с примесью нефти.

### **ЭМУЛЬСИИ ТИПА «ВОДА В МАСЛЕ»**

Эмульсии типа «вода в масле» представляют собой вязкие, концентрированные вещества, образующиеся при контакте масла с водой и твердыми частицами. На поверхности частиц металлов и других твердых частиц может образоваться слой поверхностно-активных веществ, поэтому они будут смачиваться скорее маслом, а не водой (Рис. 11.9). В условиях перемешивания вода диспергирует в масле с образованием тонкодисперсной эмульсии, которая благодаря маленьким капелькам воды и твердым частицам, покрытым масляной пленкой, сохраняет свою устойчивость. Существуют различные виды эмульсий воды в масле или эмульсий отработавшего масла. В Таблице 11.4 приведены данные об относительном процентном содержании масла, воды и твердых частиц в эмульсиях отработанного масла, образующихся на некоторых промышленных предприятиях.

## РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

### Стабилизаторы эмульсий типа «вода в масле»

В число наиболее распространенных веществ, которые способствуют стабилизации или стабилизируют эмульсии типа «вода в масле», входят различные сорта мыла, сульфированные масла, остатки, образующиеся при производстве асфальта, парафины, соли, тонкоизмельченный кокс, сульфиды и меркаптаны. Тонкоизмельченные твердые вещества с размерами частиц от коллоидных до более 100 мкм являются особенно эффективными стабилизаторами эмульсий такого типа.

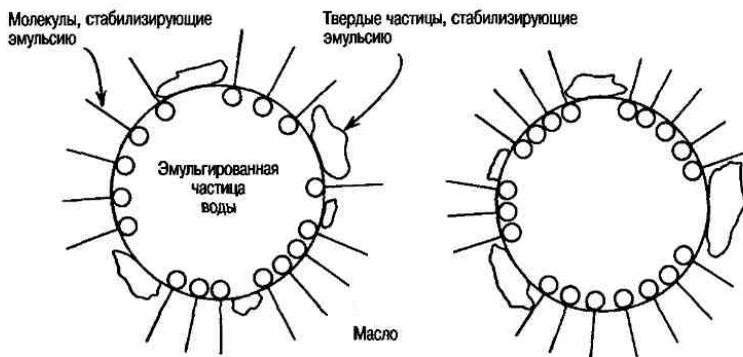


Рис. 11.9 Стабилизированная эмульсия воды в масле.

Таблица 11.4 Классификация эмульсий отработанного масла

	Процентное содержание нефти	Процентное содержание воды	Процентное содержание твердых частиц
Нефтепереработка – сырая нефть	90-95	5-10	0-5
Механическая обработка – смазочно-охлаждающие жидкости для шлифования и обработки резанием	50-80	20-50	0-20
Шламы после обработки отходов	40-50	40-50	5-10
Сталепрокатные цеха – смазочно-охлаждающие жидкости для прокатки	80-95	5-20	0-5

Благодаря присутствию гидрофобных и гидрофильных коллоидов на поверхности раздела фаз «масло/вода», может происходить агрегация более крупных частиц вокруг диспергированных капелек. Наличие в диспергирующей фазе таких крупных частиц обычно приводит к образованию сложной структуры, включающей твердые частицы, эмульсии типа «масло в воде» и «вода в масле», существующие одновременно в виде стабильной смеси, в которой диспергирующей фазой могут быть или масло или вода.

### Расслоение эмульсий типа «вода в масле»

Существуют химические и физические способы расслоения эмульсий типа «вода в масле», в том числе, нагрев, центрифугирование и фильтрация под вакуумом с образованием на поверхности фильтра фильтрующего слоя. При центрифугировании масляные эмульсии разрушаются путем разделения масляной и водной фаз под действием центробежной силы (Рис. 11.10). Фильтрация эмуль-

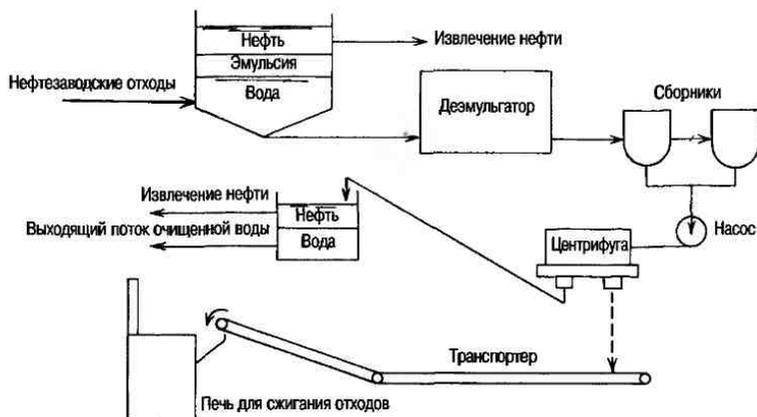


Рис. 11.10 Применение центрифуги при обработке отбросных (некондиционных) нефтепродуктов на нефтеперерабатывающем заводе (публикация с разрешения Bird Machine Company).

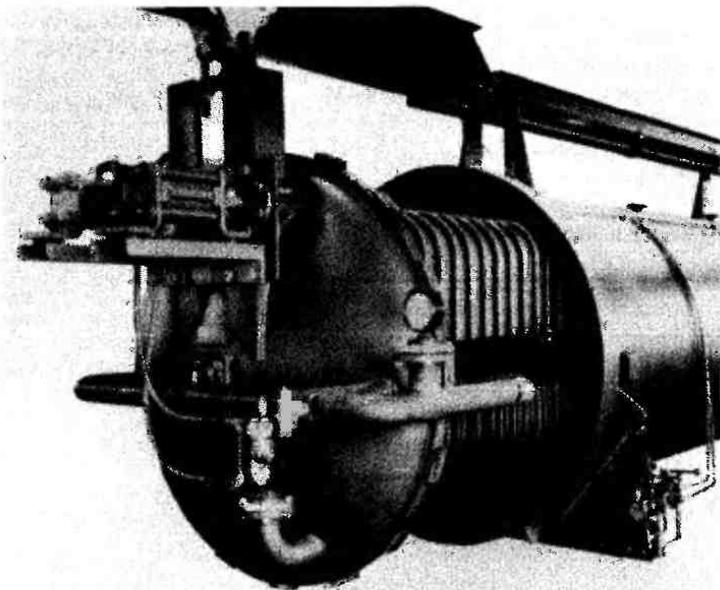
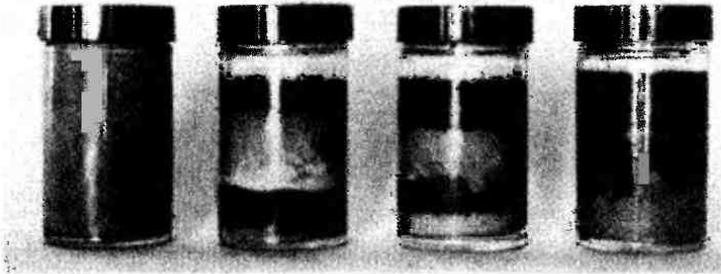


Рис. 11.11 Напорный пластинчатый диатомитовый фильтр, применяемый при обработке эмульсий, используемых для нагнетания в пласт нефтяного месторождения. (Публикация с разрешения Industrial Filter/Pump Manufacturing Company.)

сий отработанного масла может осуществляться с применением высокопроизводительных песочных фильтров (HRF) или диатомитовых фильтров (DE) (Рис. 11.11). Для повышения качества получаемого масла необходим тщательный контроль работы этих устройств.

Химическая обработка эмульсии отработанного масла проводится с целью дестабилизации диспергированных капелек воды и твердых частиц или с целью разрушения эмульгирующих агентов. Если кислота способна растворять неко-

## РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ



**Рис. 11.12** Процесс разрушения эмульсии отработанного масла путем добавления химического вещества-деэмульгатора, наглядно показывающий, что увеличение дозировки химического вещества улучшает извлечение масла и выделение твердой фазы.

торые твердые вещества, уменьшая тем самым поверхностное натяжение, то для расслоения эмульсий воды в масле успешно применяют подкисление.

По новейшей технологии обработка эмульсии воды в масле проводится с применением деэмульгаторов, имеющих и гидрофобные, и гидрофильные группы, которые способны к образованию смачиваемого водой адсорбционного комплекса. Для того чтобы лучше понять механизм разрушения эмульсии типа «вода в масле», следует представить себе, как происходит вытеснение с поверхности раздела фаз исходного эмульгирующего агента деэмульгатором, являющимся более сильным поверхностно-активным веществом. Эта технология может быть улучшена, если проводить нагрев с целью уменьшения вязкости, а также повышения растворимости и скорости диффузии эмульгирующего агента в масляной фазе. Поскольку капельки воды в масле обычно имеют положительный заряд, эмульсии такого типа, как правило, обрабатывают анионными (отрицательно заряженными) органическими деэмульгаторами. Иногда наилучшие результаты удается получить при использовании органического деэмульгатора в сочетании с кислотой.

В любом случае применяемые для обработки реагенты при добавлении в эмульсию воды в масле следует тщательно перемешивать, для того чтобы обеспечить хороший контакт с капельками эмульгированной воды. Нагревание эмульсии до 120-180°F (49-82°C) часто приводит к ускорению процесса расслоения эмульсии. Время осаждения должно быть достаточным для оптимального разделения на масляную, водную и твердую фазу (Рис. 11.12).

### **ОБРАЗОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССАХ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ОБРАБОТКИ**

В промышленных процессах, где используются технологические масла и вода, образование эмульсий возможно в любой точке системы. Основными источниками маслосодержащих отходов являются такие отрасли промышленности, как нефтеперерабатывающая, металлообрабатывающая и производство пищевых продуктов.

#### **Промышленность по переработке углеводов**

В процессах переработки и очистки нефти и нефтепродуктов образуются эмульсии нефти в воде, и эмульсии воды в нефти; их можно обнаружить в дренажных водах, в пролитой жидкости, в снятом верхнем слое сепаратора, в водно-грязевом отстое на дне резервуаров и в различных маслоуловителях (масляных ловушках).

В нефтехимической промышленности охлаждающая вода, которая использовалась в процессах производства этилена и других олефинов, может содержать смеси тяжелых, средних и легких углеводородов.

При переработке сырой нефти сначала проводят обессоливание для удаления содержащихся в ней коррозионных солей. Для этого сырую нефть смешивают с водой. При этом образуется эмульсия типа «вода в масле», которую затем разделяют при помощи деэмульгаторов в специальном устройстве, где создается электрическое поле. Однако часто не удается довести процесс расслоения эмульсии до конца, и остаток следует отделить для дальнейшей обработки. Такую эмульсию вместе с эмульсиями типа «масло в воде» и «вода в масле», образующимися в процессах фракционирования сырой нефти, термического крекинга, каталитического крекинга, гидрокрекинга и в других процессах, нередко сбрасывают в специальный канализационный коллектор для нефтесодержащих сточных вод. Все эти эмульсии отличаются слишком высоким содержанием воды, что делает их переработку экономически невыгодной, поэтому их обычно сбрасывают в канализационную систему для нефтезагрязненных вод.

В канализационном коллекторе для нефтесодержащих сточных вод эти эмульсии стабилизируют. В этот коллектор наряду с нефтесодержащими сточными водами, ливневыми стоками, грязью и мусором направляется и жидкость, пролитая при сбросе технологических и общих нефтезагрязненных стоков. В коллекторе эти компоненты перемешиваются при помощи насосов, и под действием турбулентности потока, при этом происходит образование новых эмульсий или дальнейшая стабилизация эмульсий, образовавшихся ранее. Нефтепродукты, образующие эти эмульсии, обычно представляют собой смеси легких и тяжелых углеводородов.

В канализационной системе нефтесодержащие сточные воды, собранные с различных заводских установок, подаются к сепараторам API. Верхний слой, снимаемый в сепараторе API и, как правило, представляющий собой нефть хорошего качества, с низким содержанием твердых веществ и воды, может быть снова направлен на установку для обессоливания или коксования. Нижний продукт сепаратора направляется на установки флотации растворенным воздухом (DAF). Нижний продукт (вода) с установки DAF до сброса в реку или канализационную систему может сначала направляться в бассейн для биологического окисления, а затем - в отстойник (Рис. 11.13). Такие эмульсии нефти в воде обычно не содержат эмульгаторов.

В систему очистки сточных вод нефтеперерабатывающего завода могут направляться шлам или эмульсии двух различных типов: верхний продукт сепараторов API и установок DAF, как правило, подается в сборник нефтезагрязненного отстоя; второй тип эмульсий, образующихся на нефтеперерабатывающих заводах, - утечки при ведении технологических процессов - часто собирают в ловителях и дренажных бачках различных типов, установленных по всей территории завода. Качество этих нефтепродуктов может быть достаточно высоким, поэтому их можно смешивать с сырой нефтью и возвращать на установку для обессоливания или на установку коксования.

Общепринятым критерием качества нефтепродукта является процентное содержание в нем донного осадка и воды (BS&W). (Содержание BS&W в сырой нефти, подаваемой на установку для обессоливания, как правило, не превышает 5%). Если качество нефтепродукта после регенерации не соответствует требованиям к исходному сырью установки для обессоливания, то эту эмульсию можно направлять в отдельный сборник или смешивать с верхними продуктами сепараторов API и установок DAF. В этих емкостях обычно предусмотрен обогрев и рециркуляция или какие-либо другие способы перемешивания. Для расслоения нестойких эмульсий отходов нефтепереработки часто используется только нагрев и отстаивание в состоянии покоя. Верхние продукты сепараторов API и установок DAF обычно не удается разделить таким способом, в этом случае для расслоения эмульсий воды в нефти необходима добавка химических

## РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

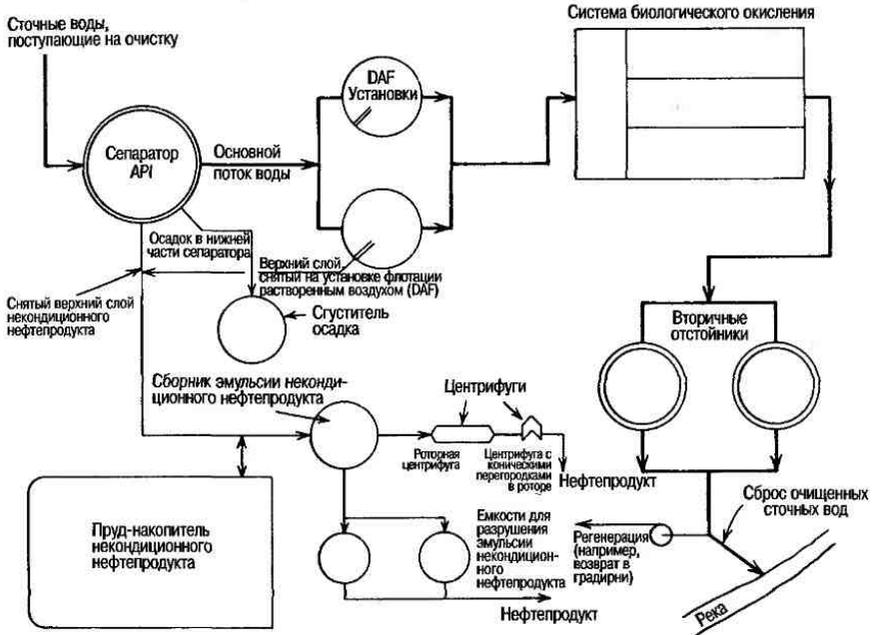


Рис. 11.13 Технологическая схема системы очистки сточных вод нефтеперерабатывающего завода.

деэмульгаторов. Для более быстрого и полного разделения на нефтяную, водную и твердую фазы в любом случае могут применяться деэмульгаторы. Если обработка проводится с применением органического деэмульгатора, то его добавляют в трубопровод во время заполнения емкости, в которой проводится обработка. Затем эмульсии в течение одного или нескольких дней оставляют в состоянии покоя и после этого выпускают образовавшиеся слои. Твердые вещества, не загрязненные нефтепродуктами, можно перевозить на грузовиках к местам, предназначенным для их захоронения. Вода, которая может содержать остаточную эмульгированную нефть, возвращается к водозаборному сооружению системы очистки нефтесодержащих сточных вод, а регенерированные нефтепродукты могут быть использованы в соответствии с конкретными потребностями нефтезавода.

### Промышленность по производству обычных металлов

Маслосодержащие сточные воды сталепрокатных цехов содержат как эмульгированные, так и неэмульгированные, или «плавающие» масла. Маслосодержащие сточные воды станов горячей прокатки в основном содержат смазочно-охлаждающие и гидравлические (рабочие) жидкости. Сточные воды производства холоднокатаных полос содержат смазочно-охлаждающую жидкость, используемую при прокатке для смазки стальных листов и уменьшения ржавления. Эмульсии типа «масло в воде» применяются в качестве охлаждающего средства; их распыляют на поверхность металла во время прокатки.

Сточные воды таких цехов обычно содержат самые различные загрязнители, и при их очистке ставится задача удаления из воды не только масел, но и твердых веществ и металлической мелочи. В типичной системе очистки сточ-

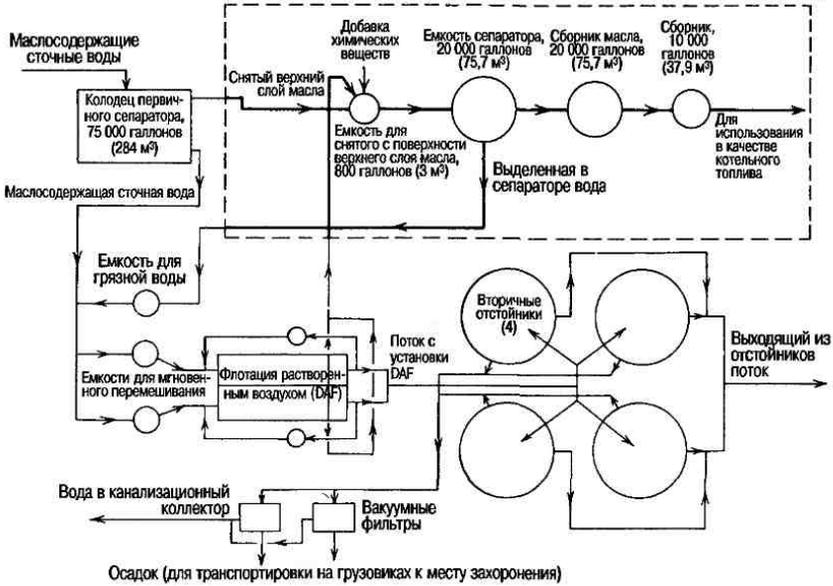


Рис. 11.14 Типичная установка для улавливания масла из сточных вод/очистки маслосодержащих сточных вод в сталепрокатном цехе.

ных вод сталепрокатного цеха (Рис. 11.14) сточные воды поступают в усреднительный резервуар, время пребывания в котором составляет несколько часов. Затем сточные воды подаются на установку флотации воздухом, где может быть проведена обработка органическими или неорганическими коагулянтами. Верхний продукт флотационной установки можно насосами перекачивать в сборник для периодической обработки с применением деэмульгаторов отработанного масла. Нижний продукт флотационной установки обычно направляется на дальнейшую обработку или возвращается обратно в цикл.

Технология обработки отработанного масла, образующегося в производстве обычных металлов, обычно сложнее технологии обработки сточных вод нефтеперерабатывающего завода. При обработке химическими веществами-деэмульгаторами часто требуется добавка кислоты для растворения металлической мелочи. При периодической обработке таких эмульсий необходимо обеспечить тщательное перемешивание химического вещества с эмульсией, а в процессе обработки и осаждения должен быть обеспечен нагрев. После окончания периода осаждения твердые вещества и вода могут быть удалены тем же способом, что и на нефтеперерабатывающем заводе. Выделенное масло отличается высоким качеством и может использоваться как топливная смесь для котлов или поступать на продажу для вторичной переработки или регенерации.

### Автомобильная и металлообрабатывающая промышленность

Сточные воды металлообрабатывающих предприятий и предприятий по производству металлических деталей содержат смазочные масла и смазочно-охлаждающие жидкости для обработки резанием, притирочные пасты и пасты для удаления заусенцев, шлифовальные смазочно-охлаждающие и другие специальные жидкости.

## РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

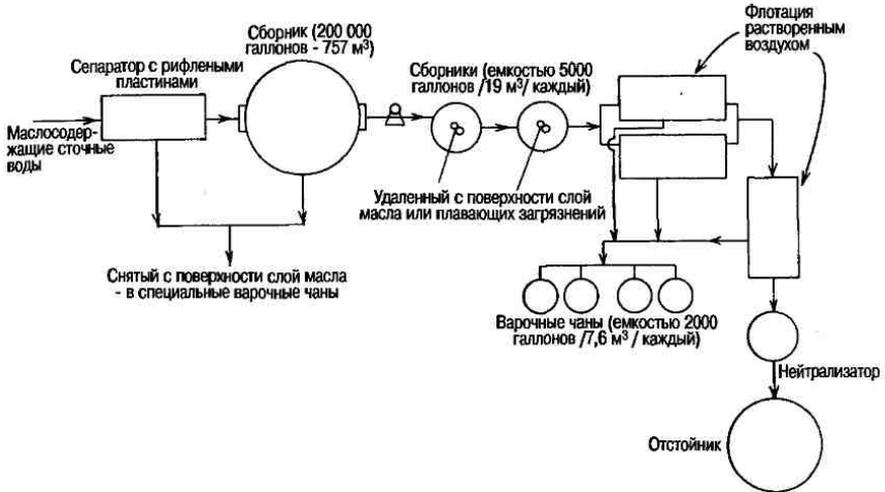


Рис. 11.15 Технологическая схема обработки сточных вод автомобильного завода, типичная для цехов, где осуществляется сборка двигателей и обработка деталей на станках.

Сточные воды этих предприятий содержат самые различные масла и поверхностно-активные вещества, поэтому для их обработки могут потребоваться сложные технологии. Сточные воды нескольких различных технологических процессов часто поступают на очистное сооружение отдельными потоками или могут смешиваться в канализационной системе (Рис. 11.15). До подачи на флотационную установку все сточные воды поступают в усреднительный резервуар, а затем их пропускают через ряд емкостей, предназначенных для добавления химических веществ и перемешивания. Верхний продукт флотационной установки подается в сборники, а нижний продукт установки флотации воздухом может быть направлен на доочистку или возвращен в цикл для повторного использования.

Верхний продукт флотационной установки можно подавать насосами в освинцованные варочные чаны, где он обрабатывается кислотой, органическим дезэмульгатором для эмульсий отработанного масла и высокомолекулярным полимером для регенерации масел. Отходы этой обработки продаются специальным предприятиям для извлечения из них полезных продуктов, а регенерированное масло хорошего качества может применяться в качестве котельного топлива или может быть повторно использовано в различных технологических процессах на заводе.

### Мясоперерабатывающая и пищевая промышленность

Сточные воды установок для вытопки жиров, маслозаводов, хлебопекарен, пивоваренных и консервных заводов представляют собой эмульсии, содержащие натуральные жиры и масла, являющиеся продуктами переработки мяса животных, а также отработанные масла, образующиеся в цехах по производству тары и упаковочных материалов. Обе технологические операции выполняются на одном предприятии, и потоки отходов могут смешиваться.

### Текстильная промышленность

Сточные воды фабрик по производству шерстяных и хлопчатобумажных тканей содержат масла и консистентные смазки, применяемые в таких технологи-

ческих операциях, как промывка, расшлихтовка и отделка (аппретирование). На предприятиях по производству синтетического волокна маслосодержащие сточные воды образуются во время операций расшлихтовки и промывки. Для уменьшения трения и предотвращения появления затяжек при обработке волокна на прядильных машинах используются аппретурные масла. В маслосодержащих сточных водах текстильных фабрик эти масла могут быть смешаны со смазочными машинными маслами.

### Другие отрасли промышленности

Образование масел и маслосодержащих сточных вод возможно и во многих технологических процессах других отраслей промышленности, например, в производстве красок, поверхностных покрытий и клеев, масел, жиров и воска, мыла и моющих средств; красителей и печатных красок; а также в некоторых процессах кожевенной промышленности. На всех этих производствах могут возникать проблемы, связанные с образованием эмульсий, которые могут быть решены благодаря применению одной или нескольких технологий расслоения эмульсий.

### РЕГЕНЕРАЦИЯ ВЫДЕЛЕННЫХ МАСЕЛ

Независимо от того, в какой фазе присутствовали в сточных водах выделенные масла, в непрерывной или в дисперсной, на конечной стадии требуется выделить эту масляную фракцию и регенерировать масло, чтобы его можно было использовать как продукт или топливо.

В сепараторах API и CPI имеются устройства для удаления слоя масла с поверхности воды, иногда представляющие собой обычную горизонтальную трубу с широким продольным щелевидным разрезом в ее верхней части; эта труба может вращаться, пока разрез частично не будет погружен в воду. Неизбежно вместе с маслом уходит и некоторое количество воды; поверхностный слой масла сливается в сепаратор манометрического типа (Рис. 11.16), где масляная фракция отделяется для последующей регенерации. Альтернативным вариантом является применение для этой цели устройства для механического разделения, которое представляет собой непрерывную ленту или трубу, частично погруженную в слой плавающего масла; лента или труба изготовлены из матери-

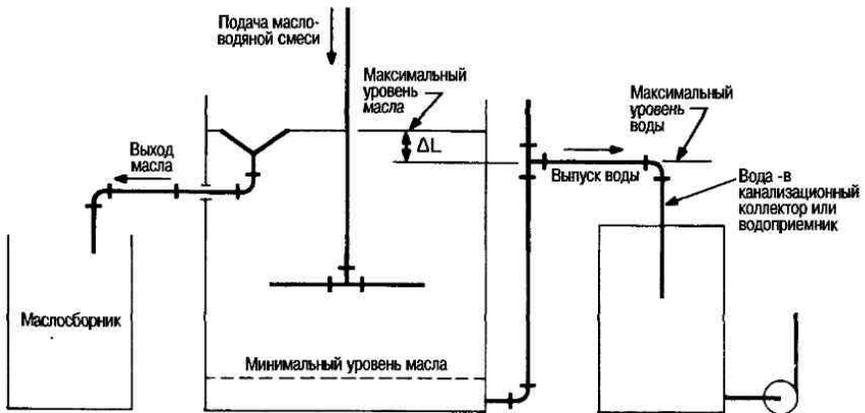


Рис. 11.16 Сепаратор манометрического типа для разделения масла и воды  $\Delta L$ , принцип действия которого основан на том, что вода и масло имеют разный удельный вес.

## РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ



Рис. 11.17 В сепараторе свободное масло часто собирают с поверхности воды при помощи непрерывной ленты или расположенного в виде петли трубопровода, изготовленного из впитывающего масло пластика. (Публикация с разрешения *Oil Skimmers Inc.*)

ала, селективно впитывающего масло; таким образом, поверхность материала покрывается слоем масла, который затем удаляется при помощи ракедельного ножа и подается в маслоприемник (Рис. 11.17).

Если расслоение масляной эмульсии проводилось путем интенсивной химической обработки, особенно, если применялся такой коагулянт, как квасцы, то масляный продукт имеет консистенцию пасты и требует дополнительной химической обработки для извлечения масла с последующей его регенерацией. Хотя для этой цели успешно используется горячая обработка кислотой, однако в этом случае требуется специальное коррозионностойкое оборудование, а также средства защиты для персонала. С экономической точки зрения, вместо обработки сильной кислотой выгоднее проводить обработку органическими поверхностно-активными веществами при высокой температуре и при регулировании величины рН. В некоторых случаях на предприятиях, где возникает такая проблема, имеется печь для сжигания прочих отходов, и маслянистое пастообразное вещество благодаря своей теплотворной способности может использоваться для поддержания горения и сжигаться в печи, несмотря на присутствие химических добавок и поглощенной им воды.



---

## ГЛАВА 12

---

# ИОННЫЙ ОБМЕН

---

В процессе ионного обмена из сырой воды удаляются ненужные ионы, при этом происходит обмен ионами с твердым веществом, так называемым ионообменником (ионитом), который принимает ионы из сырой воды, отдавая эквивалентное число ионов нужного вида, накапливающихся в структуре ионообменника. Ионит имеет ограниченную ионообменную емкость для накопления ионов в своей структуре, ее называют, обменной способностью, поэтому, в конечном итоге, происходит его обеднение нужными ионами и насыщение ненужными. В этом случае ионит промывают концентрированным регенерирующим раствором, содержащим нужные ионы, которые замещают накопленные ненужные ионы, восстанавливая обменную способность ионита. Процесс ионного обмена представляет собой циклический химический процесс; полный цикл обычно включает промывку обратным потоком, регенерацию, отмывку и непосредственно процесс ионного обмена.

Первыми ионообменниками были неорганические алюмосиликаты натрия; некоторые из них получали путем синтеза, а другие - путем переработки природного глауконитового песка - минерала, известного под названием цеолит, - до получения ионообменников, характеризующихся более высокой устойчивостью и обменной способностью. Хотя такие цеолиты в настоящее время редко применяются для очистки воды, их название сохранилось; более того, цеолитами нередко называют синтетические органические иониты.

Иониты, используемые в процессе водоподготовки, имеют каркасную структуру с многочисленными центрами обмена, см. Рис. 12.1. Структура нерастворимой пластмассы - это огромный электрически заряженный ион, обладающий способностью удерживать ионы с противоположным зарядом. Ионит, как таковой, относится к полиэлектролитам, используемым для коагуляции и флокуляции (Глава 8), но в данном случае он имеет очень большой молекулярный вес, что делает его практически нерастворимым в воде. Ионообменники с отрицательно заряженными центрами обмена являются катионообменниками (катионитами), так как они принимают положительно заряженные ионы. Анионообменники (аниониты) имеют положительно заряженные центры обмена, следовательно, принимают отрицательно заряженные ионы. Структура пластмассы - пористая и проницаемая, поэтому весь ионит участвует в процессе ионообмена.

---

### **ОБМЕННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

---

Типичные ионообменники имеют форму гранул (бусин) размером приблизительно 20-50 меш (0,8-0,3 мм), см. Рис. 12.2. В химии для выражения концентрации химического раствора используется такое понятие, как нормальность: 1,0 N-раствор содержит 1 грамм-эквивалент электролита на литр раствора. Гранулы ионообменника можно рассматривать как твердые растворы; нормальность типичного катионообменника - примерно 2,0, а типичного сильноосновного анионообменника - примерно 1,3. Обменная способность, также как и нормальность, выражается в миллиэквивалентах на миллилитр (мэкв/мл), а также в миллиэквивалентах на грамм сухого вещества (мэкв/г) и в килограммах на кубический фут (x 35,2, кг/м<sup>3</sup>).

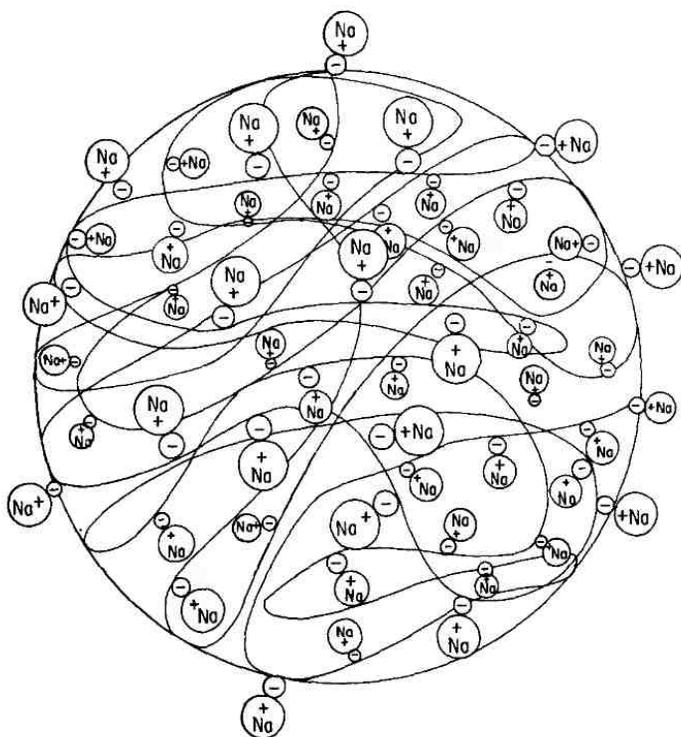


Рис. 12.1 Модель, отражающая структуру катионообменника с отрицательно заряженными центрами обмена, удерживающими ионы натрия; внешне это напоминает виноградную лозу.

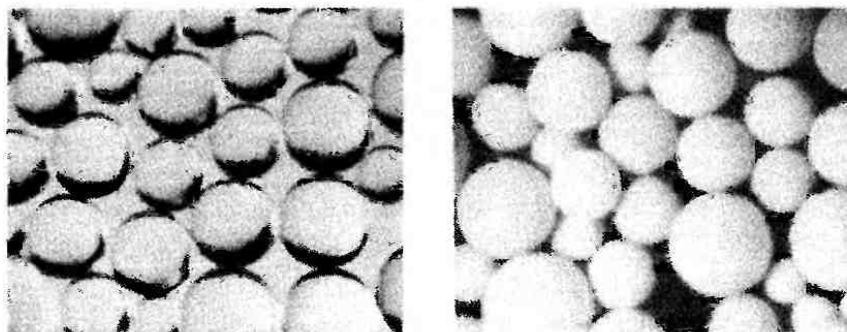


Рис. 12.2 Типичные ионообменники, применяемые в промышленности, в основном имеют структуру двух типов - гелеподобную (слева) и макропористую (справа). Изображение увеличено.

Когда цеолиты начали использовать для умягчения воды, жесткость воды обычно выражали в гранах на галлон (*gr/gal*) (1 гран/галлон = 17,1 мг/л). Поэтому обменную способность цеолитов рассчитывали в килогранах на кубический

## ИОННЫЙ ОБМЕН

фут ( $\text{kg}/\text{ft}^3$ ) цеолита; пользоваться такими единицами измерения было очень неудобно. Коэффициент пересчета нормальности ионита в килограммы на кубический фут равен приблизительно 22, следовательно, обменная способность катионита емкостью 2,0 мэкв/мл составляет приблизительно 44 кгран/куб. фут.

Если для выражения обменной способности ионообменного материала, а также концентрации электролитов в воде использовать нормальность, то очень удобно пользоваться классической формулой:

$$V_x N_x = V_w N_w$$

где:  $V_x$  - объем ионообменного материала  
 $N_x$  - нормальность ионообменника  
 $V_w$  - объем воды, обрабатываемой за один цикл  
 $N_w$  - нормальность содержащихся в воде электролитов, способных к ионному обмену

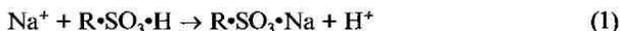
Например, если жесткость воды, в которой общее содержание электролитов составляет 200 мг/л (в виде  $\text{CaCO}_3$ ) равна 150 мг/л, то нормальность способных к ионному обмену электролитов, в случае, если требуется умягчение воды, составляет 150/50, или 3,0 мэкв/л, или 0,003 Н. Если для умягчения воды используется катионообменник, нормальность которого равна 2,0, то теоретическое объемное отношение будет:

$$\frac{V_w}{V_x} = \frac{N_x}{N_w} = \frac{2,00}{0,003} = 667 \text{ объемов воды на один объем слоя ионита}$$

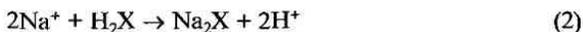
Это наглядно показано на графике, представленном на Рис. 12.3. По этому графику необходимо определить процентную долю общей обменной способности (пользуясь такими единицами измерения, как нормальность или кгран/куб. фут), которая фактически обеспечивается при оптимальных условиях регенерации. Об этом говорится в последней части данной главы.

Применяемые в промышленности ионообменники – это, в основном, синтетические материалы, такие как сополимеры стирола и дивинилбензола (Рис. 12.4). При этом в равной мере находят применение и полимеры с непорочными поперечными связями, которые быстро реагируют с водой, однако, хотя и слабо, но все же растворимы в воде, и иониты с прочными поперечными связями, которые нерастворимы в воде, но могут обеспечить лишь очень небольшую скорость обмена, даже после регенерации, что создает большие проблемы при их использовании. Ионообменники, применяемые при водоподготовке, в основном, нерастворимы в воде; предполагаемый срок их службы составляет 5 - 10 лет.

Катионообменники получают в процессе реакции пластмассы с серной кислотой. Сульфогруппы соединяются с каждым ядром структуры, образуя центры обмена. В результате получают сильный электролит; ниже приведено уравнение типичной реакции этого электролита с присутствующими в воде катионами:



В этом уравнении R – структура ионита. Обычно активную группу ( $-\text{SO}_3 \text{ CH}$ ) не показывают, а представляют всю молекулу ионообменника или буквой Z ( $\text{Na}_2\text{Z}$ , исходя из прежнего значения слова «цеолит»), или буквой X, которая в данном тексте обозначает катионообменник. Тогда вышеприведенное уравнение принимает обычный вид:



где X – двухвалентный катионообменник. В этом примере в ионообменнике происходит замена присутствующих в воде ионов натрия ионами водорода, то

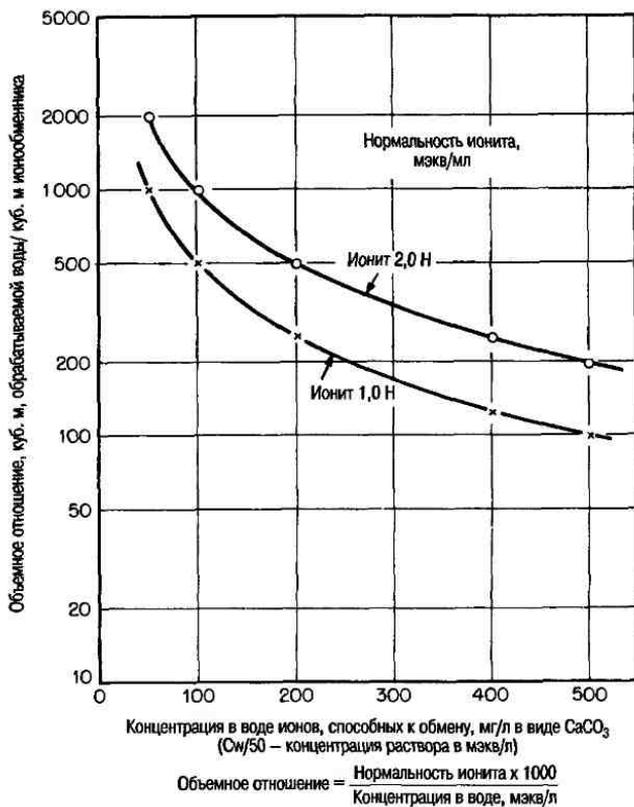


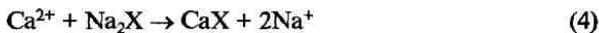
Рис. 12.3 Емкость ионитов при коэффициенте использования 100%.

есть протекает обычная реакция обмена. Она известна как процесс водород-катионирования (Н-катионирования). При обеднении ионита ионами водорода, так называемом «истощении», проводится регенерация ионообменника путем промывки кислым раствором:



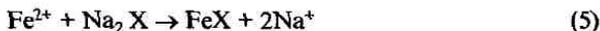
Можно привести и другие примеры катионного обмена:

Умягчение воды при помощи ионообменника Na<sub>2</sub>X, обеспечивающего замену ионов Na:



Эта реакция известна как процесс натрий-катионирования (Na-катионирование).

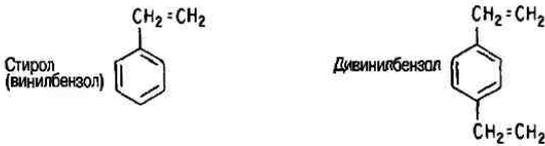
Удаление железа при помощи Na<sub>2</sub>X:



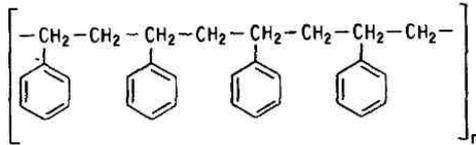
(Примечание: Из двух разновидностей ионов железа, содержащихся в воде, растворимы только ионы Fe<sup>2+</sup>, для которых требуется бескислородная восстановительная среда. Двухвалентное железо способно участвовать в ионном обмене.

## ИОННЫЙ ОБМЕН

(1) Исходные мономеры



(2) Получение полистирола путем полимеризации стирола



(3) Схема сополимеризации стирола и дивинилбензола, на которой показано, какую роль играет дивинилбензол в образовании поперечных связей в цепях полистирола

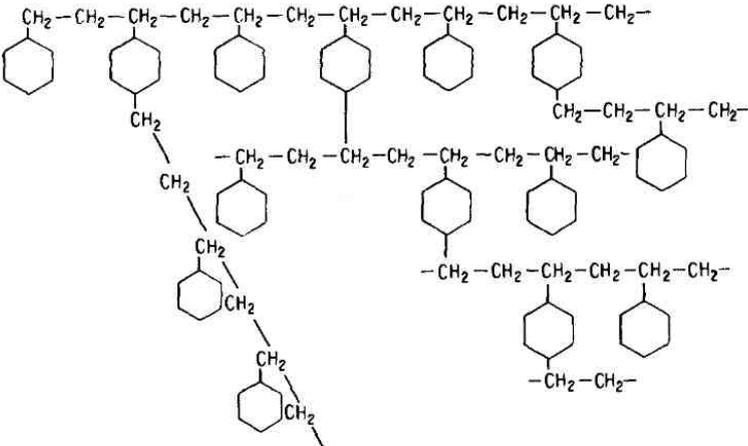


Рис. 12.4 Получение стабильного нонита путем сополимеризации.

Однако, если в воде или в регенерирующем растворе (например, в соляном растворе) присутствует кислород, то будет происходить окисление ионов двухвалентного железа  $\text{Fe}^{2+}$  с образованием ионов нерастворимого трехвалентного железа  $\text{Fe}^{3+}$ , которые будут осажаться и загрязнять ионообменник.)

Извлечение никеля из сточных вод процесса никелирования при помощи  $\text{H}_2\text{X}$ :



Такое свойство ионообменника, как ионная избирательность, наиболее наглядно можно продемонстрировать на примере процесса обработки обычной воды, в которой присутствуют различные ионы (см. ниже), с применением процесса Н-катионирования (катионит в водородной форме):

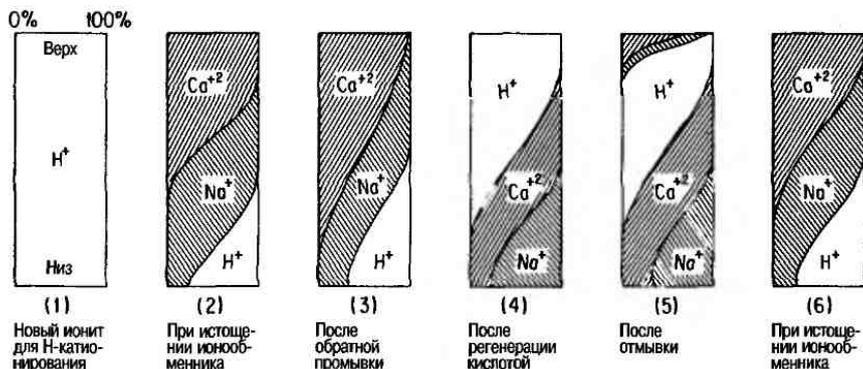


Рис. 12.5 Изменения в распределении ионов в процессе катионообмена – Н-катионирования при нисходящем потоке воды и кислоты (параллельная регенерация).

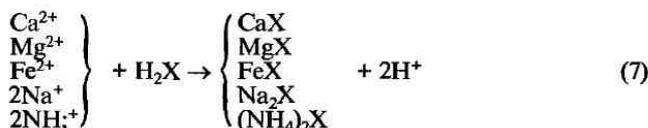


Таблица 12.1 Общий порядок ионной избирательности в воде, в которой общее количество твердых растворенных веществ не превышает 1000 мг/л.

Катионы	Анионы
Fe <sup>3+</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>2-*</sup>
Al <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-*</sup>
Pb <sup>2+</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-*</sup>
Ba <sup>2+</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-*</sup>
Sr <sup>2+</sup>	CNS <sup>-</sup>
Cd <sup>2+</sup>	CNQ <sup>-</sup>
Zn <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cu <sup>2+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup>
Mn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Ca <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup>
Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
K <sup>+</sup>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
Na <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>	
Li <sup>+</sup>	

\*Замещение этих ионов возможно, так как при низких значениях рН благодаря присоединению протона образовались молекулярные ионы: HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Примечания: ионообменники других фирм-изготовителей, а также ионообменники с несколько иной структурой и обменноактивными группами могут иметь другую избирательность. Ионная избирательность, как правило, зависит от:

- ионной валентности: 3 > 2 > 1
- порядкового (атомного) номера: Ba > Sr > Ca > Mg в Группе IIА
- радиуса гидратированного иона: чем больше радиус, тем ниже избирательность и обменная способность.

## ИОННЫЙ ОБМЕН

Если этот процесс ионного обмена продолжается до истощения ионообменника, то сначала в выходящем потоке будут обнаружены ионы  $\text{NH}_4^{4+}$  и  $\text{Na}^+$ , а при последующем анализе истощенного слоя получим распределение ионов, как на Рис. 12.5. Это можно объяснить избирательностью ионообменника по отношению к определенным ионам. Данные о типичной ионной избирательности ионообменников представлены в Таблице 12.1.

В таблице показан порядок избирательности по отношению к ионам, присутствующим в обычной воде, общее количество твердых растворенных веществ (TDS) в которой не превышает 1000 мг/л. При высоких концентрациях избирательность меняется. Например, в процессе Na-катионирования при концентрации TDS 1000 мг/л ионообменник характеризуется избирательностью к ионам  $\text{Ca}^{2+}$ , а не к ионам  $\text{Na}^+$ ; однако при концентрации 100 000 мг/л он уже обладает избирательностью к ионам  $\text{Na}^+$ , а не к ионам  $\text{Ca}^{2+}$  (см. Рис. 12.6). Благодаря этому можно повысить эффективность регенерации соляным раствором.

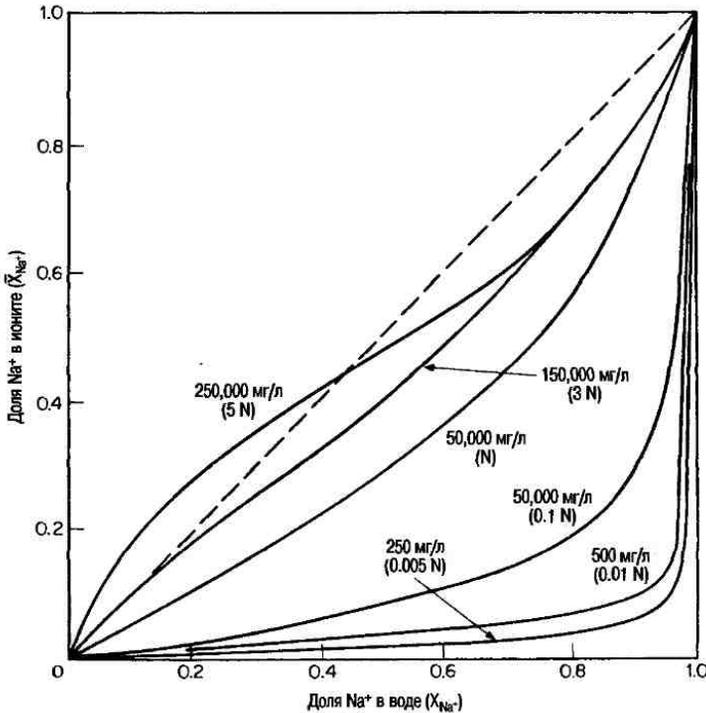


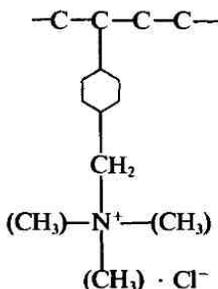
Рис. 12.6 Равновесие ионов  $\text{Na}^+$  /  $\text{Ca}^{2+}$  при использовании сульфокатионита (Публикация с разрешения Т. V. Arden, графство Саррей, Англия).

Если вернуться к рассмотрению основных свойств катионообменников, то можно отметить, что, кроме веществ на основе стирола, применяются и некоторые другие вещества, имеющие важное промышленное значение. Одним из таких веществ является обработанный глауконитовый песок, первоначальное название - цеолит, который до сих пор успешно применяется для удаления железа и марганца. Его можно использовать только в цикле Na-катионирования при изменении величины pH в определенных пределах. Другое вещество, приобретающее все большее значение, это - ионит (ионообменная смола), у которого

центром обмена является карбоксильная группа ( $-\text{COOH}$  с ионом водорода, способным к обмену). Такой ионит называют слабокислотным катионитом, о нем речь пойдет ниже, при рассмотрении процессов обмена на ионы водорода. Это вещество характеризуется высокой избирательностью по отношению к ионам  $\text{H}^+$  и двухвалентным катионам и недостаточной обменной способностью по отношению к ионам  $\text{Na}^+$ . Третье вещество – чисто синтетический цеолит (алюмосиликат), который может применяться в особых случаях (например, для удаления аммиака), а также для адсорбции определенных молекул (молекулярные сита). Находят применение и другие пластмассы, например, полиакрилаты и феноло-альдегидные полимеры.

## АНИОНООБМЕННИКИ

Анионообменники можно получать из различных смолистых или пластмассовых структур, в том числе, из того же сополимера стирола и дивинилбензола, который используется для катионообменников. Также как и у катионообменников, в промышленности применяются два основных типа анионообменников – слабоосновные и сильноосновные аниониты. Функциональной группой анионообменника является амин, который представляет собой органический эквивалент аммиака. Слабоосновные анионообменники имеют вторичную или третичную аминогруппу,  $\text{RR}'\text{-NH}$  или  $\text{RR}'\text{-N-R}$ , которая может адсорбировать сильные кислоты. Сильноосновные анионообменники содержат четвертичный амин,  $\text{RR}'\text{R}''\text{R}'''\text{N}^+\text{Cl}^-$ , который способен к обмену всех анионов. Наиболее часто применяемый ионит, содержащий четвертичный амин, имеет формулу  $-\text{R} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ ; ниже приведена его структурная формула:



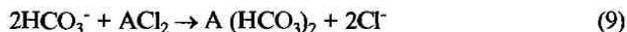
При помощи слабоосновных анионитов можно удалять только сильные минеральные кислоты –  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ; эти аниониты практически не обладают обменной способностью в отношении слабых кислот, таких как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и органические кислоты. Типичная реакция представляет собой скорее адсорбционный, а не ионообменный процесс:



(В данном тексте анионит обозначен буквой А.) Для регенерации истощенного ионита успешно применяется любая щелочь, легко нейтрализующая поглощенную кислоту, которая выделяется в виде нейтральной соли.

Сильноосновные иониты являются истинными ионообменными материалами. Ниже приведены несколько уравнений типичных реакций:

Устранение щелочности при помощи ионита, содержащего  $\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_2$ :



## ИОННЫЙ ОБМЕН

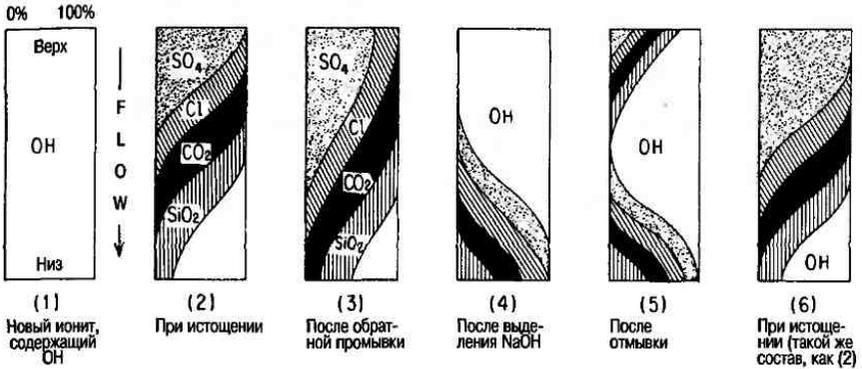
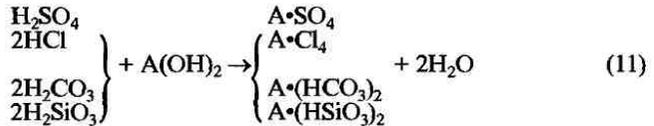


Рис. 12.7 Распределение ионов в процессе деминерализации путем анионообмена при параллельной регенерации анионита.

Удаление сульфата при помощи ионита, содержащего Cl:



Сильноосновные ионообменники особенно часто применяются для полного удаления анионов из воды, прошедшей через слой ионита, где происходит обмен на ионы водорода, для получения деминерализованной воды:



Для регенерации ионита используется NaOH. В этом случае в ионообменнике нейтральные соли могут превращаться в щелочь; этот процесс называют расщеплением солей.



На основе данных об избирательности анионообменника (см. таблицу 12.1) можно сделать вывод о том, что ионообменный слой сначала будет пропускать диоксид кремния, а истощенный слой будет иметь состав, показанный на Рис. 12.7.

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ОБМЕНА**

При использовании процессов ионного обмена на промышленных водоочистных установках необходимо помнить четыре важных правила:

1. В большинстве случаев ионитные фильтры представляют собой обычные сосуды, в которых имеется слой ионита; они работают в циклическом режиме, с нисходящим потоком: (а) эти устройства должны обеспечивать определенное качество обработки воды; если качество выходящей воды не соответствует установленным требованиям, ионообменник считается истощенным; (б) истощенный слой ионита подлежит регенерации: сначала - путем промывки восходящим потоком (обратная промывка), а затем - путем элюирования химическим веществом в нисходящем потоке; (в) после этого слой ионита промывают нисходящим потоком. Так как потоки воды и регенери-

рующего раствора пропускают в одном направлении, то выходящая из ионитного фильтра вода контактирует с ионитом, имеющим максимальное содержание загрязняющих ионов; это снижает эффективность процесса и ухудшает качество обработки воды.

2. Обменная способность слоя ионита в действительности гораздо выше той, которая используется в процессе ионного обмена, так как, в противном случае, для полной регенерации ионитов до получения нужной ионной формы потребовалось бы избыточное количество химического вещества, используемого в качестве регенерирующего агента, что с экономической точки зрения нецелесообразно. Например, при умягчении воды путем Na-катионирования катионит может иметь обменную способность  $2 H$  (около 44 кгран/куб. фут), но используется лишь примерно  $\frac{1}{2}$  всей обменной способности (20-22 кгран/куб. фут). Поэтому ионит всегда имеет высокую концентрацию загрязняющих ионов, в данном случае ионов кальция, что может привести к снижению качества очистки воды.
3. Вследствие циклического режима работы с параллельными потоками воды и регенерирующего раствора, использование химических веществ для регенерации ионита обычно не обеспечивает должного эффекта. Этот недостаток наиболее заметно проявляется при использовании сильноосновных ионитов - сульфокатионитов, и анионитов, содержащих четвертичный аммоний. Например, если используемая в цикле Na-катионирования обменная способность составляет 21 кгран (около 3 фунтов - 1,3 кг) (в пересчете на  $\text{CaCO}_3$ ) на куб. фут ионита ( $48 \text{ кг/м}^3$ ), то теоретически требуется лишь  $58,5/50 \times 3 = 3,5$  фунта (1,6 кг)  $\text{NaCl}$  на 1 куб. фут ( $0,028 \text{ м}^3$ ). Фактический расход соли обычно составляет 6-10 фунтов  $\text{NaCl}$  на куб. фут ( $97-162 \text{ кг/м}^3$ ), т.е. эффективность использования достигает лишь 30-50%. Эффективность использования кислоты при обмене ионов водорода при помощи сульфокатионита и серной кислоты для его регенерации, а также эффективность использования каустика при регенерации сильноосновных анионитов даже еще ниже, примерно 20-40%.

Однако, при использовании слабокислотных катионитов (содержащих карбоксильные группы) и слабоосновных анионитов (содержащих амин) эффективность использования химических веществ приближается к 100%.

4. Размер пор ионитов, применяемых при водоподготовке, как правило, находится в пределах 20 - 50 мез, или действительный размер зерна, легко проходящего через поры, составляет приблизительно 0,5 мм. Поэтому слой ионообменного материала является очень эффективным фильтром, чем обусловлены не только его преимущества, но и недостатки. При проектировании промышленных систем доочистки конденсата при помощи слоев ионообменного материала фильтрующая способность такого фильтра используется наряду с ионообменными свойствами. Однако фильтрующая способность может также стать причиной засорения и непредсказуемых нарушений нормального режима работы. Иногда это связано с накоплением в слое ионита больших популяций микробов, даже при обработке хлорированной воды для систем городского водоснабжения.

## **РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ИОННОГО ОБМЕНА**

Ввиду вышеуказанных ограничений, несмотря на увеличение капитальных затрат и усложнение оборудования, продолжается работа по усовершенствованию конструкций ионитных фильтров с целью снижения затрат на химические вещества, улучшения качества очистки воды и уменьшения степени загрязнения вследствие большой дозировки химикатов. Усовершенствование конструкций достигается за счет:

## ИОННЫЙ ОБМЕН

1. применения противоточной регенерации
2. многоступенчатой очистки
3. многоступенчатой регенерации
4. применения, по возможности, слабых ионов
5. предварительной обработки воды до подачи в ионитный фильтр (например, умягчение известью, обратный осмос) для снижения ионной нагрузки ионообменной системы
6. предварительной обработки для уменьшения содержания твердых частиц или растворимых органических загрязнителей (например, путем фильтрации, адсорбции).

В последующих разделах мы будем часто говорить о проскоке. Термин «проскок» следует понимать, как «просачивание» некоторых содержащихся в поступающей на очистку воде ионов в очищенную воду. Фактически, причиной появления нежелательных ионов в очищенной воде могут быть два различных процесса (см. Рис. 12.8а).

1. В начале цикла умягчения (например, с использованием катионита  $\text{Na}_2\text{X}$ ) в нижней части ионообменного слоя остается значительное количество кальция. Происходит полное умягчение поступающей сверху воды, в ней остаются только катионы натрия. Эта умягченная вода, фактически представляющая собой очень разбавленный рассол, регенерирует накопившийся в нижней части кальций. Поэтому в начале цикла вода после обработки остается жесткой вследствие остаточного содержания кальция в слое ионита после предыдущего цикла.
2. По мере истощения ионообменного слоя содержание кальция в нижней части слоя уменьшается и качество воды постепенно улучшается до тех пор, пока в воде, выходящей из ионитного фильтра, не начнут появляться содержащиеся в поступающей на обработку воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , просочившиеся через слой ионита. В результате получим кривую «проскоков», представленную на Рис. 12.8b.

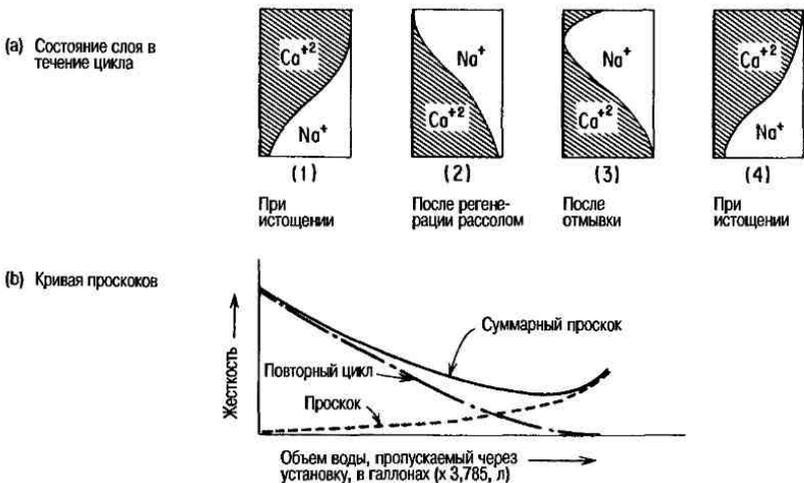


Рис. 12.8 Проскок через содово-цеолитовый умягчитель с параллельными потоками. (а) Состояние слоя в течение цикла. (б) Кривая утечек.

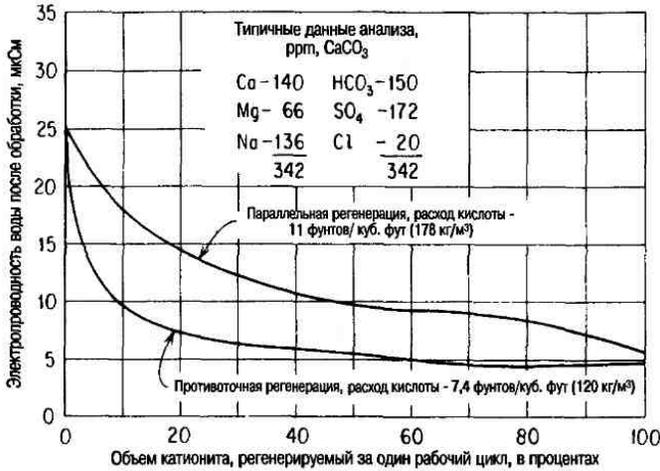


Рис. 12.9 Сравнение результатов параллельной и противоточной регенерации катионита (Thompson, J./Томпсон Дж./ и Reents, A.C./Ринте А.К./, "Counterflow Regeneration," Proceedings of 27th International Water Conference, November 1966. /"Противоточная регенерация", Документы 27-ой Международной конференции по воде, ноябрь 1966/).

Тот же результат можно получить во всех процессах ионного обмена, где имеет место истощение ионообменного материала и его параллельная регенерация. При регенерации ионообменного слоя в противотоке по отношению к потоку воды получение таких результатов исключается, а проскоки возникают вследствие фактического «просачивания» ионов. На рис. 12.9, на примере цикла Н-катионирования с нисходящим потоком воды и противоточной регенерацией восходящим потоком серной кислоты можно проследить, как повышается качество обработки воды и эффективность работы установки.

Еще один способ минимизации так называемых «проскоков» – это окончательная обратная промывка.

Нетрудно понять, что проскоки имеют место вследствие ограниченного времени пребывания воды в слое ионита, обычно около 1 минуты.

В нерабочем состоянии происходит миграция ионов между частицами ионита, что приводит к изменению качества воды при возобновлении ее подачи. Такая же миграция ионов наблюдается и в процессе обратной промывки, см. Рис. 12.5, (2) и (3).

## НАТРИЙ-КАТИОНИРОВАНИЕ (ЦЕОЛИТОВОЕ УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ)

Цеолитовое умягчение воды - самый старый и самый простой процесс ионного обмена. Он обеспечивает устранение жесткости воды, включая удаление железа и марганца, если эти входящие в состав воды вещества могут сохраняться в восстановленной ионной форме. После насыщения слоя ионита компонентами, определяющими жесткость воды, ионит регенерируют раствором хлорида натрия.

Во процессе обработки воды (имеется ввиду цикл умягчения) жесткость подаваемой на установку воды может быть различной, может также изменяться объемная скорость потока через систему, однако несмотря на эти изменения слой ионита обеспечивает получение мягкой воды.

Установка имеет несложную конструкцию, состоящую из стального корпуса, в котором находится слой ионита, и системы трубопроводов и арматуры, не-



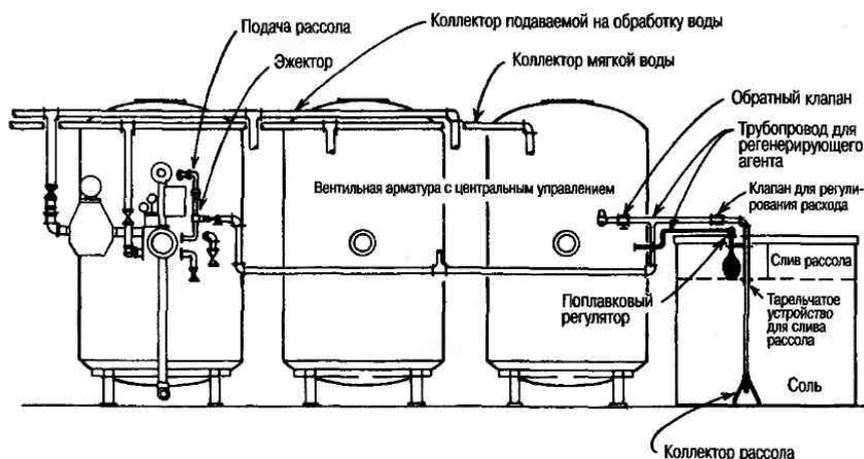


Рис. 12.11 Система с несколькими ионитными фильтрами, в которой всегда обеспечен непрерывный поток мягкой воды. Единая система регенерации обслуживает группу устройств, обеспечивая регенерацию в отдельных устройствах для коррекции качества воды.

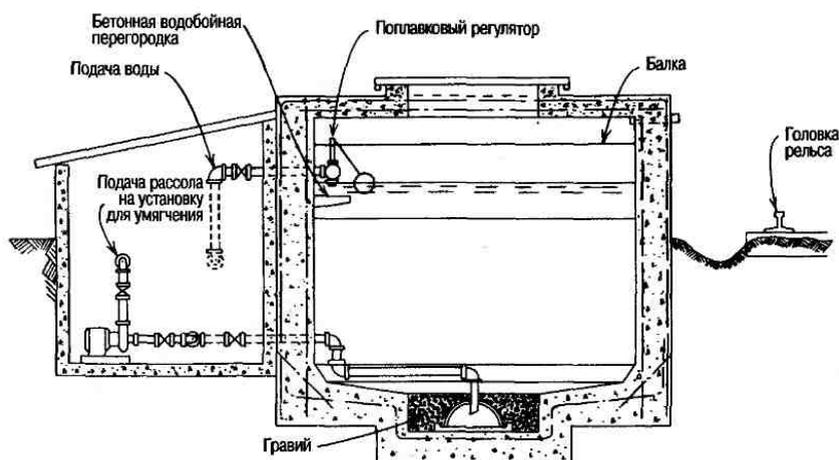
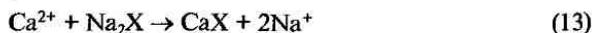


Рис. 12.12 Бассейн для хранения соли во влажном состоянии при доставке ее насыпью в грузовиках или вагонах (публикация с разрешения Cochrane Division, The Crane Company).

ботку воды, имеющей очень высокую температуру, и смонтированная на станции для обработки воды после установки для умягчения известью при высокой температуре и системы фильтрации.

Ниже приведены уравнения химических реакций, протекающих в процессе содово-цеолитового умягчения воды:

Умягчение (истощение):



## ИОННЫЙ ОБМЕН

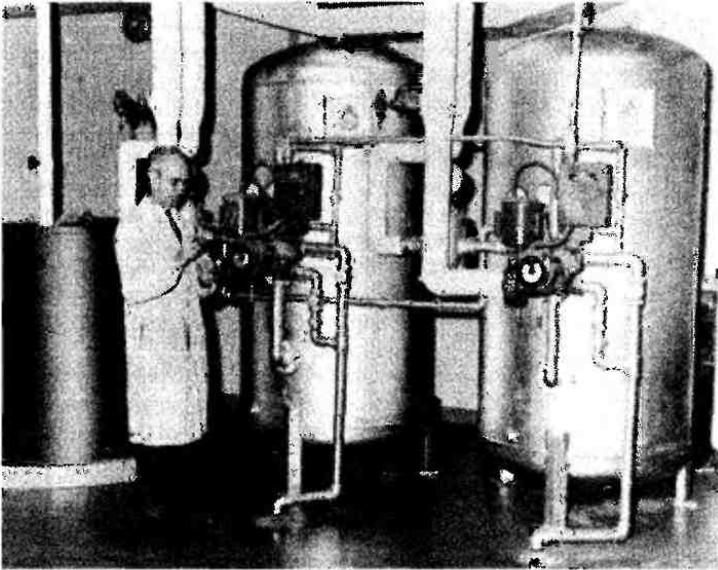


Рис. 12.13 Установка для содово-цеолитового умягчения воды с несколькими ионитными фильтрами, обеспечивающая непрерывную подачу умягченной воды. (Публикация с разрешения The Permutit Company.)

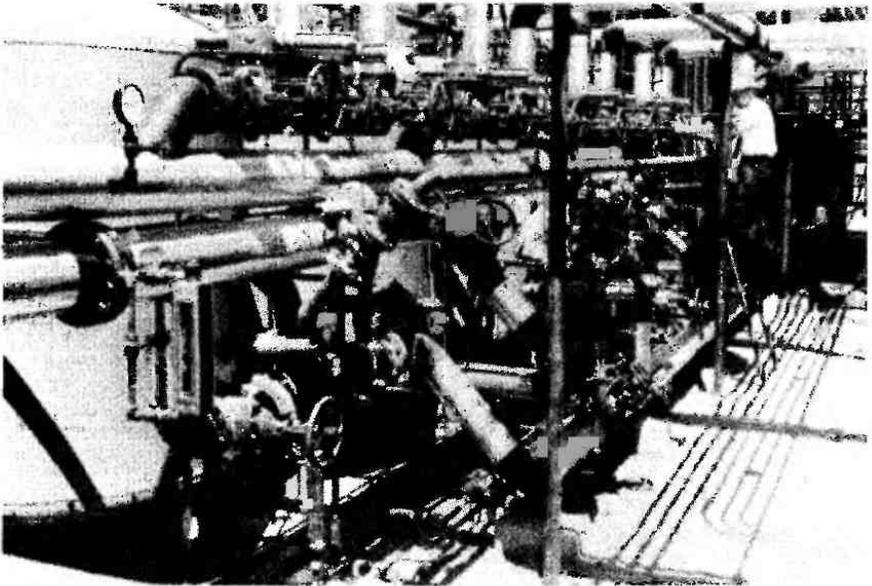


Рис. 12.14 Группа установок для содово-цеолитового умягчения воды, используемых в системе с высокотемпературным процессом после умягчения известью. Рассчитана на работу в автоматическом режиме. (Публикация с разрешения Cochrane Division, The Crane Company.)

*Примечание:* Избирательность ионообменника по отношению к ионам  $\text{Ca}^{2+}$  выше, чем к ионам  $\text{Mg}^{2+}$ . Поэтому в момент «утечки» преобладает магниевая жесткость.

Регенерация (рассолом):



Количество соли, необходимое для регенерации конкретного слоя цеолита в соответствии с графиком регенерации системы, составленным с учетом имеющегося персонала, зависит от заданных предельно допустимых показателей качества обработки воды и заданной обменной способности системы. При увеличении дозировки соли уменьшается вероятность «проскока» компонентов, определяющих жесткость воды, и повышается обменная способность. Однако увеличение дозировки соли приводит к увеличению расхода химических веществ и количества отработанного рассола, который подлежит обработке в системе удаления отходов (см. таблицу 12.2).

**Таблица 12.2** Типовые рабочие характеристики ионита, используемого для содово-цеолитового умягчения воды – Параллельная регенерация

Дозировка соли, фунт/куб. фут (x 16, кг/м <sup>3</sup> )	6	8	10	15
Приблизительная обменная способность, кгран/куб.фут	20	23	25	30
Норма соли, фунт/кгран	0,30	0,35	0,40	0,50
Эффективность использования соли, %	56	48	42	33
Соль, мг/л / компоненты, определяющие жесткость, мг/л	2,1	2,5	2,8	3,5
«Проскок» компонентов, определяющих жесткость воды, мг/л, если:				
Общее содержание электролита - 100 мг/л	0,1-0,3	0,1-0,2	0,1	0,1
Общее содержание электролита - 250 мг/л	0,5-2	0,5-1,0	0,3-0,5	0,1-0,2
Общее содержание электролита - 500 мг/л	3-6	2-4	1-3	0,5-1,0
Общее содержание электролита - 1000 мг/л	12-25	8-15	5-10	2-4

Как уже говорилось выше, одним из способов повышения качества обработки воды и эффективности регенерирующего агента является применение технологии противоточной регенерации; более подробно об этом можно узнать из следующего раздела данной главы. Еще один способ - многоступенчатая обработка регенерирующим агентом в больших дозах. Например, для регенерации ионита, применяемого для содово-цеолитового умягчения воды, можно использовать соль в количестве 15 фунтов/куб. фут (16 кг/м<sup>3</sup>). Сначала отработанный рассол будет содержать большое количество ионов кальция и магния, но после прохода рассола в объеме, эквивалентном приблизительно 5-6 фунтам/куб. фут (80-96 кг/м<sup>3</sup>), концентрация ионов, определяющих жесткость, резко снижается; с этого момента отработанный рассол можно не сбрасывать в канализационный коллектор, а направлять в емкость для регенерирующего агента для использования на первой ступени следующего цикла регенерации. По такому же принципу проводится регенерация кислотой и щелочью в системах обработки воды и осуществляются многие процессы ионного обмена в металлургии, например, процесс извлечения урана.

Для того чтобы дать наглядное представление о соответствующих характеристиках оборудования, необходимой дозировке соли, обменной способности ионита, а также о «проскоках» и объеме образующихся отходов, в таблице 12.3 приведен подробный пример расчета ионообменной системы для содово-цеолитового умягчения воды. Обратите внимание на то, что эффективность использо-

## ИОННЫЙ ОБМЕН

вания NaCl в количестве 0,3 фунта/кгран в сравнении с теоретическим (стехиометрическим) количеством 0,167 фунта/кгран составляет лишь примерно 56%.

**Таблица 12.3** Пример расчета ионообменной системы для содово-цеолитового умягчения воды

Анализ воды: см. Рис. 12.15. Общая жесткость - 200 мг/л, допустимые проскоки - 3 мг/л, ТЕ (общее содержание электролита) = 300 мг/л.

Требования к установке: 1 200 000 галлонов/сутки (317 т/сутки) = средний расход - 1 200 000/1440 = 833 галлона/мин (3152 л/мин); должна быть рассчитана на максимальный расход 1200 галлонов/мин (4540 л/мин).

1. Расчет требуемых размеров для обработки 1200 галлонов/мин (4540 л/мин) (см. Таблицу 12.4). Следует использовать три ионитных фильтра диаметром 10 футов (3 м) - 0 дюймов.

2. Расчет требуемого объема ионита.

a. Требуемая обменная способность в килогранах:

Жесткость - 200 мг/л; 200/17,1 = 11,7 гран/галлон

1 200 000 x 11,7 / 1000 = 14,035 кгран/сутки

Согласно графику регенерация всех 3 ионитных фильтров должна проводиться каждую смену.

∴ Требуемая обменная способность = 14,035/3 ≈ 4678 кгран (суммарная)  
4678/3 аппарата = 1560 кгран/аппарат.

b. Допустимый проскок - 3 мг/л.

Этот показатель может быть достигнут при использовании 6 фунтов NaCl /куб. фут (96 кг/м<sup>3</sup>) (Таблица 12.2)

(Фактический проскок компонентов, определяющих жесткость воды, при использовании NaCl в количестве 6 фунтов/куб. фут составит лишь 1,5 мг/л)

Обменная способность при 6 фунтах/куб. фут = 20 кгран/куб. фут (Таблица 12.2).

∴ Требуемый объем слоя ионита = 1560/20 = 78 куб. футов (2,18 м<sup>3</sup>),  
минимальный объем для одного ионитного фильтра.

c. Толщина слоя: площадь ионитного фильтра диаметром 10 футов (3 м) = 78,5 кв. футов (7,3 м<sup>2</sup>). Следовательно, слой будет иметь толщину около 1 фута (0,3 м).

Чтобы добиться требуемого показателя утечек, толщина слоя должна быть не менее 30 дюймов (0,77 м). Следовательно, объем слоя ионита в каждом ионитном фильтре должен быть:

2,5 фута (толщина) x 78,5 кв. футов (площадь) = 195 куб. футов (5,5 м<sup>3</sup>)

d. Фактическая продолжительность рабочего цикла составит:

$$\frac{(196 \text{ куб. футов} \times 3 \text{ ионитных фильтра} \times 20 \text{ кгран/куб. фут})}{(14\,035 \text{ кгран/сутки})} = 0,84 \text{ суток}$$

0,84 x 24 = 20 часов

Это означает, что через каждые 6 часов 40 минут необходимо проводить регенерацию одного ионитного фильтра.

3. Расход соли при использовании ее в количестве 6 фунтов на 20 кгран/куб. фут.

6/20 = 0,3 фунта/кгран (2,1 мг соли/л / мг компонентов, определяющих жесткость/л) (теоретический расход - 0,167 фунта/кгран)

14 035 кгран/сутки x 0,3 фунта NaCl/кгран = 4200 фунтов (1907 кг) NaCl

Для того чтобы персонал установки мог работать с таким количеством, необходима поставка насыпью.

При обработке сырой воды установка для цеолитового умягчения воды служит только для устранения жесткости. В таблице, представленной на Рис. 12.15, приведены типичные данные анализа состава воды до и после обработки. Однако эта система используется также для очистки конденсата, получаемого при проведении различных технологических операций в промышленности, напри-



## ИОННЫЙ ОБМЕН

**Таблица 12.4** Расходы и размеры слоя ионита при ионном обмене

Диаметр	Площадь, кв. футы ( $\times 0,93 \text{ м}^2$ )	Минимальный объем слоя ионита, куб. футы ( $\times 0,028 \text{ м}^3$ ) при толщине слоя 30 дюймов(0,76 м)	Обратная промывка, галлоны/мин ( $\times 3,79 \text{ л/мин}$ )			Макс. расход, галлоны/мин ( $\times 3,79, \text{ л/мин}$ )*		
			†	‡	§	Один	Два	Три
						ионитный фильтр	ионитных фильтров	ионитных фильтров
2' - 0"	3,14	8	9	19	38	19	25	50
2' - 6"	4,91	12	15	30	59	30	40	80
3' - 0"	7,07	18	21	42	85	42	56	112
3' - 6"	9,62	24	29	58	116	58	77	154
4' - 0"	12,6	32	38	75	150	75	100	200
4' - 6"	15,9	40	48	95	190	95	130	260
5' - 0"	19,6	49	59	118	235	118	160	320
5' - 6"	23,8	60	71	143	285	143	190	380
6' - 0"	28,3	71	85	170	340	170	230	460
6' - 6"	33,2	83	100	200	400	200	270	540
7' - 0"	38,5	96	115	230	460	230	310	620
7' - 6"	44,2	110	132	265	530	265	350	700
8' - 0"	50,3	126	150	300	600	300	400	800
8' - 6"	56,8	142	170	340	680	340	450	900
9' - 0"	63,6	160	190	380	760	380	500	1000
9' - 6"	70,9	176	213	425	850	425	570	1140
10' - 0"	78,5	196	235	470	940	470	630	1260
11' - 0"	95	240	285	570	1140	570	750	1500

\*Рабочий расход рассчитан на основе расхода 6 галлонов/мин/кв. фут ( $40,7 \text{ л/мин/м}^2$ ), максимального расхода для одного ионитного фильтра и кратковременного расхода 8 галлонов/мин/кв. фут ( $54,2 \text{ л/мин/м}^2$ ) при использовании нескольких ионитных фильтров, когда один из них выведен из эксплуатации для регенерации. Для обеспечения постоянной подачи обработанной воды на установках, как правило, используются два ионитных фильтра: во время регенерации одного в другом продолжается обработка воды. На установках, работающих с непостоянной нагрузкой, предусмотрены хранилища обработанной воды для исключения гидравлических ударов и минимизаций размеров оборудования. Благодаря хранению обработанной воды на небольших установках может работать только один ионитный фильтр, в расчете на использование при регенерации необходимого объема воды из хранилищ. Это связано с определенным риском, так как не остается запаса воды на случай какой-либо сбой в работе или на обычное техническое обслуживание.

† Расход при обратной промывке анионитов при  $70^\circ\text{F}$  ( $21^\circ\text{C}$ ) - 3 галлона/мин/кв. фут ( $122,1 \text{ л/мин/м}^2$ )

‡ Расход при обратной промывке катионитов при  $70^\circ\text{F}$  ( $21^\circ\text{C}$ ) - 6 галлонов/мин/кв. фут ( $244,2 \text{ л/мин/м}^2$ )

§ Расход при обратной промывке катионитов при  $220^\circ\text{F}$  ( $104^\circ\text{C}$ ) - 12 галлонов/мин/кв. фут ( $488,4 \text{ л/мин/м}^2$ )

Фут  
" Дюйм

Одним из преимуществ является то, что отходы процесса регенерации ионообменных систем получают в виде растворов. Однако за счет этих отходов увеличивается содержание растворенных твердых веществ в воде, выходящей со станции очистки сточных вод, на которой они проходят обработку. Если эта соленая вода создает определенные проблемы, то можно провести обработку известью и кальцинированной содой для устранения жесткости путем осаждения; получаемый при этом рассол можно использовать повторно. Такой процесс превращения соленых сточных вод в твердые отходы был предложен для станций очистки сточных вод на юго-западе страны, где сброс отработанного рассола в водопримники может привести к снижению качества воды и где имеются благоприятные климатические условия для сушки твердых отходов.

### **ВОДОРОД - КАТИОНИРОВАНИЕ**

В ходе работ по созданию ионообменных материалов, для регенерации которых можно было бы использовать кислоту, чтобы обеспечить замену ионов водорода на содержащиеся в воде катионы, был разработан первый промышлен-

«NALCO»: КНИГА О ВОДЕ

Условные обозначения, используемые для представления данных анализа в приведенной ниже таблице

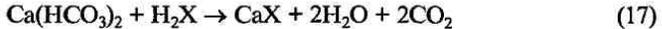
A. Вода до обработки \_\_\_\_\_ D. Смесь  $H_2X + Na_2X$  или  $H_2X + NaOH$  \_\_\_\_\_  
 B. Вода после обработки  $H_2X$  \_\_\_\_\_ E. Нейтрализация \_\_\_\_\_  
 C. Смесь воды после обработки  $H_2X$  и необработанной воды. F. \_\_\_\_\_

Компоненты	В пересч. на	A	B	C	D	E	F
Кальций	$CaCO_3$	150	отсутств.	75	отсутств.		
Магний	"	50	отсутств.	25	отсутств.		
Натрий	"	100	5	50	150		
Водород		0	95	0	0		
Общее содержание электролита	$CaCO_3$	300	100	150	150		
Бикарбонат	$CaCO_3$	200	0	50	50		
Карбонат	"	0	0	0	0		
Гидроксил	"	0	0	0	0		
Сульфат	"	50	50	50	50		
Хлорид	"	50	50	50	50		
Нитрат	"	0	0	0	0		
М-щелочность	$CaCO_3$	200	0	50	50		
Р-щелочность	"	0	0	0	0		
Двуокись углерода		20	220	5*	5*		
рН		7,4	2,7	7,4	7,4		
Диоксид кремния		15	15	15	15		
Железо	Fe	0,2	отсутств.	отсутств.	отсутств.		
Мутность		отсутств.	отсутств.	отсутств.	отсутств.		
Общее количество твердых растворенных веществ		350	150	200	200		
Цветность		отсутств.	отсутств.	отсутств.	отсутств.		
* После дегазации							

Рис. 12.16 Ожидаемые результаты обработки воды путем расщепления на компоненты.

ный химический процесс удаления натрия, калия и аммиака, все соли которых очень хорошо растворимы в воде. Уравнения реакций, протекающих при водород-катионировании, в общем виде уже были приведены выше. Уравнения других реакций, а также данные, приведенные в таблице Рис. 12.16, дают более полную характеристику этого процесса. После обработки вода будет кислой, так как она содержит двуокись углерода в количестве, эквивалентном возрастаю-

щей щелочности, и водород после его замещения практически всеми катионами, присутствовавшими в поступающей на обработку воде, если не учитывать так называемые «проскоки»:



Сильная кислотность обработанной воды должна быть скорректирована таким образом, чтобы вода удовлетворяла требованиям, предъявляемым к воде практически независимо от того, для какой цели она применяется. Двуокись углерода можно легко удалить путем дегазации, так как равновесная концентрация двуокиси углерода, соответствующая типичному составу атмосферы, не превышает 1 мг/л. Поэтому кислотность может быть снижена путем нейтрализации кислоты добавляемой щелочью или путем анионного обмена.

Имеется несколько вариантов нейтрализации щелочности. Если полное умягчение очищенной воды не требуется, то после Н-катионирования воду можно смешать с необработанной водой и полученную смесь подвергнуть дегазации, чтобы обеспечить заданную щелочность получаемой воды. В колонке С таблицы Рис. 12.16 приведены данные анализа смеси необработанной воды с водой после Н-катионирования, обеспечивающие щелочность 50 мг/л. Если требуется полное умягчение этой смеси, то для того чтобы обеспечить щелочность, необходимую для нейтрализации кислотности воды, выходящей из ионитного фильтра, можно пропустить воду через установку для содово-цеолитового умягчения воды; в этом случае данные анализа будут такими, как в колонке D. В обоих случаях объем воды, выходящей из ионитного фильтра, который необходим для приготовления смеси, рассчитывают по следующей формуле:

$$\text{Процентное содержание } \text{H}_2\text{X} = \frac{\text{снижение щелочности}}{\text{общее кол-во электролита}} \times 100\%$$

В примере, приведенном на Рис. 12.16, полученная смесь содержит:

$$\text{Процентное содержание } \text{H}_2\text{X} = \frac{200 - 50}{300} \times 100 = 50\%$$

Процентное содержание необработанной воды или  $\text{Na}_2\text{X} = 50\%$

Другой способ нейтрализации кислотности воды, выходящей из ионитного фильтра, заключается в подаче щелочных химикатов, например,  $\text{NaOH}$ , в поток выходящей воды для нейтрализации ионов водорода и обеспечения задан-

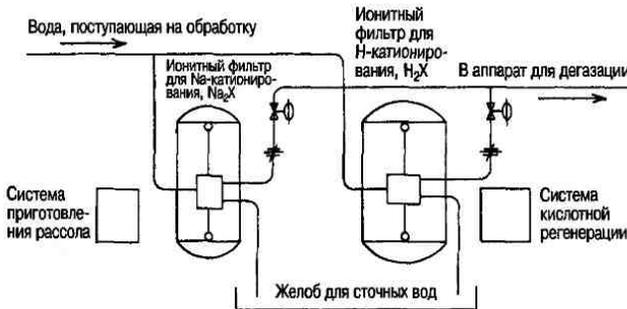


Рис. 12.17 Схема процесса смешения потока кислой воды из ионитного фильтра ( $\text{H}_2\text{X}$ ) с потоком щелочной воды с установки для содово-цеолитового умягчения с применением регуляторов расхода, предназначенных для поддержания заданного состава смеси в случае изменения расхода.

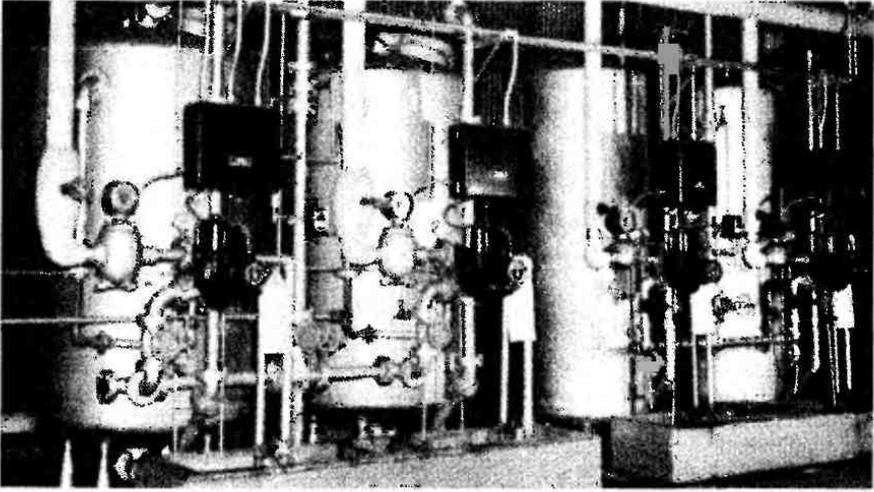


Рис. 12.18 Умягчение воды, выходящей из ионитных фильтров для водород- и натрий-катионирования,  $H_2X-Na_2X$ , в отдельных потоках и снижение щелочности воды, используемой для снабжения населенных мест. Предусмотрена автоматическая регенерация ионитных фильтров (Публикация с разрешения The Permutit Company.)

ной щелочности. Данные анализа воды после такой обработки приведены в колонке D. В этом примере дозировка едкого натра обеспечила бы нейтрализацию 95 мг/л ионов водорода плюс 50 мг/л заданной щелочности, или 145 мг/л в пересчете на  $CaCO_3$ , что эквивалентно 116 мг/л NaOH.

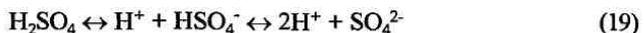
Основное преимущество этих вариантов процесса H-катионирования по сравнению с процессом прямого подкисления для снижения щелочности состоит в уменьшении общего содержания твердых веществ, эквивалентного снижению щелочности, как показано в таблице Рис. 12.16.

Наиболее часто проводится смешивание потоков воды, выходящих из ионитных фильтров, где происходят процессы водород- и натрий-катионирования; этот процесс называют умягчением воды путем расщепления ее на компоненты (Рис. 12.17). Типичная система для осуществления такого процесса показана на Рис. 12.18.

### Кислотная регенерация катионитов

В описанных выше системах обычно применяются сильнокислотные катиониты, для регенерации которых используется серная кислота. Приблизительные данные об обменной способности таких катионитов при параллельной регенерации серной кислотой приведены в Таблице 12.5. Эффективность регенерации, по сравнению с теоретической, 0,143 фунта/кгран (1 кг/кг), довольно низкая.

Такая низкая эффективность частично объясняется необходимостью поддерживать концентрацию  $H_2SO_4$  на достаточно низком уровне во избежание осаждения сульфата кальция в слое катионита. Для идеальной регенерации концентрация  $H_2SO_4$  должна быть максимальной; несмотря на то что проба отработанной кислоты представляет собой прозрачную жидкость, по истечении 3-5 минут наблюдается осаждение  $CaSO_4$ . Второй важный фактор, определяющий низкую эффективность серной кислоты, - это неполная диссоциация вещества как кислоты при используемых концентрациях:



## ИОННЫЙ ОБМЕН

В пределах концентраций от 2 до 8% значительное количество кислоты все еще находится в виде ионов  $\text{HSO}_4^-$ , что ограничивает количество ионов  $\text{H}^+$ , которые могут участвовать в ионном обмене.

**Таблица 12.5** Характеристика сильнокислотного катионита для Н-катионирования; параллельная регенерация с применением  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Расход кислоты, фунты/куб.фут (x 16, кг/м <sup>3</sup> )	6	8
Приблизительная обменная способность, кгран/фунт/куб. фут		
1. При соотношении TE/M = 3,0	12	13,5
фунт/кгран	0,5	0,6
Эффективность кислоты	29%	24%
Частей $\text{H}_2\text{SO}_4$ / катионная часть	3,5	4,2
2. При соотношении TE/M = 2,0	13,5	16
Фунт/кгран	0,45	0,5
Эффективность кислоты	32%	29%
Частей $\text{H}_2\text{SO}_4$ /катионная часть	3,2	3,5
3. При соотношении TE/M = 1,5	15	17
Фунт/кгран	0,4	0,47
Эффективность кислоты	36%	30%
частей $\text{H}_2\text{SO}_4$ /катионная часть	2,8	3,3

*Примечания:*

1. При снижении щелочности в отдельных потоках необходимо 6 фунтов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /куб. фут (0,17 кг/м<sup>3</sup>).
2. При деминерализации:
  - а) 6 фунтов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /куб. фут (0,17 кг/м<sup>3</sup>) для смешанного слоя
  - б) для систем, где имеются 2 слоя катионита, необходимо 6 фунтов/куб. фут (0,17 кг/м<sup>3</sup>), если содержание Na < 50 мг/л, в противном случае - 8 фунтов/куб. фут (0,23 кг/м<sup>3</sup>)

Разработка слабокислотных катионитов (содержащих карбоксильные группы) (см. ниже) привела к тому, что системы снижения щелочности в отдельных потоках стали применяться реже. Более высокую эффективность и снижение количества отходов обеспечивает такая система: слой сильнокислотного катионита, для регенерации которого используется соль; над этим слоем находится слой катионита, содержащего карбоксильные группы, для регенерации которого используется кислота. Однако разделение потоков может успешно использоваться в тех случаях, когда состав поступающей воды часто меняется, так как имеется возможность регулировать соотношение потоков из  $\text{Na}_2\text{X}$  и  $\text{H}_2\text{X}$ .

Для снижения щелочности можно использовать и сильнокислотный катионит, который сначала регенерируют солью, а затем кислотой, используемой в очень малых дозах, в результате чего в одном слое катионита появляются центры обмена ( $\text{Na}_2\text{X}$ , и  $\text{H}_2\text{X}$ ) и эффективность использования кислоты составляет 100%. Такой катионит не может быть использован для снижения щелочности воды, состав которой часто меняется.

Вопрос об удалении отработанного регенерирующего раствора требует очень тщательной проработки; этот раствор содержит большое количество неиспользованной кислоты, а также сульфат кальция в концентрации, значительно превышающей тот уровень, при котором обеспечивается его растворимость, что может привести к образованию осадка. При использовании соляной кислоты можно избежать выпадения сульфата кальция в осадок, однако в большинстве районов цены на соляную кислоту значительно выше, чем на серную; кроме того, при использовании соляной кислоты необходимо применять специальные конструкционные материалы и должна быть предусмотрена соответствующая система удаления паров HCl.

На основе данных, приведенных в таблице 12.5, можно сделать вывод, что увеличение расхода кислоты на регенерацию приводит к повышению обменной способности катионита, однако это происходит за счет эффективности ее использования. Кроме того, повышение степени регенерации снижает вероятность так называемых «утечек». В системе обработки путем Н-катионирования, см. таблицу Рис. 12.16, утечка ионов натрия не имеет важного значения, так как выходящая кислая вода нейтрализуется натриевой щелочью. Поэтому в целях более эффективного использования кислоты ее расход при регенерации должен составлять 6 фунтов/куб. фут (96 кг/м<sup>3</sup>). Тем не менее, в процессе деминерализации воды, который будет более подробно рассмотрен ниже, для повышения качества работы систем деминерализации может потребоваться увеличение дозировки кислоты.

На Рис. 12.19 представлен график, построенный на основе данных анализа воды, приведенных в таблице Рис. 12.16, данных о дозировке кислоты и получаемой в каждом конкретном случае обменной способности, а также данных о «проскоках» ионов натрия при параллельной регенерации.

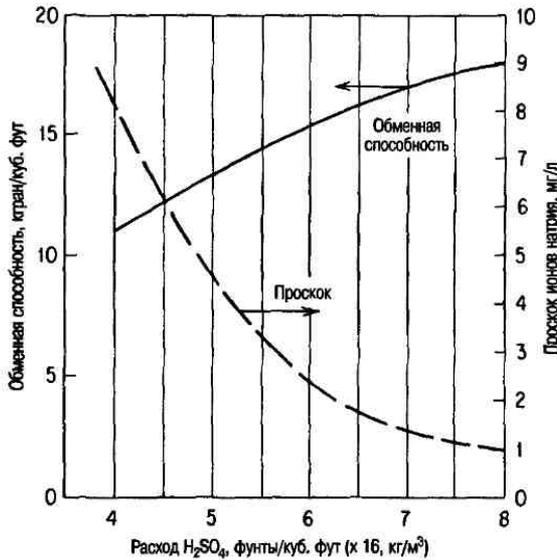


Рис. 12.19 Типичная характеристика сульфокатионита для Н-катионирования при параллельной регенерации.

### Применение слабых катионитов

Эффективность кислоты, как регенерирующего агента, можно значительно повысить, если использовать в системе катионит, содержащий карбоксильные группы. В такой системе обменная способность слоя катионита, содержащего карбоксильные группы, должна обеспечивать реакцию с катионами, определяющими щелочность или жесткость поступающей на обработку воды, в зависимости от того, каких катионов меньше. Затем рассчитывают, каким должен быть слой сильного катионита, чтобы обеспечить реакцию с остатком катионов. В этом случае эффективность катионита, содержащего карбоксильные группы, будет приближаться к теоретической и составит приблизительно 0,15

## ИОННЫЙ ОБМЕН

фунтов/кгран (1,0 кг/кг). Сравнение кривых кислотно-основного титрования для катионитов, содержащих карбоксильные группы, и сульфокатионитов дает наглядное представление об особенностях работы катионита, содержащего карбоксильные группы, см. Рис. 12.20.

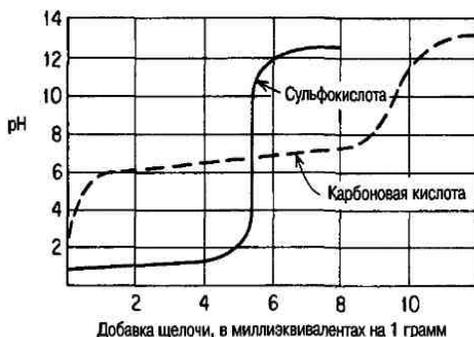


Рис. 12.20 Кривые титрования для катионитов (Публикация с разрешения Rohm & Haas).

Обменная способность катионитов, содержащих карбоксильные группы, обычно составляет 60 кгран/куб. фут (2,8 Н), однако их рабочая обменная способность, как правило, находится в пределах 20-40 кгран/куб. фут (0,9-1,8 Н). Можно сравнить ее с обменной способностью сильных катионитов, регенерируемых  $H_2SO_4$ , которая составляет лишь 12-28 кгран/куб. фут (0,6-0,9 Н).

Результаты обработки воды с применением сильного катионита или же с применением двух катионитов - сильного катионита и катионита, содержащего карбоксильные группы, - будут одинаковыми. Преимущество катионита, содержащего карбоксильные группы, заключается в снижении затрат за счет повышения эффективности кислоты и снижения нагрузки на очистные сооружения при обработке сточных вод за счет уменьшения содержания в них кислоты. Такое снижение расхода химикатов следует сопоставить с затратами, возникающими при использовании двух катионитов, в связи с тем, что конструкция становится более сложной. Иногда один ионитный фильтр имеет два слоя: слой катионита, содержащего карбоксильные группы, и слой сульфокатионита; ионитные фильтры такой конструкции подвержены засорению, так как катионит, содержащий карбоксильные группы, легкий по весу и с трудом поддается очистке, для него должна быть предусмотрена отдельная система регенерации во избежание осаждения сульфата кальция.

### Противоточная регенерация катионитов $H_2X$

Еще одним способом повышения качества обработки воды при помощи катионитного фильтра является применение технологии противоточной регенерации.

Об этом убедительно свидетельствуют данные, приведенные в таблице 12.6. В этой таблице рядом указаны характеристики двух катионитных фильтров, используемых на одной из установок в Канаде, где они являются одним из узлов линии деминерализации. Для одного из этих катионитных фильтров применялась обычная технология параллельной кислотной регенерации, а для другого - технология противоточной регенерации. Для регенерации использовалась  $H_2SO_4$  и оба катионитных фильтра работали с одинаково низким уровнем утечек ионов натрия. Оба катионитных фильтра содержали сильнокислотный катионит одного и того же типа. Значительное повышение обменной способности

и эффективности регенерирующего агента было отмечено при сравнении рабочих характеристик не только этих катионитных фильтров, но и при сравнении рабочих характеристик анионитных фильтров, конструкция которых претерпела аналогичные изменения. Еще одним примером могут служить данные, приведенные в таблице Рис. 12.9; в этом случае катионитный фильтр использовался для обработки воды с относительно высоким содержанием твердых веществ.

**Таблица 12.6** Сравнение результатов параллельной и противоточной регенерации катионита серной кислотой

Рабочие характеристики	Параллельная регенерация	Противоточная регенерация
Регенерация:		
Кислота, фунты/куб. фут (x 16, кг/м <sup>3</sup> )	6,0	3,7
Концентрация	2 и 4%	2%
Обменная способность:		
кгран/куб. фут	7,7	14,5
фунтов H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /кгран	0,78	0,26
Регенерация:		
Расход кислоты в процентах от теоретического	520%	170%

Система противоточной регенерации несколько сложнее системы параллельной регенерации, однако она более эффективна и обеспечивает более высокое качество обработки воды.

### **ПРОЦЕССЫ АНИОННОГО ОБМЕНА**

Краткая информация о том, что представляет собой процесс анионообмена, уже была дана выше при анализе структуры сильно- и слабоосновных анионитов. В ходе первой реакции, протекающей в сильноосновном анионите, при замещении ионов хлорида происходит удаление ионов, определяющих щелочность воды. Это - простой, применяемый на практике способ снижения щелочности без использования кислот. Поскольку для регенерации анионита используется раствор хлорида натрия, химическая обработка не представляет никаких трудностей. Анионит в хлоридной форме обеспечивает удаление сульфата и бикарбоната, а поскольку удаление сульфата обычно не требуется, то возникают дополнительные расходы на осуществление процесса.

В некоторых процессах обработки воды снижение содержания сульфатов может иметь важное значение, для этого может быть использован тот же способ. При удалении сульфатов избирательность несколько выше, чем при снижении содержания бикарбонатов, поэтому эффективность этого процесса выше, чем эффективность процесса снижения щелочности.

Хотя на установках в большинстве случаев снижению щелочности при помощи анионитных фильтров предшествует процесс умягчения воды, это не является необходимым условием. Например, снижение щелочности подпиточной воды градирен при помощи анионитных фильтров возможно без предварительного умягчения воды.

При обработке воды наиболее широко используются аниониты в гидроксидной форме, для регенерации которых применяется каустическая сода; наиболее известным процессом, в котором используются такие сильноосновные аниониты является процесс деминерализации, где такой анионит установлен после катионита в водородной форме. В этом процессе происходит обмен анионов, содержащихся в воде, пропущенной через катионитный фильтр, на гидроксид; если в воде присутствуют катионы, например, катионы натрия, то на выходе вода будет содержать гидроксид натрия; это - наиболее важный фактор, влияющий на качество воды после деминерализации. Если деминерализован-

## ИОННЫЙ ОБМЕН

ная вода предназначена для подпитки котлов, то основное внимание следует уделить проскоку ионов диоксида кремния, который находится в прямой зависимости от проскока катионов натрия. На Рис. 12.21 приведены данные о качестве деминерализованной воды, полученном при помощи сильноосновного анионита при двух различных степенях кислотной регенерации катионита и при различном расходе каустической соды на регенерацию анионита; при этом были использованы данные анализа воды, приведенные в таблице Рис. 12.16 и данные о проскоках катионов натрия через катионит, см. Рис. 12.18.

Типичные данные об обменной способности сильноосновных анионитов в упомянутом виде приведены в Таблице 12.7.

**Таблица 12.7** Обменная способность сильноосновных анионитов, используемых в процессе деминерализации воды (параллельная регенерация с использованием NaOH, при 95°F (35°C), продолжительность контакта – 90 минут)

NaOH Фунты/куб. фут	Обменная Способность, Кгран/куб.фут	Фунты/кгран	Остаточное содержание SiO <sub>2</sub> , мг/л
3,5	10	0,35	0,6
5,0	12	0,42	0,3

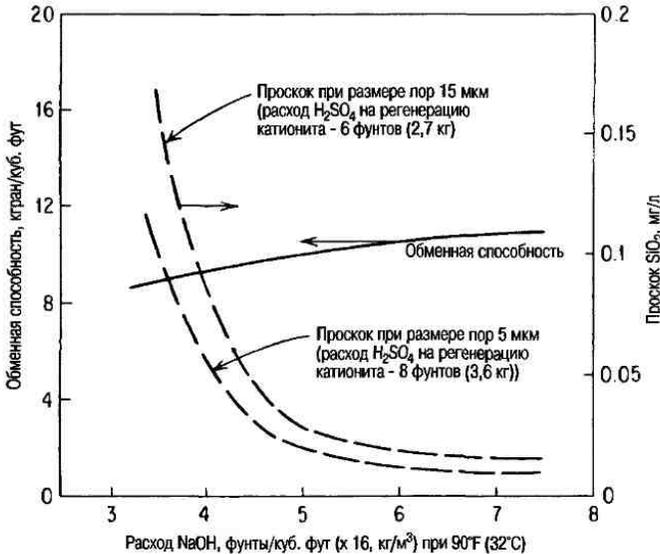
*Примечание:* Проскок анионов SiO<sub>2</sub> указан для следующих условий: 100-процентная нагрузка анионами диоксида кремния, температура воды 75°F (24°C) и конечная электропроводность - 3 мкСм.

1. Если содержание анионов SiO<sub>2</sub> в воде, подаваемой на анионитный фильтр, составляет лишь 10% от общего содержания анионов, то остаточное содержание анионов SiO<sub>2</sub> будут равно 10% от величин, приведенных в таблице.

2. При температуре воды 90°F (32°C) проскок анионов SiO<sub>2</sub> увеличится на 50%; при температуре 50°F (10°C) проскок анионов SiO<sub>2</sub> снизится на 50%.

3. Если проводимость воды после обработки превышает 3 мкСм, то каждый раз при увеличении проводимости на 5 мкСм проскок анионов SiO<sub>2</sub> будет увеличиваться примерно на 20%.

4. На основе этих данных следует рассчитать объем воды, получаемой исходя из обменной способности и общей анионной нагрузки, которая равна сумме всех анионов, поступающих в анионитный фильтр. Нагрузку на сильноосновный анионит может быть уменьшена, если в системе перед анионитным фильтром установить дегазатор для снижения содержания CO<sub>2</sub>.



**Рис. 12.21** Влияние степени регенерации каустиком на обменную способность и утечку диоксида кремния на двухслойной обессоливающей установке с параллельными потоками, оснащенной дегазатором (данные анализа, приведенные в таблице Рис. 12.16):

### Совершенствование технологического процесса

Если качество воды, указанное в приведенных выше примерах, не соответствует установленным требованиям, то следует применять другие способы обработки. Первый возможный шаг в этом направлении - установка деминерализатора второй ступени для дополнительной обработки воды, выходящей из деминерализатора первой ступени. Еще один вариант - использование обессоливающей установки со смешанным слоем для первичной или дополнительной обработки; в аппарате такого типа катиониты и аниониты после регенерации тщательно перемешивают, в результате этого в сущности образуются сотни ступеней деминерализации (Рис. 12.22).

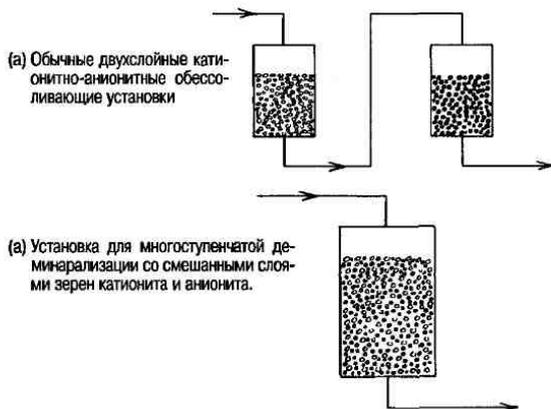


Рис. 12.22 Деминерализация на обессоливающей установке со смешанным слоем. (а) Обычные двухслойные катионитно-анионитные обессоливающие установки. (б) Установка для многоступенчатой деминерализации со смешанными слоями зерен катионита и анионита.

Другие варианты заключаются в усовершенствовании конструкции, например, оснащение системой противоточной регенерации и снижение нагрузки на ионообменную систему путем предварительной обработки воды.

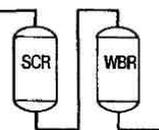
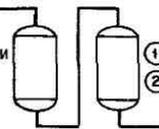
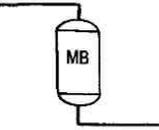
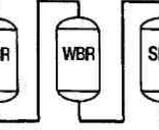
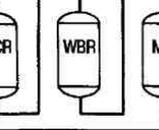
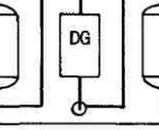
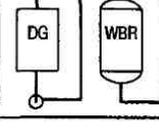
Одним из наиболее распространенных способов снижения нагрузки на анионит является удаление двуокиси углерода путем дегазации, так что при ионном обмене ее удаление не потребуется.

Слабоосновные аниониты могут применяться в системах деминерализации как для снижения нагрузки на сильноосновные аниониты, так и для снижения затрат на процесс обработки воды. Слабоосновные аниониты используются только для удаления сильных минеральных кислот (например, соляной и серной); эти адсорбированные кислоты нейтрализуются применяемой для регенерации щелочью; таким образом, эффективность регенерации приближается к 100 %.

Для инженера-разработчика открываются большие возможности в плане компоновки отдельных узлов системы деминерализации в соответствии с качеством поступающей на обработку воды, требованиями к рентабельности установки и к качеству обработки воды по данной технологии. Основные варианты представлены на Рис. 12.23. Некоторые общие правила выбора отдельных элементов системы деминерализации, в основном исходя из обеспечения рентабельности процесса, приведены в Таблице 12.8.

Поскольку для регенерации слабоосновного анионита достаточно лишь нейтрализации адсорбированных минеральных кислот, то для этой операции

## ИОННЫЙ ОБМЕН

Схема		Удаление		
		Катионы	Сильные анионы	Слабые анионы
①	Двухслойный 	При помощи сильных катионитов (SCR)	При помощи слабоосновного анионита (WBR)	Не удаляются
②	Двухслойный 	1. При помощи SCR 2. При помощи WCR и SCR в MB	При помощи SBR При помощи SBR в MB	
③	Со смешанным слоем 	При помощи сильных катионитов (SCR)	При помощи сильноосновных анионитов (SBR)	
④	Трёхслойный 	При помощи сильных катионитов (SCR)	При помощи слабоосновного анионита (WBR)	При помощи сильноосновных анионитов (SBR)
⑤	Трёхслойный 	В смешанном слое (MB) слабого (WCR) и сильного катионита (SCR)	При помощи слабоосновного анионита (WBR)	При помощи сильноосновного анионита (SBR) в смешанном слое (MB)
⑥	Двухслойный с дегазатором 	1. При помощи SCR 2. При помощи WCR и SCR в MB	При помощи SBR При помощи SBR в MB	При помощи DG и SBR При помощи DG и SBR в MB
⑦	Двухслойный с дегазатором 	1. При помощи SCR 2. При помощи WCR и SCR в MB	При помощи WBR При помощи WBR	При помощи DG и SBR При помощи DG и SBR в MB

SCR – Сильный катион                      WCR – Слабый катионит  
 SBR – Сильноосновной анионит        WBR – Слабоосновной анионит  
 DG – Дегазатор                              MB – Смешанная среда

Рис. 12.23 Основные типы деминерализаторов и используемых ионитов

можно использовать самые разные щелочи. Приблизительные данные об обменной способности этих анионитов и типы регенерирующих растворов, которые могут быть использованы, приведены в Таблице 12.9.

**Таблица 12.8** Выбор отдельных элементов системы деминерализации воды\*

Расход, гал/мин (х 3,79 л/мин)†	Количество загрязняющих веществ, подлежащих удалению, мг/л†			Требуемый ионит			Необходимые элементы				
	FMA	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	C	WB	SB	C	DG	A	MB	
1. Любой	Любой	Отсут-ет	Отсут-ет	x	x	-	(1)‡ (2)-	x	-	x	-
2. Любой	Любой	Любой	Отсут-ет	x	x	-	(1) (2)	x	x	x	-
2. 0-20	Любой	Любой	Любой	x	-	x	(1) (2)	-	-	-	x
4. 20-50	Любой	0-50	Любой	x	-	x	(1) (2)	x	-	x	-
5. Более 100	0-100	Более 100	Любой	x	-	x	(1) (2)	x	x	x	-
6. Более 100	Более 200	Более 100	Любой	x	x	x	(1) (2)	x	x	x	-

\* C - катионит, A - анионит, DG - дегазатор, MB - смешанный слой, WB - слабоосновный анионит, SB - сильноосновный анионит, FMA - содержание свободных неорганических кислот (SO<sub>4</sub> + Cl + NO<sub>3</sub>).

† При изменении вышеуказанных данных в определенных пределах (расход 50-100 гал/мин (189-379 л/мин), содержание CO<sub>2</sub> 50-100 мг/л, содержание свободных неорганических кислот 100-200 мг/л) требуется тщательный анализ для определения оптимального соотношения капитальных затрат и эксплуатационных расходов.

‡ Цифры, указанные в скобках: (1) многослойная обессоливающая установка, (2) при электропроводности выходящей воды 1 мксМ - обессоливающая установка со смешанным слоем

**Таблица 12.9** Типичная обменная способность слабоосновных анионитов

Химическое вещество	Дозировка, фунт/куб.фут (х 16, кг/м <sup>3</sup> )	Обменная способность* кгран/куб.фут	Коэффициент использования, фунт/кгран
NH <sub>3</sub>	1,5	20,0	0,08
NaOH	3	21,3	0,14
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,6	19,6	0,34

\*Обменная способность указана при условии, что HCl : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1: 1.

### Соображения по проблеме очистки сточных вод

Одним из важных факторов, который необходимо учитывать при выборе любого процесса ионного обмена, являются сточные воды, образующиеся при регенерации ионообменного слоя. Сточные воды могут быть использованы повторно, например, отработанная вода после обратной промывки ионитного фильтра, или же может потребоваться принятие специальных мер, например, при сбросе отработанной кислоты после регенерации катионита. Для правильного выбора технологии очистки этих сточных вод необходим анализ каждой операции процесса регенерации с определением количества и объемной скорости потока сточных вод, образующихся при проведении каждой технологической операции в процессе регенерации, а также концентрации загрязняющих веществ.

Можно на примере показать, какое важное значение имеет изучение каждой операции процесса регенерации. Если после установки для умягчения воды при

высокой температуре вода направляется на установку для содово-цеолитового умягчения, то промывочная вода после промывки цеолита по существу не содержит каких-либо нежелательных примесей, поэтому весь поток воды после промывки цеолита возвращают на вход фильтров для повторного использования, обеспечивая утилизацию как тепла, так и воды. Даже отработанные регенерационные растворы могут содержать ценные химические вещества; отработанная щелочь после регенерации сильноосновного анионита может быть использована для регенерации слабоосновного анионита. Кроме того, как уже говорилось выше, для снижения суммарного содержания солей в воде вполне реально применять многоступенчатое элирование, в то же время поддерживая качество обработки воды в заданных пределах. Путем анализа в процессе элирования можно определить оптимальный момент времени для отвода отработанного регенерационного раствора в емкость для последующего повторного использования на начальной ступени регенерации.

И, наконец, особое внимание следует обратить на утилизацию сточных вод, образующихся в ходе операции промывки; жидкость для промывки катионита после кислотной регенерации используется для подпитки градирни с целью снижения щелочности. Горячую воду после промывки цеолита можно возвращать на вход фильтра, если жесткость этой воды соответствует требованиям к жесткости, установленным для воды, подаваемой на вход фильтра. Отработанная щелочь после регенерации анионита используется для формирования солевой лепешки в процессе сульфатной варки целлюлозы. При определенных условиях эту щелочь можно смешивать с отработавшей серной кислотой.

Если отработанные растворы не могут быть использованы повторно, они должны пройти необходимую обработку до получения нейтральной среды, которая не приведет к нарушению режима работы всей системы очистки сточных вод на установке. От этого может зависеть решение некоторых вопросов, например, вопросов о том, следует ли устанавливать дегазатор для удаления  $\text{CO}_2$  и с какой эффективностью должны работать ионитные фильтры. Например, нет необходимости повышать эффективность регенерации анионита щелочью, если для нейтрализации отработанной кислоты после регенерации катионита требуется дополнительное количество щелочи.

Имеется очень большой выбор ионитных фильтров разных типов, из которых можно выбрать наиболее оптимальный для каждого конкретного процесса. Самый простой и широко применяемый ионитный фильтр представляет собой цилиндрический сосуд в вертикальном исполнении, который рассчитан для работы с нисходящим потоком и в котором предусмотрено все необходимое для обратной промывки, ввода химических веществ, промывки и нормальной работы. На Рис. 12.10 представлен разрез типичного ионитного фильтра, работающего в таком четырехступенчатом цикле. В этой системе поток регенерационного раствора движется вниз через ионообменный слой и обычный поток технической воды также движется в направлении книзу.

Если в системе появляется необходимость более эффективного использования химических веществ, то можно проводить противоточную регенерацию. В этом случае поток технической воды через сосуд, полностью заполненный ионитом, может быть восходящим. Подача химических веществ осуществляется в направлении сверху вниз, то есть в противотоке, после чего проводится промывка в том же направлении. В этой конструкции не предусмотрена обратная промывка ионита на месте, поэтому его следует периодически извлекать из фильтра, очищать в каком либо другом аппарате и снова возвращать в систему. Необходимость такой очистки вне системы может возникать через каждые 50-100 циклов; однако для того чтобы обеспечить такую периодичность очистки, важно, чтобы поступающая в систему вода была чистой.

Для ионитных фильтров обычной конструкции также может применяться противоточная регенерация, если в верхней части предусмотрено пространство для обратной промывки, см. Рис. 12.24. В этом случае поток технической воды

движется вниз, а поток регенерационного раствора - вверх. Во избежание вспучивания слоя ионита в процессе регенерации восходящим потоком может появиться необходимость в подаче воды в противотоке с целью выравнивания гидравлического давления в системе.



Рис. 12.24 Метод противоточной регенерации. Регенерационный раствор подается снизу вверх, а слой ионита удерживается на своем месте нисходящим потоком воды (публикация с разрешения Illinois Water Treatment Company).

гической установки для его регенерации на других установках, технологическая установка имеет довольно простую конструкцию. Типичная установка для конденсатоочистки с регенерацией ионита вне установки показана на Рис. 12.26.

Таблица 12.10 Последовательность технологических операций при регенерации ионита на обессоливающей установке со смешанным слоем

1. Выполнить обратную промывку для разделения верхнего слоя анионита и нижнего слоя катионита.
2. Обеспечить оседание слоя.
3. Начать процесс регенерации, пропуская поток кислоты через слой катионита в направлении снизу вверх, а поток щелочи через слой анионита в направлении сверху вниз; отработанный щелок отводят на границе раздела.
4. Прекратить подачу химических веществ и промыть питающие линии.
5. Обеспечить вытеснение химикатов из обоих ионообменных слоев.
6. Быстро выполнить промывку слоя катионита, продолжая вытеснение из слоя анионита.
7. Выполнить промывку обоих слоев нисходящим потоком.
8. Слить воду из зоны, находящейся над слоями, до уровня 3-5 дюймов (75-125 мм) над поверхностью слоя.
9. Подавать снизу воздух для перемешивания слоя с целью создания псевдооживленного слоя.
10. Во время перемешивания воздухом отводить воду через коллектор на границе раздела с целью обезвоживания слоя.
11. Вновь постепенно заполнить установку через нижнее распределительное устройство.
12. Провести окончательную промывку нисходящим потоком до получения заданного качества.

На обессоливающей установке со смешанным слоем катионит и анионит загружают в один сосуд; последовательность технологических операций указана в Таблице 12.10. Типичная конструкция внутренних элементов показана на Рис. 12.25. Установки такого типа используются для доочистки деминерализованной воды, получаемой на двухслойной обессоливающей установке, хотя иногда они используются и как отдельные комплекты установок; но в этом случае вода должна быть сравнительно хорошего качества, чтобы исключить загрязнение органическими веществами. Обессоливающие установки со смешанным слоем часто используются для очистки конденсата, поступающего с коммунальных предприятий; в этом случае они работают с очень высокой объемной скоростью потока, так как на обработку подается очень чистая вода. За счет этого снижаются затраты на ионит. Поскольку ионит периодически извлекают из технологической

## ИОННЫЙ ОБМЕН

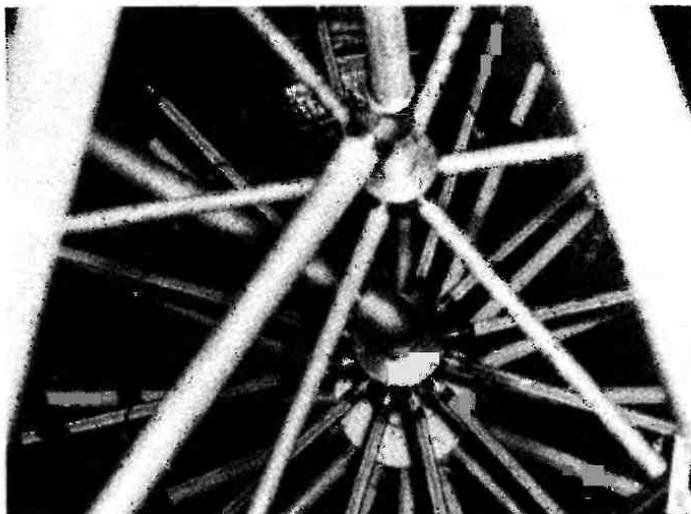


Рис. 12.25 Внутренние элементы конструкции обессоливающей установки со смешанным слоем (вид сверху); показана арматура, необходимая для усиления конструкции во избежание повреждения распределительного устройства при перемещении ионообменного слоя (Публикация с разрешения *Illinois Water Treatment Company*.)

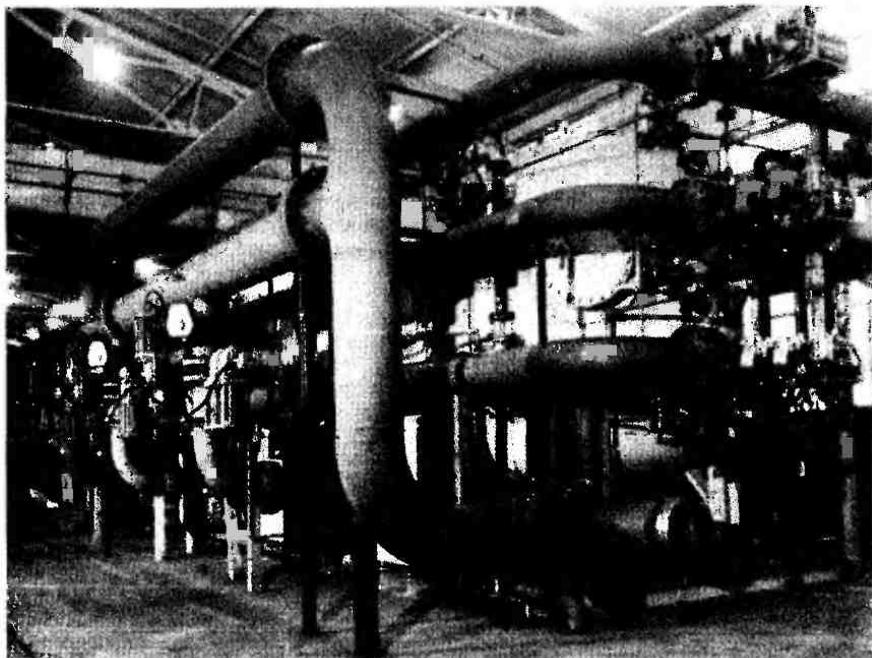


Рис. 12.26 Установка для очистки конденсата, поступающего с коммунальных предприятий, в объеме 6000 гал/мин (22,7 м<sup>3</sup>/мин). Ионит удаляют из ионитных фильтров для регенерации в отдельных аппаратах (Публикация с разрешения *Illinois Water Treatment Company*.)

Типичная схема ионообменной системы непрерывного действия с псевдоожиженным ионообменным слоем, IWT-Himsley

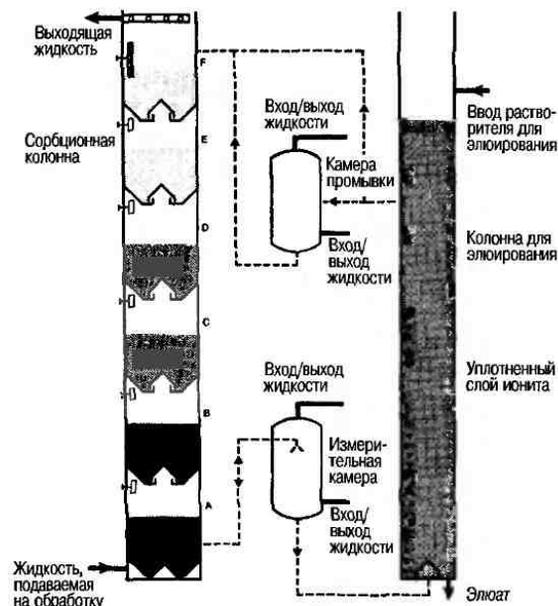


Рис. 12.27 Типичная схема ионообменной системы непрерывного действия (Публикация с разрешения Illinois Water Treatment Company.)

Как уже отмечалось ранее, ионный обмен представляет собой циклический процесс. Разработка ионообменной системы непрерывного действия явилась одним из шагов вперед на пути к повышению эффективности использования химических веществ. Такая конструкция, успешно применяемая в промышленности, показана на Рис. 12.27. Одной из причин ее постепенного внедрения в промышленность явилось повышение эффективности регенерации с использованием химических веществ благодаря применению на обычных установках технологии противоточной регенерации. Ионитные фильтры непрерывного действия, по сравнению с обычными ионитными фильтрами, имеют более сложную конструкцию, а старые конструкции были дорогостоящими и часто ненадежными вследствие измельчения гранул ионита.

### Порошкообразные иониты

Имеются и другая, уникальная в своем роде, ионообменная система, в которой на поверхность фильтра с мембранным разделительным элементом осаждается слой порошкообразной ионообменной смолы. Порошкообразные ионообменные смолы представляют собой смесь регенерированных катионитов и анионитов, поэтому обладают некоторой способностью поглощать ионные материалы, но в то же время они являются превосходными фильтрами, которые идеально подходят для фильтрации конденсата, поступающего с коммунальных предприятий. Такая система, см. Рис. 12.8, обеспечивает снижение затрат по сравнению с обычными ионообменниками, регенерация которых осуществляется вне

## ИОННЫЙ ОБМЕН

системы, особенно при обработке конденсата, поступающего с атомных электростанций, когда отработавший ионит подлежит захоронению вследствие радиоактивного загрязнения. Системы с порошкообразной ионообменной смолой обычно рассчитаны на обработку гораздо меньших объемов воды, чем колонны с насадками.

И наконец, подготовка воды высшей степени очистки, используемой в производстве транзисторов, осуществляется в ионитных фильтрах специальной конструкции, содержащих расходоуемый ионообменный материал в виде филь-

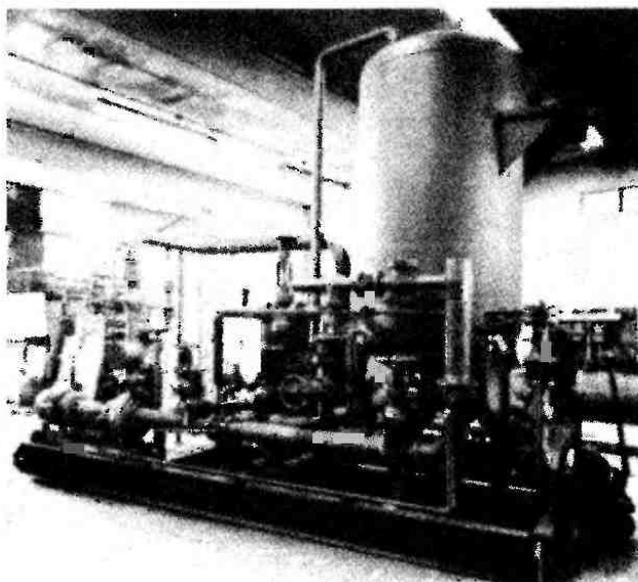
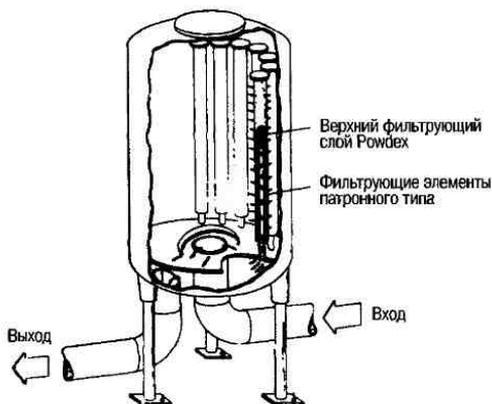
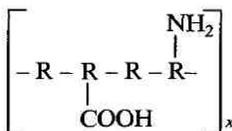


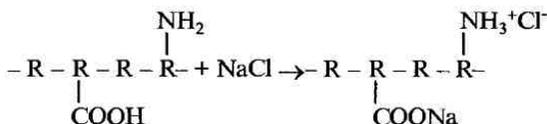
Рис. 12.28 Система фильтрации с применением порошкообразной ионообменной смолы. Показано внутреннее устройство фильтра конденсатоочистки (разрез сверху). Типичная фильтровальная установка, смонтированная на салазках (фото внизу) (Публикация с разрешения Graver Water Conditioning Company.)

трующих элементов. Такая система подготовки воды высшей степени очистки может включать первичный деминерализатор с подключенным к нему испарителем; перед использованием дистиллят пропускают через ионообменные фильтрующие элементы и через мембранные фильтры. Есть еще целый ряд вопросов, касающихся технологии ионообменных процессов, которые не могут быть рассмотрены в этой книге, раскрывающей общие проблемы обработки и очистки воды. Технология подготовки воды высшей степени очистки и избирательные иониты - это лишь два аспекта, представляющие интерес для специалистов по водоочистке, которые требуют отдельного подробного освещения в литературе. Наконец, есть еще один вопрос, который представляет особый интерес и который здесь нельзя не затронуть; речь идет об использовании ионообменных материалов, имеющих в одной основной полимерной цепи центры обмена и катионов, и анионов. Эти центры представляют собой слабые электролиты, следовательно, их регенерацию до образования слабокислотной и слабоосновной форм можно проводить горячей водой.

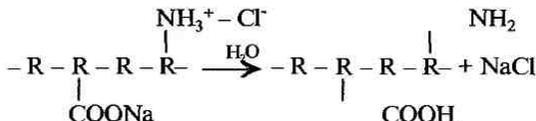
Структурную формулу такого ионита можно представить следующим образом:



а реакция обмена с NaCl в растворе будет иметь следующий вид:



При регенерации ионита горячей водой группа NH<sub>2</sub> становится основной, а карбоксильная группа возвращается в кислотную форму:



На схеме Рис. 12.29 показано, каким образом можно использовать такой ионит в ионообменной системе непрерывного действия для обессоливания воды. В первое время для этого процесса можно выгодно использовать промышленные источники низкопотенциальной теплоты. Этот процесс мог бы конкурировать с другими процессами обессоливания, с которыми его можно сравнить по выходу продукта и количеству получаемого в виде отходов соляного раствора.

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИОНИТОВ

Хотя вода, как известно, является универсальным растворителем, ионообменные материалы технического сорта являются относительно водонепроницаемыми. Однако в течение срока службы ионообменного материала, во время рабочего цикла от регенерации до истощения, в нем происходят некоторые изменения, поэтому следует планировать расходы на ежегодную замену ионообменных материалов: примерно 10% катионита и 20 - 30% анионита.

## ИОННЫЙ ОБМЕН

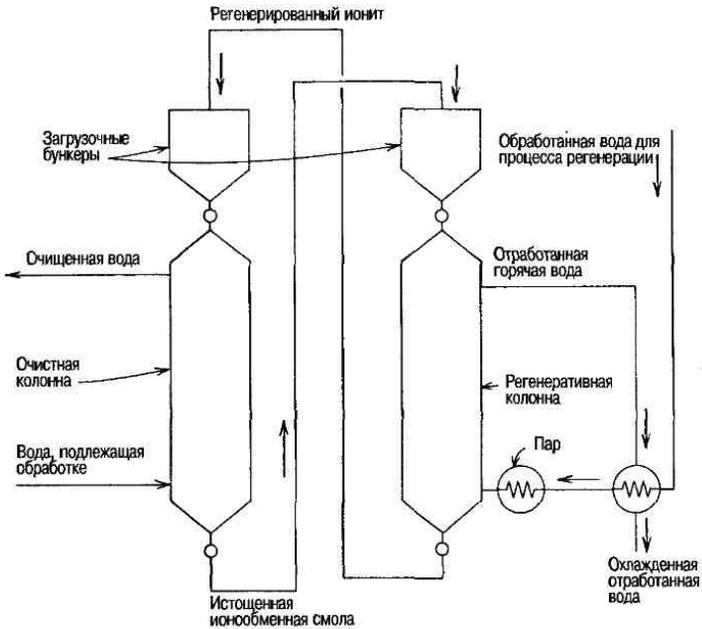


Рис. 12.29 Двухфункциональная ионообменная система деминерализации соленовой воды, для регенерации которой используется теплота

### Обычные изменения обменной способности ионитов

Обменная способность ионита в одном ионитном фильтре при постоянном качестве пропускаемой через него воды в разных циклах может быть неодинаковой; основная причина этого заключается в том, что трудно обеспечить идеальное распределение потока с плоским фронтом волны через ионообменный слой. В каждом цикле нередко имеют место отклонения на 5 - 10%. Однако постоянное снижение обменной способности - это уже причина для беспокойства, так как это может привести к снижению качества обработки воды, к снижению эффективности использования химических веществ и создать трудности для оператора при управлении работой системы.

Причиной снижения обменной способности часто являются потери ионообменного материала вследствие чрезмерной обратной промывки, флотация ионита в процессе обратной промывки, возникающая в результате присутствия в воде газов или паров, или механическое повреждение внутреннего распределительного устройства. Поэтому при анализе причин снижения обменной способности в первую очередь необходимо постоянно следить за состоянием ионообменного слоя и периодически измерять его толщину; это следует делать каждый раз после проведения обратной промывки и отвода воды при истощении ионита. Если слой имеет неровную поверхность, то необходимо выяснить причины неровности поверхности слоя. При осмотре ионообменного слоя должен проводиться отбор проб из середины слоя для анализа. Вполне достаточное количество материала для анализа можно извлечь при помощи медной трубки диаметром 1 дюйм (25 мм).

Наиболее простой причиной снижения обменной способности является загрязнение ионообменных слоев обычно вследствие неправильного проведения

обратной промывки. При проведении промывки необходимо обеспечить вспучивание слоя почти до той высотной отметки в верхней части ионитного фильтра, на которой осуществляется отвод промывной жидкости, а для этого при изменении температуры воды требуется соответствующим образом отрегулировать процесс обратной промывки. Фактически загрязняющие вещества перемещаются в ионообменном слое с более высокой скоростью, чем в свободной зоне, в которую они переходят после того, как достигнут поверхности слоя. Поэтому очень важно, чтобы разбухший слой почти достигал той высотной отметки, на которой отводится промывная жидкость.

Даже если расход промывной жидкости соответствует требованиям, может быть неправильно задана продолжительность обратной промывки. В первую очередь это относится к анионитам, при обратной промывке которых расход промывной жидкости обычно составляет около 3 гал/мин/кв. фут (0,12 м<sup>3</sup>/мин/м<sup>2</sup>), что соответствует вспучиванию слоя со скоростью лишь примерно 5 дюймов/мин (127 мм/мин). Если высота свободной зоны равна, как обычно, 30 дюймам (0,76 м), то для вспучивания поверхности слоя до высотной отметки, на которой предусмотрен отвод промывной жидкости, потребуется не менее 6 минут; кроме того, следует обеспечить дополнительное время для вымывания накопившихся в слое ионита твердых частиц и удаления их из фильтра.

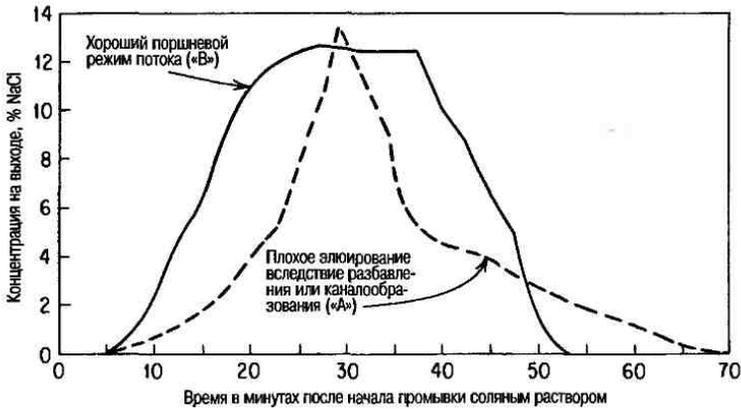
Вторая наиболее частая причина снижения обменной способности - образование каналов в толще ионообменного слоя, которое легко можно обнаружить по внешнему виду поверхности слоя. Если поверхность слоя становится неровной, то следует проверить, не нарушен ли несущий слой, находящийся непосредственно под ионообменным слоем. Уровень, на котором находится несущий слой, можно легко определить путем зондирования при помощи жесткой проволоки или стержня. У некоторых ионитных фильтров в основании предусмотрена дренажная система с фильтрующими наконечниками, засорение которых может стать причиной неравномерного распределения; резьба этих наконечников может быть фактически разрушена коррозией, и они могут быть сорваны потоком воды, в результате чего через сливное отверстие будет уходить весь поток воды. Еще одна часто встречающаяся причина каналообразования - низкий расход; расход следует поддерживать на минимальном уровне 2 гал/мин/кв. фут (0,08 м<sup>3</sup>/мин/м<sup>2</sup>), даже если потребуется повторить цикл или промежуточную операцию.

### **Важное значение концентрации регенерационного раствора**

Третья важная причина плохих рабочих характеристик ионита - неправильное применение химических веществ. В каждом случае применения существует оптимальная концентрация; следовательно, для того чтобы установить, не является ли концентрация возможной причиной нарушений технологического процесса, необходимо сначала определить концентрацию химического вещества, используемого в качестве регенерирующего агента. Если концентрация выбрана правильно, то, возможно, причиной являются нарушения в системе распределения регенерационного раствора или чрезмерное разбавление раствора химического вещества, когда он проходит через свободную зону между распределительным устройством и поверхностью слоя. Для того чтобы во время регенерации обеспечить поршневой режим потока, устройство для распределения регенерационного раствора должно быть установлено на высоте не более 3 дюймов (75 мм) над поверхностью слоя.

Обнаружить нарушения в процессе регенерации сравнительно нетрудно: необходимо следить за тем, как идет процесс элюирования в период впрыскивания химического вещества. Через определенные интервалы времени из сорбника в нижней части ионитного фильтра проводят отбор проб, измеряют концентрацию раствора и строят график для определения изменения концентрации в зависимости от времени. Кривые, представленные на Рис. 12.30, с неровным

## ИОННЫЙ ОБМЕН



**Рис. 12.30** Оценка распределения регенерационного раствора путем анализа процесса элюирования. Для оптимальной параллельной регенерации ионитного фильтра для натрий-катионирования необходимо в течение примерно 30 минут сбрасывать не менее 8% соляного раствора

фронтом волны, проходящим вниз через слой в процессе регенерации, свидетельствуют о плохом элюировании. Причина заключается в чрезмерном разбавлении раствора и отклонении от поршневого режима потока. Кривая В характеризует процесс регенерации того же ионитного фильтра после внесения в него соответствующих изменений.

Если не выявлена ни одна из вышеуказанных причин ухудшения характеристик, то нельзя исключить, что качество выходящей воды снижается просто из-за смешивания ее с не прошедшей обработкой водой, поступающей по обводному трубопроводу через многоходовой клапан или через отдельную систему клапанов непосредственно в очищенную воду. Например, для обратной промывки обычно используют сырую воду, которая подается в нижнюю часть фильтра, в то же место, где обычно отводят очищенную воду. Утечка в системе регулирования процесса обратной промывки может стать причиной смешивания сырой воды с очищенной водой. Если в системе имеется многоходовой клапан, наличие утечки можно проверить путем отбора пробы очищенной воды после многоходового клапана и сравнения данных анализа с данными, полученными при анализе пробы, взятой из сборника, находящегося в нижней части ионитного фильтра, до многоходового клапана.

И наконец, причиной плохого качества обработки воды может стать изменение характеристик ионообменного слоя. Это может быть изменение каких-либо физических свойств, связанное с образованием избыточного количества мелких частиц; причиной изменения свойств ионита может быть скопление загрязняющих веществ на поверхности слоя ионообменного материала, например, на поверхности катионитов часто обнаруживают оксиды металлов, а в порах анионитов — органические вещества. Нельзя исключить и вероятность изменения структуры ионита в результате агрессивного воздействия водной среды.

### Способы поиска и устранения причин нарушения технологического процесса

Иногда причину нарушения можно определить при помощи лупы с небольшим увеличением путем сравнения пробы ионита, взятой из ионитного фильтра, с пробой свежего ионообменного материала, взятой из остатков первоначально поставленной партии. В ходе такого визуального анализа можно обнаружить



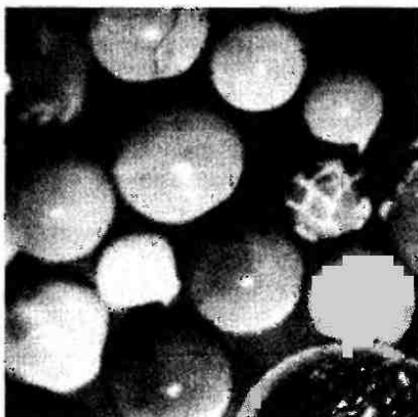
**Рис. 12.31** Ионообменная смола с гелевой структурой, содержащая большое количество рыхлого осадка вследствие неправильно проведенной обратной промывки. Такое состояние ионообменной смолы является основной причиной нарушений в работе ионообменных систем.



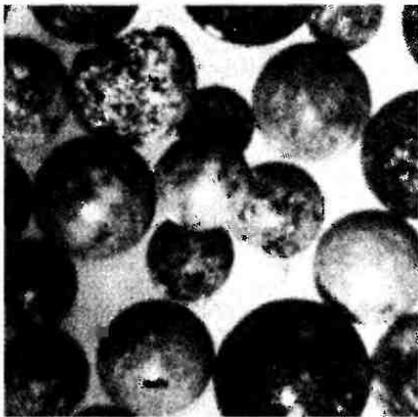
**Рис. 12.32** Гелевая ионообменная смола с очень большим числом трещин. Причиной такого растрескивания может быть образование внутреннего осадка или осмотический шок, последний часто возникает в ионитных фильтрах с горячим цеолитом при резком сбросе давления.

наличие слишком большого количества мелких частиц, поврежденных частиц или загрязняющих веществ в массе ионита или на его поверхности. Примеры такого визуального анализа представлены на Рис. 12.31-12.34. Если при визуальном анализе причина не будет установлена, то необходимо провести полный анализ ионита. В Таблицах 12.11-12.13 приведены данные трех анализов ионита.

В Таблице 12.11 приведены данные анализа пробы катионита, взятой на установке для содово-цеолитового умягчения воды, и проведено сравнение этих данных с данными анализа нового материала.



**Рис. 12.33** Гелевая ионообменная смола, загрязненная неорганическими веществами как внутри, так и на поверхности. В ионитных фильтрах, регенерируемых серной кислотой, эта проблема часто обостряется из-за присутствия бария и стронция.



**Рис. 12.34** Загрязнение поверхности ионита с гелевой структурой органическими и неорганическими веществами.

## ИОННЫЙ ОБМЕН

**Таблица 12.11** Оценка катионита - Стирол-сульфокатионит

Характеристика	Проба	Типичный новый
Общая обменная способность (Т.С.):		
Мэkv/мл	1,27	1,8
Мэkv/г	4,96	4,9
Кгран/куб. фут	28	40
Водоудерживающая способность, %	60,5	53
Мокрый ситовый (гранулометрический) анализ:		
Доля остатка на сите 16 меш, %	1,2	4-8
Доля остатка на сите 20 меш, %	14,1	35-45
Доля остатка на сите 30 меш, %	20,3	35-45
Доля остатка на сите 35 меш, %	9,5	7-10
Доля остатка на сите 40 меш, %	11,3	3-8
Доля остатка на сите 50 меш, %	19,1	2-5
Доля прохода через сито 50 меш, %	24,5	0-1

**Таблица 12.12** Оценка анионита

Характеристика	Проба	Типичный новый
Общая обменная способность (Т.С.):		
Мэkv/мл	1,17	1,4
Мэkv/г	2,43	3,0
Кгран/куб. фут	25	30
Способность к расщеплению солей, % от Т.С.	17	95-100
Водоудерживающая способность, %	50,0	36-42
Мокрый ситовый (гранулометрический) анализ:		
Доля остатка на сите 16 меш, %	0,2	1-3
Доля остатка на сите 20 меш, %	0,2	20-30
Доля остатка на сите 30 меш, %	18,6	40-50
Доля остатка на сите 35 меш, %	58,8	15-25
Доля остатка на сите 40 меш, %	14,4	5-10
Доля остатка на сите 50 меш, %	4,9	2-5
Доля прохода через сито 50 меш, %	2,7	0-1

**Таблица 12.13** Оценка анионита

Характеристика	Проба	Типичный новый
Общая обменная способность (Т.С.):		
Мэkv/мл	1,19	1,3
Мэkv/г	3,57	3,2
Кгран/куб. фут	26	28
Способность к расщеплению солей, % от Т.С.	75	95-100
Водоудерживающая способность, %	не определялась	44-48
Мокрый ситовый (гранулометрический) анализ:		
Доля остатка на сите 16 меш, %	0,2	1-3
Доля остатка на сите 20 меш, %	19,4	20-30
Доля остатка на сите 30 меш, %	49,1	40-50
Доля остатка на сите 35 меш, %	16,9	15-25
Доля остатка на сите 40 меш, %	10,0	5-10
Доля остатка на сите 50 меш, %	4,0	2-5
Доля прохода через сито 50 меш, %	0,4	0-1

Изучение данных анализа показывает наличие существенных изменений в слое ионита по сравнению с новым материалом. Потеря общей обменной способности вызвана разрывом поперечных связей полимера с последующим его набуханием, о чем свидетельствует повышение содержания воды. Повышение водоудерживающей способности с обычного показателя 53% приблизительно до 60,5% приводит к снижению общей обменной способности с 40 кгран/куб. фут до 28 кгран/куб. фут. Поскольку обменная способность массы в сухом состоянии (измеряемая в миллиэквивалентах на грамм высушенной в печи ионообменной смолы) почти такая же как у типичной новой ионообменной смолы, то число центров обмена не уменьшилось.

Изменение данных мокрого ситового (гранулометрического) анализа, проведенного на различных ситах, от 20 до 50 меш, указывает или на неправильный отбор пробы (отбор большей части пробы с поверхности слоя) или на постепенное образование мелких частиц. Большая процентная доля, указанная для сита 50 меш, подтверждает, что происходит постепенное падение давления, что может оказать отрицательное влияние на характеристики ионообменного слоя.

Поскольку повышение водоудерживающей способности вызвано разрывом поперечных связей в структуре ионита, то для определения причины такого явления необходимо проверить состав подаваемой воды. В системе известково-цеолитового умягчения воды при высокой температуре это может быть вызвано присутствием растворенного в воде кислорода. В обработанную известью воду до подачи ее на фильтры и на установку для цеолитового умягчения, а также в регенерационный соляной раствор можно добавить катализируемый сульфит натрия. Ионообменная смола будет иметь хорошие характеристики, до тех пор пока ее водоудерживающая способность не достигнет примерно 70%; устранение причины отрицательного воздействия на структуру ионита увеличит продолжительность работы до наступления вышеуказанного момента. При проведении обратной промывки следует соблюдать особую осторожность, так как чем ниже плотность, тем сильнее вспучивание слоя набухшей ионообменной смолы во время обратной промывки, по сравнению с более тяжелой свежей ионообменной смолой.

Ухудшение свойств анионитов, по сравнению с катионитами, обычно происходит гораздо быстрее, особенно в результате необратимого загрязнения органическими веществами. Органические вещества могут изначально присутствовать в подаваемой на обработку воде, однако нередко они представляют собой скопления продуктов, образующихся при разрушении катионита, который предшествует аниониту.

В Таблице 12.12 приведены данные анализа сильноосновного анионита из системы деминерализации, убедительно свидетельствующие о снижении способности к расщеплению солей. (Расщепление соли - способность анионита в OH-форме превращать раствор NaCl в NaOH.)

Этот пример подтверждает заметную потерю центров обмена и значительное снижение способности к расщеплению соли. Даже при низком отношении содержания слабых кислот к общему содержанию кислот в поступающей на обработку воде, такое снижение способности к расщеплению солей, несомненно, сокращает срок службы анионита. По-видимому, срок службы анионообменной смолы истек. Необходимо провести анализ поступающей на обработку воды, чтобы решить вопрос, можно ли на данной установке использовать анионит этого типа. В этом случае следует изучить имеющуюся на установке рабочую документацию, чтобы выяснить продолжительность использования данного анионита. После замены слоя анионита должна быть разработана программа ежегодной оценки состояния анионита, что позволит составить график, согласно которому будет проводиться обновление или замена слоя анионита; таким образом будет обеспечена работа без нарушений технологического процесса.

## ИОННЫЙ ОБМЕН

**Таблица 12.14** Оценка процесса ионного обмена. - Сульфокатионит, натриевая форма

Общая обменная способность*		Водоудерживающая способность, %	62,3
% от первоначальной после полной очистки	71	Микроскопическое исследование	
мэв/мл (влажный)	1,34	Размер зерен	
кгран/куб. фут	29,2	Нормального размера, %	50
Способность к расщеплению соли*		Крупные, %	—
% от первоначальной после полной очистки	—	Мелкие, %	50
мэв**/мл (влажный)	—	Разрушенные зерна	
		%	50
<b>Небольшая смкость ионообменной колонки*</b>			
Слабокислотный ионит, % от первоначальной после полной очистки	—		
кгран/куб. фут	—		
Слабословный ионит, % от первоначальной после полной очистки	—		
кгран/куб. фут	—		
<b>Анализ на содержание металлов</b>			
<b>Элементы (г/куб. фут - х 0,028, г/м<sup>3</sup>):</b>			
Железо (Fe)	20	Магний (Mg)	—
Диоксид кремния (Si)	26	Кальций (Ca)	—
Алюминий (Al)	21	Барий (Ba)	1
Марганец (Mn)	2	Стронций (Sr)	11
Хром (Cr)	—	Цинк (Zn)	—
Медь (Cu)	—	Хлор (Cl)	3
Никель (Ni)	—	Фосфор (P)	2
<b>Состояние ионита</b>			
Химическое	Удовл.		
Физическое	Очень плохое		

\* мэв/мл х 21,8 = кгран/куб. фут

\*\* Общая обменная способность (не рабочая)

Хотя ситовый анализ показывает изменения, начиная с сита 20 меш, еще очень мало данных о наличии мелких частиц. Нарушения технологического режима скорее вызваны снижением обменной способности ионита, а не проблемами с гидравликой, возникающими при изменении размеров частиц.

В Таблице 12.13 приведены данные анализа сильноосновного ионита другого типа. Согласно данным этого анализа имеет место незначительное снижение общей обменной способности. Хотя путем измерений можно определить некоторое снижение способности к расщеплению солей, это практически не оказывает влияния на работу ионитного фильтра, так как его обменная способность составляет 10-12 кгран, а способность к расщеплению соли пока еще равна приблизительно 7,5-9,0 кгран. При потере способности к расщеплению соли обменная способность будет снижаться по мере повышения процентного содержания в воде слабых кислот. На основе данных анализа можно сделать вывод, что ионит находится в хорошем физическом и химическом состоянии; установка должна работать с полной производительностью.

Для оценки эффективности и рабочих характеристик ионообменных материалов проводят различные виды анализов. Представленные таблицы содер-

жат подробные данные ситового анализа, но это требуется лишь в редких случаях. Иногда не менее важное значение имеет состав веществ, находящихся на поверхности ионита или обнаруживаемых в слое ионообменного материала. В Таблицах 12.14 и 12.15 приведены представительные данные анализа катионитов, в том числе данные количественного анализа содержащихся в катионите загрязняющих веществ. Ни в одном случае не была представлена проба свежего катионообменного материала, однако исследования показали, что в качестве катионита использовался сульфированный стирол, часто применяемый в промышленности.

Данные анализа, приведенные в Таблице 12.14, показывают, что катионит имеет плохие физические свойства, но его химический состав пока еще находится в допустимых пределах. Наблюдается повышение водоудерживающей способности с 50% (нормальный показатель) до 53%; это свидетельствует о разрушении некоторых поперечных связей, но этот процесс еще не достиг серьезных масштабов.

При исследовании пробы катионита было установлено, что в нем содержится большое количество отдельных твердых частиц и загрязняющих органических веществ. Среди обнаруженных на катионите загрязняющих веществ - большое количество диоксида кремния, небольшое количество железа, алюминия и стронция, а также марганец, барий, хлор и фосфор в малых количествах. Скопление твердых частиц в ионообменном слое подтверждает необходимость увеличения расхода воды при обратной промывке для улучшения рабочих характеристик. Испытания катионита показали, что его обменная способность не может быть восстановлена путем проведения каких-либо операций очистки с применением химических веществ и что причиной потери обменной способности являются загрязняющие вещества, обнаруженные на катионите. В данном случае имеет место значительное физическое разрушение ионообменного слоя, его промывка не даст желаемых результатов, поэтому рекомендуется произвести его замену.

В следующем примере, см. Таблицу 12.15, катионит имеет достаточно хорошие физические параметры, но очень плохой химический состав. В составе этого катионита также обнаруживается большое количество отдельных твердых частиц и загрязняющих веществ, а именно, очень высокое содержание железа, большое количество хлора и фосфора и небольшое количество диоксида кремния и меди.

Водоудерживающая способность повысилась до 71,8%, при таком показателе этот материал - очень легкий, его трудно удерживать при обратной промывке, и он может в любой момент преждевременно выйти из строя. Обменная способность катионита, по существу, достигла минимального предела и в ближайшее время катионит должен быть заменен. Следует определить изменения в структуре катионита (разрыв поперечных связей); этот катионитный фильтр применяется в системе городского водоснабжения, и необходимо измерять содержание свободного хлора в воде.

Не удивительно, что посторонние вещества притягиваются к ионитам; это объясняется тем, что иониты имеют самое прямое отношение к полиэлектролитам, используемым в процессах коагуляции и флокуляции. Часто бывает трудно обнаружить источник вещества, ухудшающего качество, так как концентрация этого вещества может быть ниже предела обнаружения, и его присутствие можно обнаружить только после накопления на катионите, иногда лишь после обработки большого объема воды порядка нескольких миллионов галлонов на кубический фут ионита. При очистке от неорганических веществ уже накоплен большой опыт, но, что касается предупреждения и уменьшения загрязнения анионитов органическими веществами, хотя эти материалы применяются на практике уже в течение 30 лет, в лучшем случае имеется лишь ориентировочная программа.

## ИОННЫЙ ОБМЕН

Таблица 12.15 Оценка процесса ионного обмена. -Установка для умягчения воды

Общая обменная способность*		Водоудерживающая способность, %	71,8
% от первоначальной после полной очистки	48	Микроскопическое исследование	
мэкв*/мл (влажный)	0,91	Размер зерен	
кгран/куб. фут	19,8	Нормального размера, %	80
		Крупные, %	-
		Мелкие, %	20
		Разрушенные зерна	
		%	20
<b>Анализ на содержание металлов</b>			
Элементы (г/куб. фут - х 0,028, г/м <sup>3</sup> ):			
Железо (Fe)	270	Магний (Mg)	-
Диоксид кремния (Si)	6	Кальций (Ca)	-
Алюминий (Al)	-	Барий (Ba)	-
Марганец (Mn)	-	Стронций (Sr)	4
Хром (Cr)	1	Цинк (Zn)	-
Медь (Cu)	20	Хлор (Cl)	120
Никель (Ni)	-	Фосфор (P)	74
		Свинец (Pb)	2
Состояние ионита			
Химическое	Очень плохое		
Физическое	Удовл.		

\* мэкв/мл х 21,8 = кгран/куб. фут

\*\* Общая обменная способность (не рабочая)

Защита обессоливающих установок, на которых проводится обработка поверхностных вод с низким содержанием твердых веществ, на практике часто осуществляется путем предварительной фильтрации через активированный уголь. Однако даже этот способ не гарантирует надежной защиты. Анализ поступающей на обработку воды на содержание органических соединений в данном случае также не может оказать большую помощь в решении этой проблемы. По мнению многих исследователей, определенные химически активные органические вещества диффундируют в гелеподобную структуру сильноосновных анионитов, а затем полимеризуются с образованием очень больших молекул, которые остаются в гелеподобной структуре, как в ловушке, и не способны к обратной диффузии. На основе такой теории в настоящее время решаются следующие задачи: (1) максимальное снижение содержания органических веществ путем предварительной обработки и (2) применение при каждой обратной промывке какого-либо очищающего средства для диспергирования органических веществ с целью ограничения их диффузии в гелеподобную структуру. Кроме того, периодическая обработка анионита концентрированным раствором приводит к тому, что он сжимается как губка, вытесняя при этом воду, содержащую некоторые органические вещества. Изучение поведения ионита в течение 6 месяцев позволяет получить данные, на основе которых можно будет сделать вывод о том, является ли эта программа эффективной или же необходима новая технология обработки.

В приведенных выше таблицах с данными анализов не указан тип ионита. Хотя некоторые физические и химические свойства ионитов зависят от технологии их получения, тем не менее, иониты, выпускаемые целым рядом фирм в США, имеют почти одинаковые общие технические характеристики. Таблица 12.16 может служить основой для идентификации сравнимых типов ионообменников, выпускаемых четырьмя основными американскими фирмами, при этом в таблице не указаны их различия в отношении прочности и размеров зерен, коэффициента однородности и других свойств, влияющих на эффективность ионита и срок его службы.

Таблица 12.16 Ионообменники, применяемые в США

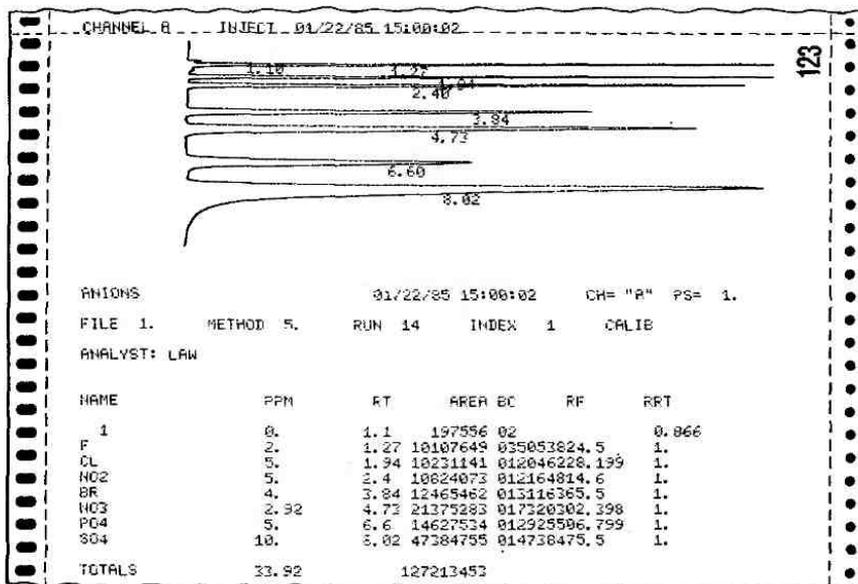
Rohm & Haas Amberlite	Dow Chemical Dowex	Sybron Corp. Ionac	Rohm & Haas Duolite
Катиониты			
IR- 120 plus	HCR-S	C-249	C-20
IR-122	HGR	C-250	C-20X10
IR-130C	HCR-W2	C-298	C-225
IR-132C	HGR-W2	C-299	C-225X10
IR-200,252	MSC-1	CFP-110	C-26
IRC-50,84	MWC-1	CQCNN	C-464,433
Аниониты			
IRA-400	SBR	ASB-1	A- 109
IRA-402	SBR-P	ASB-1P	A-101D
IRA-410	SAR	ASB-2	A- 104
IRA-900	MSA-1	A-641	A-161
IRA-40 IS	Dowex 1 1	—	A- 143
IRA-910	MSA-2	A-651	A- 162
IRA-93,94	MWA-1	AFP-328,329	A-368,378
IRA-47	WGR-1,2	A-305	A-340,A-30B

### **СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ОБМЕНА**

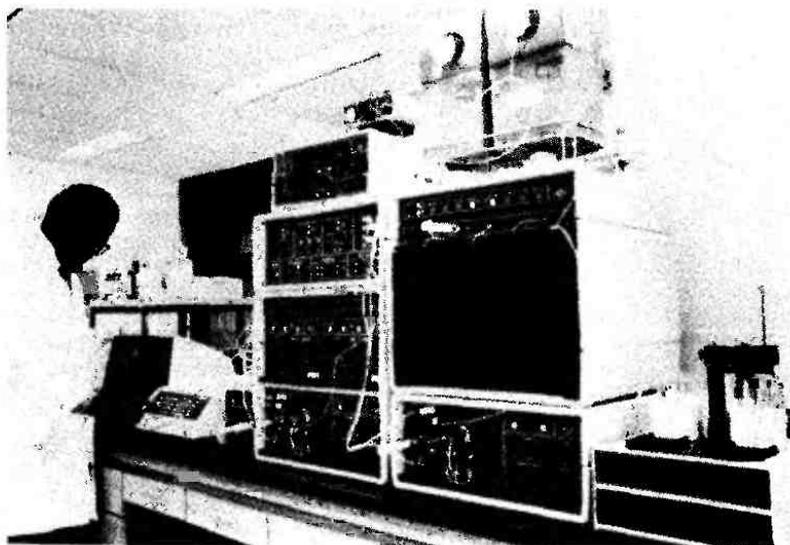
Благодаря своей универсальности процессы ионного обмена могут применяться для решения самых различных задач, начиная от использования ионитных фильтров в небольшом масштабе в составе лабораторного оборудования для хроматографического разделения (Рис. 12.35) и кончая их крупномасштабным использованием в специальных процессах, например, в горной промышленности, при обработке радиоактивных отходов и в металлообрабатывающей промышленности. Ниже на конкретных примерах показаны возможности применения технологий обработки и очистки воды в будущем.

1. *Процесс с коротким циклом, с использованием тонкого слоя ионита:* При извлечении ионов ценных металлов в процессах обработки металлов запасы ионита и затраты на оборудование сведены к минимуму за счет использования тонких слоев ионита, при частом проведении регенерации. Регенерация катионитного фильтра такой конструкции может быть проведена менее чем за 5 минут. Так называемые «проскоки», о которых говорилось выше, в данном случае не представляют серьезную проблему, так как прошедшую обработку воду собирают и используют для промывки и подпитки раствора. При применении этого процесса для обычной обработки воды можно добиться уменьшения проскоков.
2. *Процесс «ионит в пульпе» (Рис. 12.36):* Нормальность сильного катионита типа ядерного сульфокатионита - примерно 2,0 N, а объем пор - около 30%, следовательно, при применении обычного оборудования он не может быть использован для обработки более концентрированных растворов, чем растворы, нормальность которых составляет примерно 0,2 N, так как до истощения ионит плохо заполняется и пропитывается раствором. Однако, если ионит перемещается из одной емкости в другую в специальных, по форме напоминающих корзину, сетках, погруженных в емкости с раствором, подлежащим обработке, в направлении, противоположном направлению потока раствора, то при относительно высокой концентрации раствора он мо-

## ИОННЫЙ ОБМЕН



(a)



(b)

**Рис. 12.35** Ионообменные колонки используются при проведении анализов в лабораториях для разделения ионов на основе избирательности ионообменного материала в отношении каждого ионного компонента в составе пробы. (а) Такая аппаратура рассчитана на проведение анализа 60 проб в течение 30 часов, раньше для выполнения такой работы с применением мокрых методов анализа потребовалось бы около 2 недель. (б) Пики и области под ними объединяют для определения концентрации ионов, так как на стадии анализа происходит вымывание ионов (анионов), захваченных при прохождении пробы через ионообменные колонки.

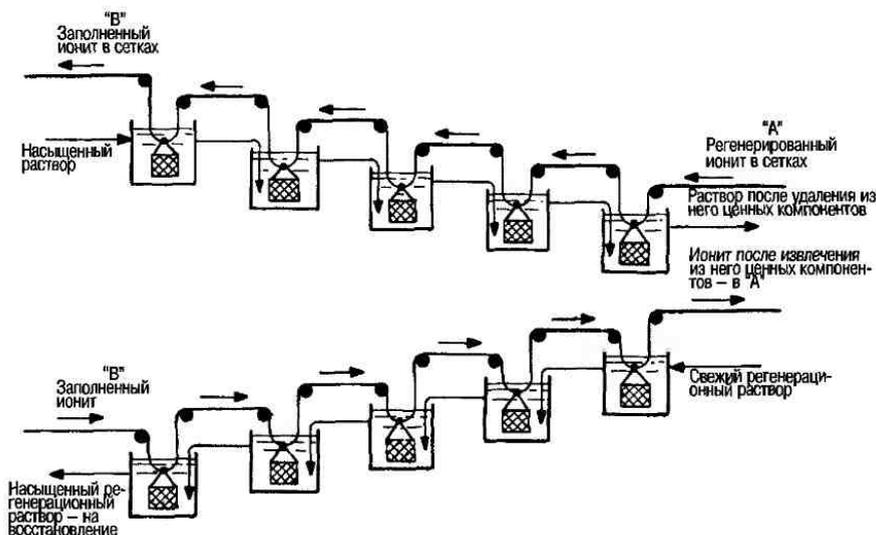


Рис. 12.36 Система, в которой используется «ионит в пульпе». В данном случае высокая концентрация насыщенного раствора приближается к нормальности ионообменной смолы, поэтому ионит физически перемещается в противотоке по отношению к потокам насыщенного раствора и регенерационного раствора

жет накапливать ценные минералы, а затем освобождаться от них (в ходе аналогичных операций погружения в емкости с регенерационным раствором). Этот процесс применяется при извлечении урана.

3. **Применение избирательных (селективных) ионитов; умягчение воды с высокой степенью минерализации.** Хотя иониты, содержащие карбоксильные группы, в основном используются для снижения щелочности воды, однако, благодаря их высокой селективности по отношению к ионам кальция и магния, а не только натрия, они могут успешно применяться в процессах умягчения воды с высокой степенью минерализации, как правило, при проведении доочистки после обработки воды с применением обычных регенерируемых солью сильных сульфокатионитов. В этом случае ионит карбоксильного типа сначала регенерируют серной кислотой для удаления накопленных ионов кальция и магния, а затем путем нейтрализации щелочью, NaOH, переводят его в натриевую форму. При использовании в качестве фильтров тонкой очистки такие ионитные фильтры могут обеспечить устранение жесткости до показателя, не превышающего примерно 0,2 мг/л, даже если степень минерализации воды - 5000 мг/л. Эти системы используются для подготовки подпиточной воды с минимальной жесткостью для паровых котлов высокого давления, применяемых на месторождениях нефти для нагнетания в пласт пара, где использование получаемого рассола в качестве подпиточной воды для котлов - единственная возможность обеспечить их подпитку (см. Главу 43). Наряду с ионитами, используемыми в процессах умягчения воды, имеется много других избирательных ионитов специального назначения, например, для извлечения бора из отработанных геотермальных соляных растворов.

**РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

---

- Arden, T. V.: *Water Purification by Ion Exchange*, Butterworths, London, 1968.
- Crits, G. J.: "Technology of Mixed Beds," 22d Annual Liberty Bell Corrosion Course, 1984.
- Harper, H. H., and Drummonds, D. L.: "Makeup Demineralization with an Organic Scavenger/Monobed System," Proceedings 45th International Water Conference, Pittsburgh, October 1984.
- Kunin, Robert: *Elements of Ion Exchange*, Reinhold, New York, 1960.
- Miller, W. S., and Yeugar, M. B.: "Factors Affecting Counterflow Ion Exchange Quality," *Ind. Water Eng.*, Vol. 18. No. 2 March/April, 1981.



# ГЛАВА 13

## НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

В химических процессах, применяемых при водоподготовке, преобладают кислотно-основные реакции. Благоприятным фактором является то, что цены на технические кислоты и основания сравнительно низкие. В Таблице 13.1 указаны типичные цены на кислоты и основания, используемые при водоподготовке, а также относительная стоимость этих веществ на основе эквивалента.

**Таблица 13.1** Цены на технические кислоты и основания, используемые при водоподготовке

Химическое вещество	Характеристики	Эквив. Стоимость <sup>b</sup>		
		Цена, <sup>a</sup> центры/фунт (x 0,45, центры/кг)	фунт/ фунт CaCO <sub>3</sub>	центры/фунт (x 0,45,центры/кг) экв. CaCO <sub>3</sub>
Серная кислота [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (купоросное масло)]	66°Be (Боме) - 93%	4,5 <sup>c</sup>	1,05	4,7
Хлористо-водородная кислота [[HCl (соляная кислота)]]	20°Be - 32%	3,0 <sup>c</sup>	2,28	6,8
Известняк (CaCO <sub>3</sub> )	200 меш, 93%	1,2 <sup>c</sup>	1,08	1,3
Негашеная известь (CaO)	Кусковая, 90%	2,4 <sup>d</sup>	0,62	1,5
		1,75 <sup>c</sup>	0,62	1,1
Гашеная известь [Ca(OH) <sub>2</sub> ] <sup>f</sup>	Порошок, 93%	2,4 <sup>d</sup>	0,80	1,9
Кальцинированная сода (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Легкая, 50% Na <sub>2</sub> O	8,5 <sup>d</sup>	1,06	9,0
		6,8 <sup>c</sup>	1,06	7,2
Каустик (NaOH)	Сухой	28 <sup>d</sup>	0,80	22,4
	Сухой	24 <sup>e</sup>	0,80	19,2
	50% жидк.	18 <sup>a</sup>	0,80	14,4
Бикарбонат натрия (NaHCO <sub>3</sub> )	Сухой, 99%	16,3 <sup>d</sup>	1,68	27,4
Аммиак (NH <sub>3</sub> )	Жидкий	12 <sup>c</sup>	0,34	4,1

<sup>a</sup> Цена указана в центах за фунт отгруженного продукта, не включая фрахт, за исключением 50% жидкого каустика, цена которого указана в центах за фунт NaOH.

<sup>b</sup> Цена за фунт в пересчете на CaCO<sub>3</sub> [(центры/фунт) x (фунты продукта/фунты эквивалента CaCO<sub>3</sub>).

<sup>c</sup> Цена при поставке навалом в вагонах-цистернах, автоцистернах или вагонах-хопперах.

<sup>d</sup> Цена при поставке в мешках.

<sup>e</sup> Цена при поставке в металлических бочках.

<sup>f</sup> В некоторых районах имеется в продаже в виде известкового раствора.

Кроме этих химических веществ, имеются сточные воды с остаточным содержанием компонентов кислотного или основного характера, которые при очистке сточных вод могут быть использованы для нейтрализации. Например, отработанный травильный раствор, образующийся на предприятиях сталелитейной промышленности, может использоваться в качестве коагулянта благодаря содержанию в нем компонентов кислотного характера и железа; осадок, образующийся в процессе известково-содового умягчения воды, содержит щелочь, которая может быть использована для нейтрализации кислых сточных вод.

Результаты процесса нейтрализации кислоты или щелочи можно легко определить путем измерения величины pH. Однако метод контроля реакции нейтрализации путем измерения величины pH в значительной степени зависит от буферной емкости воды. Например, для нейтрализации кислых сточных вод, содержащих соляную кислоту, до pH=7,5 лучше использовать карбонат натрия, а не едкий натр. См. Рис. 13.1.

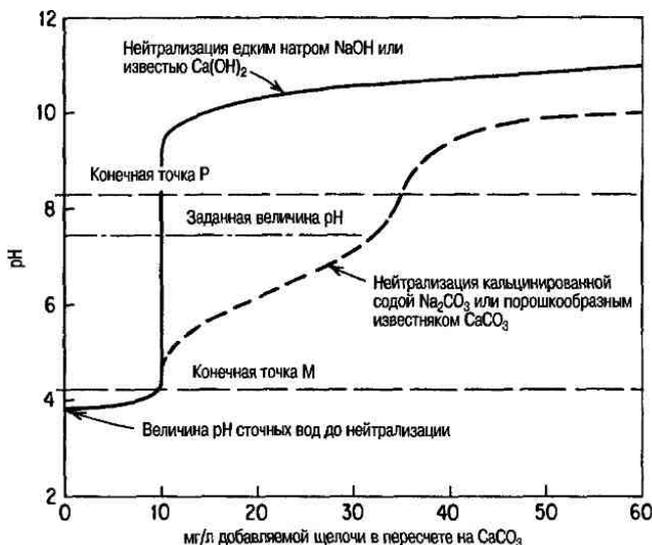


Рис. 13.1 Нейтрализация кислых сточных вод

Обработка кислых сточных вод может быть относительно несложной, поскольку изменение величины pH сточных вод после обработки допускается в достаточно широких пределах, обычно 5 - 9. Однако для регулирования индекса устойчивости воды необходимо устанавливать величину pH в достаточно узких пределах, поэтому оборудование для подачи кислоты или щелочи с целью получения заданного индекса устойчивости технологической воды обычно намного сложнее оборудования, которое применяется на установках очистки сточных вод.

### ПРИМЕРЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ

Данные, полученные в процессе обработки воды известью с целью коррекции индекса стабильности, представлены в таблице на Рис. 13.2. Такая обработка проводится сравнительно часто, хотя при этом не всегда используют известь, так как работать с ней труднее, чем с жидким каустиком или кальцинированной содой. При использовании в больших количествах ее закупают в виде СаО (различные виды извести см. в Таблице 45.1) и затем путем гашения получают Са(ОН)<sub>2</sub>. Типичная система дозировки показана на Рис. 13.3. В таблице на Рис. 13.2 показано, как следует увеличивать добавку извести в процессе стабилизации воды. При первой добавке в количестве 6 мг/л происходит полная нейтрализация СО<sub>2</sub>; при следующей добавке извести НСО<sub>3</sub> постепенно превращается в СО<sub>3</sub><sup>2-</sup>. В этой же таблице указаны значения pH и индекса устойчивости воды после каждой добавки. На основе этих данных построен график, см. Рис. 13.4. Если индекс устойчивости должен быть равен 7, то по графику можно определить, что для этого необходима добавка извести в количестве приблизительно 13 мг/л в виде СаСО<sub>3</sub>, в результате получим величину pH ≈ 9,1.

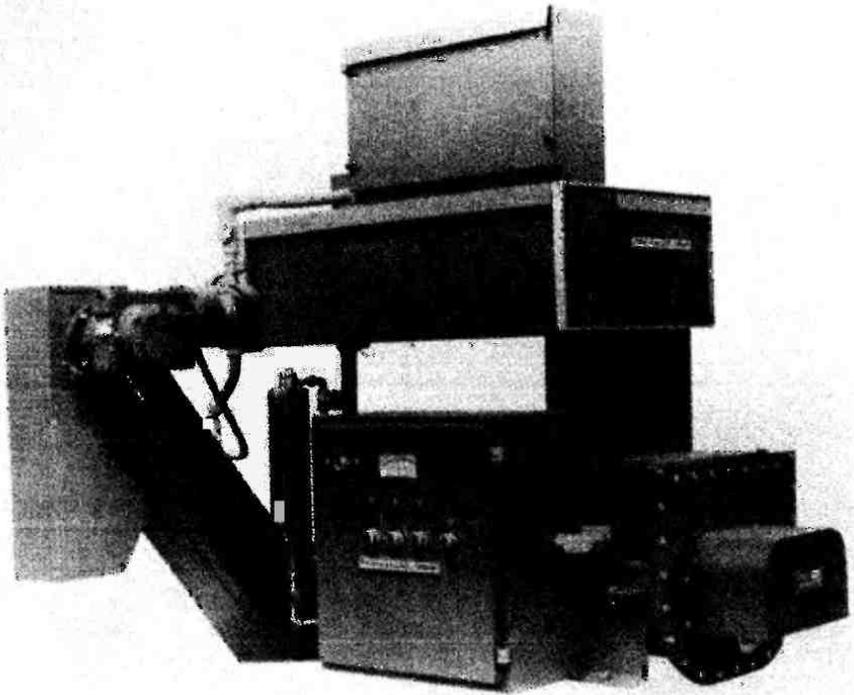
Эквивалентный вес технической извести [93% Са(ОН)<sub>2</sub>] приблизительно равен 40, таким образом, путем умножения количества извести в виде карбоната кальция на 0,8 можно рассчитать требуемое количество технической извести.

## НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

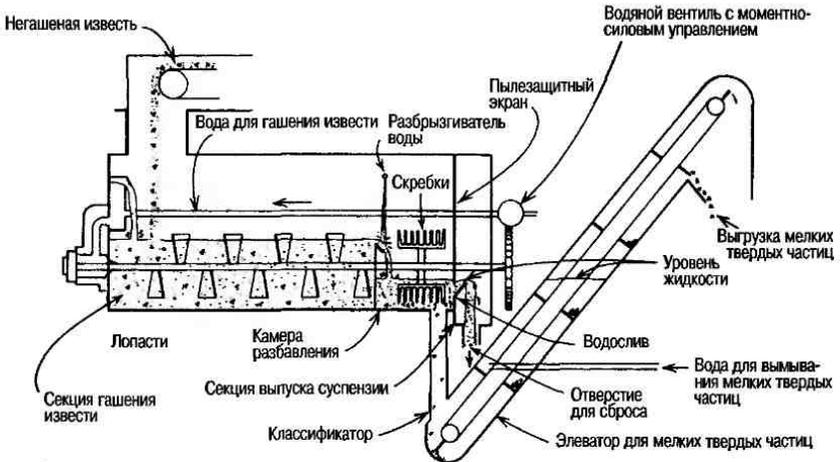
Условные обозначения, используемые для представления данных анализа в приведенной ниже таблице							
A. Предполагаемый состав воды _____		D. C + 5 мг извести/л (в виде CaCO <sub>3</sub> ) _____					
B. A + 6 мг извести/л (в виде CaCO <sub>3</sub> ) _____		E. D + 5 мг извести/л извести (в виде CaCO <sub>3</sub> ) _____					
C. A + 4 мг извести/л (в виде CaCO <sub>3</sub> ) _____		F. _____					
Компоненты	В пересч. на	A	B	C	D	E	F
Кальций	CaCO <sub>3</sub>	60	66	70	75	80	
Магний	"	20	20	20	20	20	
Натрий	"	10	10	10	10	10	
Общее содержание электролита	CaCO <sub>3</sub>	90	96	100	105	110	
Бикарбонат	CaCO <sub>3</sub>	55	61	57	52	47	
Карбонат	"	0	0	8	18	28	
Гидроксил	"	0	0	0	0	0	
Сульфат	"	30	30	30	30	30	
Хлорид	"	5	5	5	5	5	
Нитрат	"	0	0	0	0	0	
М-щелочность	CaCO <sub>3</sub>	55	61	65	70	75	
Р-щелочность	"	0	0	4	9	14	
Двуокись углерода		6	0	0	0	0	
pH		7,3	8,3	8,9	9,3	9,5	
Диоксид кремния		5	5	5	5	5	
Железо	Fe	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Мутность		0	0	0	0	0	
Общее количество твердых растворенных веществ		100	106	110	115	120	
Цветность		0					
pH <sub>s</sub> при 70° F		8,25	8,2	8,15	8,05	8,0	
S. I. @ 70° F		9,2	8,5	7,14	6,8	6,3	

**Рис. 13.2** Коррекция индекса pH<sub>s</sub> при 70° F путем добавления извести. Заданный индекс pH<sub>s</sub> при 70° F (S.I.) = 7,0

Другой пример - коррекция индекса устойчивости с целью снижения тенденции к образованию окалины или накипи после умягчения воды известью, так как такая вода обычно перенасыщена карбонатом кальция даже после фильтрации. На практике часто проводится повторная карбонизация путем продувки диоксидом углерода после выхода воды из отстойников и перед подачей на фильтры (см. Рис. 13.5). В некоторых районах легко приобрести сжиженный уг-



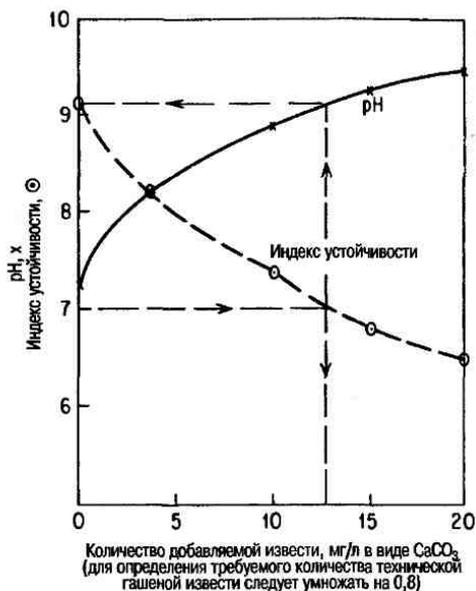
(a)



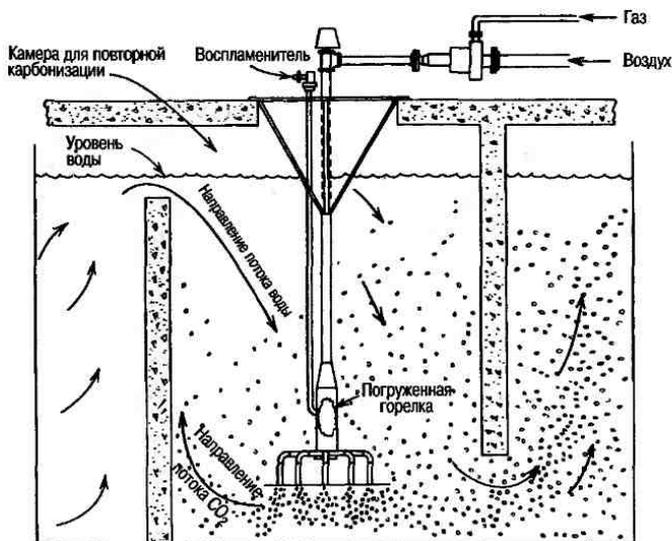
(b)

Рис. 13.3 Устройство, применяемое на установках для обработки воды для гашения извести и дозирования ее в больших количествах. (a) Фотография узла, состоящего из аппарата для гашения извести и дозатора. (b) Схема узла в разрезе, которая дает детальное представление о том, как осуществляется эта операция (Публикация с разрешения Wallace & Tiernan Division, Penwalt Corporation.)

## НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ



**Рис. 13.4** Коррекция индекса устойчивости при помощи извести. Заданный индекс устойчивости = 7,0 при 70°F (21°C). Требуемое количество извести - 13 мг/л в виде  $\text{CaCO}_3$ ; 10,4 мг/л в виде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Контрольная точка - pH=9,1



**Рис. 13.5** Схема потока воды через бассейн для повторной карбонизации, в нижней части которого находится погруженная горелка; на схеме показан процесс диффузии пузырьков  $\text{CO}_2$  с последующей дисперсией благодаря потоку воды; такая схема обеспечивает оптимальное время поглощения (Публикация с разрешения Ozark-Mahoning Company.)

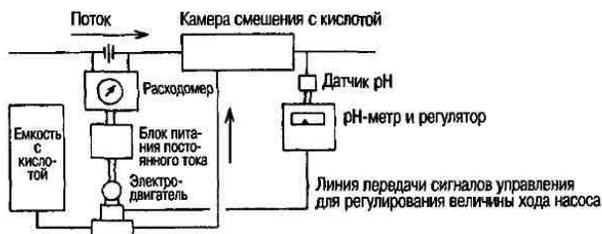


Рис. 13.6 Насос с регулируемой величиной хода, с приводом от электродвигателя постоянного тока с регулированием частоты вращения; подача кислоты осуществляется в зависимости от расхода; величина pH корректируется

лекислый газ, который нередко оказывается более дешевым реагентом, по сравнению с  $\text{CO}_2$ , который получают путем сжигания природного газа, см. Рис. 13.5. Однако такие же результаты могут быть получены путем добавления серной кислоты (см. Рис. 13.6).

Результаты, полученные при обработке воды серной кислотой и при повторной карбонизации имеют существенные различия, см. таблицы на Рис. 13.7а и б. На Рис. 13.8 проведено сравнение этих результатов. Оно показывает, что если задача состоит лишь в том, чтобы индекс стабильности превышал 6, то преимущества повторной карбонизации в отношении безопасности и буферной емкости воды очевидны. Как уже отмечалось в Главе 10, если вода, подлежащая обработке, находится в состоянии равновесия с  $\text{CaCO}_3$  и характеризуется избыточной щелочностью за счет содержания гидроксидов, то при повторной карбонизации могут возникать проблемы. Прежде чем углекислый газ сможет обеспечить бикарбонатную щелочность воды благодаря присутствию иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , он должен сначала вступить в реакцию с ионом  $\text{OH}^-$ :



а повышение концентрации карбоната приведет к осаждению  $\text{CaCO}_3$ , что часто становится причиной забивки фильтрующего слоя фильтров, установленных ниже по направлению движения потока. Таким образом, при выборе способа коррекции индекса стабильности (путем добавления  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{CO}_2$ ) решение следует принимать, исходя не только из соображений безопасности, целесообразности и затрат на приобретение химических веществ, но и с учетом некоторых других аспектов.

Изменения щелочности или кислотности воды, не имеющие отношения к коррекции индекса стабильности, можно легко определить путем расчета: для снижения щелочности до заданного показателя, например, путем добавления кислоты в воду после натрий-катионирования перед использованием ее в качестве питательной воды для котлов, необходимо добавить техническую серную кислоту (66° Боме) из расчета 1 мг/л на каждый миллиграмм компонентов щелочного характера на литр. Для повышения щелочности следует добавить каустик или известь в количестве 0,8 мг/л на каждый миллиграмм компонентов щелочного характера на литр. Эти изменения щелочности рассчитывают на основе эквивалентов карбоната кальция и затем пересчитывают в эквивалентный вес добавок технической щелочи или кислоты в систему.

Из многочисленных примеров кислотно-основных реакций нейтрализации, применяемых при обработке сточных вод, один заслуживает особого внимания: имеется ввиду регулирование величины pH в метантенках. В метантенках часто наблюдается нарушение биоты, которое становится причиной неожиданного образования кислот, что приводит к снижению величины pH, потере управления реакцией и создает угрозу уменьшения выделения метана. В этих случаях часто ис-

## НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

Условные обозначения, используемые для представления данных анализа в приведенной ниже таблице							
А. Предполагаемый состав воды _____							
В. «А» + 10 мг $\text{CO}_2$ /л в виде $\text{CaCO}_3$ _____							
С. «В» + 10 мг $\text{CO}_2$ /л в виде $\text{CaCO}_3$ _____							
D. «С» + 10 мг $\text{CO}_2$ /л в виде $\text{CaCO}_3$ _____							
E. «D» + 10 мг $\text{CO}_2$ /л в виде $\text{CaCO}_3$ _____							
F. «E» + 10 мг $\text{CO}_2$ /л в виде $\text{CaCO}_3$ _____							
Компоненты	В пересч. на	А	В	С	D	E	F
Кальций	$\text{CaCO}_3$	140	140	140	140	140	140
Магний	"	60	60	60	60	60	60
Натрий	"	20	20	20	20	20	20
Общее содержание электrolита	$\text{CaCO}_3$	220	220	220	220	220	220
Бикарбонат	$\text{CaCO}_3$	0	0	10	20	30	40
Карбонат	"	40	50	40	30	20	10
Гидроксил	"	10	0	0	0	0	0
Сульфат	"	70	70	70	70	70	70
Хлорид	"	100	100	100	100	100	100
Нитрат	"						
M-щелочность	$\text{CaCO}_3$	50	50	50	50	50	50
P-щелочность	"	30	25	20	15	10	5
Двуокись углерода		0	0	0	0	0	0
pH		10,3	10,0	9,8	9,7	9,6	9,5
Диоксид кремния		10	10	10	10	10	10
Железо	Fe	0	0	0	0	0	0
Мутность		0	0	0	0	0	0
Общее количество растворенных веществ		250	250	250	250	250	250
Цветность		0	0	0	0	0	0
pHs при 70° F		7,95	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95
S. I. при 70° F		5,60	5,95	6,15	6,25	6,35	6,40

Рис. 13.7 (а) Коррекция индекса устойчивости при помощи  $\text{CO}_2$  (повторная карбонизация воды после умягчения известью)

пользуется бикарбонат натрия, который оказывает буферное действие и предотвращает не менее опасное повышение величины pH при передозировке реагента. В этом случае затраты на единицу показателя щелочности имеют второстепенное значение в сравнении с затратами на реагенты, оказывающие буферное действие.

В таблице на Рис. 13.9 приведен пример снижения щелочности путем добавления кислоты при обработке подпиточной воды котлов. В этом случае компо-

«NALCO»: КНИГА О ВОДЕ

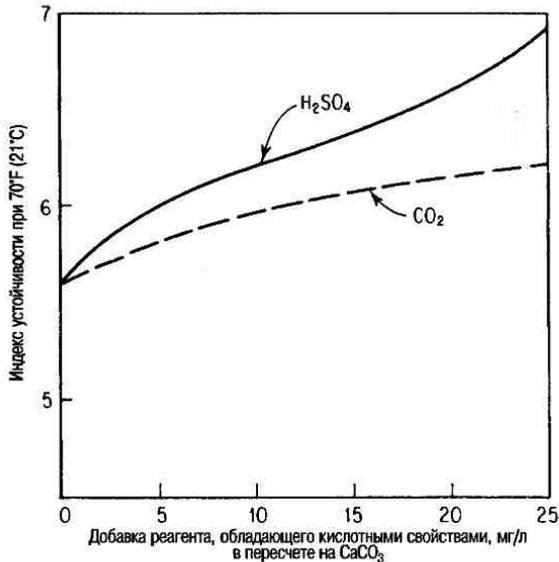
Условные обозначения, используемые для представления данных анализа в приведенной ниже таблице

Компоненты	В пересч. на	A	B	C	D	E	F
Кальций	CaCO <sub>3</sub>	140	140	140	140	140	140
Магний	"	60	60	60	60	60	60
Натрий	"	20	20	20	20	20	20
Общее содержание электролита	CaCO <sub>3</sub>	220	220	220	220	220	220
Бикарбонат	CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	5	10	15
Карбонат	"	40	40	40	30	20	10
Гидроксил	"	10	5	0	0	0	0
Сульфат	"	70	75	80	85	90	95
Хлорид	"	100	100	100	100	100	100
Нитрат	"	0	0	0	0	0	0
М-щелочность	CaCO <sub>3</sub>	50	45	40	35	30	25
Р-щелочность	"	30	25	20	15	10	5
Двуокись углерода		0	0	0	0		
pH		10,3	10,0	9,9	9,9	9,8	9,6
Диоксид кремния		10	10	10	10	10	10
Железо	Fe	0	0	0	0	0	0
Мутность		0	0	0	0	0	0
Общее количество растворенных веществ		250	250	250	250	250	250
Цветность		0	0	0	0	0	0
pH <sub>s</sub> при 70° F		7,95	8,0	8,05	8,1	8,2	8,25
S. I. при 70° F		5,6	6,0	6,2	6,35	6,6	6,9

Рис. 13.7 (b) Коррекция индекса устойчивости при помощи H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ненты щелочного характера попадают в систему подпитки до обработки воды на установке для цеолитового умягчения. Эта операция связана с определенным риском, так как для ее проведения требуется очень хорошее оборудование для подачи кислоты и контрольно-измерительная аппаратура, а также защита трубопроводов на участке между местом ввода кислоты и деаэратором, поскольку в результате возникновения коррозии в воде может появиться железо.

## НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ



**Рис. 13.8** Сравнение результатов коррекции индекса устойчивости воды, поступающей с установки для умягчения известью, путем повторной карбонизации и путем подкисления (на основе данных из таблиц Рис. 13.7)

Однако во многих случаях получаемые преимущества в виде уменьшения объемов частичного сброса оборотной воды, что обеспечивает экономию тепла, оправдывают затраты на установку сложного оборудования, способного при помощи основной системы, которая уже работает на электростанции, выполнить поставленную задачу. Риск можно свести к минимуму, если добавлять кислоту до подачи воды на установку для цеолитового умягчения, так как натрий-катионит при случайной передозировке кислоты может поглощать ионы водорода.

Для проведения такой операции, даже в менее серьезных ситуациях, необходим правильный расчет систем подачи кислоты во избежание последствий, возникающих при ее передозировке или недостаточном количестве. На Рис. 13.6 показана система, которая может обеспечить правильную дозировку химических веществ в зависимости от расхода поступающей на обработку воды; исходная доза корректируется при помощи регулятора рН путем изменения величины хода насоса. В этой системе в смесительной камере, где проводится измерение величины рН, должна быть предусмотрена соответствующая выдержка времени, для того чтобы обеспечить нормальную работу регулятора, при которой не будут иметь место значительные отклонения от заданной величины рН.

Разработан уникальный способ применения процесса ионного обмена для кислотно-основной нейтрализации: слабоосновные аниониты и катиониты карбоксильного типа обладают способностью поглощать кислоту и выделять ее в виде нейтрального раствора при обработке сточных вод, которые периодически становятся в кислоты, то щелочными. Если чрезмерно высокое содержание свободных кислот компенсируется содержанием компонентов щелочного характера, то нет необходимости проводить регенерацию, и для поддержания нормального режима работы системы требуется лишь периодическое проведение обратной промывки. Хотя такая система требует более высо-

«NALCO»: КНИГА О ВОДЕ

Условные обозначения, используемые для представления данных анализа в приведенной ниже таблице							
A. Подпиточная вода после цеолитового умягчения		D. Вода после повышения концентрации в 10 раз (10 X) - в котел					
B. После добавления H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _____		E. _____					
C. «B» после деаэрата * (2) _____		F. _____					
Компоненты	В пересч. на	A	B	C	D	E	F
Кальций	CaCO <sub>3</sub>	отсутств.	отсутств.	отсутств.	отсутств.		
Магний	"	отсутств.	отсутств.	отсутств.	отсутств.		
Натрий	"	125	125	125	1250		
Общее содержание электролита	CaCO <sub>3</sub>	125	125	125	1250		
Бикарбонат	CaCO <sub>3</sub>	90	30	30	0		
Карбонат	"	0	0	0	50		
Гидроксид	"	0	0	0	250		
Сульфат	"	15	75	75	750		
Хлорид	"	20	20	20	200		
Нитрат	"	0	0	0	0		
M-щелочность	CaCO <sub>3</sub>	90	30	30	300		
P-щелочность	"	0	0	0	275		
Двуокись углерода		10	70	0	0		
pH		7,1	5,8	8,3	11,7		
Диоксид кремния		3	3	3	30		
Железо	Fe	0	0	0	0		
Мутность		0	0	0	0		
Общее количество твердых растворенных веществ		150	150	150	1500		
Цветность		0	0	0	0		
(1) Если максимальная щелочность воды в котле ~ 300 мг/л, то максимальное количество циклов концентрации $300/90 = 3,3 \approx 30\%$ (частичный сброс)							
(2) После снижения щелочности максимальная концентрация равна 10 (колонка D) $\approx 10\%$ (продувка)							
* Не учитывая разбавление паром							

Рис. 13.9 Снижение щелочности подпиточной воды котлов. Хотя в данном примере кислоту добавляли в воду, выходящую с установки для цеолитового умягчения, ее можно добавлять и до этой установки, чтобы обеспечить буферное действие в случае передозировки кислоты. В любом случае по данным анализа качество обработки воды будет одинаковым (колонки B, C и D)

ких затрат по сравнению с системой дозирования химических веществ, она занимает меньше места и не требует затрат на техническое обслуживание оборудования и устройств системы управления дозатором. Система такого типа применяется для нейтрализации отработанных регенерационных растворов с обес-

## НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

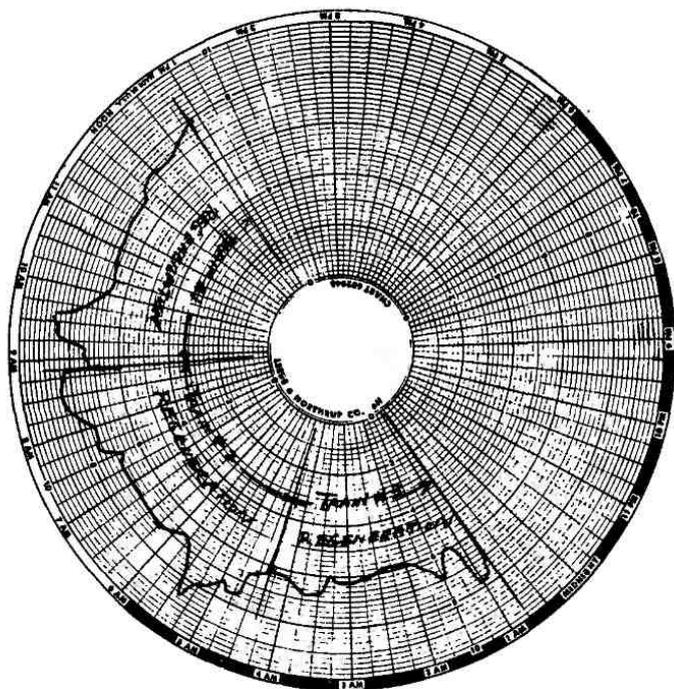


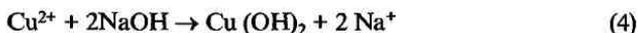
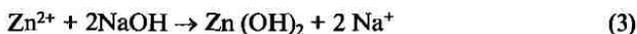
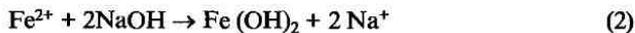
Рис. 13.10 Диаграмма изменения величины рН, полученная при помощи самописца, который осуществляет мониторинг качества обработки воды в ионообменном нейтрализаторе (Публикация с разрешения Cochrane Division, Crane Company.)

соливающих установок. На Рис. 13.10 представлена полученная при помощи самописца диаграмма изменения величины рН воды, выходящей из ионообменного нейтрализатора. Несмотря на некоторые изменения, величина рН остается в обычных пределах 6-9, установленных нормами для городской сети канализации.

### КИСЛЫЕ ВОДЫ

По определению, принятому в гидрохимии, если величина рН воды не превышает величины 4,4-4,6, характерной для конечной точки титрования с использованием метилоранжа, то можно говорить о содержании в воде свободных неорганических кислот. (См. Таблицу 4.3 и Рис. 4.5). Степень такой свободной кислотности может быть рассчитана по определению величины рН, из которого следует, что вода, имеющая рН = 4,0, содержит ионы водорода в количестве около 5 мг/л в пересчете на  $\text{CaCO}_3$  (Таблица 4.3). Следовательно, можно предположить, что для нейтрализации этой воды до величины рН, характерной для конечной точки титрования с использованием метилоранжа, достаточно просто добавить известь или другую щелочь в количестве 5 мг/л в пересчете на  $\text{CaCO}_3$ . Однако это предположение оказалось бы полностью ошибочным в том случае, если в воде в растворенном виде присутствуют тяжелые металлы, так как ионы этих металлов, также как и ионы водорода, обладают кислотными

свойствами. По одному из определений кислота является «донором протонов», и именно такую роль выполняют ионы тяжелых металлов при нейтрализации щелочей:



Многие шахтные воды являются кислыми и, кроме того, содержат растворенные металлы, см. Таблицу 13.2. Для нейтрализации ионов водорода в этом примере требуется добавить щелочь в количестве всего лишь 5 мг/л в пересчете на  $\text{CaCO}_3$ ; однако общее количество щелочи, необходимое для нейтрализации ионов  $\text{H}^+$  и ионов металлов, являющихся «донорами протонов», составляет 175 мг/л в пересчете на  $\text{CaCO}_3$ . Разумеется, для того чтобы получить величину рН, необходимую для осаждения тяжелых металлов (обычно  $> 8,5$ ) и сброса воды в водоприемник, потребуется дальнейшее увеличение дозировки щелочи.

**Таблица 13.2** Потребность в щелочи для нейтрализации шахтных вод с величиной рН=4,0

Ионы	Концентрация, мг/л	
	Как таковой	В пересчете на $\text{CaCO}_3$
Водород	0,1	5
Алюминий	26,1	145
Марганец	8,8	16
Цинк	2,2	3
Медь	0,3	1
Кобальт	2,0	4
Железо	0,5	1
Общая кислотность	—	175

---

## ГЛАВА 14

---

# ДЕГАЗАЦИЯ

---

Вода может содержать различные растворенные газы, а также минеральные и органические вещества. Поверхностные воды содержат кислород и азот, так как процентное содержание этих газов в атмосфере самое высокое. Кроме того, в состав атмосферы входит углекислый газ; его концентрация в атмосфере в разных районах может быть различной и в значительной степени зависит от промышленной деятельности.

Кислород и азот, с одной стороны, и углекислый газ, с другой стороны, имеют одну важную отличительную особенность: первые не ионизируются в воде, поэтому их молекулы создают в растворе давление газа; углекислый газ образует угольную кислоту, которая ионизируется в воде, поэтому давление может создавать только непрореагировавшая часть углекислого газа. При величине  $pH < 4,5$  вся растворенная в воде двуокись углерода присутствует в виде газа; если  $pH > 8,5$  происходит полная ионизация. К другим часто встречающимся ионизирующимся газам относятся  $H_2S$ ,  $HCN$  и  $NH_3$ .

Продукты, образующиеся в процессе биологического круговорота кислорода в водотоках, влияют на состав газов в воде. В поверхностных водах под действием солнечного света водоросли выделяют кислород в ходе реакции фотохимического синтеза между двуокисью углерода и водой с образованием углеводов. С другой стороны, бактерии в процессе обмена веществ потребляют кислород и выделяют  $CO_2$ . Деятельность почвенных бактерий часто приводит к значительному повышению содержания углекислого газа в артезианской воде; в результате деятельности бактерий фильтрационные грунтовые воды лишены кислорода, поэтому в артезианской воде он обычно отсутствует. В процессе анаэробного разложения органических остатков на дне болот и мелководных озер часто выделяются  $H_2S$  и  $CH_4$ . Иногда метан обнаруживают и в артезианской воде.

### **ЗАКОН ГЕНРИ**

---

Количество газа, растворенного в воде, прямо пропорционально парциальному давлению этого газа в паровом пространстве над поверхностью раздела «вода/газ». Это, как известно, - закон Генри. Другое важное положение, касающееся растворимости газов, содержится в законе растворимости Дальтона, согласно которому общее давление смеси газов равно сумме давлений каждого из этих газов, а эти давления находятся в прямой зависимости от молярных и объемных отношений этих газов в паровом пространстве. Например, воздух обычно содержит примерно 80 об. % азота и 20 об. % кислорода, а нормальное атмосферное давление - 760 мм рт. ст. По закону Дальтона парциальное давление кислорода в атмосфере составляет 152 мм ( $0,20 \times 760$ ), а парциальное давление азота - 608 мм ( $0,80 \times 760$ ).

Важным фактором, влияющим на растворимость газов, является температура; при повышении температуры растворимость снижается. Это объясняется тем, что при повышении температуры повышается давление насыщенного пара самой воды, поэтому молекулы воды, выделяющиеся на поверхности раздела фаз «вода-газ», вытесняют и молекулы других газов.

И, наконец, важным фактором, влияющим на растворение газов в воде, является диффузия молекул газа в воде. Скорость диффузии возрастает по мере повышения температуры, так как увеличивается молекулярная активность и уменьшается вязкость воды.

Массообмен в процессе удаления газа из воды происходит почти по тем же законам, что и теплообмен. Согласно приведенной ниже формуле скорость отдачи газа находится в прямой пропорциональной зависимости от трех факторов:

$$Q = Ka \Delta P$$

где:  $Q$  - скорость отдачи газа  
 $K$  - коэффициент массоотдачи газа  
 $a$  - площадь контактной поверхности  
 $\Delta P$  - движущая сила, логарифмическое среднее (в единицах давления)

Коэффициент массоотдачи газа  $K$  зависит от свойств конкретного газа и от параметров (конфигурации) системы. Как указано ниже, в насадочных колоннах могут использоваться насадки различной формы (Рис. 14.1); кроме того, имеются элементы диффузоров и форсунки различной конструкции. На поверхности раздела фаз «жидкость-газ» с одной стороны, предположительно, имеется пленка жидкости, а с другой стороны - газовая пленка; состояние этих пленок определяется свойствами жидкости и газа, от которых зависит коэффициент массоотдачи газа.



Рис. 14.1 Различные виды насадок, часто используемых в колоннах

Фактор  $a$ , площадь поверхности, - это общая площадь поверхности, созданная в камере дегазации при помощи насадки, за счет образования многочисленных мельчайших капелек воды или образования мелких пузырьков газа. Насадка любого размера и формы, применяемая в колоннах, - кольца Рашига, седла Берля, спиралеобразная насадка - характеризуется определенной величиной отношения площади контактной поверхности к объему. Эта величина возрастает при уменьшении размеров элементов насадки, однако при этом увеличивается и давление, необходимое для того чтобы газ проходил через слой насадки:

Можно легко рассчитать движущую силу для неионизирующихся газов. Расчет движущей силы для ионирующихся газов часто представляет собой трудную задачу, так как степень ионизации зависит от величины рН, которая изменяется по мере удаления газа.

## ДЕГАЗАЦИЯ

### КОНСТРУКЦИИ АППАРАТОВ ДЛЯ ДЕГАЗАЦИИ

На Рис. 14.2, 14.3 и 14.4 показаны аппараты для дегазации трех типов, широко применяемые при обработке воды.

Аппарат для дегазации первого типа представляет собой десорбционную насадочную колонну. Вода подается сверху, иногда через распылительные трубки, и просачивается через слой насадки в противотоке с каким-либо газом (имеется ввиду другой газ, не тот, который следует удалить). В качестве поглотительного газа при удалении таких растворенных газов, как углекислый газ, аммиак, сероводород или метан, обычно используют воздух.

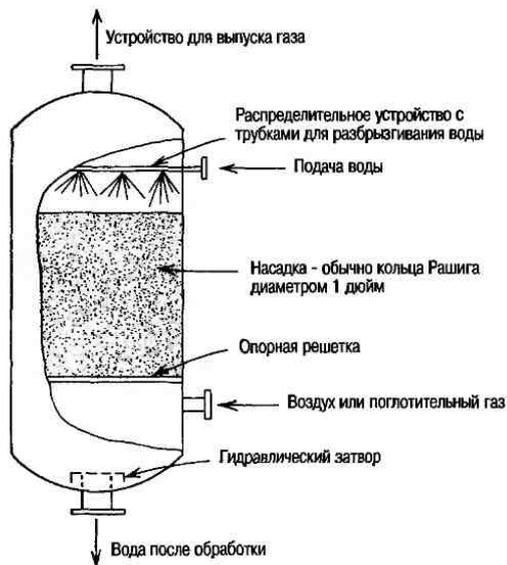


Рис. 14.2 Аппарат для дегазации в виде колонны с насадкой

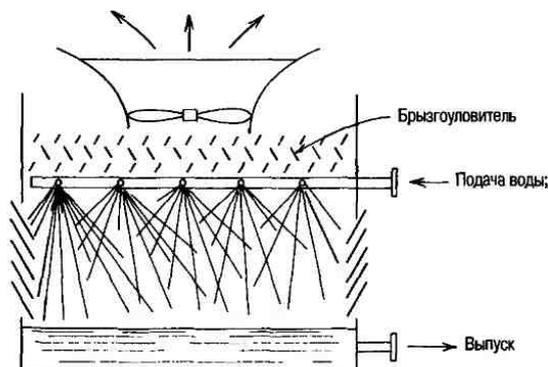


Рис. 14.3 Колонна с распылением воды, используемая в качестве дегазатора. При очистке сточных вод дегазатор такой конструкции используется для удаления аммиака

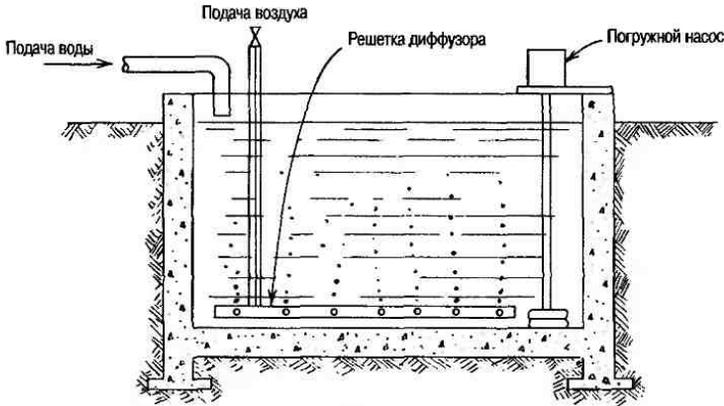


Рис. 14.4 Диффузоры, используемые для дегазации воды на открытых участках

В дегазаторе второго типа вода распыляется в камеру, заполненную инертным газом, который постоянно отводится по мере удаления газа из воды.

В дегазаторе третьего типа поглотительный газ вводится в воду через погруженные в нее диффузоры, а затем пузырьки этого газа поднимаются вверх, захватывая удаляемый газ и унося его из воды в атмосферу.

Насадочные отпарные колонны обычно используются на нефтеперерабатывающих заводах и бумажных фабриках для отпарки конденсата, содержащего сероводород. На рис. 14.5 показано применение таких колонн на нефтеперерабатывающем заводе, а в Таблице 14.1 представлены данные анализа кислого конденсата до и после отпарки. Эта технологическая операция требует очень большого расхода пара, 0,5-1,0 фунт/гал (0,06-0,12 кг/л). Это объясняется тем, что удаляемые газы ионизированы, поэтому они создают лишь часть того давления пара, которое, возможно, имело бы место при правильно откорректиро-

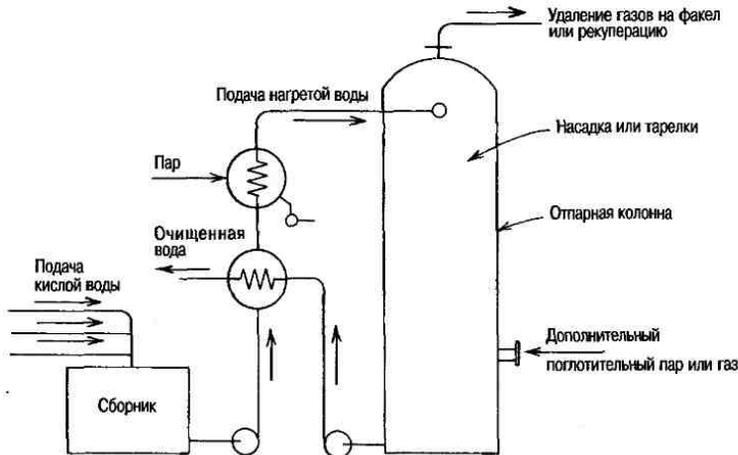


Рис. 14.5 Типичная схема процесса очистки кислой воды в отпарной колонне на нефтеперерабатывающем заводе

## ДЕГАЗАЦИЯ

ванной величине рН. К сожалению, аммиак наиболее легко удаляется при рН >10, а H<sub>2</sub>S и HCN - при рН < 6; при рН = 7-8 эти газы характеризуются высокой степенью ионизации (Рис.14.6). Из графика, представленного на Рис. 14.6, следует, что для отпарки кислого конденсата наиболее целесообразно применять двухстадийный процесс, когда в первую колонну добавляют щелочь для повышения рН с целью удаления аммиака, а во вторую колонну добавляют кислоту для снижения рН с целью удаления H<sub>2</sub>S и HCN. В такой системе протекают многие другие сложные реакции, например, образование тиоцианатов и ферроцианидов, которые еще больше снижают возможность удаления газов.

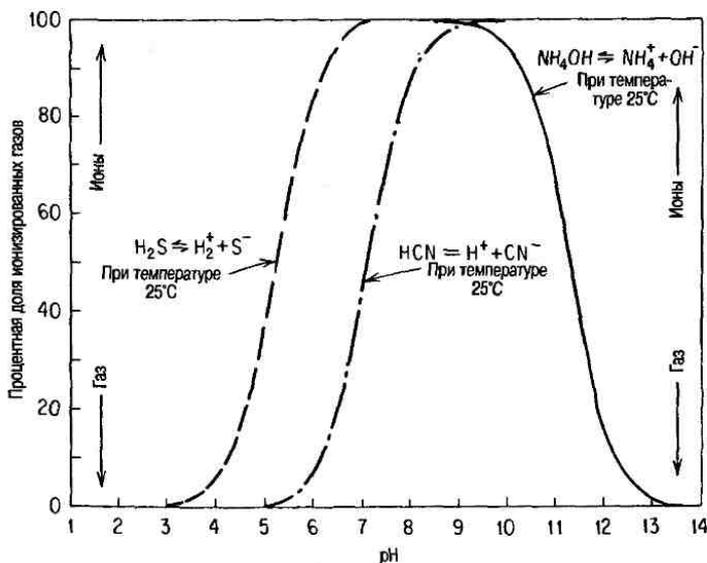
**Таблица 14.1** Отпарная колонна для очистки кислой воды на нефтеперерабатывающем заводе

	Вход	Выход
Сульфиды, в виде HS, мг/л	1876	0
Аммиак, в виде NH <sub>3</sub> , мг/л	1480	194
Цианиды, в виде CN, мг/л	24	2
Фенол, мг/л	102	65
рН	9-9,5	7,5
Температура, °F	195	230

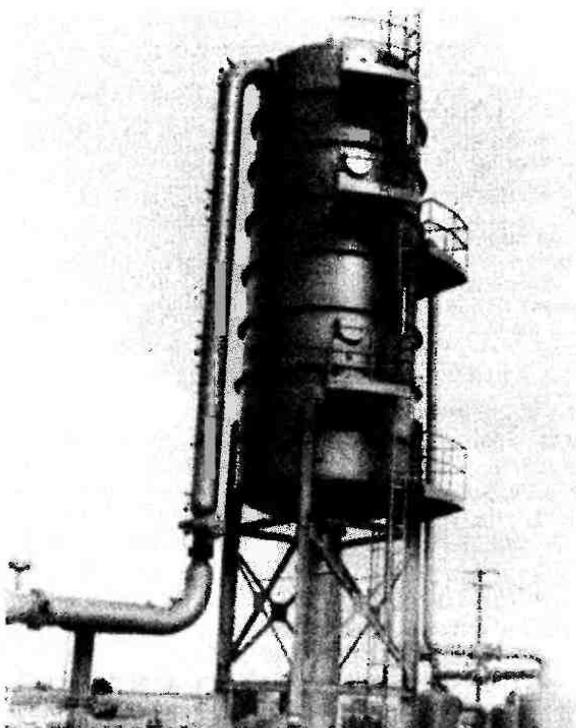
Расчетные физические данные: расход - 60 гал/мин (227 л/мин), пар - 3500 фунтов/час (1590 кг/час); диаметр колонны - 3 фута 6 дюймов (1,07 м); насадка - кольца Рашига диаметром 1 дюйм (25 мм), высота слоя насадки 12 футов (3,66 м).

Источник: API Manual 1969; Глава 10, Таблица 10-1

Конденсат, получаемый на заводах крафт-целлюлозы на первых ступенях многокорпусного испарителя щелока натронной варки, имеет высокое содержание летучих органических соединений, в частности - меркаптановых соединений и живицы, которые создают большую нагрузку по БПК на станции очистки сточных вод и издают неприятный запах. Для очистки этого зловонного кон-



**Рис. 14.6** Ионизация слабых кислот и оснований в воде и их влияние на внутреннее давление газов



**Рис. 14.7** Вакуумный деаэрактор, используемый при добыче нефти  
(*Публикация с разрешения L\*A Water Conditioning Company.*)

денсата, содержащего сероводород, на некоторых заводах крафт-целлюлозы установлены отпарные колонны; газы с неприятным запахом направляются на сжигание в печь для обжига извести.

Отпарная колонна аналогичной конструкции используется для вакуумной деаэрации холодной воды, см. Рис. 14.7. В таком аппарате вакуум обычно создается эжекторами. Расход пара часто может быть сведен к минимуму за счет устройства в одной колонне двух ступеней отпарных секций с пароструйным эжектором на каждой ступени. Необходимую величину создаваемого вакуума определяют с таким расчетом, чтобы парциальное давление кислорода не превышало 50% величины парциального давления, эквивалентного заданной концентрации кислорода в очищенной воде. В колоннах этого типа в качестве насадки обычно используются кольца Рашига.

На Рис. 14.8 показана конструкция отпарной колонны третьего типа, в которой для удаления углекислого газа, метана и сероводорода используется воздух. Она выполнена из стекловолокна, в ней используется насадка в виде колец Рашига. Во избежание возникновения коррозии это может быть деревянная конструкция, выполненная при помощи клепки, а насадка может представлять собой несколько слоев тонких деревянных планок, расстояние между которыми составляет 3 - 4 дюйма (7,5-10 см). Благодаря открытому пространству перепад давлений в колонне любой из вышеуказанных конструкций будет небольшим, так что давление на выходе при работе воздуходувки редко будет превышать 3 мм вод. ст. За счет этого обеспечивается экономичность процесса удаления газа.

## ДЕГАЗАЦИЯ

Конструкция некоторых отпарных колонн напоминает конструкцию градирни, где необходимо обеспечить высокое отношение объемов используемого для очистки воздуха и воды [например, 200 куб. футов на галлон воды (1,48 м<sup>3</sup>/л)], так же как при удалении аммиака из сточных вод с высокой величиной рН. (См. Рис. 36.5.)

### ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕАЗРАТОРЫ

И, наконец, следует рассмотреть еще одну конструкцию насадочной колонны, которую раньше других стали применять для очистки воды, - термический деаэратор тарельчатого типа. В этом аппарате в качестве насадки используется ряд тарелок с прямоугольными отверстиями, изготовленных из нержавеющей стали или чугуна, а для нагрева и удаления кислорода из воды используется пар. Эта конструкция все еще широко применяется на котельных установках, так как имеет более высокий термический КПД, чем деаэраторы распылительного типа, описанные ниже (Рис. 14.9).

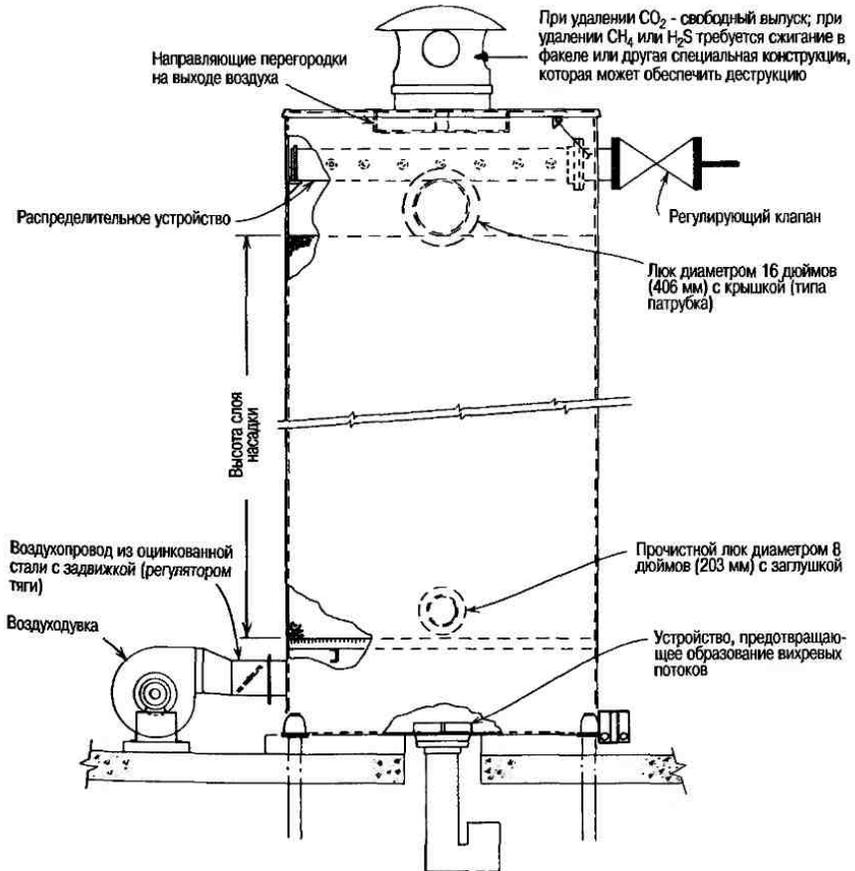


Рис. 14.8 Декарбонизатор из волокнита (FRP) (Публикация с разрешения Permutit Company.)

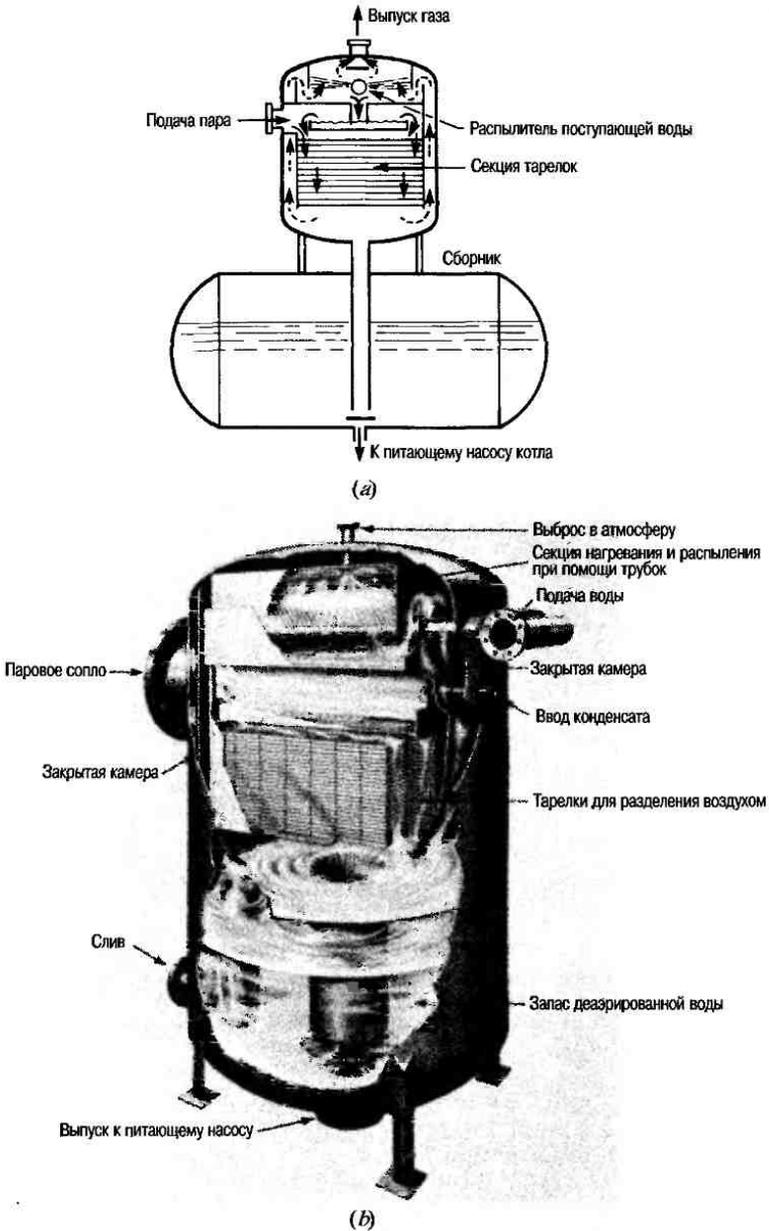


Рис. 14.9 (а) Тарельчатый деаэратор распылительного типа. Основная масса кислорода удаляется при помощи нагревателя с распылительным устройством, а остаток - общим потоком пара над тарелками (Публикация с разрешения Cochrane Division, Crane Company.) (б) Термический деаэратор тарельчатого типа (Публикация с разрешения Cochrane Division, Crane Company.)

## ДЕГАЗАЦИЯ

Отпарная колонна распылительного типа в основном используется в качестве термического деаэрата на паротурбинных электростанциях. В этих аппаратах для распыления воды используется энергия пара, проходящего через форсунку; пар используется как для нагрева, так и для удаления из воды растворенного кислорода (Рис. 14.10). Поскольку необходимый для распыления пар получают в процессе конденсации пара в паровом пространстве, в этом аппарате разность температур воды, подаваемой в аппарат на очистку, и пара должна составлять не менее 50°F (28°C). Из-за падения давления в распылителе кпд такого аппарата ниже, чем у термического деаэрата тарельчатого типа.

Последний тип конструкции, в которой используется метод диффузии погружением, применяется редко, лишь в тех случаях, когда в распоряжении имеются достаточные площади. Такая конструкция характеризуется низким коэффициентом отдачи газа, и для обеспечения эффективности процесса необходимо при помощи каких-либо средств постоянно создавать колебания на поверхности бассейна, обеспечивая при этом достаточную степень аэрации для удаления газов.

### УДАЛЕНИЕ ГАЗОВ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Хотя удаление газов в процессе очистки воды в основном осуществляется механическим способом, не менее важное значение имеет и другой способ их удаления - путем химического разрушения. Эффективным способом является также ионный обмен.

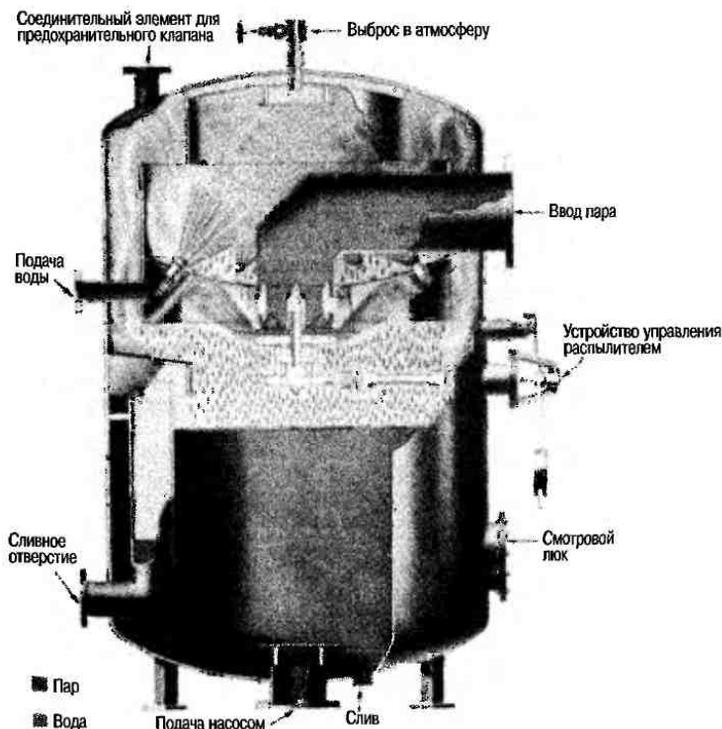


Рис. 14.10 Термический деаэрат распылительного типа (Публикация с разрешения Cochrane Division, Crane Company.)

Даже после обработки воды при высоких температурах в установленном на электростанции деаэраторе, в воде имеется какое-то остаточное содержание растворенного кислорода. Во избежание случайной утечки кислорода в систему, в воду, выходящую после обработки можно добавить сульфит натрия или гидразин; при этом протекают реакции, уравнения которых приведены ниже:

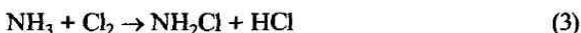


Из-за высоких температур в системе подачи воды возможно быстрое развитие кислородной коррозии. Для того чтобы обеспечить быстрое и полное разрушение кислорода, в состав поглотителя растворенного в воде кислорода обычно добавляют катализаторы.

Углекислый газ можно удалить из воды в виде свободного газа, но в то же время его можно нейтрализовать путем добавления извести, каустика или карбоната натрия. Углекислый газ, уносимый паром, можно нейтрализовать путем ввода в систему аминов. В этом случае амин образует бикарбонат и фактически несколько повышает щелочность конденсата.

Кроме того, для удаления углекислого газа можно использовать анионообменник деминерализатора.

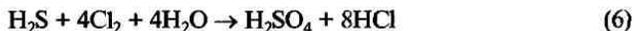
Для химического разрушения аммиака применяют хлорирование. Сначала в ходе реакции образуется хлорамин, и, пока не произойдет полная деструкция этого вещества, хлорирование не приведет к появлению остаточного свободного хлора.



Когда весь аммиак прореагирует, появится остаточный хлор: этот момент реакции называют моментом проскока. Однако для разрушения аммиака не всегда можно применять такой способ, так как сточные воды часто содержат органические вещества, которые вступают в реакцию с хлором раньше чем аммиак, так что они могут быть разрушены до того, как появится избыточный хлор, который вступит в реакцию с аммиаком.

Для удаления аммиака можно использовать катионообмен. Среди катионитов наиболее подходящим для удаления аммиака является один из видов глины - клиноптилолит. При очистке воды эта глина используется в нескольких технологических операциях.

И, наконец, существует способ химического разрушения сероводорода путем окисления его хлором или осаждения в результате добавления соли тяжелого металла. Ниже представлены уравнения реакций, протекающих при хлорировании:



---

## ГЛАВА 15

---

# МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

---

Технология водоочистки и восстановления качества воды с использованием полупроницаемых мембран была разработана сравнительно недавно. Работая над усовершенствованием этих мембран и способов их применения, инженеры-конструкторы могут найти примеры полупроницаемых мембран в природе: через такие мембраны происходит выделение воды в тканях растений и животных. Искусственные мембранные устройства, в некотором смысле, являются копией мембран, имеющих в природе, где они используются корнями и ядром древесины деревьев, а также почками и кишечником животных для передачи питательных веществ клеткам и для удаления отходов.

При применении технологии мембранного отделения для водоочистки вода проходит через мембрану под действием одной или нескольких движущих сил, а некоторая часть содержащихся в ней примесей задерживается мембраной в виде концентрата загрязняющих веществ. Тип удаляемых примесей и эффективность их удаления зависят от типа мембраны или барьера, способа приложения движущих сил и характеристик воды.

Затраты на этот процесс раньше были сравнительно высокими вследствие частого засорения мембран или ухудшения их характеристик, а также из-за проблем, связанных с удалением образовавшегося концентрата, поэтому мембранные системы применялись лишь в особых случаях, например, когда удаляемые загрязняющие вещества имели какую-либо промышленную ценность. В последние годы благодаря усовершенствованию конструкции мембран и технологии их применения процесс мембранного отделения примесей и загрязняющих веществ находит широкое практическое применение и в настоящее время часто используется в системах подготовки воды высшей степени очистки, на установках для обессоливания солоноватой воды и при обработке и очистке сточных вод.

---

### **МИКРОФИЛЬТРАЦИЯ**

---

В наиболее простом процессе мембранного отделения мембрана действует как пористый барьер. Вода проходит через мембрану за счет перепада давлений. Поры мембраны могут иметь достаточно большой диаметр, как правило, в пределах 0,1–20 мкм. Если мембрана используется как аналитическое устройство для обнаружения взвешенных твердых частиц в пробе воды, то она обычно имеет поры диаметром 0,45 мкм. Мембраны могут быть изготовлены из самых различных материалов, например, из ацетилцеллюлозы и полиамида. Они могут иметь разное число пор различной формы или конфигурации на единицу площади поверхности, это зависит от заданной производительности и качества очистки. Важными факторами являются также химический состав материала мембраны и его структура.

В процессе фильтрации взвешенные твердые вещества остаются на наружной поверхности мембраны. Если взвешенные вещества являются слизистыми или легко уплотняются на поверхности, может произойти такое же забивание мембраны, как и любого другого фильтрующего материала, что приведет к значительному снижению скорости фильтрации; в такой ситуации процесс должен быть прекращен, возможно, требуется замена мембраны. В редких случаях удастся прочистить мембраны путем обратной промывки. При помощи мембран, используемых для фильтрации, трудно удалить грубодисперсные примеси

или растворимые вещества. Эффективность удаления очень мелких взвешенных твердых частиц, в первую очередь, зависит от диаметра и формы пор, а также от характера фильтровального осадка, образующегося в процессе фильтрации.

В процессе микрофильтрации может иметь место не только процесс фильтрации. Возможно набухание мембраны с изменением ее характеристик и химическое или электрохимическое взаимодействие между мембраной и некоторыми растворимыми веществами или коллоидами, содержащимися в фильтруемой воде. Поэтому микрофильтры имеют два параметра: номинальная и абсолютная производительность. При определении номинальной производительности учитывается даже фильтрация частиц, размер которых меньше размера пор, за счет фильтрующего действия твердых веществ, скапливающихся на поверхности мембраны. Абсолютная производительность - это 100% - ное удаление частиц, размеры которых превышают размеры пор. Номинальную производительность следует определять экспериментально для конкретной системы "мембрана/жидкость".

Как и в других процессах фильтрования воды, скорость фильтрации находится в прямой пропорциональной зависимости от температуры воды (в обратной пропорциональной зависимости - от вязкости) и от перепада давления на мембране. В отличие от других процессов мембранного отделения весь фильтрат (100%), получаемый при микрофильтрации, представляет собой продукт заданного качества.

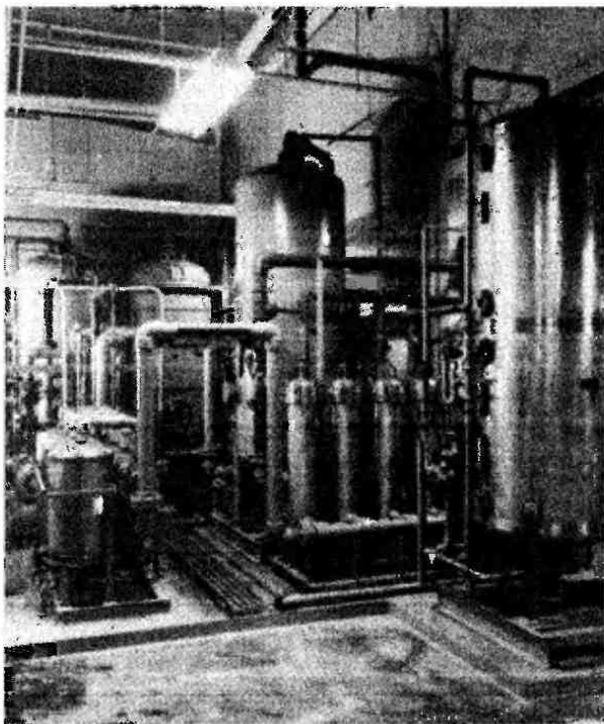


Рис. 15.1. Вода высшей степени очистки необходима на многих участках производства деталей электронных устройств. В показанной системе очистки мембранная фильтрация применяется на последней ступени, после нескольких ступеней процесса ионного обмена. (Публикация с разрешения Bell Laboratories).

Для осуществления мембранной фильтрации на практике перед подачей воды, содержащей твердые вещества, на мембранный фильтр необходимо удалить основную массу взвешенных твердых веществ при помощи глубинных фильтров или фильтров с перегородками (глава 9). Типичный пример устройства для мембранной фильтрации показан на рис. 15.1, как часть общей системы получения воды высшей степени очистки, необходимой при изготовлении интегральных схем. При такой технологии мембранная фильтрация применяется на последней ступени процесса очистки для удаления загрязняющих примесей, которые могут вывести интегральную схему из строя и которые нельзя обнаружить обычными методами анализа. В этом случае мембрана рассчитана на фильтрацию воды для многих систем городского водоснабжения в объеме более 1000 л/кв. см (250000 галлонов/кв. фут), до того как этот показатель вследствие забивания мембраны станет менее 1 л/кв. см (250 галлонов/кв. фут).

### **УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ**

При уменьшении диаметра пор мембраны, т. е. когда он намного меньше  $\approx 0.1$  мкм, значительно возрастает перепад давления, необходимый для получения приемлемой объемной скорости потока. В процессах, где используются мембраны с порами малого диаметра и повышенное давление, так называемых процессах ультрафильтрации (UF), перепады давления должны составлять более 20 фунтов/кв. дюйм (1,4 кг/кв. см). Мембраны с порами малого диаметра предназначены для удаления из воды коллоидов и некоторых органических веществ с высоким молекулярным весом. Однако, из-за малого диаметра пор эти мембраны даже в большей степени подвержены забиванию, чем мембраны, применяемые в процессах микрофильтрации. На некоторых установках эта проблема решается путем обратной промывки мембраны. Мембраны, предназначенные для ультрафильтрации, могут постоянно выходить из строя при чрезмерном нагревании или давлении, что приводит к резкому уменьшению потока.

Характер и форма мембраны, применяемой для ультрафильтрации, оказывают более существенное влияние на получаемые результаты, чем при прямой фильтрации. Для того чтобы обеспечить соответствующую объемную скорость потока, применяемая для ультрафильтрации полупроницаемая мембрана представляет собой толстый слой пористого субстрата, на поверхности которого обычно имеется очень тонкая пленка. Мембраны такого типа считаются анизотропными. Толщина поверхностной пленки может быть менее 0,1 мкм, в то время как толщина субстрата может составлять от 25 до 50 мкм. Обычно требуется дополнительная механическая опора. Поверхностный слой и субстрат часто выполнены из одного и того же материала, причем поверхностный слой у большей части мембран подвергают термической, механической или химической обработке или же обработке несколькими из вышеперечисленных способов.

В процессе ультрафильтрации объемная скорость потока может измениться не только в результате забивания пор мембраны, но и вследствие концентрационной поляризации. Это явление, наблюдающееся в слое воды у поверхности мембраны, возникает в результате локального повышения концентрации отфильтрованных примесей. Это приводит к повышению плотности и вязкости раствора у поверхности мембраны и, следовательно, к уменьшению объемной скорости потока. Для уменьшения концентрационной поляризации разработан целый ряд методов расчета мембран.

### **МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС В ПРОЦЕССАХ МЕМБРАННОГО ОТДЕЛЕНИЯ**

При микрофильтрации и фильтрации через глубинные фильтры или фильтры с перегородками поток воды поступает перпендикулярно фильтрующей по-

верхности, и вся поступающая на обработку вода проходит через барьер и очищается. В противоположность этому, при ультрафильтрации и при обратном осмосе поток воды, поступающей для фильтрации, движется в направлении, поперечном или параллельном поверхности мембраны, причем только часть его, отделяющаяся от основного потока, проходит через мембрану. Высокая скорость поперечного потока поддерживается либо за счет рецикла, либо за счет избыточного сброса части воды; благодаря высокой скорости у поверхности загрязнение поверхности будет минимальным и в то же время уменьшается влияние концентрационной поляризации. При применении такой технологии не обеспечивается фильтрация всего объема поступающей жидкости. Отношение объема прошедшей через фильтр воды ("пермеат") (этот термин применяется для воды, получаемой после фильтрации с использованием полупроницаемых мембран, вместо термина «фильтрат») к объему воды, поступившей на очистку, называют коэффициентом восстановления качества воды (выходом продукта),  $R$ . На рис. 15.2 представлена схема системы ультрафильтрации. Показанный на этой схеме баланс масс относится и к процессу ультрафильтрации, и к процессу обратного осмоса.

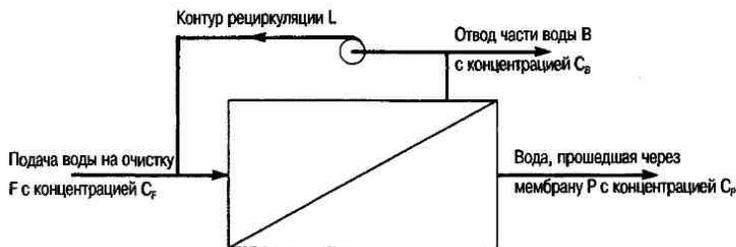


Рис. 15.2. Схема системы ультрафильтрации или обратного осмоса с контуром рециркуляции для поддержания высокой объемной скорости потока в поперечном направлении к поверхности мембраны. Условные обозначения:  $C$  - концентрация растворенного вещества, мг/л;  $F$  - расход подаваемой на очистку воды, галлоны/мин с  $C_f$ , мг/л;  $P$  - объемная скорость потока воды через мембрану, галлоны/мин с  $C_p$ ;  $B$  - отвод части воды с  $C_b$ , мг/л;  $L$  - степень рециркуляции, галлоны/мин;  $R$  - коэффициент восстановления  $= P/F$ ;  $CR$  - концентрационное отношение  $= C_b/C_f$

Ниже приведены формулы, относящиеся к этой схеме:

1. Предположим, что задерживаются ионы всех загрязняющих веществ, содержащихся в воде, поступающей на очистку, и ни один из них не проходит через мембрану:

$$CR = C_b/C_f = F/B \quad (1)$$

$$F = P(CR/(CR - 1)) \quad (2)$$

$$CR = (1/(1 - R)) \quad (3)$$

В этом примере полное задерживание ионов загрязняющих веществ возможно в том случае, если речь идет об органических веществах с молекулярным весом 10,000, это условие в равной степени относится и к ультрафильтрации, и к обратному осмосу.

2. Если задерживаются не все ионы загрязняющих веществ, например, в системе обратного осмоса задерживаются 80% ионов нитратов (коэффициент задерживания - 0.8, коэффициент прохода - 0.2), концентрационное отношение для каждого вида ионов следует определять путем анализа; но оно не бу-

## МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

дет превышать отношение  $F/B$ . Это отношение определяется по формуле:

$$CR = (F/B) \times \text{коэффициент задерживания} \quad (4)$$

### **КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК**

Имеются четыре основные конструкции систем ультрафильтрации и обратного осмоса.

1. **Трубчатая конструкция больших размеров (Рис. 15.3):** Полые пористые трубы диаметром до 1 дюйма, концы которых закреплены в опорных трубных решетках; мембраны находятся на внутренней поверхности каждой трубы. Растворенное вещество, прошедшее через мембрану, поступает в сборник, а концентрат выгружается на концах труб, откуда его можно направить на уничтожение или переработку. Каждую трубу можно демонтировать отдельно и очистить физическим или химическим способом. Такая конструкция применяется в химических процессах и при очистке сточных вод, но для очистки пресной или морской воды используется редко.
2. **Пластинчатая конструкция (Рис. 15.4):** Эта конструкция мембраны в некотором смысле выполнена по типу рамного фильтр-пресса малых размеров. При таком конструктивном решении мембраны находятся по обеим сторонам плоского пористого субстрата, который накапливает воду, прошедшую через мембрану; из большого числа таких "сэндвичей" собирают фильтрующий патрон, где между ними имеются зазоры непостоянной величины для

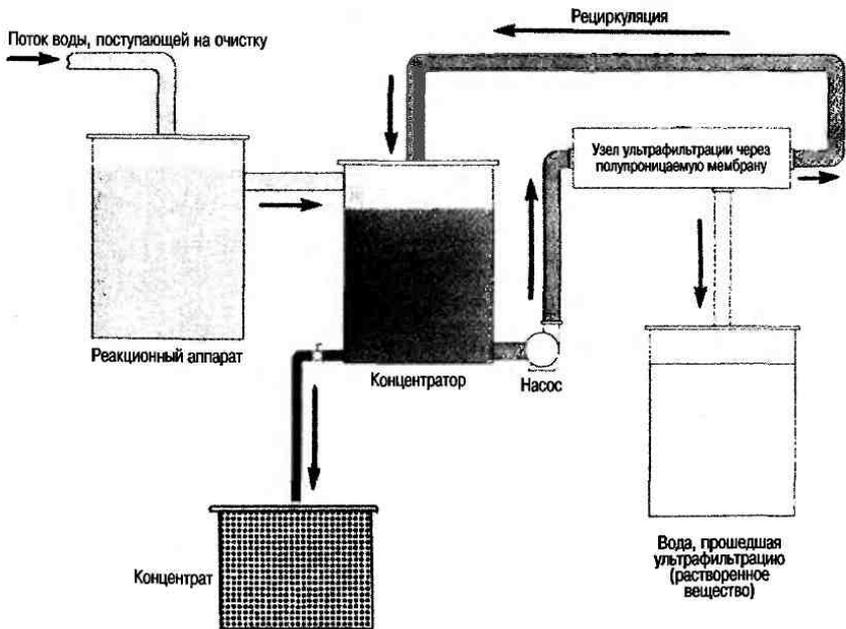


Рис. 15.3. Трубчатая конструкция. Мембранные трубы размещены в модулях из поливинилхлорида (ПВХ). Можно установить дополнительную трубу или заменить какую-либо трубу, не заменяя весь модуль

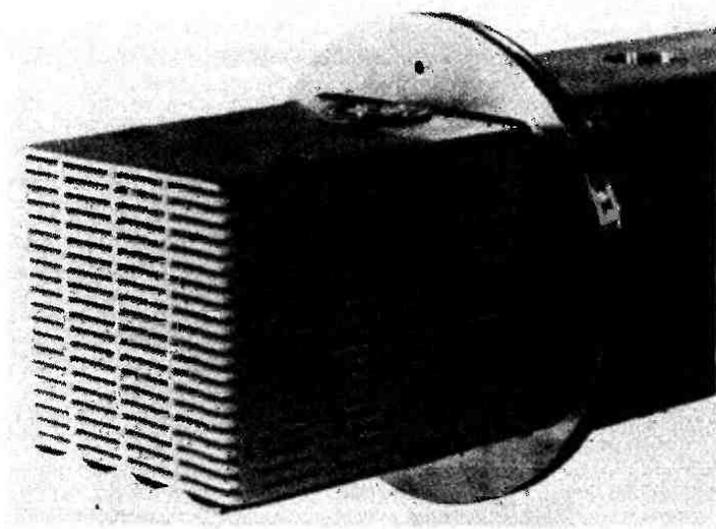


Рис. 15.4. Пластинчатая конструкция; показана установка фильтрующего патрона в корпус. (Публикация с разрешения Dorr-Oliver, Incorporated.)

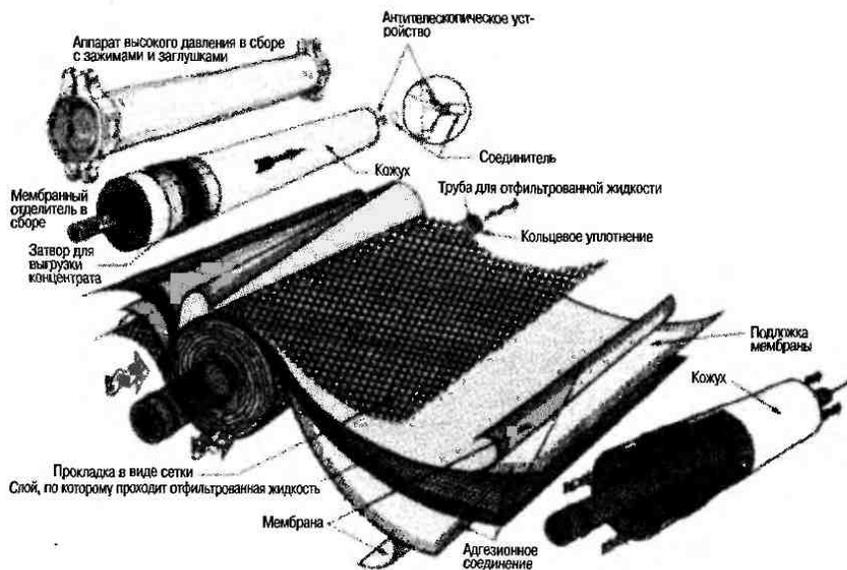
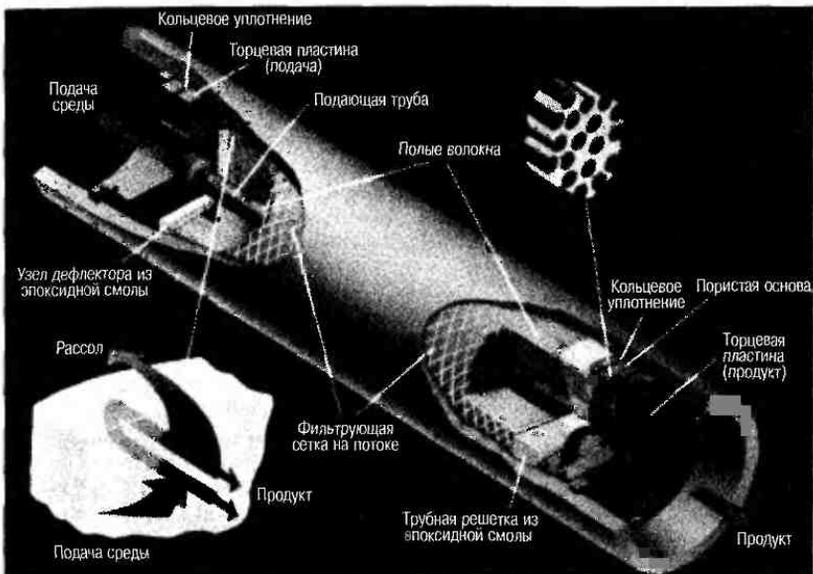


Рис. 15.5. Узел мембраны, где намотка не завершена и видны отдельные слои, наматываемые на трубу для сбора жидкости, прошедшей через мембрану. Показаны два элемента фильтра (внешний вид мембраны в сборе). На разрезе показаны слои и указано, какое отношение они имеют к фильтруемой жидкости и к концентрату. (Публикация с разрешения Osmonics, Inc.)



**Рис. 15.6.** Конструкция мембран из волокон с поллой сердцевиной. На этих двух фотографиях показаны волокна в натуральную величину и так, как они выглядят под микроскопом (Публикация с разрешения Dupont Company.)

прохода поступающей на очистку воды, и рециркуляции. Мембраны такой конструкции скорее рассчитаны на применение в производстве пищевых продуктов (например, в молочной промышленности), а не при очистке воды или сточных вод.

3. *Спиральная конструкция (Рис. 15.5):* Эта конструкция представляет собой очень интересную модификацию пластинчатой конструкции. Сэндвич «мембрана - пористый коллектор - мембрана», герметизированный с трех сторон, покрыт сверху прокладкой в виде сетки и намотан на трубу коллектора таким образом, что открытый край сэндвича примыкает к трубе. Подаваемый раствор проходит по сетчатой прокладке и проникает через поверхности мембран, расположенных по обеим сторонам, при этом избыток концентрата выгружается на противоположном конце намотанного фильтрующего патрона.
4. *Мембраны из волокон с полой сердцевинкой (Рис. 15.6):* В этой системе сотни волокон с полой сердцевинкой, размером с человеческий волос, соединены в пучок U - образной формы; концы волокон фиксированы в пластике таким образом, чтобы ничто не препятствовало свободному движению волокон. Такой узел, состоящий из волокон и трубных решеток, монтируется в цилиндрическом аппарате высокого давления. В этом аппарате имеется входное отверстие для нагнетания среды, отверстие для выпуска солей и отфильтрованной жидкости; отделения аппарата надлежащим образом изолированы во избежание попадания солей в отфильтрованную жидкость. За счет того, что тонкие волокна имеют большую площадь поверхности, общая площадь поверхности мембраны составляет примерно 5000 кв. футов на кубический фут объема фильтрующего патрона. Для того чтобы обеспечить заданный выход продукта, несколько фильтрующих патронов устанавливаются параллельно в виде батареи; для получения требуемого коэффициента восстановления качества и степени задерживания загрязняющих веществ несколько батарей могут работать последовательно. Это - общая характеристика систем обратного осмоса в сравнении с системами ультрафильтрации.

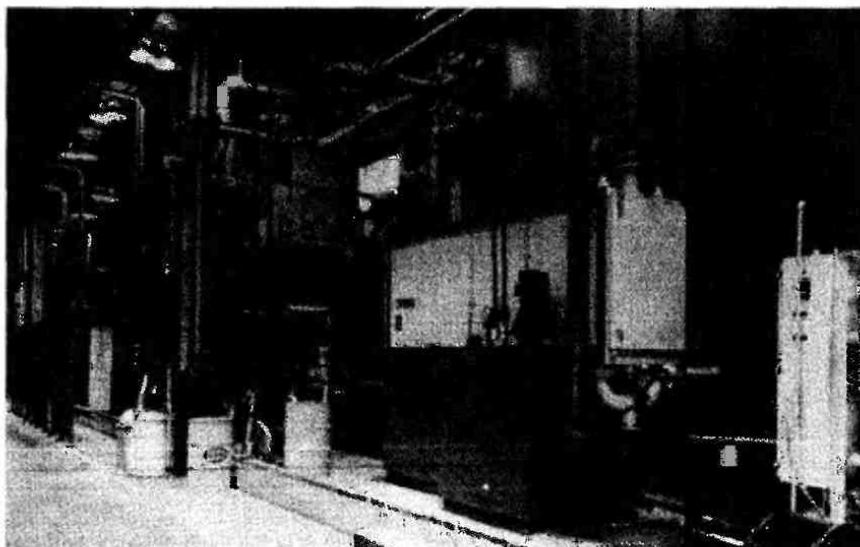


Рис. 15.7. Система ультрафильтрации, используемая для поддержания концентрации и удаления из краски твердых частиц. (Публикация с разрешения Авбог, Инс.)

## МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

На рис. 15.7 показана типичная установка для ультрафильтрации. Эта установка непрерывного действия применяется в автомобильной промышленности для отделения из промывной воды путем фильтрации специальной краски, наносимой методом электроосаждения; таким образом извлекают краску и предупреждают повышение концентрации солей в воде. Эта установка используется также для фильтрации самой краски из ванны для нанесения покрытий способом окунания с целью поддержания концентрации при уменьшении содержания краски в чане.

На рис. 15.8 представлена технологическая схема процесса, в котором ультрафильтрация применяется в сочетании с известковым умягчением воды. Вместо обычной установки для умягчения воды известью (Глава 10), продолжительность пребывания в которой составляет от 60 до 90 минут, установлен реакционный сосуд, емкость которого намного меньше, а продолжительность пребывания в нем составляет 10 - 15 минут; в этом аппарате поддерживается высокая плотность осадка (объем осадка - примерно 15%). Полученную воду в полном объеме подают насосами на станцию ультрафильтрации, с которой выходит отфильтрованная и умягченная известью вода. Часть осадка возвращают в реакционный сосуд для умягчения известью, а часть сбрасывают в виде отходов для поддержания баланса твердых веществ. Ультрафильтры регулярно промывают обратным потоком, и, кроме того, как правило, один раз в неделю проводят химическую очистку.

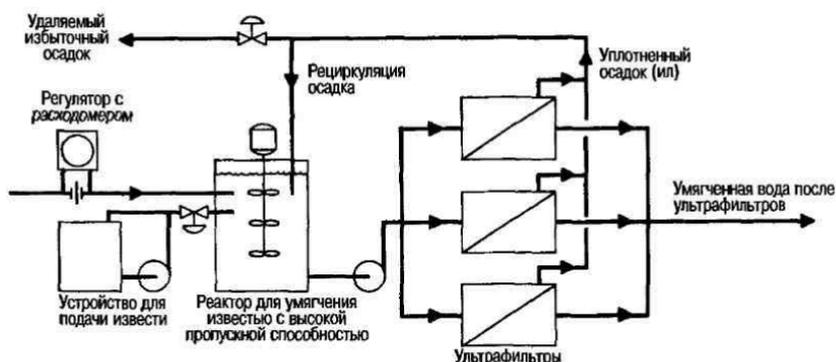


Рис. 15.8. Схема системы ультрафильтрации, в которой имеется реактор с высокой концентрацией извести для умягчения воды

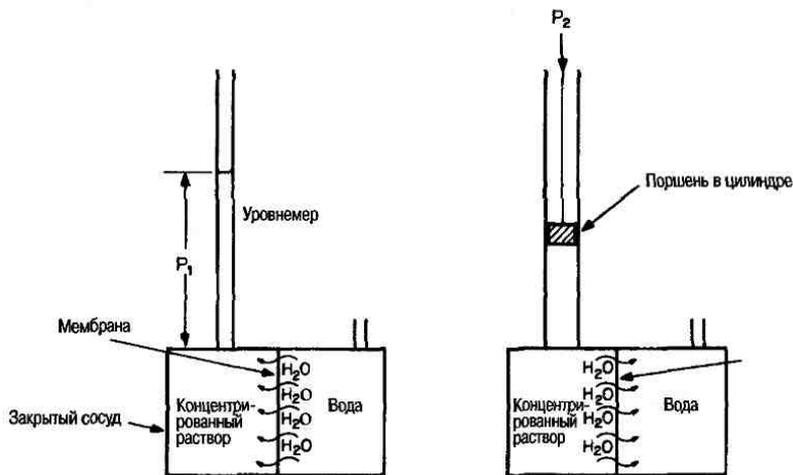
## ОБРАТНЫЙ ОСМОС

Осмоз представляет собой процесс, в котором растворитель пропускают через фильтр для отделения более концентрированного раствора от более слабого; схема потока растворителя рассчитана таким образом, чтобы обеспечить снижение концентрации сильного раствора. Расход растворителя в отдельных камерах, где находится раствор, можно определить по увеличению объема жидкости в отделении для более сильного раствора. Если в этих отделениях имеются стояки, то растворитель будет поступать до тех пор, пока уровень в отделении для более сильного раствора не превысит уровень в отделении для слабого раствора на величину, которая соответствует осмотическому давлению, см. Рис. 15.9.

При обратном осмосе (RO) под действием движущей силы, т. е. перепада давления на фильтре, вода перетекает из более сильного раствора в более сла-

бый. Следовательно, необходимо создать давление выше осмотического. Перепад давления на фильтре зависит от разности концентраций и часто превышает 300 фунтов/кв. дюйм (21 кг/кв. см). Если общее количество растворенных твердых веществ в каждом из этих растворов разное, то средний перепад давления равен примерно 10 фунтов/кв. дюйм на каждые 1000 мг/л, составляющих эту разницу. Отсюда следует, что одним из основных факторов, влияющих на эксплуатационные затраты, является стоимость энергии, необходимой для подачи насосами; кроме того, эксплуатационные затраты зависят от затрат на удаление сточных вод (обычно их объем составляет около 25% объема воды, поступающей на обработку), на амортизацию и замену фильтров. Для того чтобы эти затраты были оптимальными, системы обратного осмоса, в основном являются двухступенчатыми, см. Рис.15.10. Может появиться желание снизить давление с целью экономии энергии, однако следует помнить, что (при прохождении через фильтр) очень важно поддерживать расчетный перепад давления, так как снижение этого рабочего параметра приводит не только к снижению производительности, но и к повышению количества солей, не задерживаемых фильтром. Это показано на рис. 15.11. Если в результате намеренного регулирования расхода происходит повышение обратного фильтрационного давления, то количество солей, проходящих через фильтр (не задерживаемых фильтром) также увеличивается. Поэтому регулирование перепада давления при прохождении через фильтр имеет очень важное значение для обеспечения оптимальных рабочих характеристик.

Перепад давления при прохождении через фильтр зависит от типа используемой мембраны. При обратном осмосе вода проходит не через поры мембраны, по крайней мере, не через поры в том смысле, в каком мы их себе представляем. Вода проходит в результате процесса диффузии через вакансии молекулярной структуры материала, из которого изготовлена мембрана, со скоростью одна молекула в какой-либо момент времени. Структура аморфных полимеров характеризуется потоком вакансий, они не являются постоянными, в то время

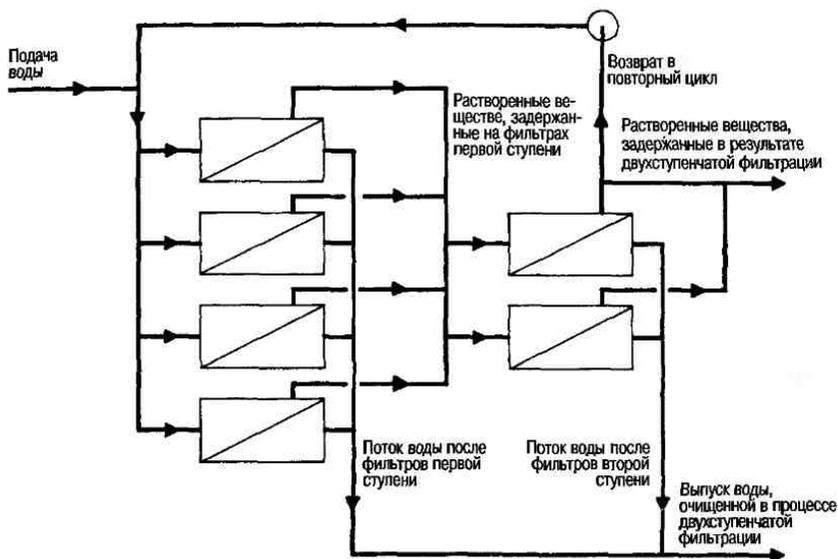


Осмоз: молекулы воды проходят через полупроницаемую мембрану и разбавляют сильный раствор до тех пор, пока осмотическое давление  $P_1$ , не достигнет такой величины, при которой проход молекул ограничен

Обратный осмос: при более высоком давлении  $P_2$  молекулы воды проходят через ту же самую полупроницаемую мембрану в обратном направлении, при этом происходит очистка воды

Рис. 15.9. Простое сравнение осмотического давления в процессах осмоса и обратного осмоса

## МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ



**Рис. 15.10.** Технологическая схема системы для двухступенчатого процесса обратного осмоса, обеспечивающая оптимальные затраты на энергию и восстановление качества воды

как в кристаллических веществах вакансии представляют собой пустоты (междоузлия) в кристаллических решетках, и их число, местоположение и размеры, в основном, являются постоянными. Мембраны, применяемые в процессах обратного осмоса, изготовлены из аморфных полимеров, но в них обычно имеются отдельные участки, которые имеют кристаллическую структуру или менее четко выраженное аморфное строение.

Для изготовления мембран наиболее часто используются ацетат целлюлозы, триацетат и полиамидные полимеры. В таблице 15.1 указаны наиболее важные характеристики этих материалов. Необходимо внимательно отслеживать изменения рабочей температуры, так как при превышении предельно допусти-



**Рис. 15.11.** Влияние отклонений расчетного давления на производительность и качество воды после фильтрации

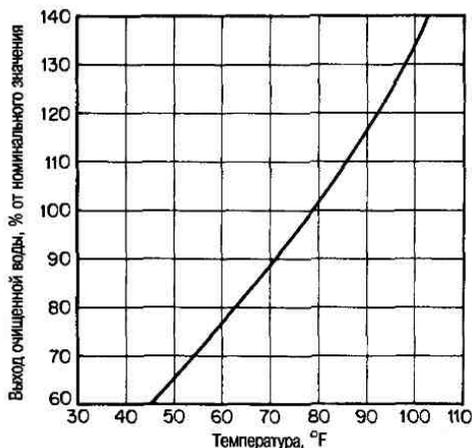
мой температуры и при ограничении потока в результате снижения температуры фильтр выходит из строя (рис. 15.12). При более высоких температурах используются мембраны из полисульфона. При изменении рабочих значений pH в более широких пределах можно использовать мембраны из полиэтилена и полифурана.

Мембраны, применяемые в процессах обратного осмоса, подвержены старению; в процессе старения происходит уплотнение поверхности и ослабление потока. При давлении до 200 фунтов на кв. дюйм это еще не очень заметно, но при давлении 400 фунтов на кв. дюйм возможно снижение производительности на 10%, а через год работы в таком режиме - на 40%. Следовательно, проектирование системы обратного осмоса должно осуществляться с учетом такого уплотнения, чтобы гарантировать нормальную работу установки в течение предполагаемого срока службы мембран.

**Таблица 15.1.** Характеристики мембран, применяемых в процессе обратного осмоса (Из расчета задерживания 90% растворенных веществ)

	Тип мембраны		
	Полье ацетилцеллюлозные волокна	Полье полиамидные волокна	Спиральная намотка из ацетилцеллюлозы
Поток при давлении 400 фунтов/кв. дюйм	1.5	1.0	15-18
Противодавление, фунт/кв. дюйм	75	50	0
Пределы изменения величины pH	4-7,5	4-11	4-6,5
Максимальная температура, °F	100°	110°	100°
Cl <sub>2</sub> , мг/л, макс.	1,0	0,1	1,0
Биологическая стойкость	Хорошая	Очень хорошая	Отличная
Обратная промывка	Не дает эффекта	Не дает эффекта	Дает хорошие результаты
Индекс плотности осадка (SDI)	4,0	4,0	7,0

Другое название процесса обратного осмоса - гиперфильтрация - указывает на то, что речь идет о процессе фильтрации под высоким давлением. Однако не-



**Рис. 15.12.** Влияние температуры на выход очищенной воды при постоянном давлении, на общее количество твердых растворенных веществ и на их извлечение

## МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

обходимо отличать этот процесс от процесса ультрафильтрации, в котором давление ниже и применяются другие мембраны, так как путем ультрафильтрации практически невозможно удалить растворенные вещества с низким и средним молекулярным весом, тогда как при обратном осмосе задерживаются даже ионы веществ с низким молекулярным весом. На Рис. 15.13 показаны различия между рабочими характеристиками мембран, используемых при ультрафильтрации и при обратном осмосе.

Основным параметром полупроницаемой мембраны является количество солей, которое она задерживает или удаляет; мембрана одного типа может задерживать большее число определенных ионов, чем мембрана другого типа; см. Таблицу 15.2; этот параметр зависит от присутствия в поступающей на обработку воде других ионов. Как правило, чем больше поток воды через мембрану определенного типа, тем меньше количество солей, задерживаемых мембраной; это означает, что содержание солей в концентрате снижается и, соответственно, ухудшается качество обработки воды. И наоборот, при постоянном перепаде давления на мембране проходящий через мембрану поток воды уменьшается с увеличением количества солей, задерживаемых мембраной. Эти характеристики зависят от типа полимера, из которого изготовлена мембрана, а также от способов его производства и обработки. При проектировании технологических установок для электролиза следует учитывать свойства различных материалов, используемых для изготовления мембран, чтобы исключить возможность концентрационной поляризации, накипеобразования и засорения.

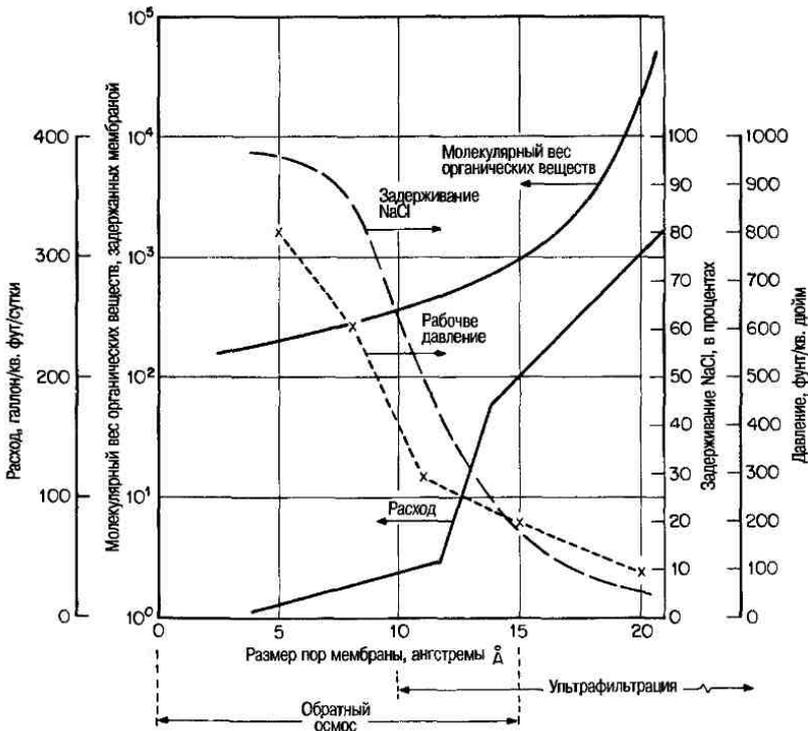


Рис. 15.13. Сравнение рабочих характеристик мембран, используемых при ультрафильтрации и при обратном осмосе (источник: Osmosis, Inc.)

Таблица 15.2 Типичные данные о проходе ионов\* через мембрану в процессе обратного осмоса

Ионы	Количество ионов, проходящих через мембрану, в процентах	Количество ионов, задерживаемых мембраной, в процентах
Аммоний	8	92
Натрий	5	95
Калий	5	95
Магний	3	97
Стронций	3	97
Кальций	2	98
Нитрат	15	85
Метасиликат	10	90
Хлорид	5	95
Фторид	5	95
Бикарбонат	5	95
Сульфат	3	97
Фосфат	1	99

\* За исключением ионов тяжелых металлов, которые в пресной воде часто присутствуют не в виде ионов, а в виде коллоидных соединений, и, следовательно, могут стать причиной засорения мембраны.

*Примечание:* Газы CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> обычно легко проходят через мембрану, и фактически может иметь место повышение их концентрации в очищенной воде. То же самое относится и к некоторым органическим веществам, размер частиц которых меньше диаметра пор; в очищенной воде может, например, накапливаться фенол.

## ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ МЕМБРАН

Так как мембраны имеют поры очень малого размера, то во избежание реакций осаждения или образования накипи необходимо обеспечить стабильную подачу воды, не содержащей загрязнений. Характерной конструктивной особенностью является возможность очистки поверхности за счет высокой скорости потока подаваемой воды; благодаря этому удается избежать загрязнения поверхности, но это не означает полного решения проблемы.

Склонность мембраны к засорению содержащимися в воде частицами определяется при помощи специальной технологии фильтрации, при которой определяют индекс плотности осадка (SDI). В ходе такого исследования пробу воды под постоянным давлением 30 фунтов на кв. дюйм пропускают через мембранный фильтр с порами размером 0,45 мкм. Фильтрат собирают в мерном сосуде емкостью 500 мл, причем время, в течение которого собирают первую пробу объемом 500 мл, составляет 15 минут, t<sub>15</sub>. На основе этих данных рассчитывают индекс плотности ила (SDI); формула для расчета приведена ниже:

$$SDI = \left( \frac{t_{15} - t_0}{t_{15}} \right) \times 6.7$$

(Коэффициент 6.7 используется только при испытании в течение 15 минут).

На основе данных, представленных в Таблице 15.2, можно сделать вывод, что мембраны, намотанные в виде спирали, как правило, могут работать и при более высоком индексе плотности ила (SDI), по сравнению с используемыми в процессе обратного осмоса мембранами из полых волокон. При SDI > 10 всегда необходима предварительная фильтрация, но в случае применения мембран из полых волокон предварительная фильтрация может потребоваться даже при SDI > 4.

Как показано на рис. 15.2, растворенные твердые вещества, задерживаемые мембраной в процессе обратного осмоса, остаются в отводимой воде, следова-

## МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

тельно, концентрация этих веществ в отводимой воде у поверхности мембраны может привести к осаждению. Как правило, индекс Ланжелье (Глава 4) концентрата должен быть отрицательным. При обессоливании солоноватой или морской воды вместо индекса Ланжелье следует использовать индекс Стифа-Дэвиса. Для получения отрицательного индекса в поступающую на очистку воду добавляют кислоту, нередко вместе с небольшим количеством полифосфата. Важно проверить стабильность  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  в отводимой соленой воде. Метод оценки возможности осаждения солей из отводимой соленой воды указан в стандартах ASTM, метод D-3739-78 ASTM. Могут возникнуть определенные трудности при определении точной дозировки кислоты для коррекции индекса, так как  $\text{CO}_2$ , образующийся в ходе реакции с кислотой в виде побочного продукта и способствующий снижению pH, не задерживается мембраной и попадает в очищенную воду.

Даже при проведении предварительной фильтрации и регулировании индекса Ланжелье существует вероятность загрязнения тяжелыми металлами (Fe, Mn), диоксидом кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и органическими веществами. Последние могут стать питательной средой для микробов, поэтому часто требуется проведение дезинфекции. Для некоторых мембран концентрация хлора не должна превышать 0,1 мг/л, поэтому следует применять неокисляющие биоциды. Иногда для периодической дезинфекции применяют формальдегид.

Неотъемлемой частью программы технического обслуживания мембран является химическая очистка. Способ проведения этой операции зависит от характера образовавшихся отложений; для химической чистки можно использовать детергенты, биоциды, кислоты и щелочи.

Установки обратного осмоса широко применяются для обессоливания солоноватой воды с последующим использованием ее в системах промышленного и питьевого водоснабжения, для предварительной обработки пресной воды перед подачей в деминерализаторы с целью снижения расхода химикатов и минимизации объемов сточных вод с высокой концентрацией загрязнений и для очистки сточных вод. В настоящее время в эксплуатации находится целый ряд городских установок обратного осмоса, самая большая из них – в Рияде, Саудовская Аравия, ее пропускная способность – около 12 млн. галлонов/сутки (31 куб. м/мин).

В Таблице 15.3 представлены данные анализа воды после обработки на установках обратного осмоса с целью снижения нагрузки на деминерализатор. Хотя обработка на установке обратного осмоса является экономически выгодной за счет уменьшения количества химикатов, необходимых для регенерации (Глава 9), у этой технологии есть еще одно преимущество – она обеспечивает снижение содержания органических веществ и коллоидного диоксида кремния; это приобретает все большее значение и при выборе установки для предварительной обработки воды перед подачей в деминерализатор нередко является решающим фактором в пользу установки обратного осмоса. (О воде высшей степени очистки см. Главу 20).

**Таблица 15.3** Типичные данные анализа воды после обработки на установке обратного осмоса

	Составляющая, мг/л	
	Вода до обработки	Вода после обработки
Жесткость, в виде $\text{CaCO}_3$	380	20
Щелочность, в виде $\text{CaCO}_3$	215	16
Общая электролитическая составляющая, в виде $\text{CaCO}_3$	445	29
Диоксид кремния, в виде $\text{SiO}_2$	25	3
pH	7.2	6.0
$\text{CO}_2$	25	25
$\text{CO}$ , мг/л в виде $\text{O}_2$	6	0

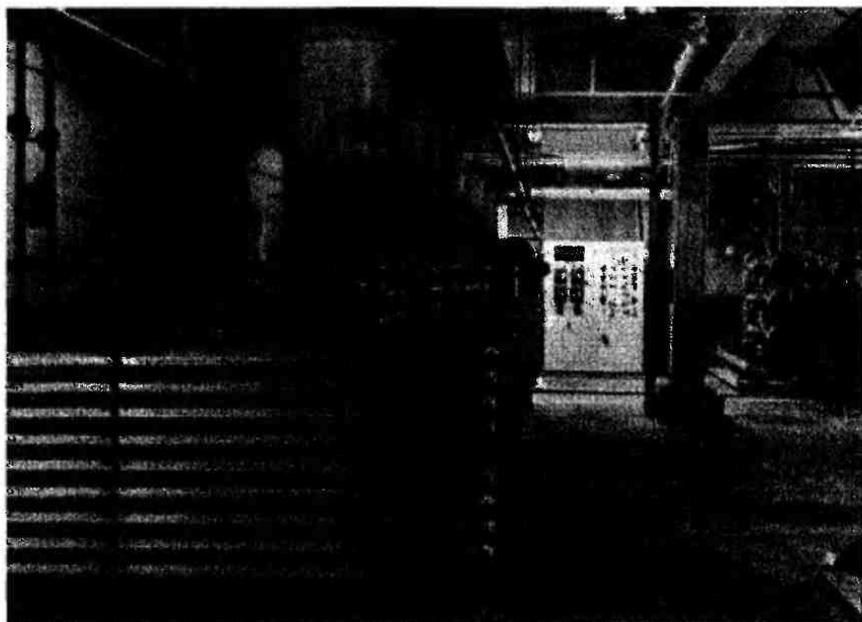


Рис. 15.14 Система обратного осмоса, предназначенная для очистки сточных вод с последующей рециркулирующей концентрата и использованием очищенной воды для разбавления частично очищенных сточных вод (Публикация с разрешения Green Bay Packaging Inc.)

Таблица 15.4 Эффективность очистки сточных вод целлюлозно-бумажного завода на установке обратного осмоса

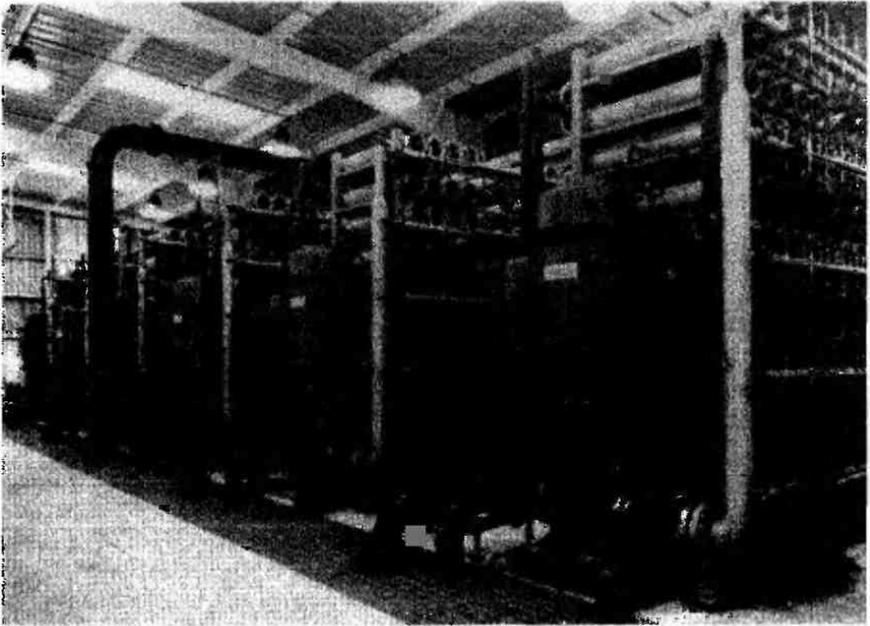
Составляющая	25 февраля 1976			21 июля 1976		
	Вода до обработки	Очищенная вода	Концентрат	Вода до обработки	Очищенная вода	Концентрат
Растворимые твердые вещества*	54400	372	66900	47600	246	61355
Натрий*	6500	62	8000	6000	58	7750
БПК <sub>5</sub> *	13900	1005	17600	11467	775	15900
Цветность	112500	65	146800	83000	52	108000
pH	5,8 (5,5-6,0)	4,1 (4,0-4,8)	—	—	—	—

\* В миллиграммах на литр.

Примечание. Частично очищенные на установке сточные воды после корректировки величины pH можно направлять на городскую станцию очистки сточных вод.

Источник: William R. Nelson, Green Bay Packing Inc., персональная связь.

На Рис 15.14 показано применение установки обратного осмоса для очистки сточных вод; на нем представлена система обратного осмоса, работающая на бумажной фабрике и предназначенная для снижения общего количества растворенных твердых веществ (TDS) в сточных водах фабрики. В Таблице 15.4 приведены данные анализа воды, выходящей с этой установки. На опреснительной установке производительностью 100 млн. галлонов/сутки (262 куб. м/мин) в г. Юма, штат Аризона, планируют использование систем обратного осмоса нескольких типов в модульном исполнении для сравнения их рабочих характе-

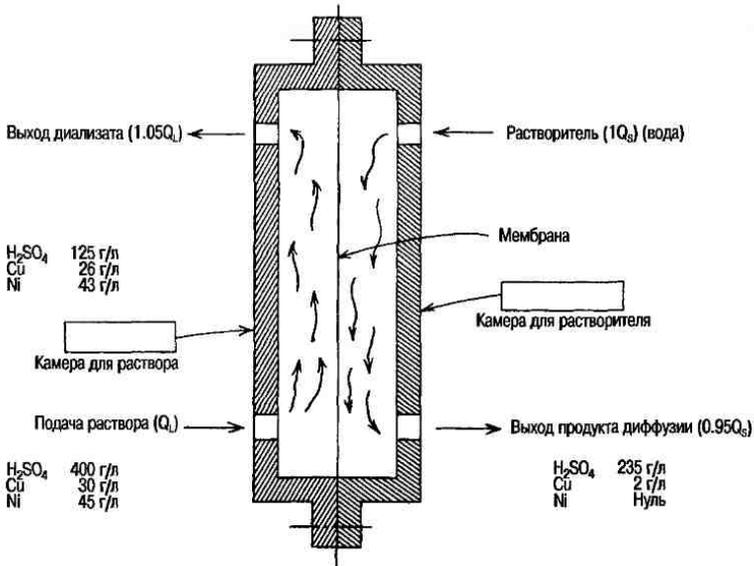


**Рис. 15.15** Установка для опреснения морской воды в г. Ки Вест, штат Флорида, состоящая из шести мембранных разделителей, каждый из которых имеет отдельный насос высокого давления и отдельную систему управления; производительность каждого мембранного разделителя - 0,5 млн. галлонов питьевой воды в сутки. (Публикация с разрешения *Water Services of America and DuPont.*)

ристик. Эта установка предназначена для частичного обессоливания воды в реке Колорадо; ставится задача снижения содержания минеральных солей в речной воде до такого уровня, чтобы эту воду можно было использовать для сельскохозяйственных нужд на мексиканских фермах, расположенных ниже по течению реки. Крупнейшая установка для опреснения морской воды с применением процесса обратного осмоса производит 3 млн. галлонов/сутки питьевой воды для Ки Вест, штат Флорида (Рис. 15.15).

## **ДИАЛИЗ**

Диализ редко используется для очистки или восстановления качества воды. Однако этот процесс мембранного отделения можно использовать для очистки концентрированных химических растворов с целью устранения серьезных проблем, возникающих при их удалении. Поэтому диализ находит свое применение при обработке воды (Рис. 15. 16). В простом процессе диализа движущей силой является градиент концентрации при проходе через мембрану. В мембране имеются поры, через которые могут диффундировать растворенные вещества. Ионы с большим ионным радиусом диффундируют медленнее, чем ионы с меньшим радиусом, следовательно, существует возможность разделения различных видов ионов. Растворенные вещества или коллоиды, ионы которых имеют слишком большой размер и не могут проникать через поры мембраны, остаются в концентрате. Некоторое количество воды под действием осмотического давления может проходить в направлении, противоположном направлению потока ионов.



**Рис. 15.16.** Камера для простого диализа, в процессе которого происходит отделение свободной кислоты из образующегося на нефтеперерабатывающих заводах кислого раствора, содержащего медь. (Чемберлин Н.С. и Вромен Б.Х.: "Проведение процесса диализа на Ваших установках", *Смет. Енг.*, 4 мая 1959 г)

Для процесса диализа наиболее часто используются мембраны из гидратного целлофана, хотя возможно применение полупроницаемых мембран практически любого типа. Химические свойства этого материала были модифицированы, для того чтобы придать поверхности определенные свойства и получить размер пор, необходимый для конкретного процесса отделения. Кроме того, эти мембраны можно растягивать для изменения скорости диффузии. Избирательность такой мембраны в значительной степени зависит от размера пор. Все проблемы, о которых говорилось выше при рассмотрении других процессов мембранного отделения, присущи также и процессу диализа.

В текстильной промышленности диализаторы используются для извлечения едкого натра из ванны для мерсеризации; NaOH проходит через мембрану в поток обработанной воды, а органические остатки остаются в растворе, подлежащем удалению.

## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

При электродиализе движущей силой является электричество. Полупроницаемые мембраны, обладающие анионо- и катионообменными свойствами, поочередно устанавливаются в фильтр-пресс, так чтобы между ними оставались узкие проходы для воды (Рис. 15. 17). Если на электроды с каждой стороны пакета мембран подавать постоянный ток, то анионы мигрируют в направлении анода, а катионы - в направлении катода. Так как катионообменная мембрана проницаема только для катионов, а анионообменная мембрана - только для анионов, поочередное расположение мембран способствует концентрации и разбавлению в чередующихся ячейках пакета, как показано на рисунке. Количество солей (катионы плюс анионы), удаляемых из воды, зависит от объемной

## МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

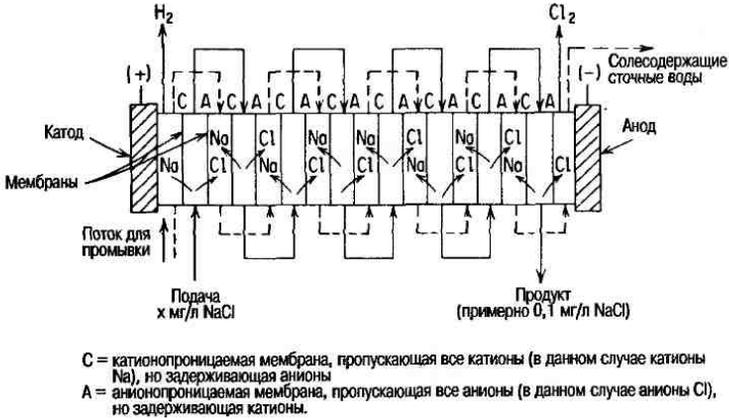


Рис. 5.17 Схема пакета мембран, обладающих избирательной проницаемостью, собранных по типу установки для электродиализа

скорости потока через эти узкие ячейки или каналы, от числа пакетов и величины движущей силы (электрического тока и напряжения) (Рис. 15.18).

Для того чтобы расход электроэнергии был минимальным, конструкторы сделали каналы очень узкими. По мере снижения концентрации солей в проходах для продуктовой воды, ее электропроводность снижается, а расход электроэнергии, необходимой для удаления избытка соли, увеличивается. При слишком большой величине тока может начаться процесс электролиза (образование  $H_2$  и  $O_2$  из молекул воды), снижающий общий КПД.



Рис. 15.18 Обычное потребление энергии при электродиализе в зависимости от концентрации твердых растворенных веществ в подаваемой на обработку воде (TDS, в ионной форме),  $t=60\text{ }^{\circ}\text{F}$ , удаление 83% TDS (Источник: Ionics, Inc.)

Концентрационная поляризация препятствует процессу электродиализа даже в большей степени, чем другим процессам мембранного отделения. Концентрационная поляризация становится причиной возникновения потенциала мембраны, противоположного приложенному. Концентрационная поляризация и объемная диссоциация воды, о которых говорилось выше, усиливают тенденцию к образованию накипи, так как при высокой концентрации кальция в каналах для соляного раствора снижается растворимость карбоната кальция или, например, сульфата кальция.

Отложения карбоната кальция, образующиеся при выпадении в осадок гидроксида магния, вероятнее всего появляются на поверхности раздела «концентрат - анионообменная мембрана», так как здесь высокая величина pH (ионы  $OH$ ). Образование накипи или отложений на поверхностях мембран снижают перенос ионов и повышают расход электроэнергии. Эту проблему можно легко решить при помощи уникального метода, который называют изменением полярностей. Через каждые 15 - 20 минут электрическая полярность пакета мембран меняется, и в то же время меняется направление подаваемого потока, потока соляного раствора и потока электродной воды.

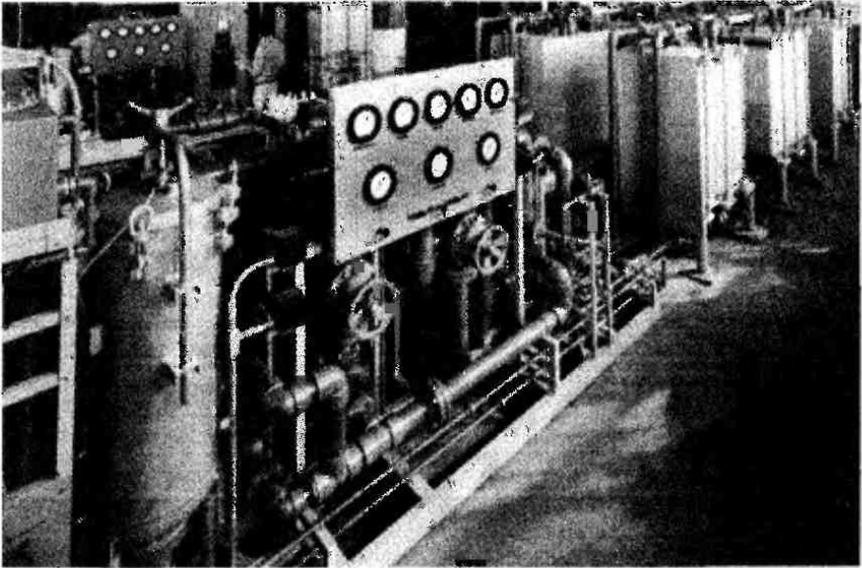


Рис. 15.19 Комплектная установка для электродиализа с фильтром на входе, системой регулирования и пакетами мембран (слева направо). (Публикация с разрешения Ionics Inc.)

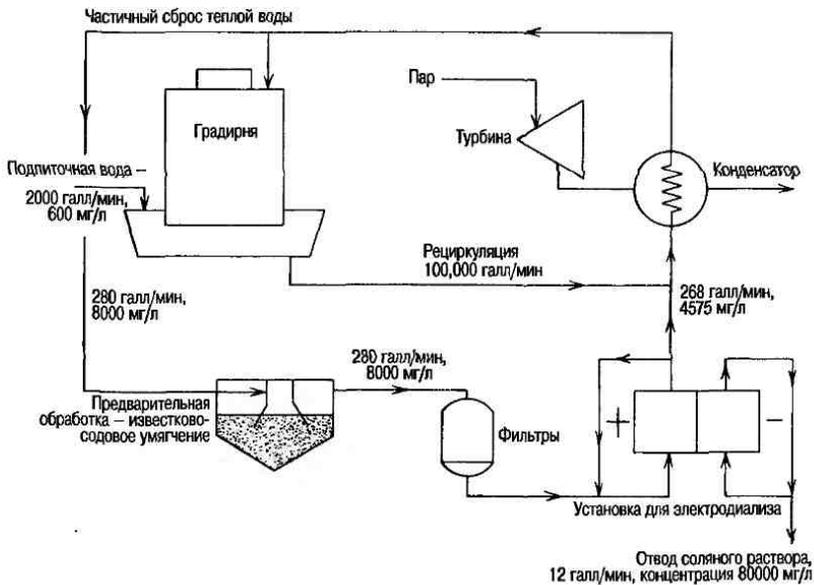


Рис. 15.20 Схема градирни с обессоливанием бокового потока с повышением концентрации соляного раствора. Цифры, указанные на схеме, могут меняться в зависимости от состава подпиточной воды, возможностей для предварительной обработки, свойств металлов, использованных в системе охлаждения, и решения вопросов, связанных с работой контура котловой воды более высокой степени чистоты

## МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Благодаря усовершенствованию конструкций отдельных мембран и пакетов мембран влияние концентрационной поляризации удалось свести к минимуму. Были изобретены методы стабилизации тенденций к накипеобразованию и способы очистки пакетов мембран в процессе работы без отключения установки. С целью повышения надежности и снижения затрат были сконструированы специальные камеры для каждого конкретного случая применения.

### ЛИТЕРАТУРА

---

- Argo, D. G., and Moutes, J. G.: "Wastewater Reclamation by Reverse Osmosis," *J. Water Pollut. Control Fed.*, 51, (3), (590) (March 1979).
- Birkett, J. D.: "Electrodialysis - an Overview," *Ind. Water Eng.*, September 1977.
- "Calculation and Adjustment of the Langelier Saturation Index for Reverse Osmosis," ASTM D3739-78. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 31. American Society for Testing and Materials Philadelphia. 1979.
- Don Tang, T. L., Boroughs, R. D., and Chu, T. Y. J.: *Application of Membrane Technology to Power Generation Waters*, EPA Publication 600/7-80-063.
- Katz, W. E.: *The Electrodialysis Reversal (EDR) Process*, International Conference on Desalination and Water Reuse, Tokyo, Nov.-Dec. 1977. Reprinted by Ionics, Inc., Watertown, Mass. 1986
- "Mercury Recovery System Utilizes Ultra-filtration Technology to Minimize Metal Discharge," *Chem. Process*, Chicago, May 1982.
- Milone, J. C., and Quinn, R.: "R-0 Converts Ocean to Boiler Feedwater," *Power*, January 1980.
- Southworth, F. C., and Applegate, L. E.: *The Role of Reverse Osmosis in Producing High Pressure Boiler Feed*, Proceedings of 38th American Power Conference, 1976.
- Ultrafiltration Handbook*, Romicon, Inc., 1983. Sales Publication of Romicon, Inc., Woburn, Mass.



## ГЛАВА 16

### АЭРАЦИЯ

Аэрация - механический процесс, обеспечивающий тесный контакт воздуха с водой. В процессе обработки воды путем аэрации происходит переход молекул газа, в первую очередь, кислорода, из воздуха (газообразной фазы) в воду (жидкую фазу). Хотя основной целью процесса аэрации является растворение кислорода в воде, в ходе этого процесса происходит также удаление из воды ненужных газов, таких как  $\text{CO}_2$  и метан, процесс, который иногда называют дегазацией.

При аэрации почти всегда протекают другие процессы и реакции, которые по своему характеру могут быть физическими, химическими или биохимическими. Перечень таких процессов с указанием их назначения и результаты, получаемые при аэрации воды и сточных вод, представлены в Таблице 16.1.

Таблица 16.1 Процессы аэрации при обработке воды и сточных вод

Процесс	Одновременно протекающие реакции и реакции, протекающие после аэрации	Результаты	Примеры
Аэрация	Отсутствуют	Повышение содержания растворенного кислорода	Насыщение водотоков кислородом; Последующая аэрация сточных вод (перед отведением в водный объект)
Дегазация	Аэрация	Повышение содержания растворенного кислорода; вытеснение газообразных или летучих примесей	Удаление $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , метана, неприятного привкуса и запаха
Аэрация	Химическое окисление	Окисление неорганических загрязняющих веществ; повышение содержания растворенного кислорода	Удаление Fe, Mn, $\text{H}_2\text{S}$
Аэрация	Биохимическое окисление	Удаление органических загрязняющих веществ путем биохимического переваривания	Снижение БПК при обработке сточных вод

Наиболее часто оборудование для аэрации применяется в процессах биохимического окисления бытовых или промышленных сточных вод, содержащих органические загрязнения. Кроме того, процесс аэрации также широко используется для окисления неорганических загрязняющих веществ, таких как железо, марганец и сероводород, и для удаления или окисления летучих примесей, придающих воде запах или неприятный вкус. На установках для обработки воды или сточных вод аэрация иногда проводится на последней ступени просто для повышения содержания кислорода в воде.

Иногда воздух нагнетают в воду при высоких температурах и давлениях специально для окисления содержащихся в сточных водах органических веществ. Этот процесс, известный как окислирование в атмосфере влажного кислорода, рассмотрен в Главе 19.

### МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА АЭРАЦИИ

Газообразный кислород мало растворим в воде. При 20°C на уровне моря концентрация насыщения составляет всего 9,5 мг/л. При такой концентрации масса кислорода составляет всего 0,00095% массы воды. Но при той же концентрации кислород, выбрасываемый в виде газа, занимает 6,7 мл или 0,67% объема воды. Пересчет растворимости газа из единиц массы в единицы объема применяется следующая формула:

$$\text{мл/л} = \frac{22.4}{\text{молекулярный вес}} \times \text{мг/л}$$

Растворимость кислорода в воде, как и у многих других газов, обратно пропорциональна температуре. На содержание растворенного кислорода (DO) влияют также концентрации растворенных твердых веществ. В Таблице 16.2 приведены данные о растворимости кислорода при различных температурах, различной высоте над уровнем моря (от которой зависит атмосферное давление) и различных концентрациях растворенных твердых веществ. Согласно этим данным степень насыщения воды кислородом в каждом конкретном случае следует проверять посредством аэрации. Хотя такие подробные данные, какие указаны в Таблице 16.2, не требуются, все же необходимо определить отношение (коэффициент "бета") степени насыщения кислородом воды, которая подается на обработку, к степени насыщения чистой воды при одинаковой температуре и давлении.

**Таблица 16.2** Растворимость кислорода в воде в зависимости от температуры, высоты над уровнем моря и минерализации воды

Температура		Высота над уровнем моря, фуды			Минерализация воды, мг/л *		
°F	°C	0	1000	2000	5000	400	2500
32	0	14,6	14,1	13,6	12,1	14,55	14,25
50	10	11,3	10,9	10,5	9,4	11,25	11,00
68	20	9,2	8,8	8,5	7,6	9,16	8,97
86	30	7,6	7,4	7,1	6,4	7,57	7,40

\* Данные о растворимости кислорода на высоте, соответствующей уровню моря.

### ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПЕРЕНОСА ГАЗА В ЖИДКОСТЬ

Процесс аэрации разделен на три ступени: (1) Воздух вступает в тесный контакт с водой на большой площади поверхности. Это - механический процесс, контакт осуществляется за счет образования множества капель и мелких пузырьков, что зависит от типа применяемого аэратора. (2) Молекулы газа проникают через поверхность жидкости в жидкую фазу. Для того чтобы попасть в жидкую фазу, газ сначала должен преодолеть тонкий барьер на поверхности жидкости, жидкостную пленку. Жидкость под этой пленкой быстро насыщается кислородом. (3) Молекулы газа диффундируют от жидкостной пленки вглубь и распределяются по всему объему жидкости до тех пор, пока не завершится процесс насыщения.

Отсюда следует, что большая площадь поверхности и турбулентный режим, при котором происходит разрушение жидкостной пленки и перемешивание жидкости в резервуаре, повышают скорость переноса. Для математического

## АЭРАЦИЯ

выражения скорости переноса кислорода в жидкость существует общее уравнение переноса:

$$\frac{dc}{dt} = K_L a (C_s - C)$$

Согласно этому уравнению, изменение концентрации кислорода в течение определенного времени,  $dc/dt$ , равно коэффициенту переноса,  $K_L a$ , умноженному на величину, выражающую дефицит кислорода в жидкости. Дефицит кислорода представляет собой разность между концентрацией насыщения,  $C_s$ , и преобладающей концентрацией кислорода в воде,  $C$ , выраженной в миллиграммах на литр. Тогда приведенное выше уравнение будет иметь вид:

$$\frac{dc}{C_s - C} = K_L a dt$$

И из этих двух уравнений мы получим:

$$-\ln(C_s - C) = K_L a t$$

С учетом предельных значений уравнение можно записать следующим образом:

$$\ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C_t} = K_L a t$$

где:  $C_s$  = концентрация кислорода при насыщении  
 $C_0$  = концентрация кислорода в начальный момент времени,  $t_0$   
 $C_t$  = концентрация кислорода в момент времени  $t$

График зависимости разности  $(C_s - C)$  от времени в полулогарифмическом масштабе будет представлять собой прямую линию с углом наклона, равным  $K_L a$ .

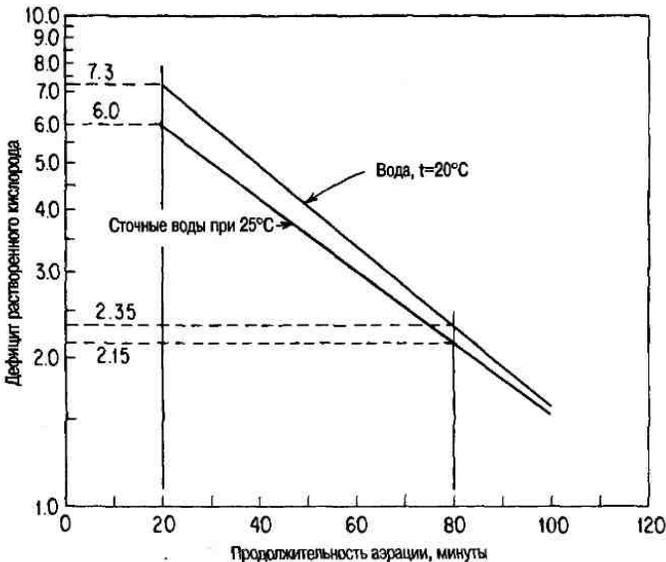


Рис. 16.1. График зависимости дефицита кислорода от времени

**Таблица 16.3** Проверка путем аэрации и расчеты на основе данных анализа проб для определения коэффициента «альфа»

Оборудование для аэрации: пневматический аэратор; диффузор установлен на глубине 12 футов от поверхности.

Температура: 68 °F, 20 °C

Высота над уровнем моря: 1000 футов

1 этап:

*Проверка путем аэрации*

*Вода*

Данные о содержании растворенного кислорода, мг/л, и снижение дефицита кислорода в зависимости от продолжительности аэрации (в минутах) на основе показателя насыщения растворенным кислородом 8.8 мг/л:

Время	0	20	40	60	80	100
Растворенный кислород	0	1,6	3,8	5,4	6,5	7,2
Дефицит кисл.	8,8	7,2	5,0	3,4	2,3	1,6

График в полулогарифмическом масштабе, показывающий зависимость дефицита кислорода от продолжительности аэрации (Рис. 16.1).

Угол наклона прямой линии равен  $K_L a$  для воды.

*Сточные воды*

Аэрация сточных вод проводилась с применением того же оборудования, которое использовалось при аэрации воды, при 25 °C.

Данные о содержании растворенного кислорода и снижение дефицита кислорода в зависимости от продолжительности аэрации (в минутах), предполагая, что для насыщения требуется около 6 часов:

Время	0	20	40	60	80	100
Растворенный кислород	0	1,0	2,7	4	4,8	5,5
Недостаток	7,0	6,0	4,3	3	2,2	1,5

2 этап:

График в полулогарифмическом масштабе, показывающий зависимость дефицита кислорода от продолжительности аэрации, Рис. 16.1.

3 этап:

Угол наклона прямой линии равен  $K_L a$

Преобразование  $K_L a_{25}$  в  $K_L a_{20}$  проводится по формуле:

$$K_L a_{25} = K_L a_{20} \times 1.02^{(25-20)}$$

Для воды при 20 °C:

$$K_L a \text{ воды, } 20 \text{ °C} = \frac{\log 7.3 - \log 2.35}{1 \text{ h}} \times 2.3 = 1.132$$

Для сточных вод при 25 °C:

$$K_L a \text{ сточных вод, } 25 \text{ °C} = \frac{\log 6.0 - \log 2.15}{1 \text{ h}} \times 2.3 = 1.025$$

$$K_L a \text{ сточных вод, } 20 \text{ °C} = \frac{1.025}{1.02^{(25-20)}} = \frac{1.025}{1.10} = 0.93$$

$$\text{Коэффициент «альфа»} = \frac{(K_L a \text{ сточных вод})}{(K_L a \text{ воды})} = \frac{0.93}{1.132} = 0.82$$

*Примечание:* Влияние температуры на  $K_L a$  зависит от типа системы аэрации. В данном случае показана зависимость для высоких соотношений объема воздуха к объему жидкости. При применении пневматических аэраторов в аэробно-анаэробных накопителях  $K_L a$  может уменьшаться при повышении температуры.

## АЭРАЦИЯ

Так как концентрации насыщения кислородом зависят от температуры, давления и содержания растворенных твердых веществ, а также от характера этих веществ, скорость переноса кислорода в воду также зависит от этих параметров. Для использования полученного уравнения при расчетах необходимо провести проверку путем аэрации и построить график зависимости поглощения кислорода от времени. При построении на полулогарифмической бумаге графика зависимости разности между концентрацией насыщения и фактической концентрацией кислорода от времени, угол наклона линии становится равным коэффициенту переноса,  $K_L a$ , (рис. 16.1). Пример сбора таких данных и построения графика показан в Таблице 16.3.

Отношение коэффициентов  $K_L a$  для природной воды и сточной воды при одинаковом давлении и температуре называют коэффициентом «альфа». Этот показатель часто используется при расчете оборудования для аэрации. В Таблице 16.3 представлен пример сбора данных и определения коэффициента «альфа».

## ОБОРУДОВАНИЕ

При обработке питьевой (пресной) воды для удаления железа, марганца и сероводорода обычно используются аэраторы гравитационного типа и оборудование для аэрации разбрызгиванием. Методы аэрации, разработанные для сточных вод, могут применяться и для питьевой воды, однако требуется более высокая пропускная способность.

Гравитационные или каскадные аэраторы по внешнему виду часто напоминают градирни, так как вода подается насосами сверху и в виде каскада стекает по деревянным планкам в отстойник или в бассейн.

Аэратор с приточной вентиляцией имеет сходство с градирней за счет того, что воздух нагнетается вверх в противотоке с водой, стекающей по деревянным планкам. Аэратор с насадкой из кокса, также относящийся к аэраторам гравитационного типа, благодаря своей простой конструкции широко используется в системах для удаления железа и марганца.

При обработке сточных вод требуется более высокая пропускная способность и эффективность. В этой области наиболее широко применяются пневма-



Рис. 16.2 Воздушные диффузоры на городской станции очистки сточных вод. Узлы диффузора могут быть извлечены (аэрационный бассейн справа) для технического обслуживания и для предотвращения засорения, если бассейн не используется. (Публикация с разрешения FMC Corporation)

тические аэраторы, механические аэраторы для поверхностной аэрации (работающие с высокой и низкой скоростью) и погружные турбинные аэраторы.

При пневматической аэрации или аэрации с применением погружных аэраторов воздух нагнетается через диффузор, образуя маленькие пузырьки около дна аэратора. Благодаря этому обеспечивается хороший контакт между кислородом и водой при давлении выше атмосферного. При образовании пузырьков малого диаметра в процессе прохождения через мелкие поры диффузоров образуется большая поверхность раздела жидкость-газ (Рис. 16.2).

Производительность и требования по питанию погружных аэраторов в основном зависят от типа используемых диффузоров. Они могут быть пористыми, непористыми или в виде перфорированной трубы. Тип диффузора выбирают на основе характеристик переноса кислорода и требований к техническому обслуживанию.

Пористые диффузоры наиболее широко используются в городских системах очистки сточных вод, где применяется обычная технология биохимической очистки. Эффективность переноса кислорода может достигать 10 - 12%. Наиболее серьезной проблемой является тенденция к засорению на стороне воздуха; если в узлах остается иловая жидкость и через систему не пропускают воздух, то засорение возможно и на стороне воды.

Непористые диффузоры менее склонны к засорению на стороне воздуха. Однако эффективность переноса кислорода (т.е. отношение количества погло-

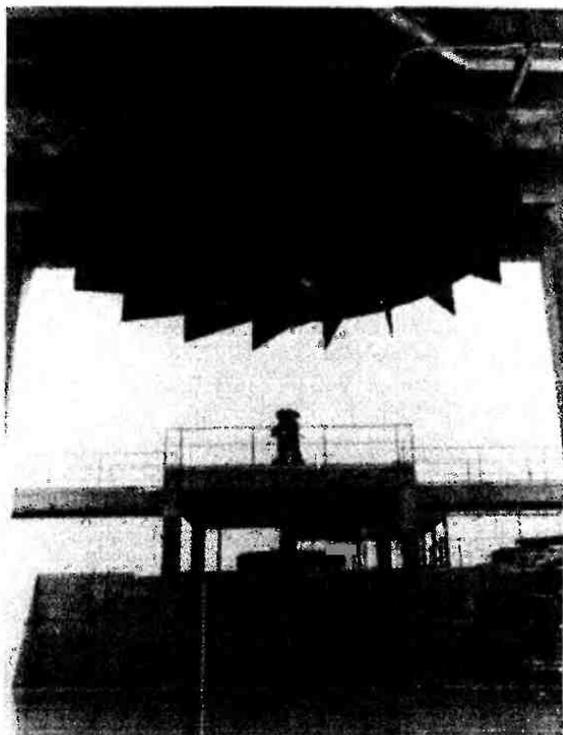


Рис. 16.3 Элементы конструкции стационарного аэратора для поверхностной аэрации, рассчитанного на подачу больших объемов жидкости для увлечения жидкостью пузырьков воздуха. (Публикация с разрешения Infilco Degremont Inc.)

щенного кислорода к количеству кислорода, подаваемого путем нагнетания сжатого воздуха через диффузор) может составлять 4-8%. Это означает, что требования по питанию могут быть такими же высокими или даже еще выше, чем у пористых диффузоров.

В непористых диффузорах обычно имеются сопла или фильтровые пластины, изготовленные из металла или пластика.

Диффузор самой простой конструкции представляет собой перфорированную трубу, проложенную по дну аэротенка. Такая конструкция используется в прудах-накопителях или в узких аэротенках.

Широкое применение, в первую очередь, на установках для очистки промышленных сточных вод, находят механические аэраторы для поверхностной аэрации. Если погружные аэраторы обеспечивают контакт воздуха и воды путем подачи воздуха в воду, то аэраторы для поверхностной аэрации действуют прямо противоположным образом, приводя воду в контакт с воздухом. Такие аэраторы фактически поднимают большие объемы воды над поверхностью и обеспечивают контакт мелких капелек жидкости с воздухом (Рис. 16.3).

Аэратор для поверхностной аэрации в сущности представляет собой крыльчатку с электродвигателем в качестве привода, расположенную у поверхности жидкости или под ее поверхностью и смонтированную на жестких опорах или на понтонах, закрепленных тросами в аэрационном бассейне. Иногда для повышения производительности насоса используется отсасывающая труба.

Конструкция крыльчатки может быть двух типов: с вертикально или горизонтально установленными лопастями. Крыльчатка с лопастями, установленными по вертикали, обеспечивает подачу больших объемов воды по направлению вверх, тогда как аэратор с лопастями, установленными горизонтально, разбрызгивает воду в разные стороны.

На установках, рассчитанных на высокие нагрузки, в системе аэрации иногда используются аэраторы двух типов: погружной аэратор и аэратор для поверхностной аэрации. У таких аэраторов диффузор, находится вблизи дна аэротенка, а непосредственно над ним установлена крыльчатка. Такая комбинированная конструкция обеспечивает перенос большего объема кислорода на единицу объема по сравнению с аналогичным оборудованием. Она обычно используется в аэротенках большой высоты, что затрудняет техническое обслуживание, так как на дне требуется устойчивая опора.

На Рис. 16.4 показаны типичные системы и характер движения потоков в погружных, поверхностных и комбинированных аэраторах.

Щеточный аэратор, также предназначенный для поверхностной аэрации, обеспечивает перенос кислорода благодаря образованию жидкостной пленки на смачиваемой поверхности. Эта установка может использоваться для аэрации воды в водотоках и аэрационных каналах. При установке на определенной высотной отметке она создает умеренную турбулентность и действует подобно на-

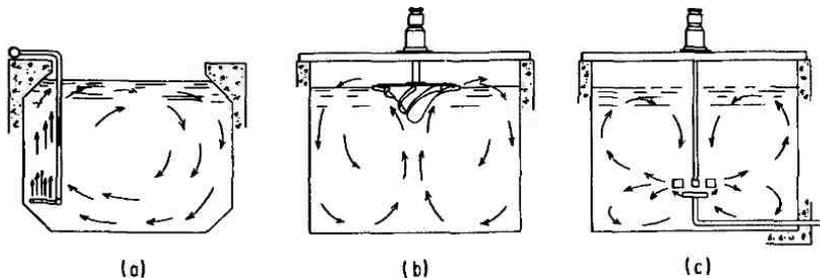


Рис. 16.4 Характер движения потоков в системах с (а) пневматическим аэратором, (б) механическим аэратором и (с) комбинированной конструкцией, состоящей из турбинного и пневматического аэратора. (Из журнала "Chem. Eng.", 17 апреля, 1972, стр. 97.)

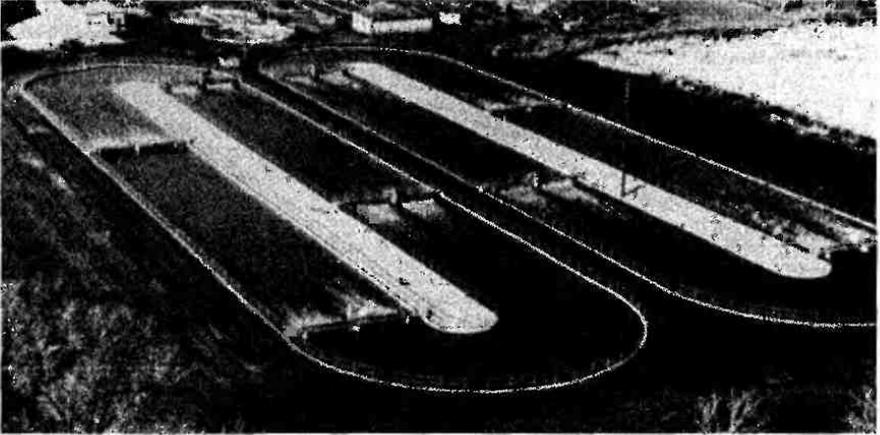


Рис. 16.5 Аэрация сточных вод в этих аэрационных каналах обеспечивается за счет циркуляции горизонтальных роторов с радиальными сменными шпинделями. (Публикация с разрешения Lakeside Equipment Company.)

сосу, разбрызгивая жидкость при помощи вращающихся элементов (Рис. 16.5)

В Таблице 16.4 приведены коэффициенты переноса кислорода, характерные для аэраторов различных типов.

Таблица 16.4 Данные о скорости переноса кислорода, обеспечиваемой аэраторами различных типов

	Типичные номинальные значения, фунты $O_2$ /лс-час
Погружные аэраторы	
Пористые диффузоры	4
Непористые диффузоры	1,5
Аэраторы для аэрации поверхности	
Тарельчатые аэраторы	2,0 - 2,5
Турбинные аэраторы	3,0 - 3,5*
Аэраторы с крыльчаткой	2,5 - 3,5
Комбинированные аэраторы	2 - 3

\* Эти небольшие цифры могут быть выше.

## РАСЧЕТ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ АЭРАЦИИ

Потребность в аэрации, за исключением тех случаев, когда она применяется для дегазации, зависит от дефицита кислорода в воде и реакций, протекающих с поглощением кислорода. Исходя из реакций, приведенных в качестве примера в Таблице 16.1, можно сделать вывод, что количество кислорода, в фунтах на 1000 галлонов, необходимое для окисления железа и марганца значительно меньше количества кислорода, необходимого для биохимического окисления органических веществ (БПК). Кроме того, концентрации органических веществ (БПК) в промышленных и городских сточных водах, как правило, намного выше, чем концентрация железа и марганца в природных водах. Следовательно, потребность в аэрации для снижения БПК значительно превышает потребность

## АЭРАЦИЯ

в аэрации, обусловленную какими-либо другими реакциями, протекающими с поглощением кислорода.

Реакция окисления железа и марганца наиболее быстро протекает при  $pH > 8$ . Теоретически, для окисления примерно 7 мг/л  $Fe^{2+}$  или  $Mn^{2+}$  требуется 1,0 мг/л  $O_2$ . Для окисления этих металлов концентрацию кислорода необходимо увеличить почти до концентрации насыщения.

Потребность в кислороде для процессов биохимического окисления (снижение БПК) при очистке городских сточных вод четко определена. Если коммунально-бытовые сточные воды не смешиваются с промышленными стоками, мощность системы аэрации зависит только от нагрузки и технологии, применяемой для очистки сточных вод. На некоторых установках мощность системы аэрации зависит от степени аэрации ила и от требуемой степени денитрификации.

При аэрации промышленных сточных вод, также как и при аэрации коммунально-бытовых сточных вод, потребность в аэрации зависит от показателя БПК и степени окисления ила. Однако, в некоторых ситуациях, например, при изменении нагрузки и состава сточных вод, может потребоваться увеличение расчетной мощности системы аэрации. Обычно требуется проведение исследований на опытных установках.

Скорость переноса кислорода, обеспечиваемая аэраторами, выражается в фунтах кислорода на лошадиную силу в час. Если известны нагрузка, объемная скорость потока и потребность в кислороде, то можно рассчитать требуемую мощность аэратора в лошадиных силах. Ниже приведены примеры таких расчетов.

### Расчет оборудования для аэрации

В простых случаях применения аэрации требуемую мощность в лошадиных силах рассчитывают по формуле:

$$hp = \frac{Q \times d \times L}{24 \times q}$$

где:  $Q$  = расход, млн. галлонов в сутки  
 $d$  = плотность жидкости, 8,34 фунта/галлон - плотность воды  
 $L$  = нагрузка или потребность в кислороде в мг/л  
 $q$  = скорость переноса кислорода в фунтах  $O_2$ /л.с. час  
 $hp$  = мощность в лошадиных силах

*Пример.* Для повышения концентрации растворенного кислорода на 6 ppm в водотоке, объемная скорость которого составляет 2,5 млн. галлонов/сутки, при использовании аэратора, обеспечивающего скорость переноса кислорода 2,0 фунта кислорода/л.с. час, требуемая мощность будет равна:

$$hp = \frac{2,5 \times 8,34 \times 6}{24 \times 2} = 2,6 \text{ hp}$$

По этой же формуле можно рассчитать требуемую мощность для биохимического окисления растворимых органических веществ (БПК).

*Пример.* Для окисления 240 ppm органических веществ (БПК) на станции очистки сточных вод с объемной скоростью потока 15 млн. галлонов/сутки при использовании оборудования для аэрации, рассчитанного на скорость переноса кислорода 2,5 фунта/л.с. час, потребляемая мощность составит:

$$hp = \frac{15 \times 8,34 \times 240}{24 \times 2,5} = 500 \text{ hp}$$

На практике, с учетом необходимости окисления ила и общих расчетных коэффициентов надежности может потребоваться увеличение мощности еще на 50% сверх той, что необходима для удаления растворенных органических веществ (БПК). Почти все вышесказанное относится и к установкам для очистки промышленных сточных вод.

### **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

---

- Boyle, W. C., Berthouex, P. M., and Rooney, T. C.: "Pitfalls in Parameter Estimation for Oxygen Transfer Data," *Proc. Am. Soc. Civil Eng., J. Envir. Eng. Div.*, **100** (EE2), 391 (1974).
- Chao, A. C., Galarraga, E., and Howe, R. H. L.: "Re-Evaluation of the Oxygenation Coefficient-Temperature Relationship for Waste Treatment and Stream Modeling," Proceedings of the 13th Atlantic Industrial Waste Conference, 1981, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
- Kalinske, A. A., Shell, G. L., and Lash, L. D.: "Hydraulics of Mechanical Surface Aerators," *Water Wastes Eng.*, **5**(4), 65 (1968).
- Schmit, F. L., and Redman, D. T., "Oxygen Transfer Efficiency in Deep Tanks," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**, 2586 (1975).

---

## ГЛАВА 17

---

# АДСОРБЦИЯ

---

В пробе обычной пресной воды, получаемой после фильтрации, основными составляющими являются растворенные минералы и органические соединения, последние присутствуют в виде молекул или полимеров. Вместе с тем в воде в виде коллоидов в значительных количествах присутствуют неионные вещества, в том числе диоксид кремния, нерастворимые окислы металлов и органические соединения, например, вещества, придающие воде цвет, вкус или запах.

---

### КОЛЛОИДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

---

Присутствующие в воде вещества условно разделяют на коллоидные вещества и твердые частицы больших размеров. Коллоидами принято считать вещества, диаметр частиц которых не превышает 1,0 мкм. Частицы большего размера, например, мелкодисперсная пыль, имеют измеримую скорость осаждения и могут быть удалены осаждением, хотя для снижения первоначальной концентрации на 50% может потребоваться период продолжительностью от недели до месяца. Частицы диаметром менее 1,0 мкм под действием растворенных в воде молекул и ионов остаются в воде в виде суспензий. Под микроскопом можно наблюдать зигзагообразное движение, так называемое броуновское движение.

По мере уменьшения диаметра частиц до величин менее 1,0 мкм, увеличивается отношение площади поверхности к объему и, соответственно, электрический заряд на единицу веса. Это способствует повышению стойкости коллоидных веществ, препятствуя их осаждению. Минимальный размер коллоида может составлять примерно 1-10 нм (1 нм = 0,001 мкм или  $10^{-6}$  мм), то есть приближаться к размеру больших молекул в растворе. Далее коллоиды подразделяются на гидрофобные и гидрофильные, причем первые из них устойчивы к смачиванию водой, а последние характеризуются хорошей смачиваемостью и, следовательно, плохо поддаются адсорбции.

Адсорбция - это процесс физического сцепления молекул, в первую очередь, органических молекул, или коллоидов с поверхностью частиц твердого вещества, адсорбента, без химической реакции. Процесс адсорбции имеет некоторое сходство с процессами коагуляции и флокуляции. Единственное отличие заключается в том, что в процессе адсорбции обычно используется твердый адсорбент, приготовленный по специальной технологии и предназначенный для обработки воды; в процессах коагуляции и флокуляции адсорбент получают на месте в результате реакции какого-либо химиката, например, квасцов, с водой.

Адсорбенты могут представлять собой или мелко измельченные порошкообразные материалы, добавляемые в воду, находящуюся в осветлителе, или перед подачей на фильтр, или гранулы диаметром 0,5 - 1,0 мм, помещенные в аппарат, имеющий сходство с напорным фильтром. При обработке воды в качестве адсорбента чаще всего используют активированный уголь в порошкообразном или гранулированном виде. Адсорбентами могут служить также различные виды глины, оксид магния, глинистый уголь и активированный оксид алюминия. В качестве адсорбентов используются также специальные ионообменные смолы.

Так как адсорбция является поверхностной реакцией, степень эффективности адсорбента зависит от площади его поверхности. Общая площадь поверхности угля обычно составляет 600-1000 кв. м/г. Эта поверхность заряжена отрицательно. Несмотря на это отрицательный заряд большинства коллоидов в воде не препятствует адсорбции веществ с высоким молекулярным весом, так как при увеличении молекулярного веса молекулярная структура сама по себе становится регулирующим фактором.

Адсорбенты представляют собой пористые материалы, размер пор которых имеет важное значение. Размер пор определяют при помощи йодного числа, метиленового синего или количества мелассы. Йодное число, простой наиболее часто используемый метод титрования, определяет число проходящих через поры коллоидов с размером частиц более 1 нм. Йодное число активированного угля равно 600 - 1000.

## **УСТРАНЕНИЕ НЕПРИЯТНОГО ЗАПАХА И ВКУСА**

Содержащиеся в воде минералы могут придавать ей определенный вкус и запах. Например, вода может быть соленой из-за присутствия в ней хлоридов в концентрации <500 мг/л, а вода из некоторых артезианских скважин может иметь запах тухлых яиц вследствие содержания в ней сероводорода. Однако наиболее неприятный вкус и запах питьевой воды обусловлен биологической активностью (Таблица 17.1). Многие виды водорослей, диатомеи и актиномицеты образуют побочные продукты, например, эфирные масла, которые можно наблюдать под микроскопом. При выделении этих веществ в воду, особенно в случае гибели больших популяций организмов, вода приобретает наиболее неприятный вкус и запах. Выделяемые масла представляют собой отрицательно заряженные коллоиды.

Эти явления, как правило, носят сезонный характер. На обычных городских станциях водоочистки эта проблема может быть решена путем добавления в воду порошкообразного активированного угля либо в коагуляционном бассейне, либо непосредственно перед подачей на фильтры. Если вода, поступающая на станцию водоочистки из водного источника, содержит в большом количестве органические вещества, может появиться необходимость в предварительном хлорировании воды; ввиду того, что хлор окисляет активированный уголь, следует соблюдать осторожность при выборе оптимального места для добавления угля. Опыт показывает, что в таких случаях лучше, если это возможно, добавлять уголь на 10-15 минут раньше, чем хлор, в течение этого времени происходит адсорбция. Если уголь добавляют перед подачей воды на фильтры, то поскольку он представляет собой порошок, очень важно обеспечить нормальную работу фильтров, чтобы уголь не мог попасть в очищенную на фильтрах воду. При добавлении угля перед фильтрами может быть удален остаточный хлор, поэтому может потребоваться окончательное хлорирование после фильтров. До осветления следует дозировать уголь в количестве 50 мг/л, а перед подачей на фильтры - не более 5 мг/л.

Испытания с целью определения оптимальной дозы порошкообразного угля для устранения неприятного вкуса или запаха или для удаления органических веществ проводятся также, как испытания в широкогорлых сосудах. Процедура определения запаха стандартным методом анализа воды и сточных вод, принятым Американской ассоциацией общественного здравоохранения АРНА, является достаточно сложной; однако при соблюдении основных принципов разбавления, избегании усталости, изолировании от фоновых запахов и проведении испытания несколькими аналитиками на практике возможны модификации этого метода. В установленные в один ряд широкогорлые сосуды добавляют уголь в разных количествах, содержимое этих сосудов перемешивают в течение определенного периода времени, соответствующего времени пребывания

## АДСОРБЦИЯ

на установках водоочистной станции, и после фильтрации проводят анализ проб воды на наличие запахов. При построении на логарифмической бумаге с двойной сеткой графика зависимости остаточного запаха (ось X) от устраненного запаха (мг/л С) (ось Y) получим прямую линию. Типичный график представлен на Рис. 17.1.

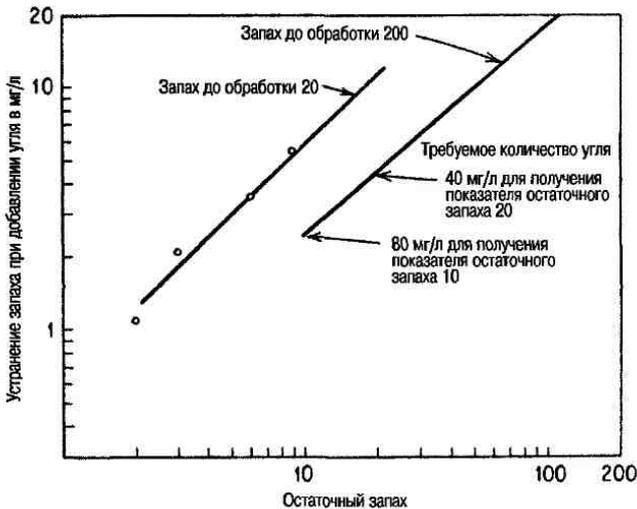
**Таблица 17.1** Источники происхождения вкуса и запаха воды

Источник	Процент вероятности	Обработка, %, по отчетной документации о работе установок		
		Уголь	Хлорирование	Аэрация
Водоросли*	82	82	15,5	2 . 5
Гниение растительности	67	85	13,8	1 . 2
Промышленные отходы	38	61	35,7	3 . 3
Другие источники	23	85	13,2	1,8

\* Сравнительная частота появления разных видов водорослей:

*Диагеновые:* Asterionella, Synedra  
*Простейшие:* Synura, Dinobryon  
*Фикоциановые:* Anabaena, Aphanizomenon  
*Фиколловровые:* Volvox, Staurastrum  
*Водные грибы:* Crenothrix

Источник: Sigworth, E. A.: "Устранение запаха и вкуса воды из водных источников", ж. Американской ассоциации по строительству водопроводов, 49 (12), 1507 (1957)



**Рис. 17.1** Устранение запаха путем добавления порошкообразного активированного угля

Для выражения этих данных используется приведенное ниже уравнение (изотрема Фройндлиха):

$$Q = K_F C_e^{1/n}$$

где:  $Q$  = устранение запаха на единицу добавленного угля (например, мг/г С)  
 $K_F$  = постоянная Фройндлиха  
 $C_e$  = остаточная концентрация, мг/л  
 $1/n$  = показатель Фройндлиха

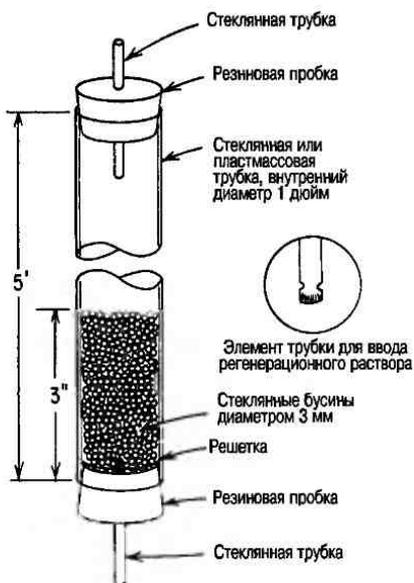
**УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И КОЛЛОИДОВ**

Если вода характеризуется высоким содержанием органических веществ, которое остается относительно постоянным в течение года, то с экономической точки зрения, намного целесообразнее установить напорные фильтры с гранулированным углем или смолой, чем постоянно в больших дозах добавлять порошкообразный уголь. При использовании обычного гранулированного угля с действительным размером гранул 0,9 мм и коэффициентом однородности 1,8 размер пор составляет 8 - 30 меш.

Имеется возможность регенерации фильтрующего слоя адсорбента. Если органическое вещество относится к летучим, то слой угля можно регенерировать путем обработки паром. Однако уголь обычно извлекают и регенерируют в печи. На больших установках печь является частью системы адсорбции активированным углем; на маленьких установках уголь может быть удален в отходы или же после извлечения возвращен производителю для регенерации. Фильтрующие слои ионообменных смол регенерируют соляным раствором, под действием которого бусины ионообменной смолы сжимаются, в результате чего из них выделяется адсорбированное органическое вещество.

Так как реакции адсорбции протекают сравнительно медленно, особенно в холодной воде, при использовании фильтрующих слоев объемная скорость потока, как правило, ниже, чем при использовании фильтров и ионообменных систем, обычно <2 галлонов/мин/куб. фут (0,27 куб. м/мин/куб. м). Толщина слоя обычно превышает 4 фута, следовательно, время пребывания в слое для адсорбции может составлять от 10 до 30 минут. Для оценки эффективности слоя гранулированного адсорбента необходимо провести испытания на опытной установке. Если из сточных вод требуется удалить органические вещества, то программа испытаний может быть расширенной, так как ставится задача не только получить данные об эффективности самого адсорбента, но и оценить возможность регенерации истощенного адсорбента и сравнительную эффективность адсорбентов, имеющихся на рынке. При испытаниях имеющегося в продаже угля, предназначенного для устранения цветности воды, пределы изменения значений  $K_F$  составляют 6,9 - 13,4, а показателя  $1/n$  - 0,42 - 0,62.

Хотя адсорбция в большинстве случаев, по-видимому, связана с реакцией адсорбента с коллоидными веществами, активированный уголь и некоторые другие адсорбенты реагируют также и с молекулами. Поэтому адсорбция успешно применяется при очистке



**Рис. 17.2** Схемное решение колонки с бусинами ионита для лабораторных исследований процесса адсорбции

сточных вод на предприятиях химической, нефтехимической и других отраслей промышленности, где используются химические вещества, которые могут попасть в заводской канализационный коллектор. В Таблице 17.2. показаны типичные характеристики гранулированного активированного угля, используемого для удаления из воды определенных органических соединений.

## АДСОРБЦИЯ

Что касается угля, то путем проведения испытаний на опытной установке трудно дать оценку его способности к регенерации посредством повторного обжига; возможно, придется обратиться за помощью к поставщику угля. С другой стороны, очень легко провести испытание адсорбента ионообменного типа, так как для его регенерации используется соляной раствор.

Испытания следует проводить неоднократно в течение достаточно длительного периода времени, для того чтобы узнать, всегда ли в процессе регенерации обменная способность ионообменной смолы восстанавливается полностью и, следовательно, в каком объеме и с какой периодичностью следует производить замену ионообменной смолы. Такие испытания обычно проводятся в стеклянных трубках диаметром примерно 1 дюйм (2,5 см) при толщине слоя адсорбента 30 дюймов (76 мм). На концах трубок имеются соединения, необходимые для проведения обычной обработки нисходящего потока, промывки обратным потоком с целью очистки и извлечения из адсорбента накопившихся органических веществ при помощи соляного раствора. Типичная испытательная установка показана на Рис. 17.2.

**Таблица 17.2.** Типичные рабочие характеристики водоочистителей, в которых используется активированный уголь, при начальной концентрации  $\approx 1000$  мг/л

Вещество (от неполярного до полярного)	Удаление, %	Обменная способность, мг/г
Бензол (неполярное вещество)	95	80
Этилбензол	84	19
Бутилацетат	84	169
Этилацетат	51	100
Фенол	81	161
Метилэтилкетон	47	94
Ацетон	22	43
Пиридин	47	95
Диэтаноламин	28	57
Моноэтаноламин	7	15
Ацетальдегид	12	22
Формальдегид	9	18
Изопропиловый спирт	22	24
Метиловый спирт (полярное вещество)	4	7



Пропускная способность (1000 галлонов/куб. фут = 133,7 куб. м/куб. м)

На входе:  $\text{TE} = 26$  мг/л в виде  $\text{CaCO}_3$

Органические вещества - 2,2 мг/л, содержание выражено через потребление  $\text{O}_2$

**Рис. 17.3** Изменение качества воды, содержащей органические вещества, после прохождения ее через ловушку для органических примесей; для регенерации используется соляной раствор

На Рис. 17.3 представлены характеристики процесса удаления органических веществ при помощи колонки с ионитом, регенерация которого проводится соляным раствором.

При удалении коллоидных веществ их заряд зависит от величины pH, поэтому в процессе адсорбции может потребоваться тщательный контроль pH. При резком повышении величины pH возможна десорбция коллоидного вещества и в результате качество очищенной воды может стать хуже исходного.

### КОЛЛОИДНЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Хотя некоторое количество диоксида кремния присутствует в воде в виде аниона метасиликата ( $\text{HSiO}_3^-$ ), по всей вероятности, он в основном представляет собой отрицательно заряженный коллоид. Диоксид кремния можно удалить путем анионного обмена в системе деминерализации, если он присутствует в ионной форме; его можно также удалить путем адсорбции осажденными гидроксидом железа и гидроксидом магния в соответствии с изотермой адсорбции, при условии, что диоксид кремния является коллоидом.

При удалении диоксида кремния в осветлителе при обычной температуре на поверхности воды в качестве адсорбента чаще всего используют гидроксид железа, образующийся при добавлении солей железа в качестве коагулянта. Для удаления диоксида кремния необходимо дозировать соли железа в больших количествах, а при такой высокой дозировке в качестве побочных продуктов образуется большое количество сульфатов. Тем не менее, при определенных условиях этот процесс может быть эффективным. При  $\text{pH} > 8,5$  определенный эффект может дать добавление алюмината натрия.

Кроме того, диоксид кремния может быть удален в процессе умягчения воды известью. Адсорбентом является гидроксид магния, осаждаемый в этом процессе. Если температура воды на поверхности равна температуре окружающей среды, то этот процесс, проводимый на обычной установке для умягчения воды известью, где время пребывания составляет 1 час, неэффективен, однако его эффективность значительно повышается, если увеличить время пребывания до 4 часов, повысить температуру до  $120^\circ - 140^\circ\text{F}$  ( $44^\circ - 60^\circ\text{C}$ ) или в разумных пределах увеличить оба эти параметра; этот процесс очень эффективен при обычных

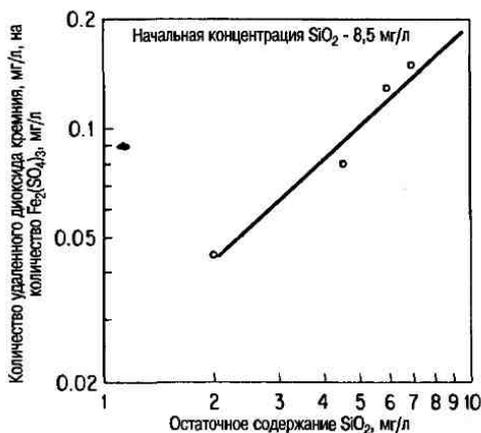


Рис. 17.4 Удаление диоксида кремния при помощи сульфата трехвалентного железа при температуре речной воды

## АДСОРБЦИЯ

температурах высокотемпературного процесса умягчения, превышающих 220°F (104°C). Важное значение имеют время контакта и плотность осадка, являющегося адсорбентом.

Невозможно точно определить дозировку химикатов, необходимую для удаления диоксида кремния, особенно, если коагулянтom является железо. Этому мешают параллельно протекающие реакции. Однако надежные данные, касающиеся дозировки химикатов для удаления диоксида кремния, можно получить путем проведения испытаний в широкогорлых сосудах.

На Рис. 17.4 представлена типичная изотерма адсорбции диоксида кремния сульфатом трехвалентного железа при температуре поверхности воды. На Рис. 17.5 показана серия испытаний с использованием магния в качестве адсорбента. Во все случаях количество магния, требуемое для осаждения, более чем в два раза превышает то количество, которое потребовалось бы при образовании в ходе реакции силиката магния.

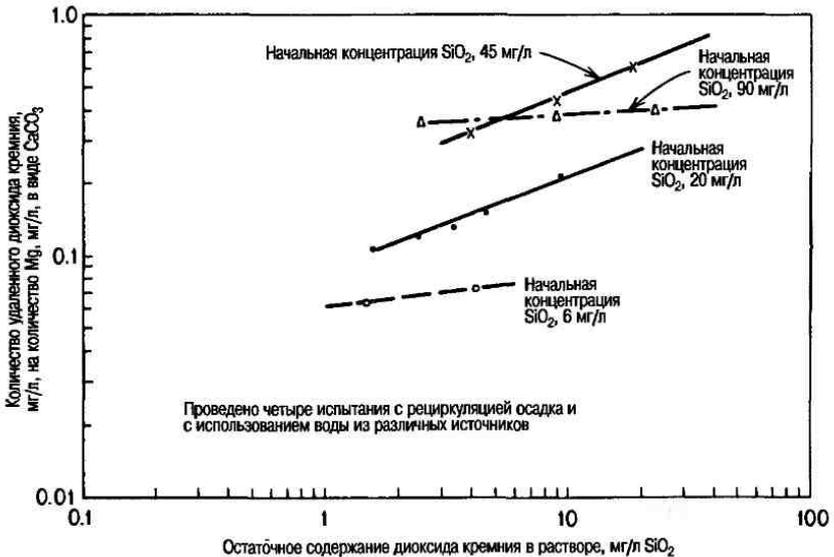


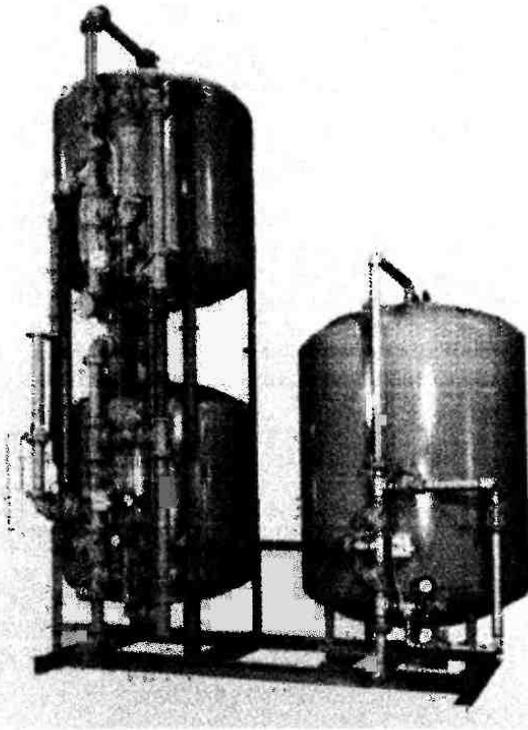
Рис. 17.5. Адсорбция диоксида кремния осадком Mg(OH)<sub>2</sub>, образовавшимся из ионов Mg<sup>2+</sup> при 1000 С и рН=10

## ПРИМЕНЕНИЕ УГОЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ

На Рис. 17.6 показаны угольные фильтры, применяющиеся в промышленности безалкогольных напитков и устанавливаемые после установки для умягчения воды известью. Вследствие накопления твердых частиц требуется частая промывка слоев угольного фильтра обратным потоком. Плотность угля составляет всего 25 - 30 фунтов/куб фут, поэтому скорость обратного потока при промывке должна быть небольшой. Это снижает эффективность очистки, поэтому вода, проходящая через слой угля, на вид должна быть чистой.

Из воды удаляют не только органические загрязняющие вещества, но и остаточный хлор, см. уравнение химической реакции, приведенное ниже:





**Рис. 17.6** Этот фильтр с активированным углем (справа) применяется для удаления органических веществ и свободного хлора. Два фильтра со смешанным фильтрующим слоем служат для удаления взвешенных твердых частиц с целью предотвращения загрязнения слоя активированного угля. (Публикация с разрешения Illinois Water Treatment Company)

В ходе этой химической реакции 1 мг  $\text{Cl}_2/\text{л}$  снижает щелочность воды примерно на 1,5 мг/л (в виде  $\text{CaCO}_3$ ) за счет образования  $\text{HCl}$ .

В промышленности безалкогольных напитков установки для розлива в бутылки, в основном, действуют на основе соглашения о праве продажи продукции предприятия в определенном районе на льготных условиях, которое требует установки водоочистных сооружений с целью снижения жесткости и щелочности воды, а часто и умягчения воды известью при низкой температуре. Нередко для полного обеззараживания воды в больших дозах добавляют хлор. Если не удалить остаточный хлор, он разрушит некоторые органические вещества, используемые для ароматизации. На пивоваренных и спиртовых заводах нежелательно присутствие свободного хлора в процессе ферментации. Для решения этих проблем идеально подходит угольный фильтр, который служит для устранения неприятного вкуса и запахов, а также для дехлорирования воды. Так как вода проходит предварительную обработку, нагрузка по органическим загрязнениям обычно очень мала. Слой угля можно использовать до истощения в течение 6 месяцев - 2 лет, и часто бывает выгоднее заменить слой угля, чем проводить его регенерацию.

Содержащиеся в воде органические вещества могут стать причиной загрязнения анионита, используемого для деминерализации воды. Вода, подаваемая

в аппараты для деминерализации, обычно проходит несколько стадий предварительной обработки, поэтому угольные фильтры, как правило, устанавливают перед деминерализаторами, так как поступающая на них вода уже чистая и нагрузка по органическим загрязнениям мала. Поскольку хлор может стать причиной разрушения ионообменных смол, на стадии предварительной обработки воды перед деминерализацией угольные фильтры выполняют те же функции, что и в технологическом процессе на установках для розлива напитков в бутылки, а именно, обеспечивают дехлорирование воды и удаление органических примесей. По мере необходимости угольные фильтры промывают обратным потоком, но их регенерацию проводят крайне редко, так как с экономической точки зрения это невыгодно. Путем анализа прошедшей обработку воды на содержание органических веществ можно определить степень истощения фильтрующего слоя угля.

### **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД**

Для удаления органических веществ из сточных вод применяется совершенно другая технология по сравнению с приведенными ранее примерами очистки при помощи угольных фильтров, так как в сточных водах концентрация органических веществ может быть очень высокой. Кроме того, органические вещества часто присутствуют в сточных водах и в молекулярном и в коллоидном состоянии. На станциях очистки сточных вод, имеющих на больших предприятиях и сбрасывающих очищенные сточные воды непосредственно в водотоки, органические вещества удаляют путем биологической очистки в огромных бассейнах, где растворенные органические вещества служат питательной средой для различных культур бактерий. Однако, не все органические вещества перевариваются бактериями и те из них, которые трудно поддаются бактериальному перевариванию, их называют органическими веществами, неподдающимися биораспаду, остаются в воде. Уголь обладает способностью адсорбировать многие органические вещества, которые не поддаются бактериальному перевариванию в биологических системах. В некоторых системах биологического переваривания используется порошкообразный активированный уголь. Добавление порошкообразного угля в бассейны для аэрации способствует концентрации питательной среды, благодаря чему бактериальные колонии быстрее превращают органические вещества в биомассу с выделением  $\text{CO}_2$ .

Так как содержание органических веществ в сточных водах может быть на несколько порядков выше, чем в природной пресной воде, затраты на очистку сточных вод активированным углем значительно выше, чем на очистку питьевой воды. Важно, чтобы система очистки активированным углем была рассчитана на проведение термической регенерации. В такой системе уголь до регенерации может адсорбировать 0,2 - 0,4 фунта (кг) органических веществ на каждый фунт (кг) собственного веса. Адсорбированные органические вещества обычно выжигают в регенеративной печи. После каждого прохода через печь потери угольного адсорбента составляют приблизительно 5%. Эффективность адсорбента и затраты можно оценить только путем испытаний на опытной установке (Рис. 17.7).

Если фильтры с активированным углем используются для доочистки сточных вод, выходящих из системы биологической очистки, то установка обычных фильтров с активированным углем, с нисходящим потоком, возможна лишь при условии снижения содержания органических веществ после биологической очистки до уровня 10 - 20 мг/л (ХПК). Однако в тех случаях, когда фильтры с активированным углем необходимы для обеспечения высокого качества очистки сточных вод с очень высокой исходной концентрацией органических веществ, желательно, чтобы фильтры работали в режиме противотока, так чтобы поток очищенных сточных вод на выходе из угольного фильтра проходил через

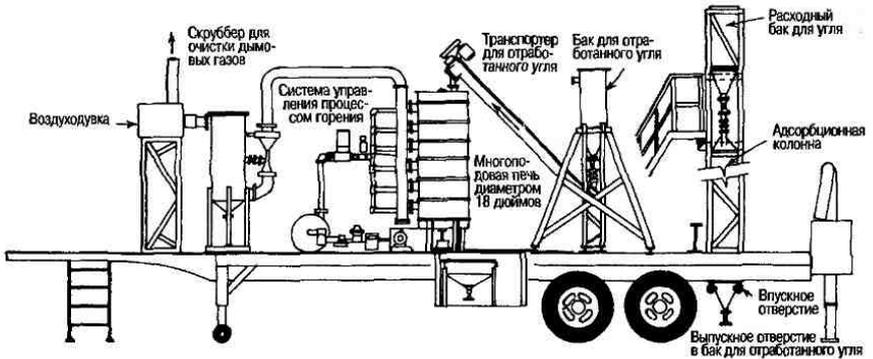


Рис. 17.7 Опытная установка, смонтированная на автомобильном прицепе и предназначенная для исследований с целью оценки эффективности очистки воды активированным углем

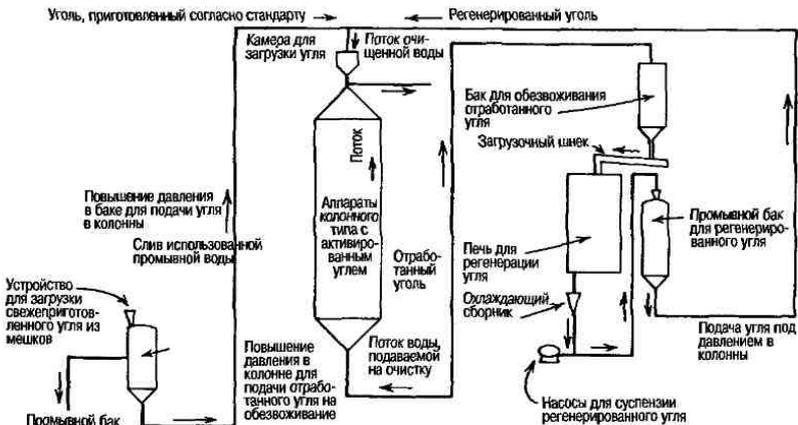


Рис. 17.8 Контактное фильтрование с углем и регенерация. - Технологическая схема процесса с контактными фильтрами, расположенными выше по направлению потока

слой самого свежего активированного угля. На Рис. 17.8 представлена технологическая схема такой противоточной системы.

Система с использованием активированного угля работает на очистных сооружениях Саут Лэйк Тахо (оз. Тахо) с 1968 года, являясь частью системы доочистки после обычной обработки сточных вод активным илом. Аппарат, в котором находится активированный уголь, представляет собой насадочную колонну с восходящим потоком, с общей высотой слоя 14 футов (4,2 м), время пребывания в колонне составляет 20 минут. На Рис. 17.9 представлена технологическая карта установки. В Табл. 17.3 приведены данные о качестве воды на разных стадиях ее очистки в этой системе.

При эксплуатации этой системы регенерируется примерно 200 фунтов (90 кг) угля на миллион галлонов (3785 куб. м) очищенной воды. Количество удаляемых органических веществ соответствует нагрузке на угольный фильтр 0,4 фунта (ХПК) на фунт регенерированного угля. Не менее важное значение име-

## АДСОРБЦИЯ

ет использование активированного угля для удаления органических веществ при очистке промышленных сточных вод. Активированный уголь обладает способностью адсорбировать многие органические вещества, которые не поддаются биологическому разложению; такие вещества содержатся, например, в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов (Рис. 17.10). Большие заводы имеют собственные очистные сооружения, оснащенные всем необходимым оборудованием, включая печи для регенерации. В тех случаях, когда это экономически нецелесообразно, установка необходимого оборудования для обработки и регенерация угля может входить в объем услуг поставщика угля (Рис. 17.11).



Рис. 17.9 Схема третичной очистки - Саут Лэйк Тахо, Калифорния

Таблица 17.3 Качество воды на разных стадиях очистки на очистных сооружениях Саут Лэйк Тахо

Показатели качества	Очищенные сточные воды						Полностью очищенные хлорированные сточные воды
	Неочищенные сточные воды	Первичная очистка	Вторичная очистка	Химический очиститель	Фильтр	Уголь	
БПК (мг/л)	140	100	30		3	1	0,7
ХПК (мг/л)	280	220	70		25	10	10
Взвешенные твердые частицы (мг/л)	230	100	26	10	0	0	0
Мутность (единицы мутности по шкале Джексона)	250	150	15	10	0,3	0,3	0,3
МВАС* (мг/л)	7	6	2,0		0,5	0,10	0,10
Фосфор (мг/л)	12	9	6	0,7	0,10	0,10	0,10
Кишечная бактерия (MPN)**	50 x 106	15 x 106	2,5 x 106		50	50	<2,0

\* Активное вещество "метиленовый синий"; моющие средства, поверхностно-активные вещества

\*\* Наиболее вероятное количество: колоний/100 мл

При помощи активированного угля из сточных вод можно удалить многие вещества, отнесенные Управлением охраны окружающей среды США (EPA) к категории особо опасных загрязняющих веществ. Для того чтобы дать представление о предельных скоростях адсорбции, в Таблице 17.4 для некоторых из них указаны константы изотерм Фройндлиха; эти данные свидетельствуют о

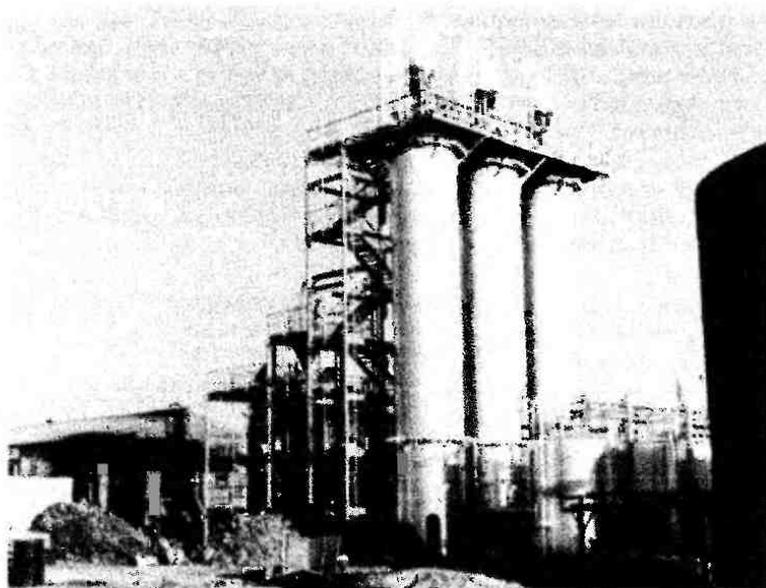


Рис. 17.10 Противоточная система обработки сточных вод нефтеперерабатывающего завода активированным углем производительностью 2000 галлонов/мин. Диаметр каждой колонны - 10,0 футов (3 м), общая высота - 65,0 футов (19,5 м), а высота слоя угля - 45,0 футов (13,5 м). Регенерация отработанного угля проводится в многоподовой печи диаметром 5,0 футов. (Публикация с разрешения Illinois Water Treatment Company.)

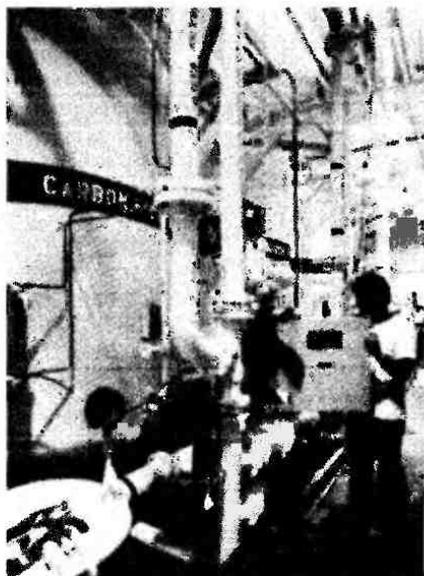


Рис. 17.11 Адсорбционная система с уплотненным слоем активированного угля; предусмотрено извлечение угля для регенерации на отдельной установке. (Публикация с разрешения Calgon Corporation.)

## АДСОРБЦИЯ

том, что данные для расчета системы адсорбции активированным углем могут быть получены только на основе тщательных исследований на опытной установке.

**Таблица 17.4** Изменение скорости адсорбции гранулированным активированным углем нескольких по определению EPA особо опасных загрязняющих веществ (Calgon Filtrasorb 300)

Особо опасные загрязняющие вещества	$K_F$	$1/\Gamma$
Дильтрин (инсектицид)	606	0,51
Гексахлорбензол	450	0,60
Полихлорированный дифинил-1221	242	0,70
Трихлорфенол 2,4,6	219	0,29
Фенол	21	0,54
Тетрахлорметан	11	0,83
Хлороформ	2,6	0,73
Акрилонитрил	1,4	0,51
Бензол	1,0	1,6

*Источник:* Weber, Walter J. ж. "Application of Adsorption to Wastewater Treatment" ("Применение адсорбции при очистке сточных вод"), *Ind. Water Eng.*, июль/август, 1981

## ИОНООБМЕННЫЕ КОЛОННЫ

Разработаны специальные иониты, которые используются в качестве адсорбентов для удаления органических веществ из воды. В ранее указанных областях применения, где ионит используется для защиты деминерализатора от загрязнения, оборудование, в котором используется ионообменная смола, почти идентично обычному ионитному фильтру. Ионообменная смола чувствительна к изменению температуры, и вследствие небольшой скорости реакции при низких температурах следует рассчитывать объемную скорость потока на самую низкую температуру воды, которая может иметь место. Подобные фильтры рассчитаны на очень высокую нагрузку по органическим загрязнениям, характерную для сточных вод заводов по производству крафт-целлюлозы; в первую очередь ионообменные смолы предназначены для удаления лигнина и аналогичных органических веществ, обнаруживаемых в этих стоках.

## СИСТЕМЫ АДСОРБЦИИ НА ОСАДКЕ

Для того чтобы обеспечить эффективность адсорбции диоксида кремния флоккулами железа или осадком гидроксида магния, образующимися в процессе умягчения воды известью, необходимо поддерживать высокую плотность осадка. Для обработки воды используются самые различные коагуляционные резервуары, однако наибольшее снижение концентрации диоксида кремния наблюдается в тех, где обеспечивается максимальный контакт обрабатываемой воды с плотным слоем осадка.

Среди самых различных процессов адсорбции, помимо тех, о которых уже говорилось выше, определенное значение имеет удаление фторидов. В результате осаждения известно содержание фторидов редко снижается до уровня менее 10 мг/л. Дальнейшее снижение возможно путем адсорбции на осадке оксида магния при подаче содержащих фториды сточных вод на контактный фильтр или через колонну с гидроксипатитом. Опыт применения такой технологии пока еще невелик, поэтому для получения данных для проектирования таких систем и оценки затрат необходимо проведение лабораторных испытаний.

**РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

---

- AWWA: *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill, New York, 1971.
- Baylis, J. R.: *Elimination of Taste and Odor in Water*, McGraw-Hill, New York, 1935.
- Hassler, J. W.: *Activated Carbon*, Chemical Pub., New York, 1963.
- Her, Ralph K.: *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- Lin, S. D.: "Sources of Tastes and Odors in Water," *Water Sewage Works*, 6, 101-104 (1976); 7, 64-67 (1976).
- O'Brien, R. P., and Fisher, J. L.: "There Is An Answer to Groundwater Contamination," *Water Eng. Manag.*, May 1983.
- Randtke, S. J., and Snoeyink, U. L.: "Evaluating GAC Adsorptive Capacity," *J. Am. Water Works Assoc.*, 75, 406-413 (1983).
- Robeck, G. G., Dostal, K. A., and Cohen, J. M.: "Effectiveness of Water Treatment Processes in Pesticide Removal," *J. Am. Water Works Assoc.*, 57, 181-199 (1965).
- Sigworth, E. A.: "Control of Taste and Odor in Water Supplies," *J. Am. Water Works Assoc.*, 49, 1507(1957).
- Weber, W. J., Jr., and Morris, J. C.: "Equilibria and Capacities for Adsorption on Activated Carbon," *J. San. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil Eng.*, SA3, 79-107 (1964).

## ГЛАВА 18

# ВЫПАРИВАНИЕ И ВЫМОРАЖИВАНИЕ

В процессе выпаривания и вымораживания можно превращать воду (1) в чистый пар, который можно конденсировать, или (2) в чистое твердое вещество, которое можно выделить из соляного маточного раствора и подвергнуть таянию. В обоих случаях получают солевой осадок, содержащий в основном все растворенные вещества, которые присутствовали в воде при подаче ее на обработку.

### ВЫПАРНЫЕ АППАРАТЫ

Выпарные аппараты широко используются при обработке воды в таких технологических операциях, как подготовка котловой питающей воды, выпаривание разбавленного раствора, выпаривание морской воды для получения пресной воды и выпаривание сточных вод с целью уменьшения объема для дальнейшей обработки или удаления.

Типовой выпарной аппарат имеет сходство с жаротрубным котлом, где источником тепла служит не пламя, а водяной или технологический пар; но у них есть и значительные различия:

1. Температурный градиент на теплопередающих поверхностях выпарного аппарата намного меньше.
2. Выпарной аппарат обычно содержит меньший объем жидкости.
3. Трубы выпарного аппарата обычно изготавливаются из специальных металлов (титан) или сплавов (нержавеющая сталь), в то время как трубы котлов выполнены из стали.

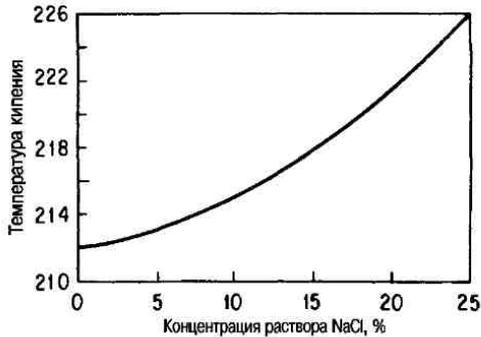
Для эффективной передачи тепла при низких температурных градиентах на поверхностях испарителя не должно быть отложений, которые оказывают изолирующее действие. Большое значение имеет правильная химическая обработка и проведение очистки в соответствии с установленным графиком.

Любая жидкость создает давление пара, величина которого определяет ее летучесть. Жидкости с высоким давлением пара испаряются быстро, а жидкости с низким давлением пара - гораздо медленнее, и для ускорения этого процесса требуется повышение температуры. С повышением температуры возрастает кинетическая энергия всех молекул. Скорость выпаривания зависит от характера вещества, количества тепловой энергии, действующей на жидкость, и от влияния поверхности.

Когда температура жидкости достигает значений, при которых давление пара равно атмосферному давлению, начинается кипение. Этот процесс представляет собой быстрое испарение со всех участков массы жидкости, сопровождающееся образованием пузырьков пара в массе жидкости и движением их вверх к поверхности. При этой температуре давление внутри пузырьков равно давлению паров жидкости, следовательно, температура кипения зависит от внешнего давления. Например, на уровне моря, где давление пара чистой воды равно 1 атмосфере (1 бар) или 14,7 фунтов/кв. дюйм (1,0 кг/кв. см), температура кипения воды составляет 212 °F (100 °C). При снижении внешнего давления, что происходит с увеличением высоты над уровнем моря или в условиях вакуума, температура кипения воды снижается.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕЙ**

Так как в выпарных аппаратах, кроме чистой воды, возможно выпаривание и других жидкостей, необходимо учитывать влияние не только атмосферного давления, но и других факторов. Из-за присутствия растворимых солей снижается давление паров и повышается температура кипения. Следовательно, в процессе выпаривания и повышения концентрации разбавленного раствора повышается температура его кипения. Характеристика, представленная на Рис. 18.1, показывает, как происходит повышение температуры кипения водного раствора при повышении в нем концентрации соли.



**Рис. 18.1** Влияние концентрации раствора на температуру кипения при атмосферном давлении на примере раствора NaCl. При какой-либо определенной концентрации график зависимости температуры кипения раствора при различных давлениях от температуры кипения воды при тех же давлениях представляет собой прямую линию

По мере повышения концентрации раствора в процессе выпаривания из него воды можно получить такую концентрацию, при которой уже невозможно растворение солей. Это приводит к их осаждению, обычно этим объясняется образование накипи на теплопередающих поверхностях. При выпаривании воды накипь может быть образована отложениями солей кальция, магния и диоксида кремния. Эта накипь значительно снижает скорость теплопередачи, замедляя выпаривание и уменьшает тепловой КПД.

Для выпаривания воды требуется большое количество тепла. Для повышения температуры воды, масса которой равна 1 фунту (450 г), на 1 °F требуется количество тепла, равное 1 британской тепловой единице; для превращения 1 фунта воды в пар при атмосферном давлении требуется 970 британских тепловых единиц. (Для повышения температуры 1 г воды на 1 °C требуется 1 калория тепла, а для испарения 1 г воды при атмосферном давлении - 539 калорий.) Вследствие высокой потребности в энергии для выпаривания необходимо регулировать тепловой баланс установки с целью максимального использования энергии. Источником тепла для обычного выпарного аппарата, как правило, является острый пар или пар из нерегулируемого отбора турбины.

**КОНСТРУКЦИЯ ВЫПАРНОГО АППАРАТА**

Выпарные аппараты могут иметь различные конструкции, хотя принцип их работы, в основном, одинаковый: пар проходит с наружной стороны ряда труб, по которым подается вода или водный раствор (это могут быть отдельные уча-

## ВЫПАРИВАНИЕ И ВЫМОРАЖИВАНИЕ

стки или рециркуляционная система), причем вода или раствор текут в виде тонкой пленки по внутренней поверхности нагрева труб. Различные типы выпарных аппаратов классифицируют по способу выпаривания воды:

1. Выпарные аппараты, в которых выпаривание происходит в процессе кипения. Выпарные аппараты, в которых вода под действием внешнего источника тепла нагревается до температуры кипения и испаряется.
2. Испарители мгновенного вскипания. Выпарные аппараты, которые перегревают воду при помощи внешнего источника тепла и мгновенно превращают ее в пар.
3. Термокомпрессионные испарители. Выпарные аппараты, которые увеличивают энергию водяного пара путем сжатия и возвращают его в корпус выпарного аппарата в качестве источника тепла для кипения.

В выпарных аппаратах с нагревателем, погруженным в жидкость, где испарение происходит в процессе кипения (Рис. 18.2), пар поступает в трубчатый нагревательный элемент, нагревает воду до температуры кипения и отводит водяной пар из корпуса испарителя. Нагревательные элементы обычно выполнены в виде пучков труб различной конфигурации. Они могут быть полностью или частично погружены в воду или могут быть установлены таким образом, чтобы по поверхностям протекала только водяная пленка. Во избежание образования паровой подушки и в целях предотвращения засорения спекшимся осадком в любой конструкции должно быть предусмотрено достаточное пространство для образования пара.



Рис. 18.2 Простой выпарной аппарат с нагревателем, погруженным в жидкость

Как и в котле, концентрация твердых веществ в кипящей жидкости регулируется путем отвода части жидкости. Пароочистители улавливают унесенные капли воды. Это особенно важно в тех случаях, когда выпаривание, как в большинстве систем обработки воды, проводится с целью получения дистиллята высокого качества. Аналогичные пароочистители используются в котлах. Наряду с обычными пароочистителями иногда применяются колпачковые очистные аппараты. В этих аппаратах предусмотрен возврат части дистиллята для непрерывной промывки свежего пара.

Общее количество растворенных твердых веществ в дистилляте, получаемом в выпарном аппарате для выпаривания в процессе кипения, в котором имеется достаточное пространство для отделения пара, не должно превышать 1 мг/л. Качество дистиллята зависит от содержания в кипящей воде растворенных твердых веществ, унос которых возможен при отводе пара. Для снижения содержания твердых частиц можно использовать пароочистители более сложной конструкции и элементы выпарных аппаратов обычной конструкции. Качество пара зависит от количества  $\text{CO}_2$ , выделение которого, также как и при работе котла, объясняется присутствием бикарбоната, придающего воде щелочные свойства.

## КОНДЕНСАЦИЯ

Существует несколько способов конденсации очищенного пара, выходящего из выпарного аппарата:

1. На старых коммунальных предприятиях, где выпарные аппараты использовались для обеспечения высокого качества подпиточной воды, отвод пара осуществлялся через деаэрационный нагреватель, а для конденсации использовалась котловая питательная вода (Рис. 18.3). (На современных коммунальных предприятиях для обработки подпиточной воды вместо выпарных аппаратов применяют деминерализаторы.)

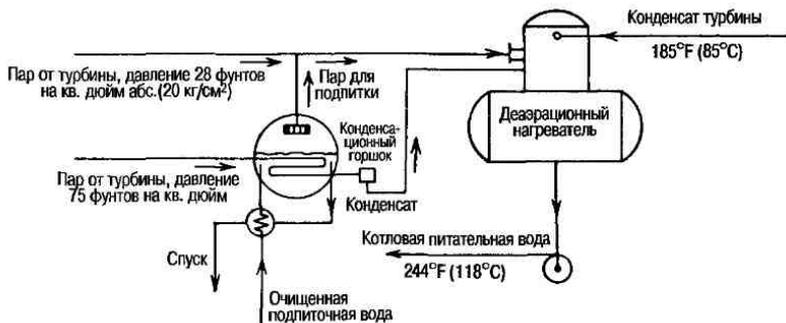


Рис. 18.3 Схема обычного выпарного аппарата, работающего на коммунальных предприятиях

2. Если очищенная жидкая фаза, по какой-либо причине должна быть отделена, то для конденсации пара можно использовать поверхностный конденсатор. В таком конденсаторе из 1 фунта пара получают 1 фунт дистиллята.
3. Пар можно подавать в систему труб второго выпарного аппарата, а из второго выпарного аппарата - в третий, при такой схеме образуется многокорпусный испаритель (Рис. 18.4). При выпаривании в таком многокорпусном аппарате пар, выходящий из последнего испарителя, сжимается в конденсаторе. Из каждого фунта свежего пара, подаваемого на первую ступень, на каждой ступени теоретически получают 1 фунт конденсата. Однако на практике общее количество конденсата, получаемого в трехкорпусном выпарном аппарате, составляет около 3,1 фунта конденсата на один фунт пара вместо 4,0, включая конденсат, полученный из свежего пара, поданного в первый корпус.

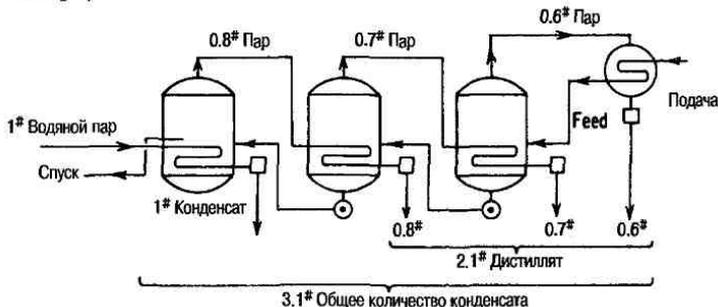


Рис. 18.4 Многокорпусный выпарной аппарат с конденсатором

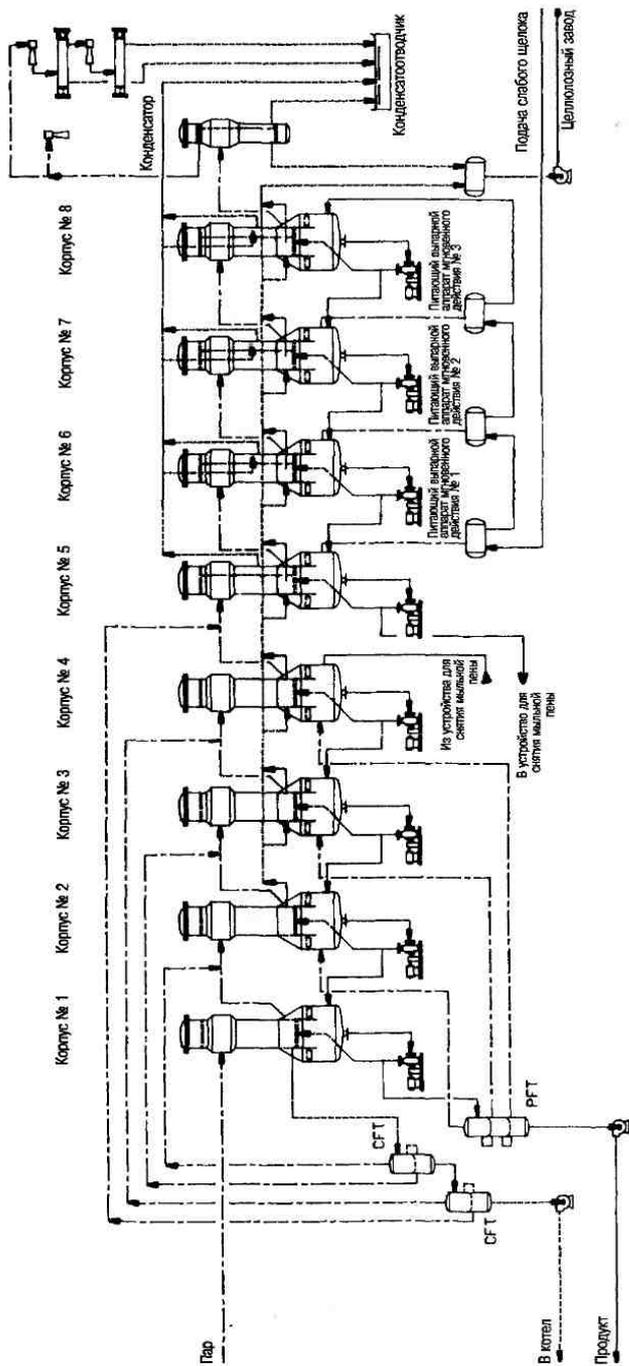


Рис. 18.5 Восьмикорпусный испаритель сульфатной варочной жидкости процесса варки крафт-целлюлозы. Эта технологическая схема относится к установкам, изображенной на Рис. 18.6 (Публикация с разрешения *PPD, Inc., Naperville, штат Иллинойс*)

Таблица 18.1 Контроль в обычном выпарном аппарате после предварительной обработки

Показатели	Заданные пределы	Где и как поддерживаются
Общее количество растворенных твердых веществ, мг/л	2500 макс.	В выпарном аппарате, путем частичного сброса
SiO <sub>2</sub> , мг/л	100 макс.	В выпарном аппарате, путем частичного сброса
Гидроксид, мг/л	150-200	В выпарном аппарате, путем частичного сброса или путем подачи NaOH
CaCO <sub>3</sub>		
Диспергатор и пеногаситель	Следы	В выпарном аппарате, путем добавки химикатов
PO <sub>4</sub> , мг/л	30-60	В выпарном аппарате, путем обработки фосфаторганическими веществами
SO <sub>3</sub>	30-60	В выпарном аппарате, путем добавки химикатов
pH	8,2-8,6	В паре, путем обработки аминами

*Примечание.* Если предварительная обработка подпитки выпарного аппарата не предусмотрена, то химикаты следует добавлять при обработке в аппарате, также, как в котле низкого давления, см. Таблицу 18.2.

Таблица 18.2 Контроль в выпарном аппарате – Обработка только в аппарате

Показатели	Заданные пределы	Где и как поддерживаются
Общее количество растворенных твердых веществ, мг/л	1500 макс.	В выпарном аппарате, путем частичного сброса
SiO <sub>2</sub> , мг/л	100 макс.	В выпарном аппарате, путем частичного сброса
Гидроксид, мг/л	150-250	В выпарном аппарате, путем частичного сброса или путем добавки химикатов
CaCO <sub>3</sub>		
Диспергатор и пеногаситель	Следы	В выпарном аппарате, путем правильного сочетания соответствующих технологий обработки
PO <sub>4</sub> , мг/л	0	
pH	8,2-8,6	В паре, путем обработки аминами
SO <sub>3</sub>	Если выпарной аппарат не используется постоянно, то для защиты корпуса выпарного аппарата от коррозии следует поддерживать остаточное содержание SO <sub>3</sub> 30-60 мг/л.	

Многокорпусные выпарные аппараты применяются в основном в процессах химической технологии. Выпарные аппараты такого типа обычно используются на целлюлозных заводах для выпаривания шелока натронной варки сульфатной целлюлозы (Рис. 18.5).

На электростанции основной задачей процесса испарения является получение котловой подпиточной воды высокого качества. Программа химической обработки должна обеспечивать получение пара высокой степени чистоты и защиту поверхностей теплопередачи от загрязнений. Как и при подготовке котловой воды, химическая обработка проводится с целью устранения примесей в рециркуляционной воде, предотвращения образования отложений и возникновения коррозии. Подпиточная вода для выпарных аппаратов на электростанциях обычно подвергается предварительной обработке для устранения жесткости, снижения щелочности и удаления растворенного кислорода. При химической обработке воды для выпарного аппарата необходимо следить за тем, чтобы соответствующие показатели находились в пределах, указанных в Табл. 18.1.

Если подпиточная вода для выпарного аппарата не подвергается предварительной обработке, то программа химической обработки должна быть такой

же, как и для обработки воды в котле низкого давления, см. Табл. 18.2. Если в выпарной аппарат подается солоноватая или морская вода, то часто бывает трудно избежать образования накипи в системе, даже при правильно составленной программе обработки в аппарате. В таких случаях в течение определенного периода работы допускается образование накипи на греющих трубах, затем температура в системе резко снижается и в результате теплового удара отложения отделяются от поверхности труб, после чего их удаляют с дна выпарного аппарата. Некоторые выпарные аппараты изготавливаются с гибкими трубами, которые при изменении температуры изгибаются, что также приводит к растрескиванию и отделению отложений.

### **МНОГОКОРПУСНЫЕ ВЫПАРНЫЕ АППАРАТЫ**

Несмотря на то, что многокорпусные выпарные аппараты обычно используются в технологических процессах, они имеют определенное отношение и к работе коммунальных предприятий. В целлюлозной промышленности пяти-, шести- или даже семикорпусные выпарные аппараты применяются для выпаривания воды из аппаратов для промывки целлюлозной массы с целью извлечения химикатов, используемых при варке целлюлозы. Выпаривание щелока натронной варки возможно до содержания твердых веществ примерно 65%, причем около половины из них – органические вещества. В таком виде щелок натронной варки можно регенерировать в специальной печи; содержащиеся в нем органические вещества поддерживают горение и расплавляют соли, входящие в состав варочного щелока, обеспечивая возможность их регенерирования. На Рис. 18.6 представлен обычный многокорпусный выпарной аппарат для выпаривания щелока натронной варки. Подаваемый в первый корпус свежий пар образует

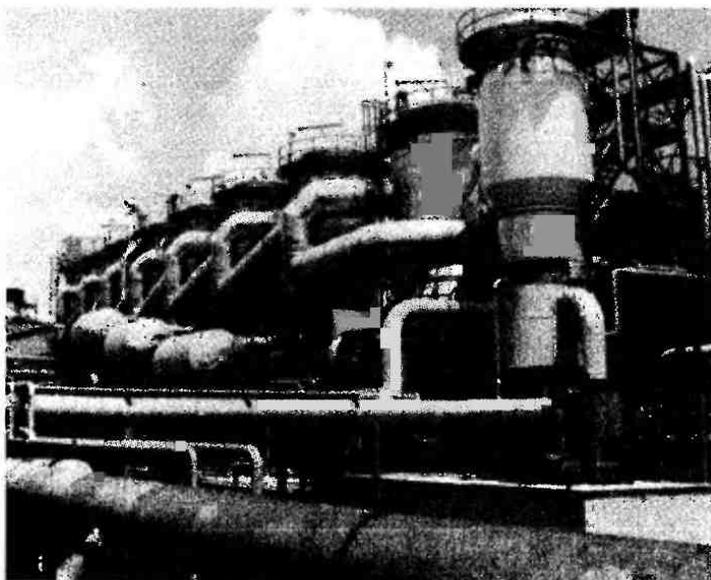


Рис. 18.6 Выпарной аппарат для щелока натронной варки на заводе kraft-целлюлозы. Часть конденсата можно регенерировать для повторного использования, но большая его часть загрязнена соединениями серы. (Публикация с разрешения HPI Corporation.)

конденсат, который можно использовать повторно в качестве котловой питательной воды. Конденсат, получаемый на последующих ступенях, не может быть использован для этой цели, так как он слишком загрязнен летучими компонентами, однако его можно использовать для промывки исходного сырья, разбавления исходной смеси или для других целей. Иногда конденсат может быть загрязнен до такой степени, что перед сбросом в канализационный коллектор для направления на очистное сооружение его следует подавать в отпарную колонну. Пары, образующиеся при отпарке загрязненного конденсата, можно направлять в печь для обжига извести для сжигания органических веществ, являющихся источником неприятных запахов.

Многокорпусные выпарные аппараты применяются также на предприятиях по переработке бокситовой руды для выпаривания растворов алюмината натрия; количество получаемого при этом конденсата больше, чем требуется для подпитки котлов. Но и в этом случае конденсат обычно слишком загрязнен и не может сразу использоваться в качестве котловой питательной воды.

В качестве последнего примера можно назвать производство свекловичного сахара, где путем выпаривания проводится концентрирование сиропов; получаемое при этом избыточное количество конденсата также превышает потребность котлов в подпитке. Этот конденсат часто содержит сахар, что может привести к серьезным нарушениям в работе котлов, и аммиак, вызывающий коррозию в системах, вспомогательное оборудование которых изготовлено из медных сплавов.

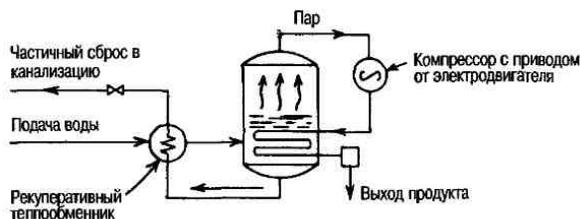


Рис. 18.7 Схема компрессионного выпарного аппарата

Преимущество многокорпусных выпарных аппаратов, которое заключается в повышении выхода на единицу затраченной энергии, можно также использовать в двух выпарных аппаратах совершенно другой конструкции, мало напоминающих стандартный многокорпусный выпарной аппарат. Первый из них представляет собой компрессионный выпарной аппарат, первоначально предназначенный для выпаривания морской воды на борту кораблей (Рис. 18.7); второй является многоступенчатым выпарным аппаратом мгновенного действия (мгновенного вскипания), который нашел широкое применение при полу-

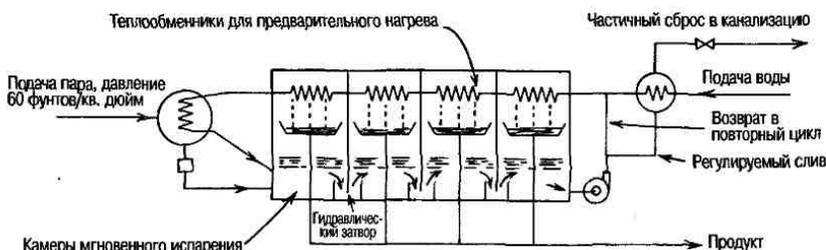


Рис. 18.8 Схема многоступенчатого выпарного аппарата мгновенного действия

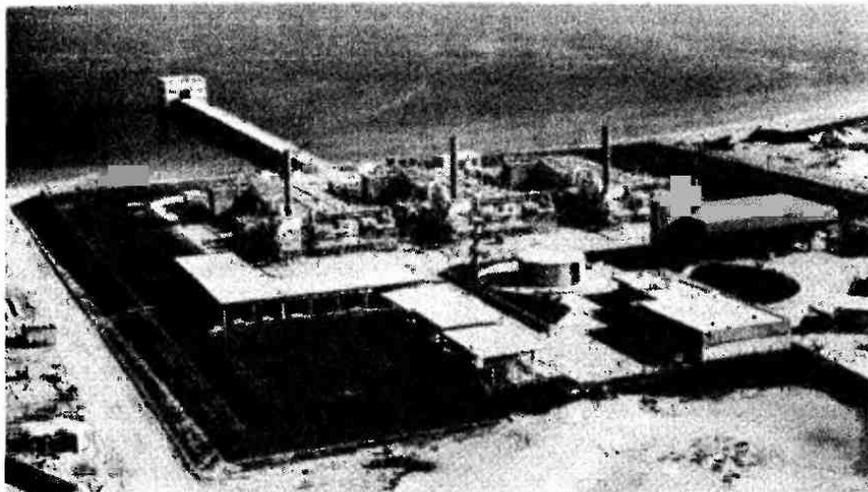


Рис. 18.9 Три модуля выпарного аппарата мгновенного действия; производительность каждого модуля - 2,5 млн. галлонов/сутки (6,7 куб. м/мин); предназначены для получения питьевой воды для Эль Кобар, Саудовская Аравия (публикация с разрешения Aqua-Chem Inc.)

чении питьевой воды из солонатовой или морской воды (Рис. 18.8). Эти выпарные аппараты работают с малым перепадом температур, кроме того, для обеспечения эффективной теплопередачи нельзя допускать образование отложений. Выпарные аппараты мгновенного действия производительностью 7,5 млн. галлонов/сутки (20 куб. м/мин) установлены в системах городского водоснабжения на Ближнем Востоке, где затраты на энергию, необходимую для работы такой установки, являются вполне приемлемыми (Рис. 18.9). При выпаривании морской воды необходима предварительная химическая обработка для предупреждения образования накипи вследствие отложений карбоната кальция, сульфата кальция и гидроксида магния. Такая обработка включает: (а) снижение щелочности с целью сведения к минимуму пересыщения соединений кальция и магния, (б) введение добавок, препятствующих образованию накипи, таких как акрилаты, полифосфаты или те и другие в определенном соотношении; в) применение поглотителей растворенного кислорода или других ингибиторов коррозии; и (г) добавление противопенивателей для сохранения качества дистиллята. При такой обработке возможно выпаривание морской воды с повышением концентрации солей примерно в 1,6 раза. В больших системах может быть предусмотрена предварительная обработка морской воды. Такая предварительная обработка была исключена из-за высоких затрат на химикаты и дополнительное оборудование, однако повышение затрат на топливо в будущем может изменить это положение. Для защиты от агрессивного действия концентрированной морской воды следует повсеместно использовать специальные сплавы.

Выпарные аппараты применяются для выпаривания сточных вод с целью уменьшения их объема, упрощения окончательной деструкции или с той и другой целью. Приведенные примеры касаются обработки радиоактивных отходов атомных электростанций (Рис. 18.10) и выпаривания сточных вод гальванических цехов (Рис. 18.11).

В особых случаях, когда Управление охраны окружающей среды (EPA) требует, чтобы технологический процесс был бессточным, для выпаривания смешанных сточных вод, таких как частичный сброс градирен и сточные воды скруббера для очистки дымовых газов, применяется компрессионный выпар-

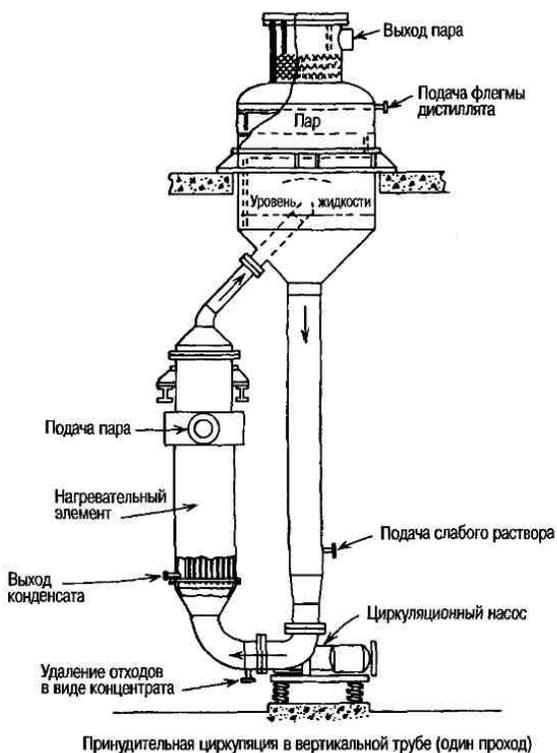


Рис. 18.10 Тип выпарного аппарата, используемого для выпаривания радиоактивных отходов процесса переработки облученного ядерного топлива. (Публикация с разрешения Unitech Division, Ecodyne Corporation.)

ной аппарат модифицированной конструкции; в результате получают насыщенный раствор, содержащий кристаллическую фазу, так что соли могут быть удалены в виде твердого вещества (Рис. 18.12). В Табл. 18.3 указана концентрация, которую удалось получить на одной из коммунальных станций, работающих по этой схеме. Очень важно проводить обработку жидкости во избежание образования накипи.

Таблица 18.3 Химические параметры системы выпарного аппарата с бессточным технологическим процессом

Параметр	Исходное сырье: из градирни и скруббера	Раствор: концентрат из испарителя	Продукт: дистиллят
pH, первоначальная величина	8,6	6,6-6,8	6,8-7,4
После добавления кислоты	6,2	-	-
Удельная проводимость	6400	ND*	10-15
Общее количество твердых растворенных веществ, мг/л	4000	257500	7
Стандартный (титрованный) раствор, мг/л	8400	324900	7
Взвешенные твердые частицы, мг/л	4400	67400	Ноль

\* Не определено

## ВЫПАРИВАНИЕ И ВЫМОРАЖИВАНИЕ

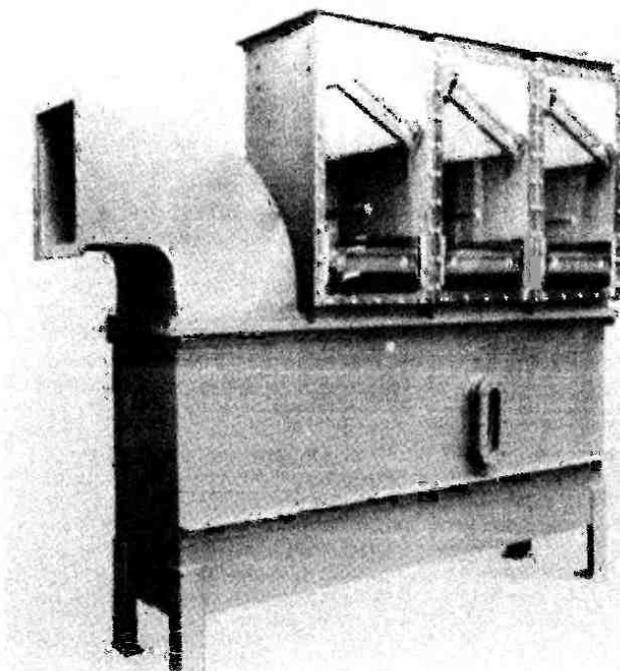


Рис. 18.11 Компактный выпарной аппарат, предназначенный для выпаривания и извлечения электродитов для нанесения гальванических покрытий из промывочной воды (Публикация с разрешения Industrial Filter & Pump Manufacturing Company.)

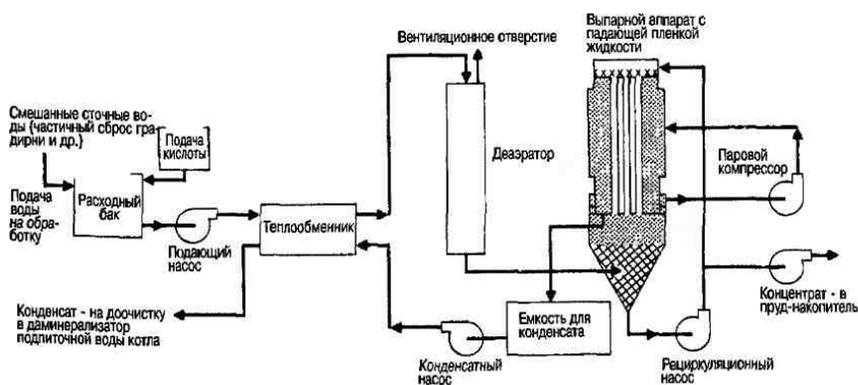


Рис. 18.12 Компрессионный выпарной аппарат, предназначенный для обработки частичного сброса градирни и других сточных вод на коммунальных станциях, где применяется бессточный технологический процесс; работает как кристаллизатор и как испаритель (Публикация с разрешения Resources Conservation Company.)

**ВЫМОРАЖИВАНИЕ**

Когда вода в резервуаре начинает замерзать, то вначале на теплоотводящей поверхности образуются дендриты льда из достаточно чистой воды. Остальная часть воды содержит первоначально присутствовавшие в ней растворенные вещества. До появления бытового холодильника лед производили в промышленных льдогенераторах в специальных формах и обычно отсасывали незамерзшую в сердцевине формы воду, в которой после повышения концентрации примерно в 10 раз содержались почти все первоначально растворенные в воде твердые вещества. Таким способом повышали качество и прочность готового брикета льда. Если не проводить эту операцию с отсасыванием, то полученный брикет после окончательного затвердевания будет представлять собой смесь кристаллов льда с кристаллами соли.

Для производства чистой воды в виде твердого вещества, не содержащего растворенных веществ, первоначально присутствовавших в воде, предложены различные схемы. Проводится серьезное обсуждение этих проектов, так как в них заложена определенная экономия энергии по сравнению с процессами перегонки; количество тепловой энергии, необходимой для выпаривания 1 фунта воды, составляет примерно 1000 британских тепловых единиц (359 кал/г), а для вымораживания - всего лишь 144 британские тепловые единицы (80 кал/г). На Рис. 18.13 представлена схема опытной установки, используемой в Южной Африке для обессоливания воды шахтного водоотлива путем вымораживания. Общее количество растворенных твердых веществ в подаваемой в систему воде составляет 9500 мг/л, а в продуктовой воде - всего 500 мг/л, при этом скорость восстановления качества воды - 90%. Повышение качества продукта возможно за счет снижения производительности.

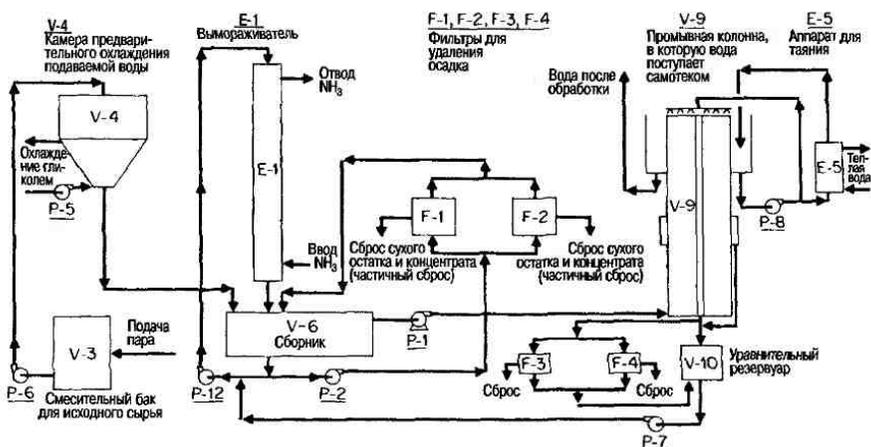


Рис. 18.13 Схема процесса обессоливания воды шахтного водоотлива путем вымораживания. Эта система связана с системой кондиционирования воздуха в шахте, что способствует снижению затрат на процесс. (Публикация с разрешения CBI Industries, Inc.)

Несмотря на то что процесс обессоливания воды путем вымораживания, с экономической точки зрения являющийся выгодным, может быть еще не скоро найдет широкое применение в промышленности, эта энергосберегающая технология уже применяется в ограниченном масштабе. Воду замораживают в период провала графика нагрузки в ночное время, а днем лед тает под действием ок-

## ВЫПАРИВАНИЕ И ВЫМОРАЖИВАНИЕ

лаждающего воздуха, увеличивая нагрузку на оборудование для кондиционирования воздуха в больших зданиях, больницах и в других подобных сооружениях.

И, наконец, ведется серьезное изучение предложений о возможности использования природного льда в качестве источника питьевой воды и средства охлаждения в засушливых районах. Реализация этих предложений будет зависеть от стоимости энергии в будущем.



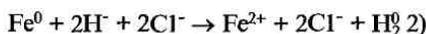
# ГЛАВА 19

## ОКИСЛЕНИЕ - ВОССТАНОВЛЕНИЕ

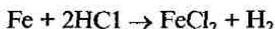
При сжигании топлива в воздушной среде протекает реакция с участием кислорода и, если в качестве топлива используется уголь, то эта реакция будет выглядеть следующим образом:



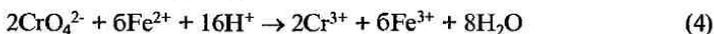
Хотя при таком сжигании происходит реакция окисления, в ходе которой углерод соединяется с кислородом, не все реакции окисления протекают с участием кислорода. Очевидно, что во время вышеприведенной реакции валентность углерода, сначала равная 0, становится равной +4. Происходит также изменение валентности каждого атома кислорода с 0 до -2. Таким образом в широком смысле реакция окисления представляет собой химическую реакцию, в ходе которой происходит рост валентности (или потеря электронов). Для сохранения электронейтральности системы любая реакция окисления должна сопровождаться реакцией восстановления. Следовательно, реакцией восстановления можно назвать реакцию, в ходе которой происходит снижение валентности (или увеличение числа электронов). Согласно этим определениям, реакции, уравнения которых приведены ниже, можно считать реакциями окисления- восстановления (окислительно-восстановительными реакциями):



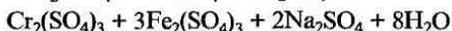
или



или

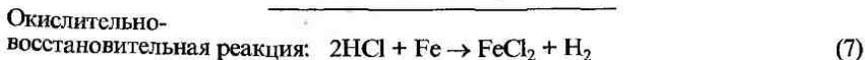
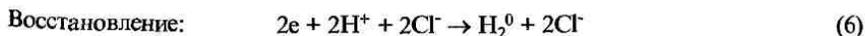
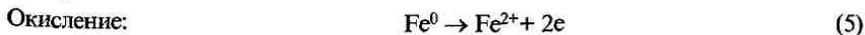


или

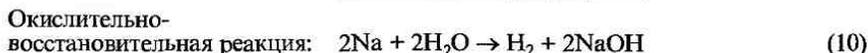


где: Cr в хромат-радикале ( $\text{CrO}_4$ ) имеет валентность +6.

В первой из вышеприведенных реакций происходит окисление железа и восстановление иона водорода до получения водорода в виде газа; во второй реакции, ион сульфида окисляется с образованием элементарной серы, в то время как хлор восстанавливается до иона хлорида; а в третьей реакции - двухвалентное железо окисляется до трехвалентного, в то время как хромат-радикал восстанавливается при снижении валентности хрома с 6 до 3. Можно представить первую реакцию в виде отдельных реакций, так называемых реакций в полужелте:



В каждой из этих реакций в полуэлементе окисляющееся вещество называют восстановителем, а вещество, которое восстанавливается, - окислителем (оксидантом). Электрохимический ряд элементов отражает относительную реакционную способность элементов к окислению и восстановлению. Элементы, стоящие в нем выше водорода, вытесняют водород из воды и кислых растворов. Например, исходя из расположения элементов в электрохимическом ряду, можно сделать вывод о том, что натрий будет реагировать с водой при комнатной температуре с выделением водорода, эта реакция может служить примером окислительно-восстановительной реакции:



В этой реакции элемент натрий ( $\text{Na}^0$ ), являясь восстановителем, окисляется с образованием иона натрия. Вода в этой реакции в этом случае должна быть окислителем.

Железо, которое располагается в электрохимическом ряду намного ниже натрия, также реагирует с водой, хотя эта реакция протекает не так быстро, чтобы можно было увидеть образование водорода. Однако, в перегретой трубе пароперегревателя в паровом котле железо легко вступает в реакцию с водяным паром с образованием водорода в количествах, поддающихся измерению. Хотя при комнатной температуре железо с трудом вытесняет водород из воды, оно очень активно способствует образованию водорода в минеральных кислотах. Это объясняется тем, что в кислоте содержится гораздо большее число ионов водорода, чем в воде.

Продолжая изучение электрохимического ряда, мы видим, что минеральные кислоты очень слабо действуют на медь, так как медь находится в ряду ниже водорода. Тем не менее, газообразный водород должен восстанавливать медь в растворе сульфата меди с образованием меди, не содержащей примесей. Так как водород и медь в электрохимическом ряду элементов стоят рядом, реакция протекает почти незаметно. Однако железо и медь в электрохимическом ряду находятся относительно далеко друг от друга, и поэтому реакцию железа с сульфатом меди можно легко продемонстрировать: железный гвоздь в растворе сульфата меди вскоре покрывается медью даже при комнатной температуре. Все эти реакции показывают, что способность к окислительно-восстановительным реакциям в значительной степени зависит от положения в электрохимическом ряду.

В табл. 19.1 показана относительная реакционная способность окислителей и восстановителей. Например, согласно этой таблице трехвалентное железо легче всего восстанавливают натрий, затем магний, алюминий и цинк. И наоборот, алюминий легче всего окисляется хлором, затем диоксидом магния, кислородом и ионами, содержащими двухвалентную медь.

Так как при окислительно-восстановительных реакциях происходит перенос электронов, следовало бы предположить, что реакции окисления и восстановления протекают в электролитической ячейке. При электролизе воды водород образуется вблизи катода, а кислород - вблизи анода. Подобные реакции протекают во всех электролитических ячейках - восстановление у катода и окисление у анода. При электролизе соляного раствора ионы хлорида теряют электроны (окисляются) у анода с образованием газообразного хлора; ионы натрия получают электроны (восстанавливаются) у катода и немедленно вступают в реакцию с водой с образованием водорода и едкого натра.

## ОКИСЛЕНИЕ - ВОССТАНОВЛЕНИЕ

**Таблица 19.1** Относительные окислительно - восстановительные потенциалы

	Восстановитель		Окислитель	
↑		$\left( \ominus \right) \rightarrow$		
Повышение реакционной способности восстановителя	Na	$\leftrightarrow$	$\text{Na}^+$	Повышение реакционной способности окислителя
	MgAl	$\leftrightarrow$	$\text{Mg}^{2+}$	
	Al	$\leftrightarrow$	$\text{Al}^{3+}$	
	Zn	$\leftrightarrow$	$\text{Zn}^{2+}$	
	Fe	$\leftrightarrow$	$\text{Fe}^{2+}$	
	$\text{H}_2$	$\leftrightarrow$	$2\text{H}^+$	
	Cu	$\leftrightarrow$	$\text{Cu}^{2+}$	
	$\text{Fe}^{2+}$	$\leftrightarrow$	$\text{Fe}^{3+}$	
	$\text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$	$\text{O}_2^0$	
	$\text{I}_2$	$\leftrightarrow$	$\text{IO}_3^-$	
	$\text{Mn}^{2+}$	$\leftrightarrow$	$\text{MnO}_2$	
	Cl	$\leftrightarrow$	$\text{Cl}^0$	
↓		$\left( \ominus \right) \leftarrow$		

Сильные окислители, такие как хлор и диоксид хлора, могут представлять опасность; при контакте с органическим веществом, например с бумагой или маслом, протекает быстрая и бурная реакция. Однако водные растворы, например, насыщенные воздухом поверхностные воды, часто имеют такую низкую концентрацию окислителей и восстановителей, что окислительно-восстановительные реакции, в основном, протекают очень медленно. Скорость этих окислительно-восстановительных реакций никоим образом нельзя сравнить с почти мгновенной реакцией между кислотами и основаниями в воде или между извесьтью и двуокисью углерода. Многие окислительно-восстановительные реакции следует проводить в присутствии катализатора; например, удаление растворенного кислорода из воды при помощи сульфита натрия происходит очень медленно до тех пор, пока в воду не будет добавлен катализатор. То же самое можно сказать о реакции окисления двухвалентного железа до получения нерастворимого трехвалентного железа, которая обычно протекает очень медленно, но в присутствии оксидов марганца ее скорость возрастает.

Хотя окислительно-восстановительные реакции протекают очень медленно, в ходе некоторых таких реакций, протекающих в воде, выделяется значительная энергия. На основе термодинамики реакции можно показать, что ион сульфата обладает достаточной реакционной способностью для окисления содержащихся в воде органических веществ. Эта реакция протекает косвенным путем с помощью микроорганизмов. Она протекает в анаэробных условиях в артезианской воде, и в результате с помощью анаэробных бактерий образуются сульфиды. Окислительно-восстановительные реакции в природных водных источниках, как правило, протекают при помощи биологических организмов.

Так как уравнения реакций окисления и восстановления для всех окислительно-восстановительных реакций включают перенос электронов и можно определить напряжение для этих реакций в полуэлементе, то при помощи соответствующих измерительных приборов можно получить данные о том, как протекает та или иная окислительно-восстановительная реакция.

В электрической системе, используемой для измерения напряжения, имеются два электрода: один изготовлен из благородного металла, например, золота, а другой - например, водородный или каломельный электрод, является электродом сравнения. Между этими электродами измеряют напряжение, в ходе окислительно-восстановительной реакции происходит изменение этого напряжения. Например, если ставится задача восстановления раствора хромата при помощи сульфата двухвалентного железа, то начальное напряжение - достаточно высокое вследствие того, что хромат обладает сильным окислительным потен-

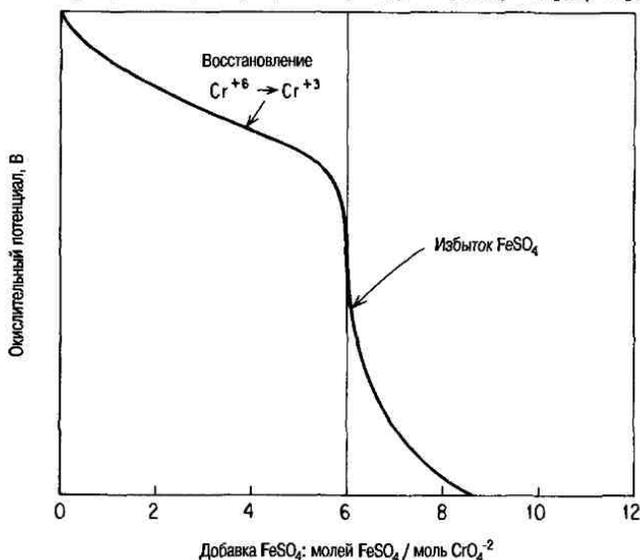
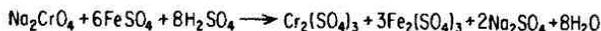


Рис. 19.1 Титрование хромата с использованием FeSO<sub>4</sub> в кислом растворе

циалом, но при добавлении сульфата двухвалентного железа напряжение падает, об этом свидетельствует изгиб характеристической кривой при завершении реакции. На Рис. 19.1 представлена характеристика, отражающая ход реакции.

Для контроля за ходом окислительно-восстановительных реакций в системе и с целью регулирования добавок окислителей или восстановителей в водный раствор в промышленности применяются регистрирующие устройства.

По термодинамическим и физико-химическим параметрам на основе окислительно-восстановительного потенциала и pH можно предсказать какие вещества в воде могут окисляться или восстанавливаться. Такая фазовая диаграмма (диаграмма состояния) представлена на Рис. 19.2; она показывает распределение железа в водной системе при различных значениях pH и потенциалах окисления.

Имеется и еще один физико-химический параметр, отражающий состояние окислительной или восстановительной среды в водной системе для отдельных веществ, которые можно окислять или восстанавливать. Это - аналогичное pH значение pE; как и pH, этот параметр представляет собой логарифм со знаком «минус». Значение pE представляет собой  $-\log$  числа электронов, участвовавших в обмене в ходе окислительно-восстановительной реакции. Хотя в водной среде нет свободных электронов, возможен перенос определенного числа электронов, пропорционального числу молей окисляемого или восстанавливаемого вещества. Если в записи всех уравнений окислительных и восстановительных реакций имеется один электрон, то может быть установлено равновесие, для которого можно определить константу. Относительная активность электрона,  $pE^0$ , при которой активность изучаемых ионов равна единице, математически может быть выражена следующим образом:

$$pE^0 = \log K$$

где:  $K$  - константа равновесия.

## ОКИСЛЕНИЕ - ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Таким образом

$$pE = pE^0 + \log(\text{продукт/реагент}),$$

где:  $pE$  обозначает концентрацию ионов, активность которых не равна удельной.

Если, например, рассматривать трехвалентное железо, то уравнение реакции в полуэлементе выглядит следующим образом:



$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}][e]} = 3.4 \times 10^{13}$$

Используя для расчета эти параметры, получим уровень активности электронов,  $pE^0 = 12,53$ , при котором концентрация ионов двух- и трехвалентного железа в среде, не содержащей кислород, будет одинаковой. Если эта система подвергается воздействию окружающей среды, то в результате присутствия кислорода  $pE^0$  возрастает до 16,49, а при таком значении  $pE^0$  концентрация ионов двухвалентного железа снижается примерно до  $10^{-4}$  от общей концентрации железа.

Так как для каждой окислительно-восстановительной реакции существует определенная зависимость между  $pE$ , количеством свободной энергии для переноса электронов, электродным потенциалом и константой равновесия, можно построить фазовую диаграмму почти для всех окислительно-восстановительных реакций, протекающих в природной водной среде; эта диаграмма будет показывать распределение ионов в зависимости от значений  $pH$  и  $pE$ . В природ-

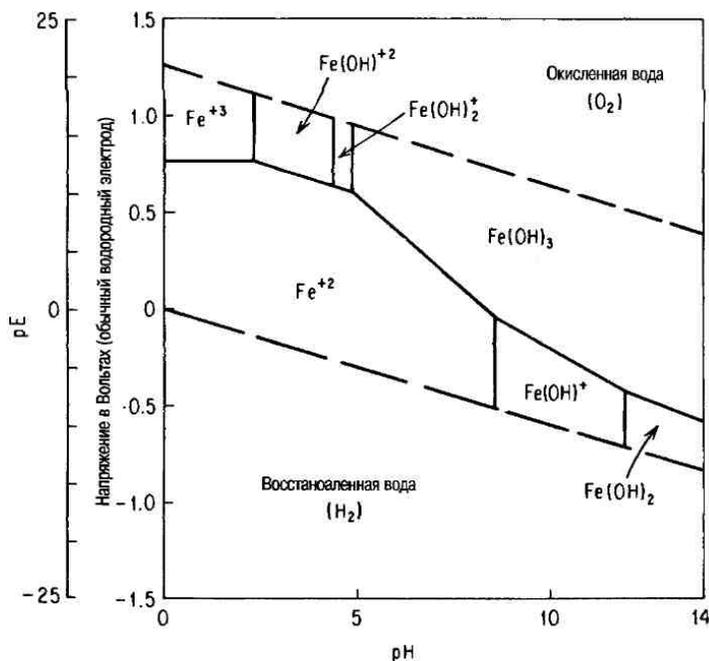


Рис. 19.2 Диаграмма Пурбэ для изучения поведения ионов железа в воде, полученная при осаждении гидроксидных форм при общем содержании железа  $2 \times 10^{-7}$  М

ной водной среде величина рЕ, как правило, изменяется в пределах от -8 (при этом значении происходит сильное восстановление; оно приблизительно соответствует напряжению -0,3) до 16 (при этом значении происходит сильное окисление; оно приблизительно соответствует напряжению 1,0); при более низких значениях, чем ниже предельно допустимое значение, будет происходить восстановление воды с образованием водорода, а при превышении верхнего предельного значения будет происходить окисление воды с образованием кислорода.

Важно понять, что, хотя окружающая среда может быть сильной окислительной или восстановительной средой, напряжение не влияет на скорость реакции в полуэлементе, и поэтому такие реакции в водных системах без катализаторов протекают очень медленно.

Электрохимический ряд, приведенный в Табл. 19.1, показывает, что какое-либо вещество можно считать окислителем или восстановителем только по отношению к другим веществам, присутствующим в водной среде. Даже если окисление и восстановление рассматривать как относительные понятия, некоторые химические вещества обычно называют окислителями или восстановителями, только если они находятся в дальних концах ряда.

При обработке воды наиболее часто используют такие окислители, как воздух, хлор и соединения, выделяющие хлор, а также кислород, озон, перекись водорода, перманганат калия, хроматы и нитраты. Ниже представлены пять основных операций процесса водоподготовки, где применяются эти окислители.

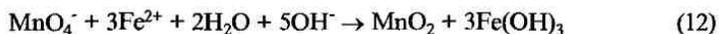
## **УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА**

Железо может присутствовать в воде (а) в коллоидном состоянии, (б) в виде иона двухвалентного железа или (в) в виде хелатного соединения. Железо, присутствующее в коллоидном состоянии, можно удалить путем коагуляции, флокуляции и осаждения или путем фильтрации, поэтому мы не будем здесь рассматривать этот вопрос. Для удаления железа, входящего в состав хелатного соединения, может потребоваться окисление органического вещества, образующего хелатное соединение, с последующим удалением железа путем осаждения. Ионы двухвалентного железа можно обнаружить в некоторых источниках артезианской воды в анаэробных условиях в концентрации 25 мг/л. В восстановительной среде, где железо становится растворимым в артезианской воде, часто образуются сульфиды. При обработке содержащей железо воды, предназначенной для городского водоснабжения, ее перед подачей в осветлитель нередко подвергают аэрации, и этой операции часто бывает достаточно для окисления растворимого железа с получением нерастворимого трехвалентного железа. Для успешного проведения этого процесса воду перед подачей на водослив для фильтрации выдерживают в течение 60 - 90 минут, за это время происходит полное окисление железа.

При относительно небольшой концентрации железа в воде, порядка 2 - 3 мг/л, можно удалить железо непосредственно на фильтре, но для этого потребуется более сильный окислитель, чем воздух, присутствие катализатора, например, марганца, и увеличение рН, как минимум, до 8,5. Даже при выполнении всех этих условий время пребывания на фильтре может оказаться недостаточным для полного окисления и удаления железа, и поэтому может потребоваться специальный резервуар для задержки воды и осаждения. Ниже приведены уравнения двух реакций, которые протекают при окислении железа хлором и перманганатом калия:



(При такой реакции на каждый мг Fe/литр требуется 0,64 мг Cl<sub>2</sub>/л).



(При такой реакции на каждый мг Fe/литр требуется 0,95 мг  $\text{KMnO}_4/\text{л}$ ).

Для удаления железа большое значение имеет величина рН. Хотя при повышении рН окислительный потенциал хлора и перманганата снижается, скорость реакции с увеличением рН значительно возрастает. Кроме того, при повышении рН снижается растворимость окисленного железа.

### УДАЛЕНИЕ МАРГАНЦА

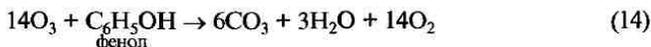
Удаление марганца из воды проводится теми же способами, что и удаление железа. При окислении хлором и перманганатом образуются различные оксиды марганца, но они не имеют большого значения для технологии обработки воды. Во многих системах промышленного водоснабжения марганец, даже в более низкой концентрации, может причинить больший вред, чем железо, так что для успешного удаления марганца очень важную роль играет процесс окончательной фильтрации. Эффективность удаления значительно возрастает при повышении рН примерно до 9,0, а время имеет даже большее значение, чем при удалении железа.

### УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

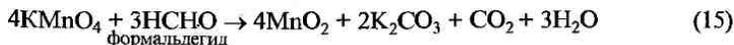
Окисление органических веществ непосредственно при помощи кислорода и воздуха проводится редко, однако такой способ окисления часто используется в сочетании с биологическим окислением, например, в процессе ферментативного окисления активным илом. Путем нагнетания кислорода или воздуха в реакционный сосуд при высоких температурах /примерно  $\approx 300^\circ\text{F}$  [ $150^\circ\text{C}$ ] и высоких давлениях возможно окисление большого количества органических веществ (так называемый процесс Зиммермана). Если для окисления используется хлор, результаты могут быть неудовлетворительными, так как хлор образует продукты замещения, в частности, в ходе реакции с фенолом, которые могут причинить больший вред, чем молекулы органических веществ. Даже при реакции с молекулой такого простого органического вещества как метан хлор не разрушает метан, а образует хлористый метил, см. приведенное ниже уравнение реакции:



В процессе хлорирования сточных вод, содержащих органические вещества, часто происходит образование хлороформа и других тригалометанов. Так как эти вещества считаются канцерогенными, то для полного обеззараживания некоторых сточных вод более эффективным может быть процесс озонирования, а не хлорирования. С другой стороны, озон и перманганат можно использовать для полного разложения фенола и молекул простых органических веществ, см. уравнения реакций, приведенные ниже:



В этой реакции на каждый миллиграмм фенола на литр воды требуется 7,2 мг озона/л.



В этой реакции на каждый миллиграмм органического углерода (общее содержание органического углерода, ТОС) требуется 17,5 мг перманганата/литр. Однако эти реакции протекают медленно и, следовательно, необходимо значительно увеличить время пребывания в реакторе. Скорость реакции можно существенно увеличить путем воздействия на систему ультрафиолетовым излучением.

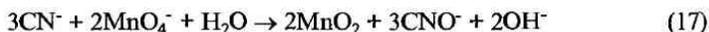
Для окисления фенола можно использовать перманганат, но при этом для окисления 90% фенола продолжительность реакции при pH=7 должна составлять 2 часа; даже при увеличении pH до 9 - 10 для окисления 90% фенола требуется около 30 минут.

### **УДАЛЕНИЕ ЦИАНИДОВ**

Для окисления цианида до получения цианата в щелочной среде можно использовать хлор или перманганат, см. приведенные ниже уравнения реакций.

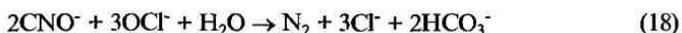


В этой реакции на каждый миллиграмм CN на литр воды требуется 2,75 мг хлора/л.



В этой реакции на каждый миллиграмм CN на литр требуется 4,1 мг  $\text{KMnO}_4/\text{л}$ . Обе эти реакции проводятся при  $\text{pH} > 10$ . Такую величину pH важно поддерживать и при применении хлора во избежание образования токсичного хлористого циана.

Хотя цианат намного менее токсичен, чем цианид, часто требуется его полное разложение, для этого необходимо дальнейшее окисление цианата хлором или гипохлоритом, см. уравнение реакции (18).



С учетом вышеуказанной реакции для полного разложения CN с образованием  $\text{N}_2$  требуется 6,9 мг  $\text{Cl}_2/\text{л}$  на каждый миллиграмм CN/л.

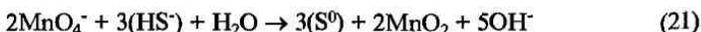
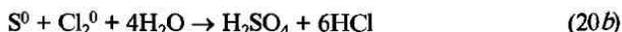
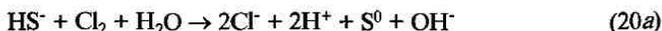
Оптимальное значение pH на второй стадии этой реакции составляет приблизительно 8,5. Как и в других реакциях окисления, важным параметром является время пребывания в реакторе; реакции окисления цианида, как правило, продолжаются более 10 минут; при этом для полного разложения цианида требуется избыточное количество окислителя.

### **УДАЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ**

При аэрации воды, содержащей сульфиды, с целью устранения запаха некоторые сульфиды образуют коллоидную серу, см. уравнение реакции, приведенное ниже:



Для окисления сульфидов можно использовать хлор и перманганат, см. уравнения реакций, приведенные ниже.



Во всех вышеприведенных примерах важно понять, что процесс окисления связан с присутствием в воде определенных ионов. Так как в водной системе присутствуют различные виды ионов, некоторые из которых могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, становится ясно, что на основе этих примеров невозможно определить наиболее эффективный окислитель, оптимальное значение pH, время, необходимое для полного завершения реакции, и дозу окислителя. В конечном итоге, вышеприведенные примеры просто дают представление о том, какие окислители можно использовать; для оценки тех или иных окислителей и получения данных, необходимых для разработки эффективного процесса очистки воды, требуется проведение лабораторных испытаний.

В каждом из примеров процессов окисления, которые были рассмотрены выше, в качестве окислителя применялся хлор. Хлор безусловно находит наиболее широкое применение и является одним из продуктов крупнотоннажного производства в химической промышленности США. Это - дешевый продукт, для получения которого используется каустическая сода. Хлор широко используется для дезинфекции воды в системах хозяйственно-бытового и питьевого водоснабжения и для борьбы с микроорганизмами в системах промышленного водоснабжения. (Более подробная информация о применении хлора имеется в Главе 22).

### ДРУГИЕ ОКИСЛИТЕЛИ

Иногда по некоторым причинам, например, из-за химического состава воды или в соответствии с какими-либо действующими законами, применение хлора невозможно. Например, окисление цианидов, содержащихся в сточных водах коксовой печи, имеющих высокую концентрацию аммиака, невозможно по причинам технического характера. Хлор не может служить эффективным окислителем цианидов, так как вступает в реакцию с аммиаком с образованием хлораминнов (см. Рис. 22.7), и процесс окисления цианидов требует очень высоких затрат. Причиной может быть необходимость выполнения правил техники безопасности, установленных действующими законами: в некоторых городах действуют постановления, запрещающие проезд транспорта, используемого для перевозки газообразного хлора, по мостам или через тоннели и устройств хранения хлора в густонаселенных районах. В таких ситуациях вместо хлора обычно применяют гипохлорит. В Таблице 19.2 приведено сравнение окислительной способности различных химикатов, часто применяемых для очистки воды.

**Таблица 19.2** Окислительно-восстановительный потенциал (ORP) часто применяемых окислителей

Химическое вещество	Реакция	Потенциал в Вольтах при 25°C
Озон	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	2,87
Перекись (кислоты)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	1,76
Перманганат	$MnO_4 + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49
Гипохлорит (кислотного характера)	$HOCl + H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
Хлор	$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1,39
Двуокись хлора	$ClO_2(газ) + e \rightarrow ClO_2^-$	1,15
Бром	$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	1,07
Гипохлорит (основного характера)	$OCl^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0,90
Перекись (основного характера)	$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$	0,87
Кислород	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	0,40

В Европе уже в течение многих лет для дезинфекции воды для систем хозяйственно-бытового и питьевого водоснабжения используют озон. Он находит в США все более широкое применение, а в результате усовершенствования обо-

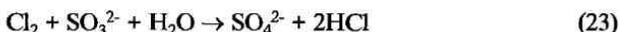
рудования повышается коэффициент экономической эффективности. На больших установках, использующих более 500 фунтов/сутки (225 кг/сутки), можно получать озон из атмосферного воздуха при потреблении мощности около 12 - 15 кВт·час/фунт O<sub>3</sub>, а если для этой цели в расporжении имеется кислород, то расход мощности уменьшается вдвое. Нормальная доза для дезинфекции составляет 1-3 мг/л. При концентрации озона 0,5 мг/л для дезактивации многих вирусов требуется 5 минут, в то время как при такой же дозировке хлора для дезактивации требуется 1 час.

## **ВОССТАНОВИТЕЛИ**

Для обработки воды на промышленных установках наиболее часто используются такие восстановители как двуокись серы, сульфит натрия и сульфат или хлорид двухвалентного железа; иногда применяются гидросульфит цинка, боргидриды, сероводород и цинковая пыль. Основными восстановительными реакциями при обработке воды являются удаление растворенного кислорода сульфитом натрия, восстановление избыточного хлора сульфитом натрия и восстановление хромата до трехвалентной формы. Ниже приведены уравнения реакций, типичных для каждого из этих процессов.



В этой реакции на каждый миллиграмм O<sub>2</sub> на литр требуется 8 мг Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/л.



В этой реакции на каждый миллиграмм хлора на литр требуется 1,8 мг Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/л.



В этой реакции на каждый миллиграмм хромата на литр требуется 3,94 мг FeSO<sub>4</sub>/л.

На промышленных установках при проведении первой реакции - удалении из воды растворенного кислорода - для получения хороших результатов при разумных затратах времени необходимо применять катализатор; для восстановления хлора катализатор не требуется.

Реакция восстановления хромата проводится при pH ≈ 2,5 - 3,0 и при использовании восстановителя в количестве, более чем вдвое превышающем расчетное; при таких условиях продолжительность реакции составляет 15 - 20 минут.

Необходимо помнить о том, что в воде, кроме ионов, указанных в вышеприведенных уравнениях реакций, обычно присутствуют и другие ионы. Хромат, например, обычно входит в состав воды оборотных систем водяного охлаждения, применяемых в промышленности, где он используется в качестве ингибитора коррозии. При производстве продуктов органической химии в результате утечек органических веществ в охлаждающую воду часто происходит восстановление хромата. Зная о том, что хромат при концентрации 10 - 20 мг/л с трудом поддается восстановлению даже при использовании сильных восстановителей при определенных условиях, можно предположить, что процесс восстановления хромата в системе охлаждения включает и биологическое восстановление.

Иногда для обработки сточных вод требуются более сильные восстановители, чем сульфиты, гидросульфиты или сульфиды. Таким восстановителем является боргидрид лития. Он применяется для восстановления содержащихся в сточных водах металл-органических соединений, таких как тетраэтилсвинец,

## ОКИСЛЕНИЕ - ВОССТАНОВЛЕНИЕ

обеспечивая восстановление металлической фракции до получения металла в свободном виде (например, свинца), который затем выделяется из обработанного раствора путем фильтрации. Хотя боргидриды - дорогостоящие вещества, в некоторых случаях только они обеспечивают практическое решение трудной проблемы. Еще одним эффективным восстановителем является водород; он применяется в главном контуре реактора на атомных электростанциях, где нельзя использовать другие химикаты, а также служит для дезактивации кислорода, образовавшегося в процессе распада воды при бомбардировке нейтронами.

### **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

---

Rice, R. G., and Browning, Myron, E.: "Ozone for Industrial Water and Wastewater Treatment; a Literature Survey," *EPA Document 600/2-80-060*. April 1980.

Stumm, W., and Morgan, J. J.: *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1970.

Weber, W. J., Jr., et al: *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley, New York, 1972.



---

## ГЛАВА 20

---

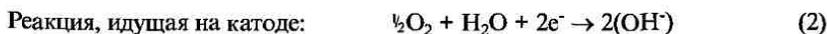
# БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ

---

Коррозия - естественный процесс возвращения обработанных металлов, таких как сталь, медь и цинк, в то состояние, в котором они обычно встречаются в природе, то есть в химические соединения или минералы. Например, железо встречается в природе в виде окисленного соединения ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), но при обработке в процессе производства технического железа, чугуна и стали это соединение теряет кислород и превращается в элементарное железо ( $\text{Fe}^0$ ). В присутствии воды и кислорода происходит постепенное разрушение стали, в процессе которого элементарное железо ( $\text{Fe}^0$ ) вновь превращается в оксид, обычно в соединения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Хотя коррозия представляет собой довольно сложный процесс, его механизм можно легко понять, если рассматривать его как электрохимическую реакцию, протекающую в три стадии, см. Рис. 20.1:

1. Происходит потеря металла на так называемом анодном участке (аноде). В этом случае железо ( $\text{Fe}^0$ ) переходит в водный раствор и окисляется с образованием иона  $\text{Fe}^{2+}$ .
2. В результате образования иона  $\text{Fe}^{2+}$  два электрона высвобождаются и проходят через сталь к катодному участку (катоде).
3. Кислород ( $\text{O}_2$ ) в водном растворе перемещается к катоду и при помощи направляющихся к катоду электронов замыкает электрическую цепь с образованием на поверхности металла ионов гидроксила ( $\text{OH}^-$ ). При этом протекают химические реакции, уравнения которых приведены ниже:

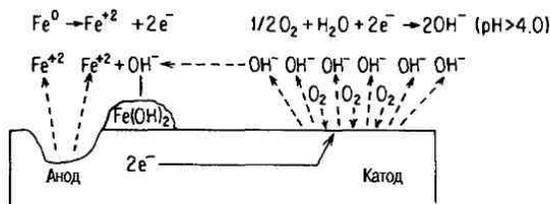


При отсутствии кислорода в реакции, идущей на катоде, вместо кислорода участвует ион водорода ( $\text{H}^+$ ), который замыкает электрическую цепь; см. уравнение реакции, приведенное ниже:



На поверхности любого металла имеется бесчисленное множество маленьких анодов и катодов, как показано на Рис. 20.1. Эти участки обычно образуются: (1) из-за неровностей поверхности, появляющихся в процессе формования, экструзии и других операций, выполняемых при обработке металла; (2) в результате напряжений, возникающих при сварке, обработке металлов давлением или другими способами; или (3) в результате появления различий в составе металла на поверхности. Что касается стали, то причиной появления таких участков могут быть различия в микроструктуре. На Рис. 20.2 представлено увеличенное изображение двух различных компонентов образца стали с отполированной поверхностью - феррита и цементита. У латуни могут быть заметны различия между мелкими кристаллами меди и цинка, входящих в состав этого сплава. Инеродные включения на поверхности или в теле металла могут стать причиной образования гальванических пар «анод-катод». Эти включения могут образоваться, когда металл находится в расплавленном состоянии, или могут быть запрессованы в поверхность во время прокатки, чистовой обработки поверхности или при обработке давлением.

Основная коррозионная реакция.



Скорость коррозии находится под катодным контролем

Рис. 20.1 Реакции, протекающие в процессе коррозии стали в присутствии кислорода. По окрашиванию фенолфталеина в розовый цвет можно сделать вывод о присутствии на катоде гидроксильной группы  $\text{OH}^-$

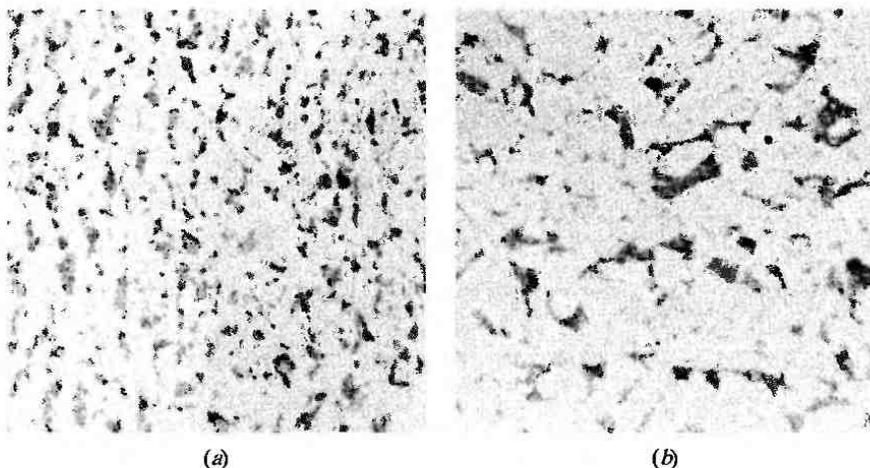


Рис. 20.2 Фотография микроструктуры низкоуглеродистой стали при двадцатикратном увеличении, на которой можно видеть фоновую матрицу феррита (железо имеет светлую окраску), содержащую зерна перлита (темная окраска). Перлит состоит из чешуек феррита и цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). (а) Видно, что перлит расположен слоями, которые образовались при экструзии металла через экструзионную матрицу. (б) Более крупные зерна перлита в этом образце имеют неупорядоченную ориентацию и видны слои феррита и цементита.

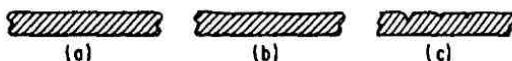
## СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

Как уже было указано выше, различают три основные стадии коррозии. Если какая-либо из этих стадий будет исключена, то коррозионная реакция прекращается. Самая медленная из этих трех стадий определяет скорость всего процесса коррозии. В процессе коррозии стали самой медленной реакцией является реакция, идущая на катоде (стадия 3), поэтому именно эта стадия определяет скорость коррозии. Реакция на этой стадии протекает медленно вследствие медленной диффузии кислорода в воде. Одним из факторов, способствующих повышению скорости коррозии, является повышение температуры воды, что приводит к снижению вязкости воды и ускорению диффузии кислорода.

Если площадь катодной поверхности больше площади поверхности анода, в реакцию вступает большее количество кислорода, воды и электронов, поток электронов от анода увеличивается и, следовательно, процесс коррозии протекает быстрее. И наоборот, когда площадь катодной поверхности становится меньше площади поверхности анода, скорость коррозии снижается.

Однако при уменьшении площади поверхности анода без соответствующего уменьшения площади поверхности катода потери металла будут такими же, уменьшается лишь число и площадь анодных участков, где они будут иметь место. Скорость коррозии не изменится, так как площадь катодной поверхности не уменьшилась, но глубина коррозионных язв на каждом анодном участке увеличится. Этим легко объяснить причины питтинговой (язвенной) коррозии металлов. Питтинг причиняет больший ущерб, чем общие потери металла на анодной поверхности большой площади, так как он приводит к быстрому изъязвлению металлических стенок и выходу оборудования из строя. На Рис. 20.3 в сравнении показаны потери металла вследствие питтинговой коррозии и общие потери металла на образцах для коррозионных испытаний, которые находились в системах охлаждения в одинаковых окружающих условиях.

Отношение площади анода к площади катода влияет на скорость коррозии, поэтому оно играет важную роль при выборе эффективных ингибиторов для борьбы с коррозией. Кроме того, с целью сведения коррозии к минимуму определению этого отношения уделяют особое внимание при проектировании оборудования.



**Рис. 20.3** (а) Перед тем как поместить образцы для коррозионных испытаний в водопроводную линию, их поверхность была очищена и обработана начисто. (б) На поверхности этого образца появилась неравномерная коррозия и несколько участков локальной коррозии. (в) На поверхности этого образца появились коррозионные язвы. При меньшей потере массы, чем в (б), разрушение (изъязвление) произойдет раньше. Глубину коррозионных язв можно определить путем анализа под микроскопом или при помощи микрометрического коррозионного зонда.

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ - ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ

Как уже отмечалось ранее, в результате коррозионной реакции на катоде образуются ионы гидроксидов ( $\text{OH}^-$ ), газообразного водорода ( $\text{H}_2$ ) или те и другие. Если эти продукты химической реакции остаются на катоде, они создают барьер (Рис. 20.4), который замедляет движение газообразного кислорода или ионов водорода к катоду. Этот барьер выполняет функцию ингибитора коррозии, так как обеспечивает изоляцию или физическое разделение содержащегося в воде кислорода и электронов на поверхности металла. Образование этого физического (диффузионного) барьера в результате коррозии называется поляризацией. В результате удаления или разрушения этого барьера катод остается без защиты и процесс коррозии возобновляется. Такое действие, называемое деполяризацией или удалением барьера, усиливается двумя факторами:

1. Уменьшение величины pH воды. В результате повышается концентрация ионов водорода, реагирующих с ионами гидроксидов с образованием воды, и, следовательно, исчезает барьер, образованный ионами гидроксидов.
2. Повышение скорости воды в зоне турбулентного течения обычно приводит к уносу ионов гидроксидов и водорода с поверхности катода и, следовательно, к ее деполяризации.

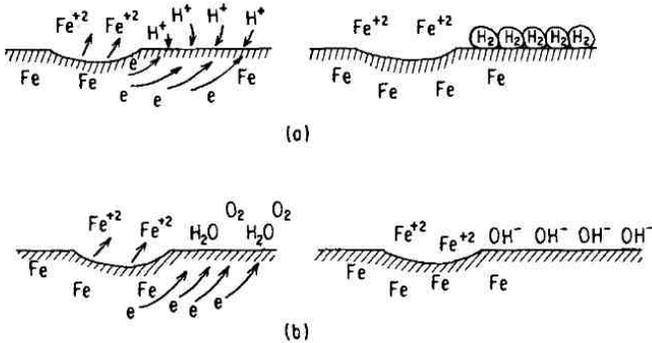


Рис. 20.4 (а) Поляризация катодной поверхности молекулами  $H_2$  при низких значениях pH. Депольаризация возможна путем реакции с  $O_2$ . (б) Поляризация катода щелочной пленкой с высокой концентрацией ионов  $OH^-$ . Депольаризация возможна путем химической реакции с катионами металла, вызывающими осаждение, при низких значениях pH или при высокой скорости потока воды, омывающего поверхность.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Особой формой общей коррозии является электрохимическая коррозия. Эта сравнительно часто встречающаяся форма коррозии возникает, если соединить два разных металла и поместить их в водную среду: один из металлов при этом становится катодным, а другой - анодным, вследствие чего образуется гальванический элемент. Например, при соединении в воде меди и стали сталь становится анодом, то есть металлом, анодным по отношению к меди, которая в данном случае является катодом. На аноде происходит потеря металла, и сталь корродирует. Коррозия гальванического элемента происходит на основе тех же принципов, что и общая коррозия, то есть на основе отношения площади поверхности анода к площади поверхности катода: чем больше площадь катода, тем выше скорость коррозии; чем меньше площадь катода, тем ниже скорость коррозии; при большой площади поверхности анода происходит потеря металла вследствие общей коррозии; при небольшой площади поверхности анода - из-за питтинговой коррозии. Скорость коррозии гальванической пары зависит от типов соединенных металлов. В Табл. 20.1 приведен ряд известных металлов и сплавов, часто применяемых в системах водоснабжения. Этот ряд имеет много общего с электрохимическим рядом элементов. При соединении двух металлов из этого ряда в водной среде (гальваническая пара) в большей степени корродирует анодный металл. Чем ближе друг к другу находятся металлы в этом ряду, тем ниже скорость коррозии соединения этих металлов. Следовательно, скорость коррозии гальванической пары зависит от:

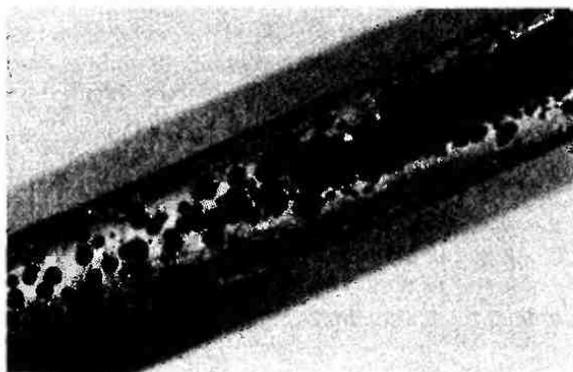
1. металлов, образующих гальваническую пару;
2. отношения площади анода к площади катода.

На Рис. 20.5 показано очень сильное изъязвление металла, которое привело к разрушению стенки трубопровода. Основная причина - сильная электрохимическая коррозия, которая возникла в результате периодического осаждения меди, содержащейся в следовых концентрациях в оборотной воде, на стенки трубопровода, изготовленного из сверхчистого алюминия. В данном случае возникновению коррозии способствовали низкая скорость течения, а также отложения, образованные неорганическими веществами и микробами.

## БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ

**Таблица 20.1** Приблизительный ряд потенциалов для электрохимической коррозии

Электрохимический ряд элементов	Ряд потенциалов металлов и сплавов	
<b>Анодные</b>		
Калий		
Кальций		
Натрий		
Магний	Магний	
Алюминий	Алюминий	↑
Цинк	Цинк и цинковые покрытия	Al-2
Железо	Кадмий и кадмиевые покрытия	Сплавы на основе алюминия
	Сталь	Al-17
	Чугун	↓
Никель		
Олово	Олово	
Свинец	Свинец	
	Никель, резист (защитный слой)	} Припой
		↑
		60-40
Водород:	Хром	Латунь
	Никель	70-30
		} «Хастеллой»
		↑
Медь	Инконель	↑
	Медь, бронза	Нержавеющая сталь
	Купроникель, монель	↓
Ртуть		
Серебро	Титан	
Золото		
<b>Катодные</b>		



**Рис. 20.5** Сильная коррозия алюминиевой трубы, вызванная присутствием ионов меди в воде в трубопроводной системе

**КОРРОЗИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДЕЙСТВИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ЭЛЕМЕНТА**

Выше были указаны различные металлы, которые при постоянной концентрации воды генерируют гальванический ток; генерация гальванического тока возможна и в том случае, когда воздействию водных растворов разной концентрации (ионной силы) подвергается один металл. В более концентрированном растворе под действием такого механизма происходит коррозионное разрушение анода, так называемая коррозия в результате действия концентрационного элемента. Концентрационные элементы часто являются причиной потерь металла вследствие местного протравливания или изъязвления, что создает определенные проблемы.

Коррозия в результате действия концентрационного элемента может значительно сократить срок службы оборудования; оборудование, рассчитанное на работу в течение нескольких лет, может выйти из строя через несколько дней. Коррозия этого типа, в основном, наблюдается в тех местах, где в результате образования отложений, дефектов конструкции оборудования или по этим двум причинам сразу местная концентрация определенного вещества, например, NaCl или  $O_2$ , существенно отличается от объемной концентрации этого вещества в данной водной среде.

На рис. 20.6 показан типичный последовательный процесс разрушения металла в результате действия концентрационного элемента вследствие образования отложений. В системе водяного охлаждения на поверхности металла образуются отложения. Через короткий промежуток времени в ходе обычной коррозионной реакции весь кислород под отложениями будет израсходован. Когда концентрация кислорода под отложениями становится меньше, чем в массе окружающей их воды, то поскольку свежий кислород не может проходить через слой отложений, участок под отложениями становится анодным по отношению к окружающей его поверхности. Этот уникальный по своему механизму действия концентрационный элемент называют элементом, обусловленным разностью концентраций кислорода. Механизм коррозии, которая началась с обычной коррозионной реакции, сменился механизмом коррозии в результате действия элемента, обусловленного разностью концентраций кислорода.

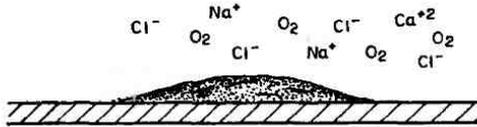
Скорость коррозионной реакции, возникающей в результате разности концентраций кислорода, прямо пропорциональна разности концентраций кислорода под отложениями и в воде, находящейся вокруг участка, где имеются отложения. В большинстве случаев скорость коррозии в результате действия концентрационного элемента намного выше скорости обычной коррозии, которая сначала возникает под отложениями, что приводит к потере металла в результате питтинга.

Концентрационный элемент, обусловленный разностью концентраций кислорода, редко является единственной причиной потерь металла под отложениями. Наряду с концентрационными элементами, обусловленными разностью концентраций кислорода, могут действовать соответствующие хлоридные и сульфатные концентрационные элементы. Это объясняется повышением концентрации ионов хлоридов и сульфатов при проникновении их в отложения и трещины. При этом отложения действуют как полупроницаемая мембрана (мембрана Донана); когда с анодной поверхности выделяются ионы железа ( $Fe^{2+}$ ), то для сохранения нейтральности в отложениях диффундируют анионы  $Cl^- + SO_4^{2-}$ , что приводит к образованию под отложением электролита. Это способствует повышению скорости коррозионной реакции, которая уже протекает в результате действия элемента, обусловленного разностью концентраций кислорода.

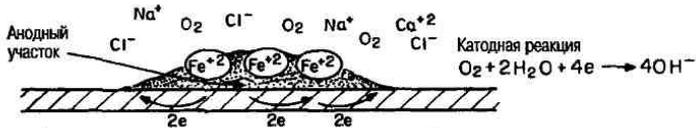
Анаэробные микробы, способные под отложениями восстанавливать сульфат до образования сульфидов, создают очень агрессивную среду, что увеличивает потери металла.

## БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ

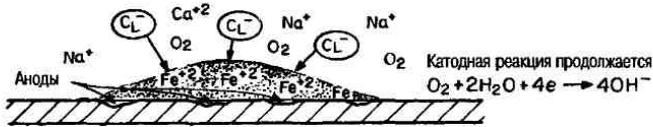
Отсюда следует, что обычная коррозия, возникающая под отложениями, под действием механизмов коррозии, обусловленной наличием различных концентрационных элементов, причем не исключается и действие микроорганизмов, может стать причиной сильной точечной коррозии. Поскольку отложения служат защитным экраном для этих концентрационных элементов и продуктов коррозии, даже самые эффективные ингибиторы не могут обеспечить достаточную защиту поверхности металла. Это обстоятельство еще раз подтверждает необходимость предупреждения образования отложений в системах водоснабжения.



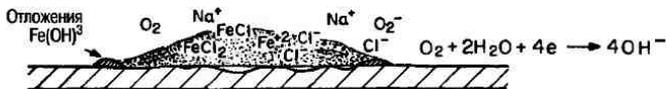
(а) Загрязняющие примеси осаждаются на поверхность металла



(б) Доступ кислорода к металлу возможен лишь на открытой поверхности



(с) Под действием кислорода продолжается деполяризация катодного участка, в то же время происходит диффузия хлорида в пористую массу отложений



(д) В отсутствие кислорода железо в пределах отложений остается растворимым в виде ионов  $Fe^{2+}$ , а коррозия усиливается по мере возрастания ионной силы в пределах отложений.

**Рис. 20.6** Последовательные этапы образования кислородного концентрационного элемента вследствие появления отложений на поверхности стали в насыщенной кислородом воде

Существенное влияние на развитие коррозии оказывают и такие факторы, как концентрация растворенных твердых веществ в воде, растворенные газы и температура.

### **РАСТВОРЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА**

Влияние растворенных твердых веществ на коррозионную активность имеет очень сложный характер. При этом важную роль играют не только концентра-

ция, но и присутствующие в воде ионы. Например, некоторые растворенные твердые вещества (такие как карбонат и бикарбонат) могут ослабить коррозию, а другие (такие как хлорид и сульфат) - усилить процесс коррозии, препятствуя образованию защитной пленки. На основе характеристических кривых, представленных на Рис. 20.7, можно сделать вывод, что при увеличении общего количества растворенных твердых веществ в воде ее агрессивность не возрастает с линейной скоростью. Действительно, если концентрация растворенных твердых веществ составляет более 5000 мг/л, то при ее дальнейшем повышении ее влияние на скорость коррозии мягкой стали постепенно уменьшается.

## РАСТВОРЕННЫЕ ГАЗЫ

В системах промышленного водоснабжения проблемы, в основном, возникают из-за присутствия в воде  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ . Повышение содержания в воде свободного  $\text{CO}_2$  приводит к уменьшению величины pH и появлению тенденции к деполяризации катодного участка. Если конденсат не содержит буфер в достаточном количестве, это может привести к уменьшению pH и повышению агрессивности воды. В буферной воде, которая используется в типовых системах водяного охлаждения, увеличение содержания  $\text{CO}_2$  не будет иметь таких последствий.

Ранее уже говорилось о том, что кислород вызывает катодную деполяризацию в результате удаления водорода, образующегося на катоде.

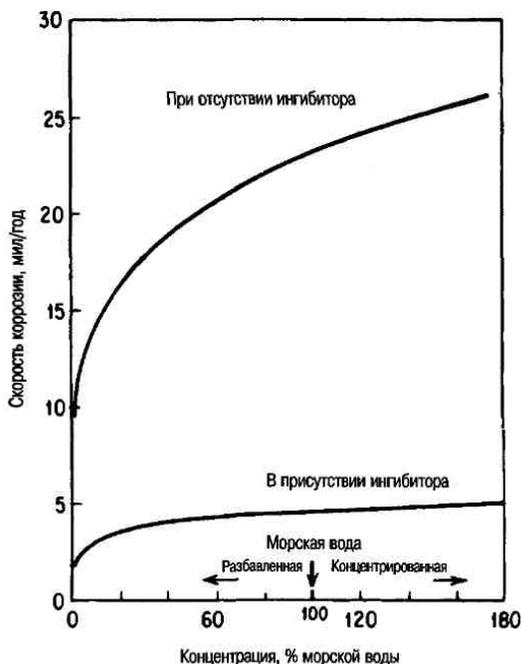


Рис. 20.7 Коррозия мягкой стали в концентрированной и разбавленной морской воде. Скорость коррозии в обоих случаях определена путем испытаний образца в проточной азрированной воде при температуре  $30^\circ\text{C}$  и  $\text{pH}=7,5$ . (M. Mindick, private communication, 29 марта, 1978)

Сероводород и аммиак встречаются не так часто, как кислород и  $\text{CO}_2$ , но они оказывают сильное влияние на процесс коррозии железа и медных сплавов. Сероводород почти всегда ионизируется и присутствует в виде ионов бисульфидов и сульфидов, которые способствуют деполаризации анодного участка. Аммиак повышает скорость коррозии меди и медных сплавов, образуя комплексные соединения с медью, содержащейся в поверхностных пленках окиси меди и карбоната меди, обычно выполняющих защитную функцию.

## ТЕМПЕРАТУРА

Как правило, при повышении температуры на  $15^\circ\text{F}$  ( $8^\circ\text{C}$ ) скорость химической реакции возрастает в два раза. Следовательно, при повышении температуры увеличивается скорость коррозии, так как катодная реакция протекает с более высокой скоростью, хотя и не соответствующей вышеуказанному эмпирическому правилу. Причина заключается в том, что в этом процессе необходимо учитывать также скорость диффузии кислорода. На Рис. 20.8 представлен график зависимости скорости коррозии от температуры, на котором видно, как увеличивается скорость коррозии с повышением температуры.

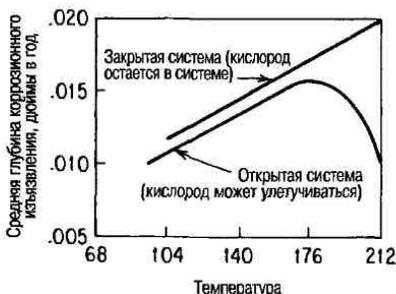


Рис. 20.8 Высокая температура усиливает коррозию, за исключением тех случаев, когда кислород может свободно улетучиваться. (Источник: "Corrosion Report", Power, декабрь, 1956)

## КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

В коррозионной среде металл под действием растягивающих напряжений может растрескиваться, такое разрушение называют "коррозионное растрескивание под напряжением" (Рис. 20.9). Напряжение металла может быть вызвано любой внешней растягивающей или изгибающей силой; кроме того, оно может быть обусловлено внутренними напряжениями, возникающими в металле в процессе его производства, при прокатке, протяжке, обработке давлением или сварке. При этом не имеются в виду какая-либо определенная коррозионная среда или напряжения. Коррозионное растрескивание может иметь место при одновременном воздействии напряжений и коррозионной среды; в результате действия сильных напряжений в слабо агрессивной среде или слабых напряжений в очень агрессивной среде. При умеренном напряжении и слабо агрессивной среде не всегда возникают коррозионные разрушения.

При достаточном одновременном воздействии под прямым углом к приложенной силе обычно возникают межкристаллитные и транскристаллитные трещины. В сильно агрессивной водной среде наблюдается беспорядочная ориентация трещин.

Если действуют механические напряжения, то коррозии можно избежать путем снятия приложенной силы. Более трудная задача - ослабить действие внутренних напряжений, так как практически невозможно определить, где и с какой

силой на установке действуют такие внутренние напряжения. Надежным способом ослабления коррозии под напряжением является исключение условий возникновения коррозионной среды или изоляция металла от воды, например, путем нанесения покрытий. Коррозию этого типа можно также ослабить путем применения ингибиторов коррозии, но такой способ обычно непрактичен, так как для эффективного снижения скорости коррозии требуется очень высокая концентрация ингибиторов.

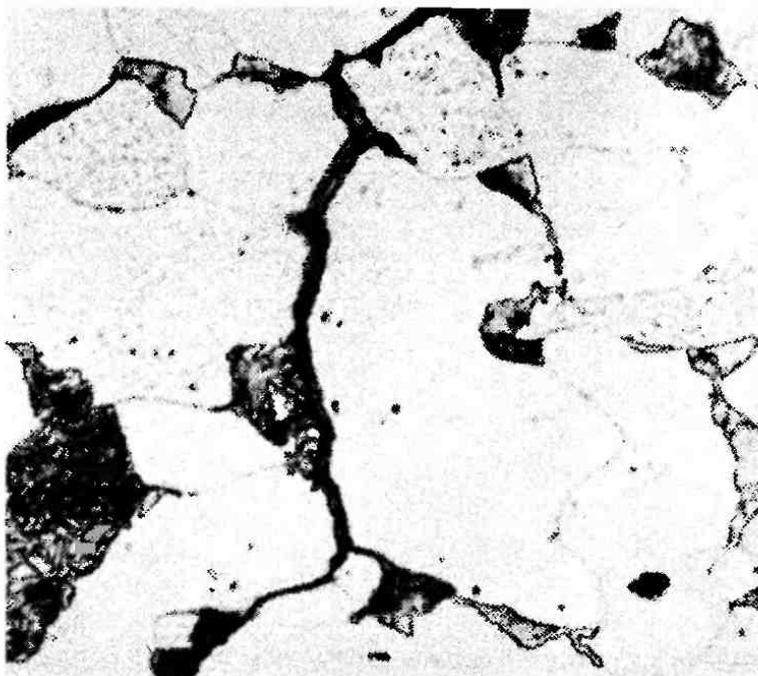


Рис. 20.9 Коррозионное растрескивание низко-углеродистой стали под напряжением. В этом случае исследуемый образец был взят из определителя хрупкости и показывает щелочную хрупкость. (Увеличение в 500раз.)

Для того чтобы оборудование, трубопроводы и конструкции не имели внутренних напряжений, необходим очень серьезный подход к проектированию и выбору соответствующих технологий изготовления. Например, внутренние напряжения в кристаллической структуре металлов исчезают в процессе термообработки, проводимой после изготовления (отжиг для снятия напряжений). С целью защиты от коррозионного растрескивания под напряжением отжигу для снятия напряжений подвергают даже большие технологические сосуды и аппараты.

### **ЩЕЛОЧНАЯ ХРУПКОСТЬ**

Щелочная хрупкость – особый вид коррозионного растрескивания под напряжением, которое иногда имеет место в котлах. В свое время коррозия такого типа очень часто приводила к выходу котлов из строя, но благодаря усовершен-

## БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ

ствованию технологий изготовления котлов и очистки воды теперь это происходит лишь в редких случаях. Было установлено, что щелочная хрупкость возникает при одновременном действии трех условий:

1. Определенный механизм выпаривания котловой воды с получением высоких концентраций гидроксида натрия.
2. Металл котла испытывает сильное напряжение при температуре выпаривания, такое же как в местах подвода труб в барабан котла.
3. Присутствие в котловой воде диоксида кремния, который направляет коррозионное воздействие к границам зерен, вызывая межкристаллитную коррозию; кроме того, вода имеет свойства, вызывающие охрупчивание. Для того чтобы выяснить, способна ли вода по своему составу приводить к охрупчиванию, можно использовать определитель хрупкости.

### **КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ, ВЫЗВАННОЕ ХЛОРИДАМИ**

Коррозионное растрескивание под напряжением может быть вызвано хлоридным концентрационным элементом, коррозия такого типа наиболее характерна для нержавеющей стали (Рис. 20.10). Такая коррозия возникает при определенной концентрации хлоридов и одновременном действии растягивающих напряжений; в таких условиях наблюдается межкристаллитное и внутрикристал-

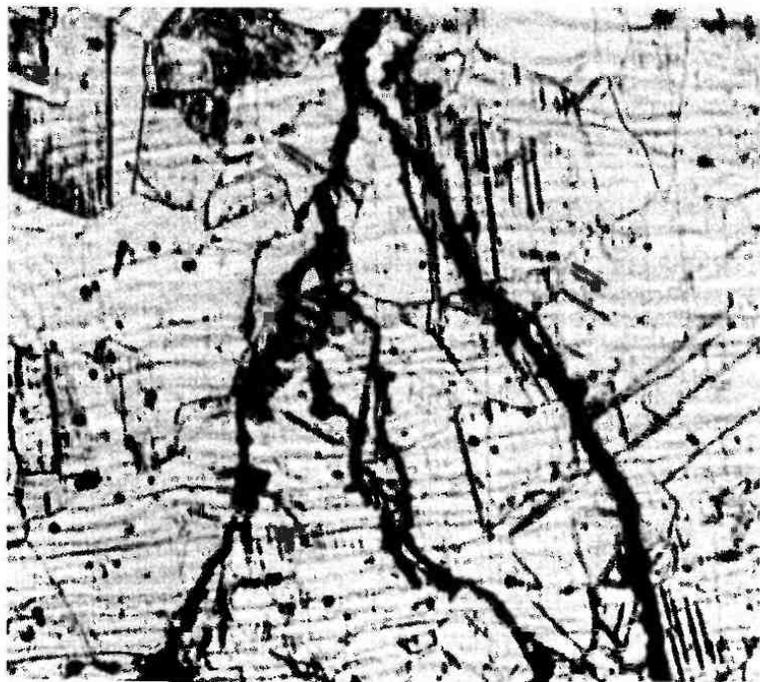


Рис. 20.10 Вызванное хлоридами коррозионное растрескивание под напряжением нержавеющей стали, тип 316, с образованием типичных разветвленных трещин. (Увеличение в 150 раз.)

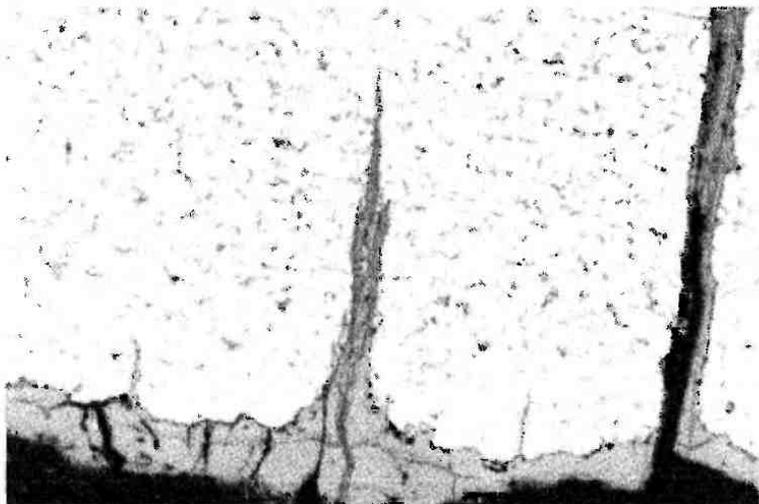


Рис. 20.11 Коррозионные усталостные трещины в низкоуглеродистой стали. При таких разрушениях обычно образуются клинообразные трещины с тупыми концами. (Увеличение в 150 раз.)

литное растрескивание с образованием разветвленных трещин. Вследствие коррозии свойства металла ухудшаются, что может стать причиной его разрушения. Когда такой тип разрушений был впервые отмечен на практике, то сначала казалось, что причиной является концентрация хлоридов 50-100 мг/л. Но опыт показывает, что концентрация хлоридов в воде, контактирующей с нержавеющей сталью, не является основной причиной коррозии. Основная причина - наличие условий для образования хлоридных концентрационных элементов.

В отсутствие концентрационных элементов или напряжений при концентрации хлоридов более 1000 мг/л растрескивание нержавеющей стали не наблюдается. Опыт эксплуатации показывает, что если конструкции из нержавеющей стали подвергать отжигу для снятия напряжений и не допускать образования отложений в системе, то некоторые опреснительные установки, где концентрация хлоридов превышает 30000 мг/л, работают безотказно. Для решения проблемы коррозионного растрескивания под напряжением необходимо исключить образование отложений, а при проектировании и изготовлении оборудования обеспечить отсутствие внутренних напряжений во избежание образования концентрационных элементов.

### **КОРРОЗИОННОЕ УСТАЛОСТНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ**

Уже из названия этого типа коррозии следует, что коррозионное усталостное растрескивание возникает при длительной работе металла в агрессивной среде (Рис. 20.11). Усталость появляется под действием обычных циклических напряжений:

Неоднократное действие таких напряжений в коррозионной среде может стать причиной образования трещин в металле, независимо от того, о каком металле и какой коррозионной среде идет речь.

Усталостные трещины обычно образуются под прямым углом к приложенному напряжению, а скорость их развития зависит от коррозионной активнос-

ти воды, величины напряжений и числа циклов напряжений в заданный период времени.

Для того чтобы свести к минимуму или предотвратить такую коррозию, необходимо определить, где находится источник напряжений и уменьшить частоту действия циклических напряжений или их величину. Для уменьшения агрессивности воды на границе раздела "металл-вода" можно использовать ингибиторы, тем самым минимизируя действие одного из двух условий, необходимых для появления и развития внутрикристаллитных клинообразных трещин.

Коррозионное усталостное растрескивание наблюдается чаще, чем коррозионное растрескивание под напряжением.

### БУГРИСТАЯ КОРРОЗИЯ

Бугристая коррозия развивается под влиянием целого ряда факторов, являющихся причиной различных коррозионных процессов с образованием на поверхности стали характерных наростов (бугорков). На Рис. 20.12 показан поперечный разрез типичного бугорка, в основном состоящего из нескольких слоев различных оксидов железа и продуктов коррозии, имеющих слоистую структуру. Образование ионов металла начинается на анодном участке. При большой величине pH вследствие присутствия ионов гидроксила и карбоната происходит неоднократное осаждение железа вблизи анодного участка. Этот механизм действует до тех пор, пока на первоначальной анодной поверхности из-за потерь металла не появится точечная коррозия и образовавшаяся коррозионная язва не заполнится пористыми соединениями железа, образующими холмик, так как побочные продукты являются более объемистыми по сравнению с исходным металлом. Водная среда внутри бугорка характеризуется высоким содержанием хлоридов и сульфатов и низким содержанием пассивирующего кислорода. Это приводит к образованию дифференциальных кислородных элементов и концентрационных элементов. Более крупные бугорки могут содержать сульфиды или кислоты.

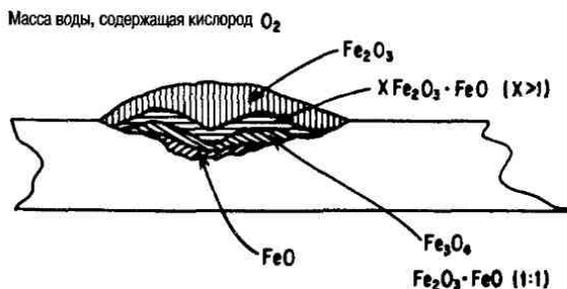


Рис. 20.12 Модель коррозионного бугорка, на которой показано, какие оксиды железа можно обнаружить в различных слоях, образовавшихся под действием окислительно-восстановительного потенциала

Коррозия этого типа обычно наблюдается в системах, не прошедших надлежащую обработку (Рис. 20.13). Образовавшиеся бугорки значительно повышают сопротивление потоку воды и ограничивают пропускную способность. Большие бугорки могут периодически отрываться и застревать в узких проходах, например, в водяных камерах теплообменников или в высоконапорных соплах для сбива окалины в процессе горячей прокатки.

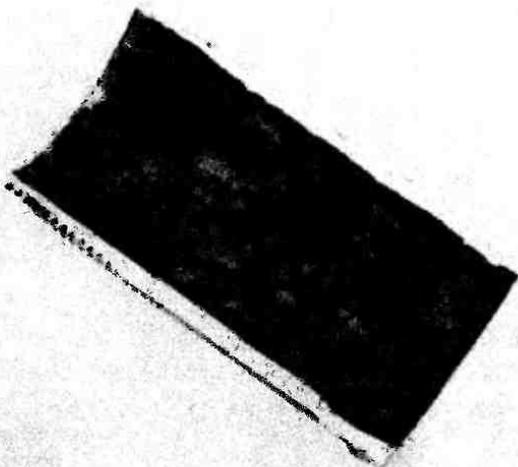


Рис. 20.13 Бугристая коррозия трубы малого диаметра, которая быстро приводит к нарушению потока воды и сквозному изъязвлению металлических стенок.

### **УДАРНАЯ КОРРОЗИЯ (КОРРОЗИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКА ЖИДКОСТИ)**

Ударная коррозия – это еще один тип избирательной коррозии, обусловленной как физическими, так и химическими факторами, под действием которых происходит быстрое коррозионное разъедание металла и межкристаллитное проникновение на отдельных участках. Ударная коррозия возникает в тех случаях, когда взвешенные твердые вещества, пузырьки газа или сама жидкость создают физическую силу, действующую на поверхность металла и достаточную для разрушения естественной или нанесенной пассивирующей пленки. Это происходит неоднократно и каждый раз удаляется следующий слой окислов металла.

Наиболее простая характеристика ударной коррозии заключена в выражении "подкова, движущаяся вверх по течению" (Рис. 20.14.). Такую форму характеристика обычно имеет в тех случаях, когда отложения на поверхности металла становятся причиной образования завихрений вокруг препятствия и под действием содержащейся в воде грязи и пузырьков происходит разрушение металла вокруг отложений. Общая потеря металла или утончение стенки свидетельствуют об абразивном воздействии взвешенных твердых веществ.

Особый вид ударной коррозии - кавитационная коррозия, наиболее часто встречающаяся в рабочих колесах насосов. Коррозия этого типа развивается в результате коллапса пузырьков воздуха или пара на поверхности металла с силой, достаточной для быстрой местной потери металла (Рис. 20.15).

### **ОБЕСЦИНКОВАНИЕ (ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ ЛАТУНИ)**

Обесцинкование - это, как правило, тип коррозии латуни. Коррозия этого типа может встречаться в двух формах, как общая коррозия и коррозия, вызывающая забивку (например, труб) продуктами коррозии, но механизм коррозии остается без изменения. Обесцинкование происходит, например, при растворении цинка и меди на поверхности раздела жидкость - металл, причем цинк уносится жидкой средой, в то время как медь осаждается повторно. Повторно осаж-

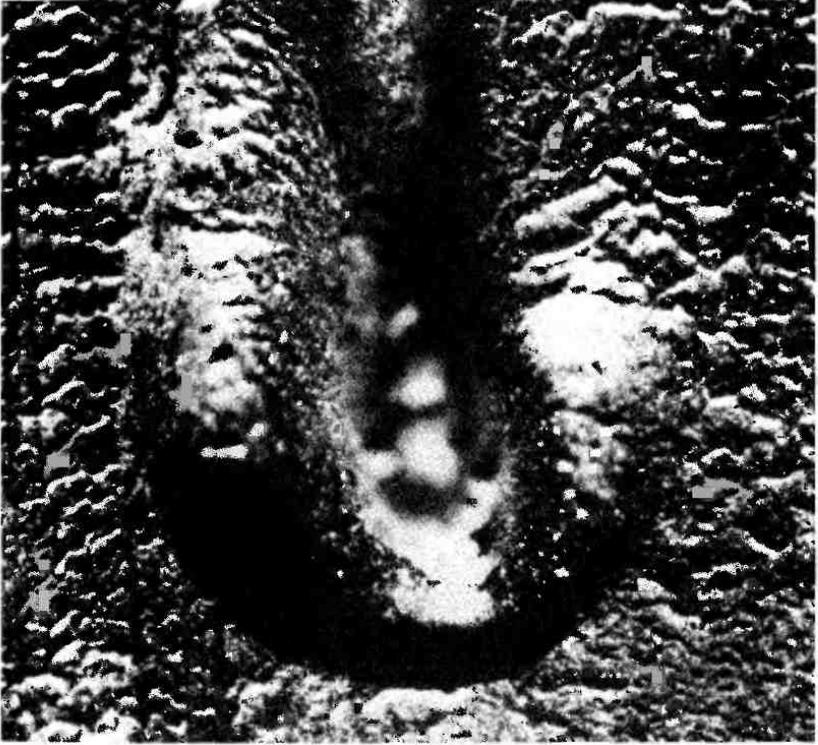


Рис. 20.14 Эрозионная коррозия или ударная коррозия (избирательная коррозия латуни). Коррозии такого типа, развитие которой ускоряется в присутствии илстых отложений и пузырьков газа, подвержены мягкие металлы и сплавы. (Увеличение в 12 раз.)

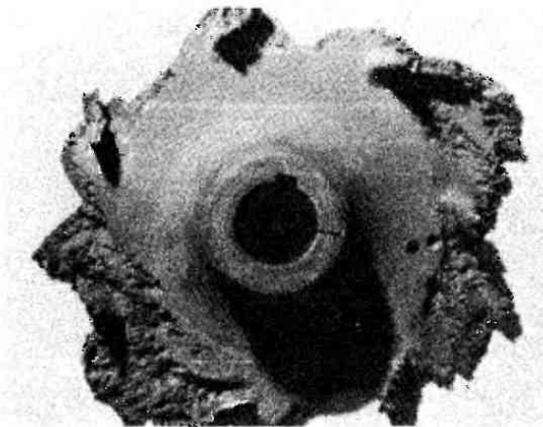


Рис. 20.15 Кавитационная коррозия рабочего колеса насоса, изготовленного из бронзы; коррозия этого типа обычно возникает при работе центробежного насоса с ограниченным всасыванием

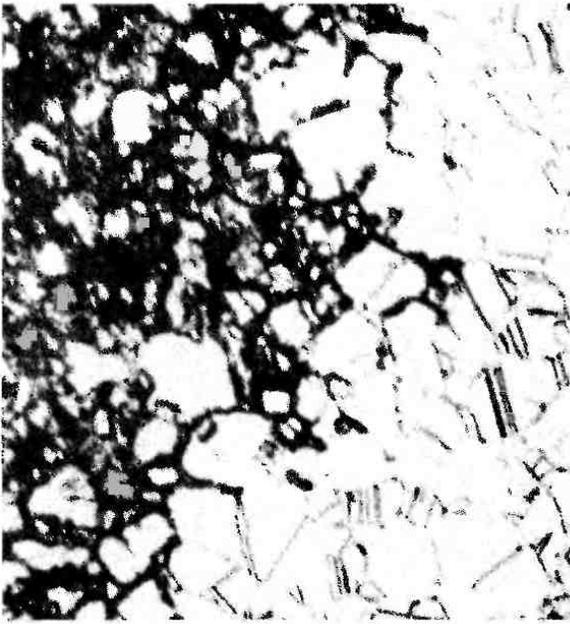


Рис. 20.16 Обесцинкование латуни, в процессе которого происходит избирательное выщелачивание цинка и повторное осаждение остаточной меди в коррозионную раковину. (Увеличение в 100 раз.)

денная медь является мягкой, она не обладает механической прочностью исходного металла. Повторное осаждение является причиной изменения цветовой характеристики меди при обесцинковании (Рис. 20.16).

Общая избирательная коррозия латуни (обесцинкование) имеет место при большой поверхности разрушения металла, тогда как коррозия, вызывающая забивку продуктами коррозии, имеет исключительно локальный характер.

### **ИНГИБИРОВАНИЕ (ЗАМЕДЛЕНИЕ) КОРРОЗИИ**

На практике невозможно обеспечить полную защиту от коррозии металлов и сплавов, применяемых в системах распределения воды, при изготовлении соответствующего оборудования, в котором используется вода, в системах котловой воды и конденсатных системах. Задача заключается в том, чтобы на основе правильного проектирования, правильного выбора конструкционных материалов и эффективной очистки воды не допускать развития коррозии выше допустимых уровней. Уровень коррозии может быть выражен потерями металла в мил/год; 1 мил = 0,001 дюйма (0,0025 см). (1 мил/год = 0,025 мм/год). В системе охлаждения допустимые потери могут составлять 10-15 мил/год (0,25 - 0,37 мм/год); в котле сверхкритического давления потери металла могут быть равны нулю.

### **КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Исходя из практической осуществимости и экономической целесообразности, следует применять коррозионностойкие материалы, такие как медь, нержавею-

щая сталь, медно-никелевые сплавы и пластмассы, имеющие целый ряд преимуществ по сравнению с углеродистой сталью. Однако, при таком подходе необходимо досконально изучить всю систему. Например, не следует заменять адмиралтейскую латунь на мягкую сталь в теплообменнике, установленном в системе, подвергающейся действию аммиака. Если для изготовления теплообменника вместо чистого алюминия использовать алюминиевый сплав, то можно ослабить коррозию на стороне процесса за счет ускорения коррозии на стороне воды. Следует избегать образования гальванических пар из различных сплавов.

## ПОКРЫТИЯ И ФУТЕРОВКА

Еще один способ предупреждения коррозии заключается в изоляции металла от воды путем нанесения покрытий или футеровки. Определенные участки некоторых систем обычно имеют покрытия. Например, на многих коммунальных сооружениях покрытия предусмотрены для водяных камер и трубных решеток с целью ослабления электрохимической коррозии элементов из мягкой стали и труб из адмиралтейской латуни, которые обычно используются в поверхностном конденсаторе. Различные покрытия и футеровка используются также для предупреждения коррозии водопроводов для питающих резервуаров и аварийных сборников. В некоторых коммунально-бытовых и промышленных системах во избежание ударной коррозии на входе труб конденсатора используются специальные пластиковые рукава. Однако промышленные системы, как правило, являются настолько разветвленными и сложными, что нанесение покрытий на все трубы потребовало бы слишком высоких затрат, поэтому покрытия обычно выполняются лишь на отдельных участках, указанных выше.

## ИЗОЛЯЦИЯ

Как уже было указано ранее, соединение разных металлов может стать причиной электрохимической коррозии. Если нельзя заменить конструкционные материалы и именно эти разные металлы необходимо использовать в системе, они могут быть изолированы друг от друга. Для этого следует поместить между ними изоляционные материалы, например, пластмассовую трубу (Рис. 20.17). В этом случае возможно потребуется электрический кабель для выполнения навесной перемычки около изолированного элемента, так как система может использоваться для замыкания на землю.

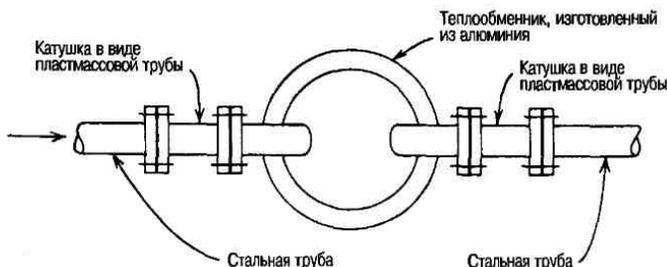


Рис. 20.17 Способ изоляции алюминиевого оборудования от стальных труб во избежание электрохимической коррозии

## **ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ**

Несмотря на широкие возможности уменьшения коррозии путем усовершенствования методов проектирования и конструкции оборудования, большая часть систем по экономическим соображениям проектируется и монтируется с учетом необходимости применения химических ингибиторов для борьбы с коррозией. Это относится к системам водоснабжения всех типов: системам распределения питьевой воды, системам водяного охлаждения, системам котловой и технологической воды, а также к установкам для очистки сточных вод.

Ввиду того, что ингибиторы коррозии наиболее широко используются в системах водяного охлаждения, технология защиты от коррозии будет рассмотрена ниже, в основном, на примерах борьбы с коррозией в системах водяного охлаждения. В этом разделе указаны также методы борьбы с коррозией в других условиях, например, в системах парового конденсата или водораспределительных коллекторах.

### **ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ**

Как уже отмечалось ранее, развитие коррозии возможно лишь при наличии определенных условий. К таким условиям, помимо прочих, относятся анодная и катодная реакции. Следовательно, при добавлении в воду любого химического вещества для прекращения анодной реакции процесс коррозии прекращается, а добавление любого материала с целью замедления катодной реакции, определяющей скорость коррозии, приводит к замедлению коррозии.

Эффективность программы борьбы с коррозией, как правило, зависит, от того, какие ингибиторы применяются для прекращения анодной реакции, замедления катодной реакции или с той и другой целью одновременно. В Таблице 20.2. указаны наиболее часто применяемые ингибиторы.

**Таблица 20.2** Типичные ингибиторы коррозии

Главным образом анодные ингибиторы	Главным образом катодные ингибиторы	Анодные и катодные ингибиторы
Хромат	Карбонат кальция	Органические пленкообразующие амины
Ортофосфат	Полифосфат	Фосфонаты
Нитрит	Цинк	
Силикат		

Из анодных ингибиторов наиболее широко применяется хромат, являющийся очень сильным ингибитором. В отличие от многих часто используемых ингибиторов коррозии, которые образуют на поверхности металла барьерный слой, хромат вступает в реакцию с металлом, образуя сравнительно прочную пленку из восстановленного хромата ( $Cr_2O_3$ ) и альфа-железа. Образовавшаяся пленка плотно сцепляется с поверхностью металла и сохраняется длительное время. К сожалению, в таких концентрациях хроматы токсичны, поэтому во многих странах их применение запрещено в соответствии с требованиями охраны окружающей среды. Ортофосфат, также являющийся анодным ингибитором, образует пленку фосфата железа, но она не так плотно сцепляется с поверхностью металла и не сохраняется так долго, как пленка, образованная хроматом. Тем не менее, при правильном применении и техническом обслуживании ортофосфат является эффективным ингибитором коррозии. Следствием внедрения новой, основанной на использовании полимеров технологии борьбы

с накипью, образуемой фосфатом кальция, стала замена хрома в программах применения ингибиторов ортофосфатом. Что касается нитрита и силиката, то в оборотных системах водяного охлаждения они применяются реже, чем хромат; это связано с более высокими затратами и техническими ограничениями, в том числе с возможным образованием отложений (стекловидный диоксид кремния), питательной среды для микробов и ограниченной эффективностью; в первую очередь, это относится к различным видам силикатов. Кроме того, по сравнению с хроматами, использование этих ингибиторов требует более тщательного контроля.

Применение анодных ингибиторов связано с определенным риском: при недостаточной дозировке они не обеспечивают надлежащую пассивацию всех анодных участков. В таких случаях оставшиеся в небольшом числе анодные участки становятся центром всего потока электронов в зону катодной реакции, что может привести к развитию глубокой точечной коррозии. Поэтому очень важно обеспечить постоянное присутствие в системе анодного ингибитора в достаточном количестве.

Катодные ингибиторы обычно снижают скорость коррозии, образуя на катоде барьер или пленку и таким образом ограничивая миграцию ионов водорода или кислорода к катодной поверхности для завершения коррозионной реакции. Так как общая скорость реакции определяется катодом, скорость коррозии снижается прямо пропорционально уменьшению площади катодной поверхности.

Использование только анодных ингибиторов связано с определенным риском, тогда как применение всех катодных ингибиторов - цинка, полифосфата и карбоната кальция - считается безопасным.

### **СМЕСИ АНОДНЫХ И КАТОДНЫХ ИНГИБИТОРОВ**

---

Когда в системах водоснабжения начали использовать ингибиторы, то сначала добавляли только один активный ингибитор (например, хромат). Через несколько лет было установлено, что некоторые ингредиенты обладают способностью усиливать действие других ингредиентов, в химии это явление называется синергизмом. Например, для предупреждения коррозии в открытой системе оборотного водоснабжения путем добавления только хромата потребуется 200 - 300 мг  $\text{CrO}_4/\text{л}$ ; но если использовать хромат в сочетании с цинком, различными органическими и неорганическими фосфатами или молибдатами, то можно получить такие же или даже более высокие показатели при добавлении  $\text{CrO}_4$  в количестве всего лишь 20 - 30 мг/л. В настоящее время некоторые системы работают весьма успешно при добавлении  $\text{CrO}_4$  в количестве менее 10 мг/л только благодаря применению разработанных в последние годы эффективных добавок; хроматы используются без добавок лишь в очень редких случаях.

### **ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА**

---

Эти вещества обладают способностью к образованию на поверхности металлов пленок, изолирующих металл от воды. К ним относятся пленкообразующие амины, применяемые в конденсатных системах, которые эффективно действуют только при очень низком содержании кислорода, и растворимые масла, применяемые в системах водяного охлаждения лишь в особых случаях. Эти вещества образуют устойчивый динамический барьер между водой и металлом, препятствующий развитию коррозии. Толщина образуемой ими пленки, как правило, значительно превышает толщину пленки, образующейся при правильном применении неорганических ингибиторов, таких как хромат или цинк. Недостаток технологии борьбы с коррозией при помощи пленкообразователей заключает-

ся в том, что даже при небольшом повреждении сплошной пленки незащищенный участок может подвергаться сильному воздействию корродирующего агента, что приведет к быстрому изъязвлению металла.

Существует еще целый ряд ингибиторов, которые применяются для защиты от коррозии меди и медных сплавов. К ним относятся меркаптобензотиазол, бензотриазол и толлитриазол.

Эти вещества представляют собой органические соединения, которые в ходе реакции с металлом поверхности образуют защитные пленки на поверхности изделий из меди и медных сплавов. Они образуют очень тонкий барьерный слой пленки, не подлежащий сравнению с толстослойной пленкой, которую образует растворимое масло. Эти вещества находят наиболее широкое применение в современных технологиях обработки воды, так как в воде, поступающей на обработку, постоянно возрастает общее количество твердых растворенных веществ, что является одним из условий развития коррозии меди. Некоторые фосфорорганические ингибиторы образования накипи, используемые в системах водяного охлаждения, являются агрессивными по отношению к материалам типа меди, поэтому при использовании таких материалов требуется также обеспечить образование пленки ингибитора меди.

## **КАТОДНАЯ ЗАЩИТА**

---

Протекторные аноды обеспечивают защиту от электрохимической коррозии, так как металл таких анодов (обычно цинк, иногда магний) в электрохимическом ряду находится выше каждого из двух металлов, образующих в системе гальваническую пару. Поэтому протекторный анод становится анодным по отношению к этим двум металлам и является источником электронов, движущихся к катодным поверхностям. Выбор конструкции и месторасположения таких анодов имеет очень большое значение. При правильном применении можно значительно уменьшить потери стали в трубных решетках теплообменников, например, благодаря использованию медных труб. Протекторные аноды облегчают выполнение программ применения химических добавок во многих системах водяного охлаждения и технологической воды.

Аналогичным методом борьбы с коррозией является защита наложенным током (током, подаваемым в систему катодной защиты); этот метод заключается в изменении направления потока обычного тока коррозионных элементов на противоположное путем подачи более сильного тока противоположной полярности. На инертный (платина, графит) или расширяющийся (алюминий, чугун) анод накладывается постоянный ток, изменяющий направление тока гальванического элемента на противоположное и обеспечивающий переход стали с корродирующего анода на защищенный катод. Этот метод очень эффективен при защите основного оборудования, например, водонапорных баков, стальных резервуаров для коагуляции и флокуляции или установок для умягчения воды известью (Рис. 20. 18).

## **СИСТЕМЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ**

---

Борьба с коррозией в системах распределения воды требует решения ряда трудных задач, касающихся затрат и водно-химического режима. В городских водопроводных системах выбор химикатов для очистки воды ограничен из-за необходимости соблюдения нормативов качества питьевой воды. Многие промышленные установки сталкиваются с той же проблемой, так как забор воды для систем питьевого водоснабжения часто проводится из общего источника водоснабжения завода. Вторая проблема – выбор таких химикатов для борьбы с коррозией, присутствие которых в воде не могло бы помешать ее использова-

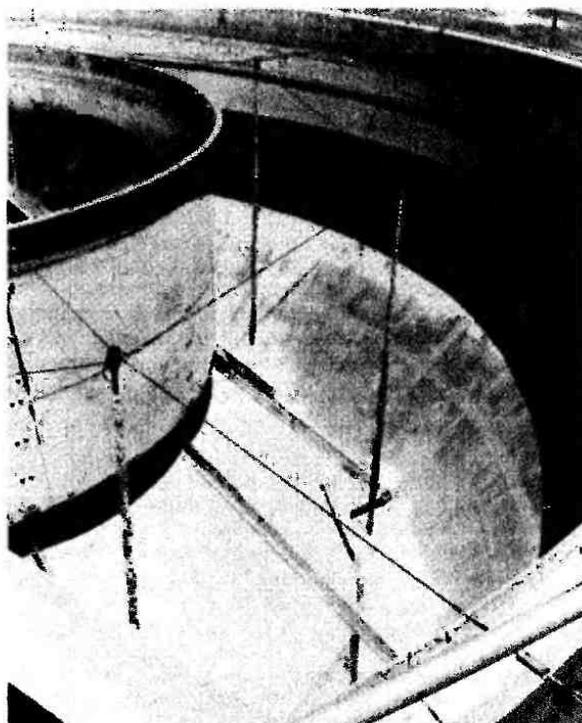


Рис. 20.18 Система катодной защиты в шламоотделителе. Подвешенные в вертикальном положении аноды уже почти отслужили свой срок.

нию на заводе для каких-либо других целей. Кроме того, нельзя не учитывать экономический аспект, так как водопользователи возражают против ощутимого увеличения затрат на очистку воды сверх установленных 10 - 50 центов/1000 галлонов, которые они уже оплачивают.

Если вода является агрессивной, то при монтаже систем распределения воды часто используют специальные конструкционные материалы. Вместо обычных стальных труб могут применяться оцинкованные трубы; может возникнуть необходимость в прокладке специального трубопровода, например, тонкостенного трубопровода из нержавеющей стали, футерованной трубы или неметаллической трубы.

Однако, в основном, в городских и заводских системах распределения воды используется нелегированная сталь. Она подвержена коррозии главным образом из-за присутствия в воде растворенного кислорода, недостаточного индекса стабильности или же по двум этим причинам. Усилению коррозии могут способствовать отложения взвешенных твердых веществ, которые могут иметь место в результате вторичного осаждения после обработки известью или в результате биологической активности.

Для устранения условий возникновения коррозии в какой-либо системе распределения воды сначала следует внимательно изучить данные анализа воды, чтобы выяснить, нужно ли изменить индекс стабильности. Во многих случаях удается держать коррозию под контролем, поддерживая положительный индекс Ланжелье или индекс стабильности  $< 6$ .

Обычно в систему вводят известь, так как она оказывает двойное действие: повышает содержание кальция и щелочность. Однако при добавлении извести возникает одна проблема: известь плохо растворяется в воде. При малом объеме потока и на участках с низкой скоростью потока известь, присутствующая в системе во взвешенном состоянии, может осесть, образуя концентративные элементы. Если не могут быть обеспечены соответствующие условия для подачи извести и ее растворения, то для получения полного эффекта от применения извести, следует добавлять в систему каустическую соду, возможно вместе с хлоридом кальция, несмотря на то, что это связано с дополнительными трудностями. Если на заводе имеется собственная система очистки воды, можно откорректировать индекс устойчивости перед фильтрами тонкой очистки во избежание вторичного осаждения нерастворенной извести.

Если вода в системе распределения после обеззараживания содержит остаточный хлор, это существенно облегчает борьбу с коррозией, так как хлор подавляет микробную деятельность, способствующую возникновению коррозионного процесса.

Для химической очистки воды в системах распределения обычно используют полифосфаты и силикаты.

Механизм борьбы с коррозией в системах распределения воды при помощи полифосфатов точно не известен, но, возможно, он заключается в диспергируемости и способности полифосфатов замедлять осаждение карбоната кальция (очистка до пороговой концентрации). Обычная дозировка полифосфатов составляет примерно 2 мг/л. Присутствие полифосфатов в питьевой воде, как правило, не вызывает возражений, но они связывают кальций, поэтому реакция в ионообменных системах с участием обработанной полифосфатами воды может протекать не до конца. Во многих случаях это допускается, но, если требуется деминерализованная вода высокой степени очистки, то уровень жесткости всего лишь 0,1 - 0,5 мг/л может оказаться нежелательным.

Силикаты натрия применяются не так часто, поскольку необходимая доза обычно составляет 8 - 10 мг/л в виде  $\text{SiO}_2$ , для чего требуется добавка силиката натрия в количестве примерно 12 - 15 мг/л. Тем не менее, при обработке силикатом натрия получают хорошие результаты, и хотя его использование для обработки всей подаваемой воды, с экономической точки зрения, невыгодно, можно использовать его для обработки воды на тех участках системы распределения, где более высокие затраты на обработку могут быть обоснованы. Например, в тех районах, где вода мягкая и является довольно агрессивной, например, вдоль северо-восточного побережья, силикат натрия можно использовать для обработки воды городских систем водоснабжения, предназначенной для торговых центров и промышленных сооружений.

Эффективным средством для борьбы с коррозией в системах распределения воды и в системах водяного охлаждения является цинк. Цинк обычно добавляют вместе с полифосфатами, но если присутствие полифосфатов в воде нежелательно, можно вводить его вместе с ортофосфатами. Так как ортофосфаты являются анодными ингибиторами и их содержание в воде при обработке следует поддерживать на низком уровне во избежание образования отложений фосфата кальция, при применении такой технологии обработки необходим тщательный контроль с целью предупреждения точечной коррозии. Такая обработка может обеспечить защиту от общей коррозии, но при этом возможно развитие локальной питтинговой коррозии.

На критических участках системы распределения, где вода отводится для прямого охлаждения теплообменников или технологического оборудования, иногда используются протекторные аноды. Их можно использовать и в бытовых водонагревателях в тех районах, где вода в источниках городского водоснабжения является слишком агрессивной, но обработка всей поступающей воды экономически нецелесообразна.

## БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ

Так как основным фактором, вызывающим коррозию стали в системах распределения воды, является кислород, то на практике для борьбы с коррозией можно проводить деаэрацию. Снижение концентрации кислорода до  $<0,5$  мг/л, как правило, обеспечивает соответствующую защиту. В некоторых промышленных системах для защиты от коррозии трубопроводов большой протяженности применяют деаэраторы холодной воды (вакуумные деаэраторы). Их стоимость обычно окупается не только за счет снижения затрат на техническое обслуживание, но и за счет экономии электроэнергии, так как благодаря борьбе с коррозией поверхность труб остается гладкой и ровной и, следовательно, снижается потребляемая мощность насосов.

Диспергаторы, хотя, по существу, они не являются ингибиторами, играют значительную роль в борьбе с коррозией, предотвращая осаждение твердых веществ и последующее образование кислородных концентрационных элементов.

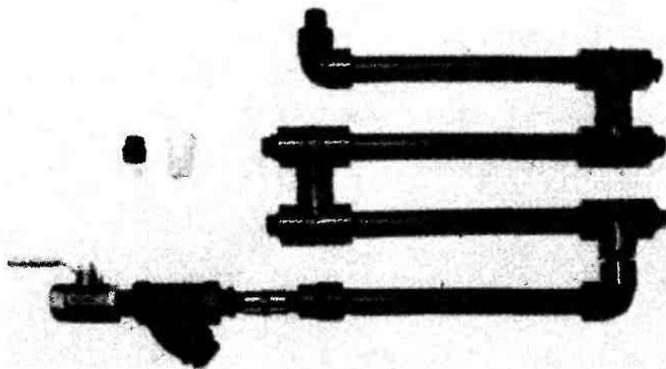
### РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА

Системы водоснабжения, в основном, используются постоянно, поэтому возможность для проведения осмотра действующих систем с целью определения степени коррозии и эффективности мер для ее ингибирования предоставляется редко. Был разработан целый ряд приборов для измерения коррозии косвенным путем. Ниже приведено описание некоторых наиболее часто применяемых способов.

#### Образцы для коррозионных испытаний

Эти металлические образцы (Рис. 20.19) после предварительного взвешивания устанавливают в систему обычно на 30 - 90 дней. После извлечения их очищают, повторно взвешивают и исследуют. Таким образом определяют и регистрируют потери металла (выраженные в мил/год) и тип коррозии (общая, питтинговая).

Время от времени образцы подвергают визуальной оценке. Характеристики образцов могут значительно отличаться в зависимости от способа чистовой обработки их поверхности (например, если сравнивать образцы с полированной поверхностью и образцы, поверхность которых обработана пескоструйным ап-



(a)

Рис. 20.19 (a) Установка держателя образцов для коррозионных испытаний образцов. Регулирующий клапан слева служит для присоединения обследуемого водопровода, а расход воды регулируют с помощью дросселя, так чтобы скорость потока после образцов соответствовала скорости на сливе (вверху). Образцы для испытаний вставляются в каждый тройник.

паратом), их местоположения в системе, продолжительности испытания, типа металла и способа предварительной обработки, если таковая проводилась. При правильном проведении испытаний и оценке их результатов образцы для коррозионных испытаний служат превосходным средством для определения степени коррозии. На Рис. 20.20 представлен типичный протокол коррозионных испытаний образца.

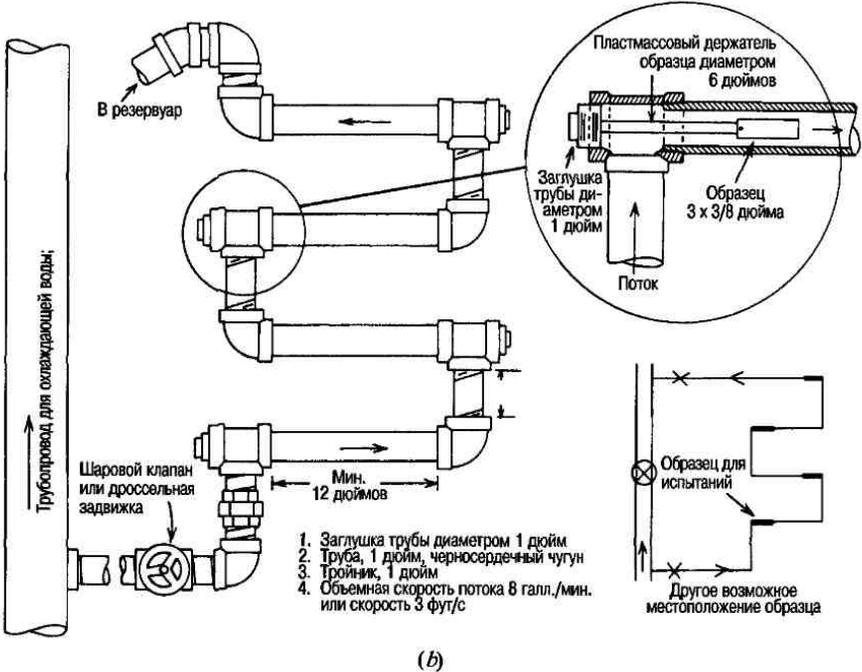


Рис. 20.19 (b) Установка образцов для коррозионных испытаний



(c)

Рис. 20.19 (c) Обычный вид образцов после испытаний

### **Соединительные трубки для определения степени коррозии**

Соединительные трубки, по существу, представляют собой такие же образцы для коррозионных испытаний, но предварительно их не взвешивают и проводят только визуальную оценку. Их преимущество по сравнению с вышеуказанными образцами для коррозионных испытаний, которые могут быть неправильно рассчитаны и установлены в системе, заключается в том, что учитывается скорость потока. Тем не менее, образцы, как правило, находят более широкое применение, так как при правильной установке испытательных стенов они позволяют получить более подробную информацию.

Соединительная трубка представляет собой простую трубку, которая монтируется в обходном устройстве (байпасе) (Рис. 20.21) таким образом, что ее в любое время можно легко удалить для осмотра.

### **Приборы для измерения коррозии**

При помощи образцов для коррозионных испытаний данные о коррозии можно получить лишь через длительный период времени. Для более быстрого получения данных можно пользоваться прибором для измерения коррозии, в этом случае для получения показаний потребуется не более 24 часов после установки прибора в систему. Как и при использовании образца для коррозионных испытаний, скорость коррозии измеряется в милл/год. Такой прибор работает по принципу измерения электрического потенциала на электродах, изготовленных из металла, скорость коррозии которого следует определить.

Если имеется возможность установить в систему прибор для измерения коррозии, показанный на Рис. 20.22, то можно сразу же получить необходимые данные о коррозии. На основе этих данных можно определить оптимальные значения таких параметров, как величина рН, общее количество растворенных твердых веществ, содержание ингибитора, дозировка хлора и других регулируемых параметров. Более сложные приборы позволяют определить показатель, характеризующий возможность развития точечной коррозии; при помощи этих приборов можно получить количественные данные о потерях металла и о типе потерь.

Несмотря на то, что приборы для измерения коррозии имеют целый ряд преимуществ по сравнению с образцами для коррозионных испытаний, образцы продолжают использоваться для определения последствий длительного контакта воды и металла в системах с постоянно меняющимися условиями. Образец для коррозионных испытаний и прибор для измерения коррозии являются эффективными, дополняющими друг друга инструментами.

Для дозировки и регулирования концентрации ингибитора в системах водяного охлаждения применяется мгновенный мониторинг коррозии. Такая технология, в основном, применяется при использовании хроматов в качестве ингибиторов.

### **Устройство для оценки степени коррозии в полевых условиях**

На Рис. 20.23 показано типовое устройство для оценки степени коррозии в полевых условиях. Оно имеет некоторые особенности. Во-первых, в нем имеется держатель образцов специально разработанной конструкции. Можно задавать и регулировать расход воды (и, следовательно, скорость потока) через этот держатель. Предусмотрена возможность установки пробников измерительного прибора и образцов для коррозионных испытаний и, следовательно, возможность для эффективного определения скорости коррозии в короткий и длительный период времени. Во-вторых, это устройство копирует поверхности теплопередачи. Поскольку температура или тепловой поток могут оказывать существенное влияние на образование накипи, засорение или скорость коррозии в си-



## ПРОТОКОЛ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ ОБРАЗЦА

ФИРМА \_\_\_\_\_  
АДРЕС \_\_\_\_\_

НОМЕР ОБРАЗЦА	МЕТАЛЛ ОБРАЗЦА	МЕСТОПОЛОЖЕНИЕ ОБРАЗЦА	ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ИСПЫТАНИЙ	ПОТЕРЯ ВЕСА (МГ)	ТИП КОРРОЗИИ	ММЛ/ГОД
14374	Сталь		с 23/11/77 по 7/12/77 (14 дней)	124,	Локальная	9,8
14371	Сталь		с 23/11/77 по 7/12/77 (14 дней)	159,	Локальная	12,6
3346	Медь		с 23/11/77 по 7/12/77 (14 дней)	30,	Общее травление	2,1
3344	Медь		с 23/11/77 по 7/12/77 (14 дней)	28,	Общее травление	2,0

ММЛ/ГОД = (КОЭФФИЦИЕНТ ПОВЕРХНОСТИ) × (ПОТЕРЯ ВЕСА, МГ)  
(ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ИСПЫТАНИЙ, ДНЕЙ)

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОВЕРХНОСТИ:  
МЯГКАЯ СТАЛЬ 1,11  
НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ 304 1,11  
НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ 316 1,11  
АДМИРАЛТЕЙСКАЯ ЛАТУНЬ 1,03  
АЛЮМИНИЙ 3,32  
МЕДЬ 0,98

*TR Newman*

Chief Metallurgist

**NALCO CHEMICAL COMPANY**  
6216 W. 66TH PLACE • CHICAGO, ILLINOIS 60638

Рис. 20.20 Протокол коррозионных испытаний образца

Трубопровод-байпас, используемый во время осмотра испытательных соединительных трубок

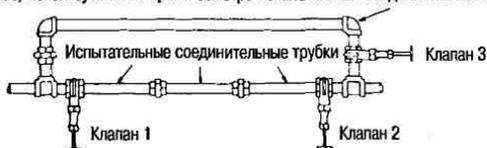


Рис. 20.21 Использование испытательных соединительных трубок, устанавливаемых в паро- или конденсатопроводе, обеспечивает возможность как визуального осмотра системы, так и определения степени коррозии

## БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ



Рис. 20.22 Оператор, подключающий прибор для измерения коррозии к постоянно установленному пробнику, чтобы определить скорость коррозии материала, из которого он изготовлен, в данной системе. (Публикуется с разрешения Rohrback Corporation.)

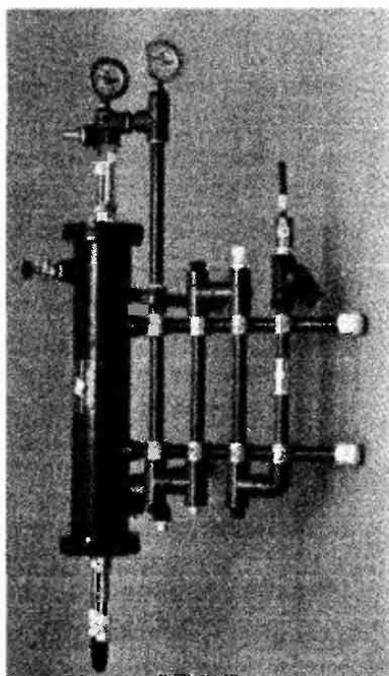


Рис. 20.23 Устройство для проведения диагностики в полевых условиях, состоящее из теплообменника и держателя образцов для коррозионных испытаний и используемое для оценки эффективности ингибиторов коррозии с учетом влияния температуры и объемной скорости потока.

стеме, большое значение имеет мониторинг этого параметра. Правильно установленное устройство может обеспечить получение очень точных показаний и визуальную индикацию состояния оборудования в процессе эксплуатации. Устройство для оценки степени коррозии в полевых условиях служит для эффективного мониторинга коррозии теплопередающих и нетеплопередающих поверхностей в условиях, почти точно копирующих скорость потока, состав металла и тепловой поток действующей реальной системы.

---

## ГЛАВА 21

---

# ПРОФИЛАКТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ

---

Отложения представляют собой конгломераты, которые накапливаются на смоченных водой поверхностях и препятствуют нормальной работе системы, что выражается либо в постепенном уменьшении потока, либо в нарушении процесса теплопередачи. Отложения образуются в виде накипи, скоплений загрязняющих веществ или могут быть образованы и накипью, и загрязняющими примесями. Образование накипи происходит в тех случаях, когда концентрация растворенного минерала превышает его предельную растворимость, что приводит к осаждению минерала. Наиболее простым примером является образование накипи, когда индекс Ланжелье или индекс стабильности показывают состояние перенасыщения  $\text{CaCO}_3$  (Глава 4). К загрязняющим веществам относятся все вещества, присутствующие в воде в нерастворимом виде, например, ил, масло, технологические загрязнения или биологические массы.

Наиболее часто отложения образуются в результате скопления отстоя или твердых веществ, которые осаждаются в системе в том месте, где скорость потока воды становится слишком мала, чтобы твердые вещества могли оставаться в воде во взвешенном состоянии. Это слишком упрощенное определение, так как в состав отложений обычно входят не только выпавшие в осадок твердые вещества, но и накипь, продукты коррозии, микробная слизь, продукты реакций, а также масло или консистентная смазка.

Отложения могут появляться в водопроводах любого типа, устройствах, использующих воду, или в резервуарах для хранения воды. Они появляются в котлах, а также в системах распределения воды и в теплообменниках. В этой главе, в основном, рассмотрены отложения, образующиеся в промышленных системах водяного охлаждения, а также в промышленных и городских системах водоснабжения. Принципы борьбы с отложениями в других системах могут быть экстраполированы, исходя из основных принципов образования отложений.

В отличие от накипи, отложения редко бывают образованы каким-либо одним веществом; они почти всегда представляют собой скопление разных веществ. Например, в секции теплообменника с низкой скоростью потока в результате осаждения содержащегося в подпиточной воде ила может начаться образование илистых наносов. Если присутствующий в воде  $\text{CaCO}_3$  имеет минимальный индекс устойчивости, то оседающие твердые частицы могут инициировать механизм образования накипи, которая еще более затрудняет течение воды, таким образом начинается образование отложений. Образование отложений из ила и накипи возможно даже в тех случаях, когда для предупреждения образования накипи проводится обработка воды в системе кислотой или некоторыми другими химикатами.

При образовании отложений могут активизироваться микроорганизмы, до этого находившиеся в состоянии бездействия; анализ веществ, входящих в состав отложений, подтверждает наличие всех трех составляющих. При изучении данных анализа трудно определить вероятную последовательность событий. Процесс образования отложений может начаться с деятельности микроорганизмов, препятствующих течению воды, что приводит к совместному осаждению двух других составляющих. Для изучения механизма образования отложе-

ний и рекомендации эффективных методов борьбы с ними необходимо исследовать всю систему в целом. Присутствие в воде взвешенных твердых веществ не может быть единственной причиной возникновения вышеуказанной проблемы.

## **ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ**

---

Причины осаждения веществ в системе могут быть как внешними, так и внутренними. Одной из наиболее явных внешних причин является состав поступающей воды, которая может содержать взвешенные твердые вещества, например, ил, присутствующий в мутных поверхностных водах, растворимое или осаждаемое железо, марганец или примеси, поступающие из отстойника или других установок для предварительной очистки.

Второй причиной осаждения веществ, особенно в открытых оборотных системах водяного охлаждения с градирней, может быть воздух. Градирни работают как большие воздухоочистители, и вода при контакте с большими объемами воздуха довольно эффективно поглощает пыль, микробы и другие загрязняющие вещества. Так как количество взвешенных твердых частиц в воздухе не является постоянным, то и содержание взвешенных твердых веществ в оборотной воде время от времени тоже значительно изменяется; часто происходят сезонные колебания, которые зависят от местных условий окружающей среды. В засушливых районах страны, вблизи фермерских угодий и в районах с преобладанием сильного ветра значительную роль в образовании отложений играют атмосферные воздействия.

Кроме того, градирни очищают воздух от промышленных газов. Аммиак, сероводород, двуокись серы и другие газы легко поглощаются водой, вступая в химические реакции, в результате которых происходят изменения характеристики воды. Иногда эти изменения могут быть настолько серьезными, что вследствие образования накипи, коррозии или скопления микробов через несколько дней может внезапно произойти забивка системы.

Другая важная внешняя причина образования отложений в промышленных системах - утечки технологических сред в водный поток. Такие утечки могут оказывать прямое или косвенное влияние на образование отложений. Если эти примеси имеют органическое происхождение, как, например, нефть или пищевые продукты, то они, как правило, представляют собой питательную среду для развития микробных культур.

Внешними причинами могут быть вода, которая используется для насосов в циркуляционном контуре, и смазочные материалы для задвижек, уплотнений насосов и подшипников, попадающие в систему водоснабжения в виде утечек через уплотнения.

Внутренние причины образования отложений следует искать в оборотной воде; таковыми являются, например, химическое осаждение, образование продуктов коррозии, полимеризация и биологическое обрастание.

Причиной осаждения обычно являются изменения температуры или нарушение равновесия в системе, что приводит к увеличению произведенности некоторых компонентов системы, например, карбоната кальция. Продукты коррозии стали образуют оксиды и гидроксиды железа, имеющие тенденцию к осаждению в системе, особенно на поверхностях с высокой температурой. Еще труднее объяснить влияние процесса полимеризации органических веществ; примером может служить коагуляция белков, которая происходит при температуре воды 140°-150°F (60°- 65°C), т.е. в области пастеризации. Эти белки могут иметь природное происхождение, они попадают в систему при подпитке водой из источника, или же могут являться побочными продуктами обмена веществ, присутствующих в системе микроорганизмов. Возможна полимеризация и других органических веществ. И, наконец, присутствующие в воде пищевые продукты и питательные вещества могут стать причиной биологической активности.

**ВНЕШНИЙ ВИД ОТЛОЖЕНИЙ**

Так как отложения часто образуются в процессе осаждения, они встречаются в системе в виде неплотного слоя ила в оборудовании или в трубопроводах; этот слой может затвердеть, если после осаждения исходного вещества имеет место химическая или биологическая активность. Быстрый рост биологической активности свидетельствует о том, что отложения образованы преимущественно органическими веществами из клеточной материи и могут быть пористыми или слизистыми. Характер отложений может меняться вследствие химических реакций, особенно, если преобладают высокие температуры, при которых может происходить химическое осаждение или коррозионные реакции. Так как в любом случае отложения образуются в процессе осаждения, то они, независимо от их характера, при любой скорости осаждения обычно имеют слоистую структуру, по которой можно определить, как они образовались (Рис. 21.1).



Рис. 21.1 Типичная слоистая структура отложений, отражающая изменения в окружающей среде. Для установления всех причин образования отложений иногда требуется анализ каждого слоя.

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОТЛОЖЕНИЙ**

Для определения причины образования отложений в системе распределения воды необходимо полное обследование данной системы водоснабжения. Требуется технологическая схема, на которой показаны циркуляционный контур, трубопроводы и отдельные элементы оборудования системы. Кроме того, следует иметь данные об объемной скорости потока в критических точках системы, о возможных значениях температуры (включая сезонные изменения) и о конструкционных материалах. На технологической схеме должны быть указаны места, где образовались отложения.

Важная роль отводится визуальному контролю, в первую очередь, это касается внешнего вида оборудования и трубопроводов, где были обнаружены отложения, характера самих отложений и проб воды, отбор которых производится в тех местах системы, где обнаружены отложения. Извлеченные из системы пробы отложений сначала могут иметь запах, который может исчезнуть при до-



## ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

От:	Номер анализа	329757
	Дата отбора пробы	22/4/73
	Дата поступления пробы в лабораторию	29/4/73
Маркировка пробы: питающий трубопровод системы водоснабжения	Дата, указанная на печати	03/5/73

» ДАННЫЕ АНАЛИЗА ПРОБЫ ОТЛОЖЕНИЙ «

Внешний вид:	Слоистое твердое вещество	
	Неорганические вещества в высушенной пробе	
	Железо Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35
	Диоксид кремния (SiO <sub>2</sub> )	30
	Фосфор (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	3
	Алюминий (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12
	Кальций (CaO)	3
	Сера (SO <sub>3</sub> )	1
	Карбонат (CO <sub>3</sub> )	0
	<hr/>	
Потери при 200°C		16

Следующие элементы не были определены:  
Na Mg Zn Cl K Ti V Cr Mn Co Ni Cu Sr Sn Pb

Замечание лабораторий:  
**В верхних слоях железо отсутствует.**

**Рис. 21.2** Данные полного анализа взятой из водопровода пробы отложений, имеющих слоистую структуру. Обратите внимание на то, что в поверхностном слое отсутствует железо

ставке в лабораторию для анализа. Свежие пробы отложений могут быть слизистыми на ощупь, но при высыхании во время доставки в лабораторию для анализа они уже могут не иметь такого свойства. Поэтому важно, чтобы тот, кто осуществляет отбор проб, записывал данные осмотра свежей пробы.

Для того чтобы наряду с физическими свойствами определить химические и биологические свойства, необходимо провести четыре анализа: анализ пробы отложений, полный анализ воды на содержание в ней минералов и бактериологический анализ воды в системе и отложений (Рис. 21.1 - 21.5).

ПРОФИЛАКТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ



ПРОТОКОЛ  
ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

От:	Номер анализа	C 557342
	Дата отбора пробы	22/4/73
	Дата поступления пробы в лабораторию	24/4/73
Маркировка пробы: речная вода	Дата, указанная на печати	05/5/73
» АННЫЕ АНАЛИЗА ПРОБЫ ВОДЫ «		
КАТИОНЫ:		частей на млн. (ppm)
	Кальций (CaCO <sub>3</sub> ) - растворимый	256
	Магний (CaCO <sub>3</sub> ) - растворимый	140
	Натрий (CaCO <sub>3</sub> )	320
	Аммиак (CaCO <sub>3</sub> )	2
АНИОНЫ:		
	Бикарбонат (CaCO <sub>3</sub> )	250
	Хлорид (CaCO <sub>3</sub> )	120
	Сульфат (CaCO <sub>3</sub> )	200
	Нитрат (CaCO <sub>3</sub> )	150
ДРУГИЕ ПОКАЗАТЕЛИ:		
	pH (единиц pH)	8
	Щелочность (CaCO <sub>3</sub> ) - общая	250
	Щелочность (CaCO <sub>3</sub> ) - фенолфталеин	*ND (2. )
	Проводимость (микроом/см)	1580
	Железо (Fe) -- растворимое и нерастворимое	1,5
	Общее количество растворенных твердых веществ (180°C)	865
	Взвешенные твердые вещества (105°C)	40
	Диоксид кремния (SiO <sub>2</sub> ) - растворимый	12
* При концентрации, указанной в скобках, не определяется.		

Рис. 21.3 Данные анализа пробы воды из той же системы, что и на Рис. 21.2

Данные анализа воды, представленные на Рис. 21.3, свидетельствуют о стабильности речной воды при обычных условиях при температуре 50°F (10°C). Однако, по индексу устойчивости этой воды можно сделать вывод, что при использовании ее для охлаждения и нагреве до 100°F (38°C) будет происходить осаждение CaCO<sub>3</sub>, который может выступать в роли вяжущего вещества для осевшей глины. Это означает, что во избежание образования отложений в слишком большом количестве следует предусмотреть либо умягчение воды, либо ее химическую обработку.



## ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

От:	Номер анализа	В 42384
	Дата отбора пробы	27/12/83
	Дата поступления пробы в лабораторию	29/12/83
Маркировка пробы: отложения в конденсаторе	Дата, указанная на печати	4/184
<b>» ДАННЫЕ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА «</b>		
<b>Внешний вид:</b>	<b>Осадок коричневого цвета</b>	
Общее количество аэробных бактерий	80 000 000	
Аэробы	< 1000	
Пигменты	20 000	
Муконды (слизеподобные)	< 1000	
Псевдомонады	35 000 000	
Споробразующие микроорганизмы	700	
Прочие	44 979 300	
Общее количество анаэробных бактерий	13 000	
Сульфатные восстановители	10 000	
Клостридии	3 000	
Железоосаждающие		
Галлионелла	отсутствуют	
Сфертилус	отсутствуют	
Общее количество грибковых микроорганизмов	800	
Плесень	800	
Дрожжи	<100	
Водоросли		
Нитчатые	отсутствуют	
Не имеющие нитей	отсутствуют	
Другие микроорганизмы:	отсутствуют	
Замечание лаборатории: (Все приведенные данные обозначают количество образующих колоний микроорганизмов на миллилитр пробы.)		

**Рис. 21.4** Бактериологический анализ воды из волопровода системы водоснабжения

На основе данных анализов состава отложений и воды можно определить вероятность образования осадочных отложений вследствие присутствия взвешенных веществ в воде источника водоснабжения. Роль взвешенных твердых веществ, присутствующих в необработанной воде, в образовании отложений в дальнейшем можно подтвердить путем анализа самих твердых веществ.

Эти данные анализов (Рис. 21.6 и 21.7) показывают, что поступающая на установку мутная речная вода содержит в большом количестве глину в коллоидном состоянии. Осаждаемость этих твердых частиц можно определить при помощи конуса Имхофа и на основе полученных данных решить вопрос о необходимости осветления воды.



## ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

От:	Номер анализа В 42385 Дата отбора пробы 27/12/83 Дата поступления пробы в лабораторию 29/12/83 Дата, указанная на печати 4/01/84
Маркировка пробы: речная подпиточная вода	
» ДАННЫЕ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА «	
Внешний вид:	Прозрачная жидкость с осадком
Общее количество аэробных бактерий	50 000
Аэробы	2 000
Пигменты	5 000
Мукониды (слизеподобные)	< 10
Псевдомонады	20 000
Спорообразующие микроорганизмы	отсутствуют
Прочие	23 000
Общее количество анаэробных бактерий	10
Сульфатные восстановители	10
Клостридии	отсутствуют
Железосажающие	
Галликонелла	отсутствуют
Сфероталус	отсутствуют
Общее количество грибковых микроорганизмов	<10
Плесень	<10
Дрожжи	<10
Водоросли	
Нитчатые	в малом количестве
Не имеющие нитей	отсутствуют
Другие микроорганизмы:	отсутствуют
Замечание лаборатории: Все приведенные данные обозначают количество образующих колонии микроорганизмов на миллилитр пробы.)	

Рис. 21.5 Бактериологический анализ пробы отложений, взятой из конденсатора, для охлаждения которого используется вода из того же источника, данные анализа которой приведены на Рис. 21.3

На Рис. 21.8 приведены данные анализа воды из источника, загрязненной микробами. Такой уровень загрязнения является обычным для речной воды и некоторых водных источников, питаемых поверхностными водами. Уровень микробного заражения этой системы подтверждает необходимость постоянного применения биоцидов для защиты системы от микробиологического оброста. Если вода используется в прямоточной системе водоснабжения, то для защиты системы от загрязнения следует в малых дозах добавлять хлор или специальный биодиспергатор, либо по отдельности, либо одновременно. Во всех системах, где присутствуют слизиобразующие бактерии, нарушается теплопередача; бактериальные пленки ограничивают теплопередающую способность



## ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

От:	Номер анализа	Р 8794
	Дата отбора пробы	1/10/81
	Дата поступления пробы в лабораторию	5/10/81
Маркировка пробы: речная вода	Дата, указанная на печати	8/10/81

### » ДАННЫЕ АНАЛИЗА ПРОБЫ ВОДЫ «

КАТИОНЫ:	Частей на млн. (ppm)
КАЛЬЦИЙ (CaCO <sub>3</sub> ) - РАСТВОРИМЫЙ	127
МАГНИЙ (CaCO <sub>3</sub> ) - РАСТВОРИМЫЙ	84
АНИОНЫ:	
БИКАРБОНАТНАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ (CaCO <sub>3</sub> )	150
ДИОКСИД КРЕМНИЯ (SiO <sub>2</sub> ) - Растворимый	17
ДРУГИЕ ПОКАЗАТЕЛИ:	
pH (ЕДИНИЦ pH)	7,7
ЩЕЛОЧНОСТЬ (CaCO <sub>3</sub> ) - ОБЩАЯ	150
ЩЕЛОЧНОСТЬ (CaCO <sub>3</sub> ) - ФЕНОЛФТАЛЕИН	ND*
ЩЕЛОЧНОСТЬ (CaCO <sub>3</sub> ) - P-BaCl <sub>2</sub>	ND*
ПРОВОДИМОСТЬ (МИКРООМ/см)	350
МУТНОСТЬ (НФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЕ ЕДИНИЦЫ МУТНОСТИ)	47
КАЛЬЦИЙ (CaCO <sub>3</sub> ) - РАСТВОРИМЫЙ И НЕРАСТВОРИМЫЙ	141
МАГНИЙ (CaCO <sub>3</sub> ) - РАСТВОРИМЫЙ И НЕРАСТВОРИМЫЙ	60
ЖЕЛЕЗО (Fe) - РАСТВОРИМОЕ И НЕРАСТВОРИМОЕ	3,8
ВЗВЕШЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА	166

\* НЕ ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ (НИЖЕ УКАЗАНЫ ПРЕДЕЛЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ)

**Рис. 21.6** Данные анализа мутной речной воды

намного больше, чем накипь, образующаяся при осаждении карбоната кальция.

Отложение, данные анализа которого представлены на Рис. 21.2, характеризовалось сегментной или слоистой структурой, причем анализ верхних слоев этого отложения показал наличие в системе ила в большом количестве. Высокое содержание железа в нижних слоях свидетельствует об интенсивной коррозии под слоем ила.

Причиной образования слоев часто является длительный коррозионный процесс; эти слои отражают изменения в распределении различных форм железа, примером может служить длительный процесс развития бугристой корро-

ПРОФИЛАКТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ



ПРОТОКОЛ  
ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

От:	Номер анализа	231832
	Дата отбора пробы	1/10/81
	Дата поступления пробы в лабораторию	5/10/81
МАРКИРОВКА ПРОБЫ: взвешенные твердые вещества, выделенные из пробы воды Р 8794	Дата, указанная на печати	8/10/81

» ДАННЫЕ АНАЛИЗА ПРОБЫ ОТЛОЖЕНИЙ «

ВНЕШНИЙ ВИД: Твердые вещества, выделенные при помощи ультратонкого фильтра

Неорганические вещества в высушенной пробе, 100%-ное удаление накипи

Диоксид кремния (SiO <sub>2</sub> )	52
Алюминий (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	18
Железо Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
Кальций (CaCO <sub>3</sub> )	14
Калий (K <sub>2</sub> O)	3
Титан (TiO <sub>2</sub> )	2
<hr/>	
Потери при 800°C	13

Следующие элементы не были обнаружены:

Na Al Cl K Pb V Cr Mn Co Ni Cu Sr Sn Ba

Рис. 21.7 Анализ взвешенных твердых веществ, выделенных из пробы, данные анализа которой представлены на Рис. 21.6. Следует отметить присутствие в воде калия, обычно растворимого в воде, но содержащегося в связанном виде во многих видах глины (Глава 4).

зии. При исследовании других отложений, имеющих слоистую структуру, можно установить различные периоды, когда имели место загрязнение технологической воды, изменения количества взвешенных твердых веществ или недостаточный контроль pH в системе водоснабжения.

Анализ отложений может быть как физическим, так и химическим. Путем исследования пробы отложений под микроскопом определяют внешний вид отдельных слоев. По флуоресценции при облучении рентгеновскими лучами можно определить количество конкретных атомов, входящих в состав отложений. Путем рентгеноструктурного анализа определяют кристаллическую



## ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

От:	Номер анализа	В 42386
	Дата отбора пробы	27/12/83
	Дата поступления пробы в лабораторию	29/12/83
Маркировка пробы: вода из реки Иллинойс	Дата, указанная на печати	4/01/84

### » ДАННЫЕ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА «

<b>ВНЕШНИЙ ВИД:</b>	Прозрачная жидкость
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>	320 000
Аэробы	<10
Пигменты	<10
Мукоиды (слизеподобные)	<10
Псевдомонады	80 000
Прочие	240 000
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АНАЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>	100
Сульфатные восстановители	100
<b>КИШЕЧНАЯ БАКТЕРИЯ (ESCHERICHIA COLI)</b>	40
<b>ЖЕЛЕЗОСОСЖАДАЮЩИЕ</b>	
Галлионелла	отсутствуют
Сферотикус	отсутствуют
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО ГРИБКОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ</b>	отсутствуют
Глисеи	отсутствуют
Дрожжи	отсутствуют
<b>ВОДОРОСЛИ</b>	
Нитчатые	отсутствуют
Не имеющие нитей	отсутствуют
<b>ДРУГИЕ МИКРООРГАНИЗМЫ:</b>	отсутствуют
Замечание лаборатории: (Все приведенные данные обозначают количество образующих колонии микроорганизмов на миллилитр пробы.)	

Рис. 21.8 Бактериологический анализ загрязненной воды

структуру веществ, входящих в состав отложений. Растровый электронный микроскоп обеспечивает возможность дисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDAX) для определения элементов и визуального исследования отдельных слоев осадка с многократным увеличением. Такие исследования не являются обязательными в каждом случае, но они могут оказать очень большую помощь при решении трудных проблем. В тех случаях, когда образованию отложений способствует микробная деятельность необходимо регулярно в соответствии с графиком проводить отбор проб воды на бактериологический анализ, для того чтобы убедиться, что программа обеззараживания воды обеспечивает защиту системы.

Программы борьбы с отложениями наиболее эффективны в тех случаях, когда они применяются в профилактических целях. Все вышеуказанные ранее способы используются для выявления этой проблемы. Например, если исследования показывают, что конкретные твердые вещества, вводимые в систему в определенных концентрациях, при скорости движения воды в системе, по-видимому, будут осажаться, то необходимо провести химическую обработку или снизить содержание этих твердых веществ, или же использовать оба эти способа. Это может быть полная обработка всей поступающей подпиточной воды. В оборотной системе водяного охлаждения может появиться необходимость установки в циркуляционном контуре фильтра для отвода воды. Если при изменении температуры индекс устойчивости воды изменяется таким образом, что применение соединений, связывающих ионы металла в хелатные комплексы, или диспергаторов не даст нужного эффекта, то система предварительной обработки должна обеспечивать не только удаление взвешенных твердых веществ, но и умягчение воды известью. И, наконец, если путем обработки технологической воды не удастся удержать под контролем микробную деятельность, следует проводить обеззараживание подпиточной воды либо путем осветления и умягчения одновременно, либо применяя эти способы по отдельности.

Кроме того, профилактика может потребовать внесения изменений в систему. Например, для удержания твердых частиц во взвешенном состоянии, возможно, придется увеличить скорость потока воды в циркуляционном контуре за счет рециркуляции вокруг оборудования, обеспечиваемой насосом, или перемешивания воды посредством периодического вдувания воздуха на важных участках системы, так называемой "галтовки воздухом".

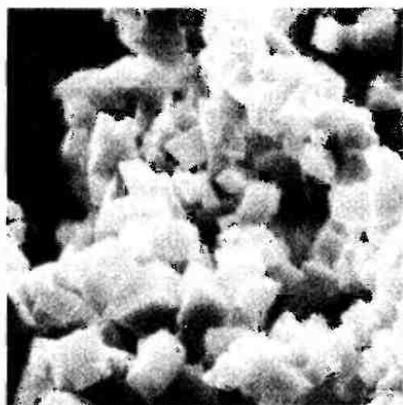
### **ОБРАБОТКА ВОДЫ В ЦЕЛЯХ ПРОФИЛАКТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ**

Различают четыре типа программ химической обработки воды в целях профилактики образования отложений с применением следующих химических веществ: (а) ингибиторы, оказывающие пороговый эффект; (б) диспергаторы; (в) поверхностно-активные вещества и (г) модификаторы кристаллов.

#### **Ингибиторы, оказывающие пороговый эффект**

К этому первому классу химических веществ, применяемых для профилактики образования отложений относятся соединения, связывающие ионы металла в хелатные комплексы, такие как полифосфаты, фосфорорганические соединения и полимеры (например, полиакрилаты). Они оказывают "пороговый эффект" (Глава 3), уменьшая возможность осаждения соединений кальция, железа и марганца. В результате порогового ингибирования происходит замедление процесса осаждения вследствие добавления ингибитора в субстехиометрических количествах; обычно ингибитор добавляют в количестве 1-5 мг/л, даже при обработке очень жесткой воды. Возможность добавления ингибитора в таких пороговых дозах объясняется тем, что он адсорбирует только на поверхности осадка в начальной стадии его образования, таким образом лишь небольшая часть осаждающегося вещества расходует активный ингибитор.

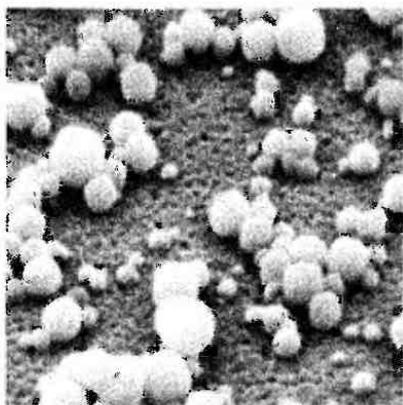
В системах питьевого водоснабжения, в частности в системах городского водоснабжения, в которые вода подается после умягчения известью, для профилактики образования накипи широко используются неорганические полифосфаты. В системах охлаждения испарением технология, основанная на образовании в концентрированной воде растворимых комплексов, то есть технология обработки ингибиторами, оказывающими пороговый эффект, не применяется из-за необходимости добавления полифосфата в больших дозах.



(a)



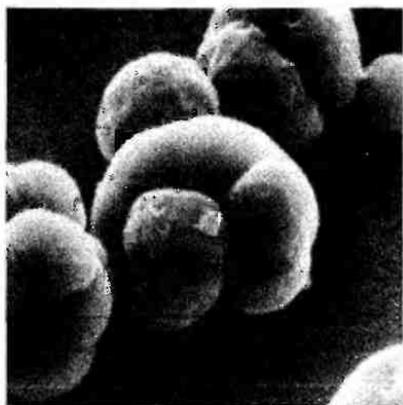
(b)



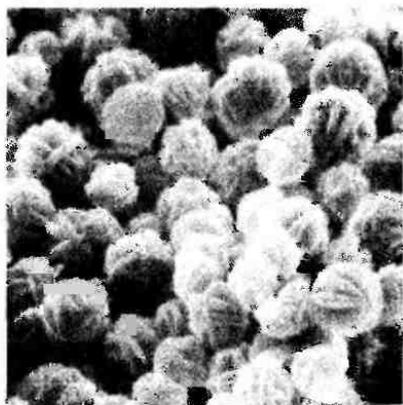
(c)



(d)



(e)



(f)

**Рис. 21.9** Деформация кристаллов  $\text{CaCO}_3$  различными органическими веществами, применяемыми для обработки воды. (a)  $\text{CaCO}_3$ , осажденный в виде кальцита; форма кристалла, наиболее часто встречающаяся при низких температурах. (Увеличение в 2000 раз.) (b)  $\text{CaCO}_3$ , осажденный в виде арагонита, форма кристалла, наиболее часто встречающаяся при высоких температурах. (Увеличение в 5000 раз.); (c) Деформация кристаллов вследствие обработки полиакрилатом. (Увеличение в 2000 раз.) (d) Изменения структуры полученного осадка. (e) Структура, полученная в результате обработки сульфированным сополимером в качестве модификатора кристаллов. (Увеличение в 5000 раз.) (f) Изменения в результате обработки смесью полиакрилата и фосфоната. (Увеличение в 2000 раз.)

### Диспергаторы

Ко второй группе относятся органические диспергаторы, в том числе фосфорорганические соединения и полиэлектролиты. Если применяемый диспергатор представляет собой заряженную молекулу, как, например, полиэлектролит, то он будет рассеивать взвешенные твердые частицы, адсорбируясь на их поверхности и таким образом увеличивая электростатический заряд каждой частицы, что приводит к их взаимному отталкиванию. Другими словами, диспергаторы, по сравнению с коагулянтами, оказывают прямо противоположное действие: вместо того чтобы нейтрализовать взвешенные твердые частицы, они увеличивают их заряд. (См. Главу 8).

Другие диспергаторы оказывают на поверхности взвешенных твердых частиц другое действие, предотвращая их коагуляцию и осаждение.

### Поверхностно-активные вещества

В третью группу веществ, применяемых для предупреждения образования отложений, входят поверхностно-активные химические вещества. Те из них, которые способны проникать в биомассы и рассеивать их, называют биодиспергаторами. Некоторые из них одновременно являются биоцидами и помогают уничтожать микроорганизмы, образующие слизистые пленки. Часто вместе с биодиспергаторами добавляют хлор, хотя можно использовать и другие биоциды.

Некоторые поверхностно-активные вещества являются эффективными смазывающими реагентами и средствами, предохраняющими от биологического обрастания, которые способствуют псевдооживлению твердых частиц и их движению с проточной водой. Применяются еще и другие вещества, которые эмульгируют углеводороды, обеспечивая возможность сброса их из системы.

### Модификаторы кристаллов

В четвертую группу веществ, применяемых для профилактики образования отложений, входят химические вещества, используемые для изменения кристаллической структуры накипи (см. Рис. 21.9). Так как присутствие частиц в пересыщенном растворе приводит к образованию накипи, то накипь входит в состав отложений. Хотя модификаторы кристаллов не препятствуют осаждению, осаждающееся вещество имеет слабую структуру и больше похоже на загрязнение, чем на накипь. С этой точки зрения, химические вещества, изменяющие процесс роста и форму кристаллов, также могут рассматриваться как вещества, препятствующие образованию отложений. Эти химические вещества широко используются в системах промышленного водоснабжения, особенно в системах охлаждения и в котлах. Первыми органическими веществами, которые использовались для обработки воды с целью профилактики образования отложений на теплопередающих поверхностях путем модификации кристаллов, были такие природные органические вещества, как лигнин и таннин. Они оказывают такое же действие, как и диспергаторы, но в настоящее время применяются редко, за исключением отдельных случаев, например, в развивающихся странах, имеющих собственные источники таких природных органических веществ. Однако, по сравнению с современными синтетическими полимерами, эти вещества не являются эффективными ингибиторами образования накипи или диспергаторами.

### ЛИТЕРАТУРА

Athey, R. D. Jr.: "Polymeric Organic Dispersants for Pigments," *J.*, 58(9) (September 1975); 2d part, *Tappi J.*, 58(10) (October 1975).

- Dubin, L.: "The Effect of Organophosphorus Compounds and Polymers on CaCO<sub>3</sub> Crystal Morphology," Proceedings National Association of Corrosion Engineers Annual Meeting, March 4, 1980.
- Hatch, G. B., and Rice, O.: "Threshold Treatment on Water Systems," *Ind. Eng. Chem.* **37**, 710(1945).
- Lahann, R. W.: "A Chemical Model for Calcite Crystal Growth and Morphology Control," *J. Sediment. Petrol.* **48**(1), 337-344 (plus commentaries, pp. 345-347) (March 1978).
- McCoy, J. W.: *The Chemical Treatment of Cooling Water*, Chemical Publ., New York, 1974.
- Ralston, P. H., "Inhibiting Water Formed Deposits and Threshold Compositions," *Mater. Prot. Perform.*, **12**(6), 39-44 (1972).
- Reitemeier, R. F. and Buehrer, T. F.: "The Inhibiting Action of Minute Amounts of Sodium Hexametaphosphate on the Precipitation of Calcium Carbonate from Ammonical Solutions. I. Quantitative Studies of the Inhibition Process. II. Mechanism of the Process with Special Reference to the Formation of Calcium Carbonate Crystals," *J. Phys Chem* **44**, 535-74(1940).
- Smallwood, P. V.: "Some Aspects of the Surface Chemistry of Calcite and Aragonite, Part I: An Electrokinetic Study," Part II: Crystal Growth," *Colloid Polym. Sci.*, **255**, 881-886 and 994-1000 (1977).
- Williams, F. V. and Ruchwein, R. A.: "Effect of Polyelectrolytes on the Precipitation of Calcium Carbonate," *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4898-4900 (1957).

---

## ГЛАВА 22

---

# БОРЬБА С МИКРООРГАНИЗМАМИ

---

Присутствующие в воде микроорганизмы оказывают влияние на все процессы обработки воды. Биологическая активность наблюдается во многих окислительно-восстановительных процессах. В большинстве случаев микробы оказывают вредное воздействие на процессы и системы, в которых используется вода. Тем не менее, в некоторых промышленных процессах микробная деятельность оказывает положительный эффект: при биохимической очистке сточных вод микробы используются для сбраживания органических соединений, содержащихся в сточных водах; кроме того, микробы участвуют в процессах брожения при приготовлении напитков; микробные ферменты используются в процессах обработки кожи, а бактерии - в процессах регенерации ценных металлов, в первую очередь, меди, из отходов процессов обогащения рудных минералов.

Если ставится задача уничтожения всех микробов, то применяются биоциды (токсичные для микробов химические вещества), например, при обеззараживании питьевой воды для городских водопроводов и при стерилизации оборудования для производства пищевых продуктов и оборудования больниц. Однако при обработке воды, не пригодной для питья, полное уничтожение всех микробов часто требует слишком больших затрат и не всегда является необходимым. Охлаждающая вода на предприятиях общественного пользования, в прокатных цехах, на нефтеперерабатывающих заводах и других промышленных предприятиях подвергается соответствующей обработке, для того чтобы популяции микробов не превышали установленных на практике допустимых для системы уровней без проведения полного обеззараживания. Системы водоснабжения бумажного производства, в отличие от систем водяного охлаждения, рассчитаны для работы при высоком содержании взвешенных твердых веществ, поэтому допустимые уровни популяций микробов в них значительно выше, чем в системах водяного охлаждения. Допустимое количество микробов в системах водоснабжения бумажной фабрики зависит от типа производимой бумаги и условий окружающей среды, в которых работает оборудование, таких как pH и температура.

Для разработки эффективной программы борьбы с микроорганизмами для конкретного процесса обработки воды необходимо иметь данные о:

1. Видах микроорганизмов, присутствующих в системе водоснабжения, и тех проблемах, которые они могут вызвать;
2. Допустимых популяциях микроорганизмов каждого типа, не вызывающих серьезных проблем.

В Таблице 22.1 указаны типичные микроорганизмы, встречающиеся при обработке воды, и проблемы, которые они вызывают.

Бактерии, самая большая группа вредных микроорганизмов, создают самые различные проблемы. При обработке воды их классификацию обычно осуществляют в зависимости от проблем, которые они вызывают: различают слизеобразующие; железоосаждающие; сульфатовосстанавливающие и нитрифицирующие бактерии. Бактерии каждого класса предпочитают определенные условия окружающей среды и быстро размножаются на определенных участках системы водоснабжения. Например, аэробным бактериям требуется кислород, поэтому их обнаруживают в аэрированной воде, такой как в водосборнике градирни, или в сточной воде целлюлозно-бумажного производства, а именно, в сточных ямах

бумагоделательных машин. Анаэробные бактерии, напротив, не нуждаются в кислороде и получают энергию не в ходе реакций окисления органических веществ, а в ходе других реакций. Примером может служить реакция восстановления содержащейся в сульфате серы с образованием иона сульфида. Так как анаэробным бактериям кислород не нужен, их обнаруживают на участках, где имеет место недостаток кислорода, например, под отложениями, в трещинах и в иле.

**Таблица 22.1** Обычные микроорганизмы и проблемы, которые они вызывают

Вид микроорганизмов	Проблема
<b>A. Бактерии</b>	
1. Слизеобразующие бактерии	Образуют плотную липкую слизь с последующим микробиологическим обрастанием, которая затрудняет течение воды и создает условия для развития других микроорганизмов.
2. Спорообразующие бактерии	Становятся инертными при неблагоприятных для них условиях окружающей среды. Однако, если эти условия вновь становятся благоприятными для них, их рост возобновляется. Эти бактерии трудно уничтожить полностью. Однако, если спорообразующие микроорганизмы присутствуют в виде спор, они не оказывают влияния на многие процессы.
3. Железоосаждающие бактерии	Вызывают окисление растворимого железа и последующее осаждение нерастворимого железа.
4. Нитрифицирующие бактерии	Образуют азотную кислоту из содержащегося в воде аммиака. Могут стать причиной возникновения сильной коррозии.
5. Сульфатвосстанавливающие бактерии	Образуют сульфиды из сульфатов и могут вызывать сильную местную коррозию.
6. Агрессивные анаэробные бактерии	Создают коррозионную местную среду за счет агрессивных выделений. Их всегда можно обнаружить под другими отложениями на участках, где имеет место недостаток кислорода.
<b>B. Грибковые микроорганизмы</b>	
Плесень и дрожжи	Вызывают разрушение древесины в системе водоснабжения. Являются причиной появления пятен на бумаге.
<b>C. Водоросли</b>	
	Растут на освещенных солнцем участках в плотной волокнистой массе. Могут привести к закупорке распределительных отверстий на ярусах градирен или к бурному росту в резервуарах и испарительных бассейнах.
<b>D. Простейшие</b>	
	Развиваются почти в любой воде, загрязненной бактериями; свидетельствуют о недостаточном обеззараживании.
<b>E. Более высокие жизненные формы</b>	
	Двустворчатые и прочие моллюски забивают приемные решетчатые фильтры.

Железоосаждающие бактерии встречаются в воде с высоким содержанием двухвалентного железа; они превращают его в нерастворимый гидроксид трехвалентного железа, который становится частью слизистой капсулы, образуя-



Рис. 22.1 Начальная стадия бугристого изъязвления стального распределительного трубопровода под действием железоосаждающих бактерий.

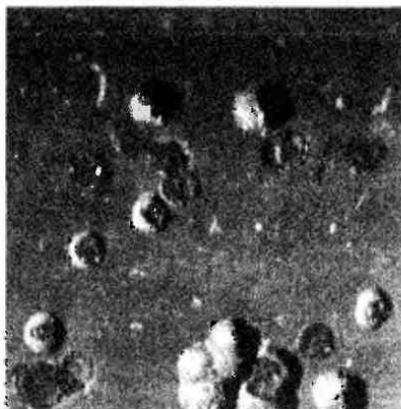


Рис. 22.2 Образование коррозионных язв, заполненных объемными продуктами коррозии, в результате воздействия сульфатвосстанавливающих бактерий на стальной трубопровод.

щейся вокруг клетки. Они осаждаются и повышают скорость коррозии, в результате которой увеличивается содержание растворимого железа, что еще более способствует росту популяции железоосаждающих бактерий в системе. Этот цикл ускоряется до тех пор, пока вся система не будет забита отложениями железа (Рис. 22.1).

Нитрифицирующие бактерии окисляют аммиак с образованием нитрата. Такая реакция нитрификации иногда происходит в фильтрах, предназначенных для удаления железа, и сопровождается снижением количества кислорода и величины рН. Эти бактерии часто обнаруживают на аммиачных установках, где их размножению способствуют утечки аммиака в охлаждающую воду. На присутствие этих бактерий часто указывает снижение величины рН в результате превращения аммиака в нитрат.

Сульфатвосстанавливающие бактерии обнаруживают во многих системах, где имеется проблема образования отложений. Образующиеся сульфиды являются агрессивными по отношению ко многим металлам, применяемым в системах водоснабжения, включая мягкую сталь, нержавеющей сталь и алюминий. О присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий свидетельствуют единственные в своем роде ямки травления на поверхности металла, иногда в виде концентрических колец (Рис. 22.2).

Многие бактерии выделяют клейкое вещество, которое образует капсулу вокруг клетки (Рис. 22.3), изолируя ее от прямого контакта с водой, так что клетка имеет защиту от обычных токсичных биоцидов. Для борьбы с инкапсулированными бактериями обычно требуются и окисление, и дисперсия в защитную капсулу, для того чтобы биоциды могли проникнуть в клетку.

Дрожжи и плесень можно обнаружить на неорганических или инертных органических веществах. Грибы часто встречаются на деревянных конструкциях, таких как ограждающие и несущие элементы градирни, и иногда под бактериальной массой и водорослями. Агрессивное воздействие грибов обычно приводит к постепенной потере прочности деревянных конструкций, поэтому профилактические меры для защиты от воздействия грибов необходимо принимать с момента ввода деревянной конструкции в эксплуатацию. Периодическая проверка состояния деревянных конструкций с целью определения их устойчивости к воздействию грибов является одной из важнейших операций технического

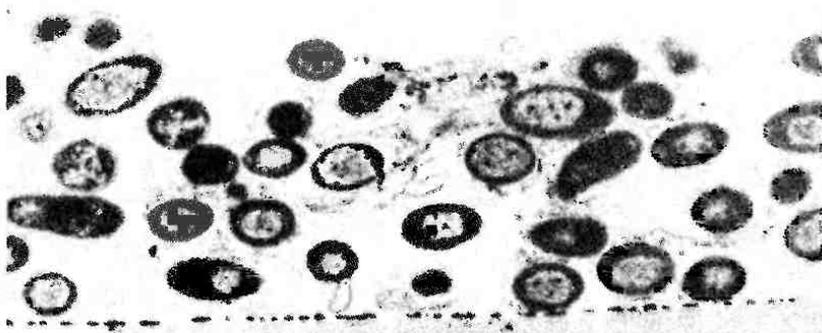


Рис. 22.3 Образование биопленки. Биопленка представляет собой слизеподобное покрытие, являющееся продуктом деятельности слизиобразующих бактерий. В данном случае показаны микроорганизмы *Pseudomonas aeruginosa* с увеличением в 7000 раз.

обслуживания. Для определения степени воздействия грибов, если таковое имеет место, исследуют образцы древесины в виде очень тонких срезов, сделанных в местах, наиболее подверженных воздействию грибов (Рис. 22.4).

За небольшим исключением, для роста водорослей необходим солнечный свет, поэтому их можно обнаружить на открытых освещенных солнцем участках, например, на ярусах градирен или на поверхности резервуаров, прудов и озер. Водоросли в основном растут в виде плотной волокнистой массы и не только забивают распределительные трубопроводы и открытые водотоки, но и создают условия для последующего размножения под ними анаэробных бактерий.

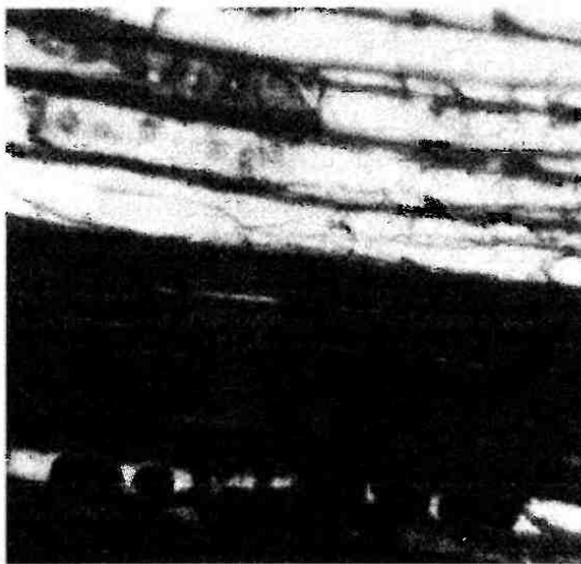


Рис. 22.4 Микротом среза с деревянного элемента градирни с признаками действия грибковых организмов

В прошлом веке датский биолог Христиан Грам разработал метод окрашивания культур бактерий с целью разделения их на два больших класса для упрощения их идентификации: те бактерии, которые сохраняют синий цвет, приобретаемый ими в результате обработки йодом, называют грамположительными, а те, которые не сохраняют синий цвет и после обработки йодом приобретают красную окраску, - грамотрицательными. Большинство водных микроорганизмов являются грамотрицательными. Все они представляют собой отрицательно заряженные коллоиды (с отрицательным дзета-потенциалом), это не имеет отношения к методу окрашивания по Граму. Так как они являются отрицательно заряженными коллоидами, для борьбы с ними можно применять катионные полимеры и биоциды.

### **ФИЗИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАЗВИТИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ**

Многие виды микроорганизмов, обитающих в почве, воде и организмах позвоночных животных, быстро размножаются при температуре, изменяющейся в довольно широких пределах: 10-45°C. В результате отбора в результате естественного отбора появились микроорганизмы, которые могут жить при температуре 0°C и 100°C. При более высоких температурах все известные микроорганизмы, как правило, погибают, однако, по сообщениям ученых обнаружена жизнь в горячих источниках и в жерлах вулканов на морском дне вблизи океанов при температурах выше 200°C.

Денатурация белков, которая становится причиной процесса коагуляции внутри клетки, происходит при температуре ниже 70°C. Примером процесса денатурации может служить промышленный процесс пастеризации. Пастеризация молока обычно проводится в течение 30 минут при температуре 63°C; при повышении температуры до 72°C процесс пастеризации заканчивается через 15 секунд. Во время этого процесса погибают все болезнетворные (патогенные) микроорганизмы, но молоко не становится стерильным; некоторые микробы остаются, поэтому через определенное время молоко прокисает. Большая часть активно развивающихся микробов, с целью уничтожения которых и проводят обработку воды, при температуре 70°C погибает менее чем через 5 минут. Несмотря на то что пастеризация уже давно успешно применяется при производстве пищевых продуктов, нет никаких данных о применении технологии пастеризации для обеззараживания воды, за исключением аварийных ситуаций, когда существует угроза загрязнения коммунальной системы водоснабжения и общественность получает предупреждение о том, что пока не минует опасность, питьевую воду из любых источников следует кипятить.

Выдерживание при низких температурах не является эффективным средством уничтожения микробов. При температуре от 0° до 5°C микроорганизмы впадают в состояние спячки. При замораживании многие клетки погибают, но те, которые выживают, способны к полному восстановлению после температурного шока. Один из способов защиты от микробов заключается в быстром замораживании клеток при температуре -70°C с последующим удалением кристаллов льда в виде пара (сублимация). Этот процесс называется лиофилизацией.

При сухом нагреве происходит обезвоживание всего клеточного вещества и окисление внутриклеточных элементов. Стерилизация лабораторного материала обычно проводится в автоклаве при 121°C. Стерилизация стеклянной посуды осуществляется сухим теплом при температуре 160°C в течение двух часов.

Для активного роста микроорганизмов требуется влага. Многие виды патогенных микроорганизмов при сушке быстро погибают. Однако микроорганизмы в виде спор или цисты могут выживать и в условиях низкой влажности; при переносе их ветром или животными в места с достаточным для них уровнем влажности они оживают и образуют новые колонии. В целях защиты от агрес-

сивного воздействия микробов пиломатериалы и другие уязвимые строительные материалы высушивают до содержания влаги 20%.

Микроорганизмы, содержащие хлорофилл, обладают способностью использовать энергию солнечных лучей или искусственного освещения для превращения  $\text{CO}_2$  в углеводы, необходимые им для клеточного синтеза. Но клетки могут использовать не любую энергию излучения; излучение определенной частоты оказывает на них пагубное воздействие. Поэтому облучение является одним из методов борьбы с микробами.

В первую очередь, используются различные виды коротковолновой энергии, например, гамма-лучи (0,01 - 1 Ангстрем) и рентгеновские лучи (1 - 100 Ангстрем). При прохождении через клетку они способствуют образованию свободного водорода и радикалов гидроксила, а также перекиси, что приводит к повреждению или гибели клетки. Такие виды излучений представляют опасность. Энергия в ультрафиолетовой области спектра (1000 - 4000 Ангстрем) тоже может использоваться для уничтожения микробов. В этом случае энергия поглощается нуклеиновыми кислотами, иницируя химические реакции, в результате которых клетки погибают. Однако энергия этого вида имеет плохую проникающую способность, поэтому при использовании ультрафиолетового излучения для обеззараживания требуется установка специальной конструкции, при использовании которой не требуется глубокое проникновение энергии в воду. Расход электроэнергии при обеззараживании составляет около 0,2 кВтч на 1000 галлонов обрабатываемой воды (0,05 кВтч/куб. м), поэтому с экономической точки зрения это выгодно в тех случаях, когда микроорганизмы не скрыты большими спекшими массами или взвешенными твердыми веществами. Этот способ обеззараживания широко применяется в системах снабжения водой высшей степени очистки.

Осмоз - это процесс диффузии воды через полупроницаемую мембрану, в ходе которого происходит разделение двух растворов с разной концентрацией растворенных веществ. Вода в процессе движения обеспечивает выравнивание концентраций. Если поместить микробы в 10 - 15% -ные растворы соли или 50 - 70% -ные растворы сахара, то присутствующая в клетках вода вытесняется окружающей средой. Это приводит к обезвоживанию клеток, они теряют способность к росту или погибают. Этот способ применяется в промышленности для консервирования продуктов. По такому же принципу пчелы сохраняют мед: они концентрируют его, обмахивая соты своими крылышками.

Поверхности раздела жидкость - газ (например, пузырек воздуха в воде), жидкость - жидкость (капли масла в воде) и твердое тело - жидкость (песчинки в воде) характеризуются неуравновешивающими силами притяжения между молекулами воды на поверхности и в жидкости. Существует тесная связь между этими силами и процессами метаболизма у микробов. Клетка должна иметь возможность накапливать на своей поверхности питательные вещества для их последующего усвоения, а продукты обмена веществ должны выделяться из клетки и удаляться. Следовательно, рост и нормальное состояние клетки зависят от сил, действующих на поверхности в окружающей водной среде. Вещества, уменьшающие силы поверхностного натяжения (поверхностно-активные вещества), в достаточно высоких концентрациях оказывают на микробы отрицательное воздействие. Эти вещества могут влиять на процесс деления клеток, их рост и выживаемость. Поверхностно-активные вещества часто используются для повышения эффективности биоцидов, они рассеивают колонии клеток и разрушают защитные капсулы, обеспечивая контакт клеток с токсическим веществом. Некоторые токсические вещества сами по себе являются поверхностно-активными (например, фенолы и четвертичные соли) и обычно накапливаются на поверхности клеток в результате адсорбции. Это препятствует поступлению в клетку питательных веществ и их усвоению. Четвертичные соли иногда вызывают утечку клеточного вещества через стенки клетки за счет изменения сил поверхностного натяжения на поверхности мембраны.

***ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РОСТ МИКРООРГАНИЗМОВ***

Микроорганизмы присутствуют в воде, величина рН которой может изменяться в широких пределах - от 1 до 13. Однако внутреннее значение рН наиболее часто встречающихся в воде микроорганизмов - водорослей и бактерий - обычно остается равным 7, поэтому они предпочитают нейтральную водную среду.

Дрожжи и плесень, как правило, предпочитают водную среду с низким значением рН, примерно 3-4. Разбавленный раствор квасцов иногда содержит грибковые микроорганизмы, которые становятся причиной забивки трубопроводов для подачи квасцов, а также ротаметров, хотя культуры бактерий в растворе отсутствуют.

Присутствие бактерий и грибковых организмов в системах промышленного водоснабжения с рН=5-10 может привести к нарушению их работы. К другим влияющим химическим факторам, о которых уже говорилось в предыдущих главах, относятся органические вещества, являющиеся пищей для микроорганизмов, и поступление обычных питательных веществ, таких как азот и фосфор, необходимых для клеточного обмена веществ.

Одним из удивительных фактов в жизни микроорганизмов является наличие такого огромного разнообразия форм, что среди них почти всегда можно найти микроорганизмы, которые не только устойчивы к действию токсичных для флоры и фауны химикатов, но даже быстро развиваются в их присутствии. Например, одним из первых химических биоцидов, используемых для стерилизации в медицинской практике, был фенол; даже при низкой концентрации, до 100 мг/л, которая иногда имеет место в сточных водах коксовальных печей, он легко переваривается на установках для обработки сточных вод активным илом. То же самое можно сказать о некоторых бактериях, которые развиваются в сточных водах, содержащих гербициды, пестициды, цианид, соединения мышьяка и многие другие химикаты, обычно считающиеся токсичными.

***СПОСОБЫ БОРЬБЫ С МИКРООРГАНИЗМАМИ***

Из практических соображений во многих системах промышленного водоснабжения существуют определенные ограничения в отношении физических факторов, способствующих замедлению развития микроорганизмов или их гибели. Например, микробную деятельность можно подавлять путем нагревания воды, но если вода используется для охлаждения, такой способ неприемлем. Иногда проводят облучение, но для широкого применения этого способа потребуются разработка более эффективных источников энергии и усовершенствование конструкции оборудования для облучения воды. Среди химических факторов, которые можно было бы использовать для борьбы с микробами, практическое значение имеет только величина рН. Но даже в этом случае имеются ограничения, если величина рН воды в системе не может превышать 10. Тем не менее величина рН оказывает большое влияние на эффективность действия биоцидов, что будет показано ниже при рассмотрении реакций с участием хлора.

Так как на практике в целях борьбы с микроорганизмами невозможно изменить физические условия или водно-химический режим, в качестве биоцидов следует применять ядохимикаты. Обычно применяются биоциды двух типов: окисляющие и неокисляющие. Независимо от типа используемого биоцида, для всех химических биоцидов существует зависимость, которая выражает эффективность, измеряемую в процентах уничтоженных или дезактивированных микробов, концентрацию добавляемых в воду биоцидов и время контакта биоцида с микроорганизмом или вирусом. Впервые эта зависимость была установлена Чиком Г. в 1908 году и более подробно изучена в том же году Г.Е. Уотсоном; в настоящее время она известна, как закон Чика-Уотсона:

$$N/N_0 = \exp(-k'c^p t),$$

где:  $N_0$  - популяция бактерий в начальной точке отсчета времени,  $t=0$   
 $N$  - сократившаяся популяция в момент времени  $t$  после добавления биоцидов  
 $\exp$  = основание натурального логарифма, 2,718  
 $k'$  - константа скорости  
 $c$  - концентрация биоцида, мг/л  
 $p$  - эмпирическое значение  
 $t$  - время контакта, мин.

На Рис. 22.5 в подтверждение этого закона представлена зависимость концентрации от времени обработки воды хлором в целях уничтожения *Escherichia coli*, кишечной бактерии, используемой в качестве индикаторного организма при оценке качества обеззараживания воды для систем городского водоснабжения, и инактивации полиовируса 1. Этот график подтверждает закон Чика-Уотсона и является типичным для всех схем применения биоцидов. В любом случае для каждого микроорганизма и поступающей воды график будет иметь свои особенности, так как нельзя исключить побочные реакции биоцида с другими составляющими воды.

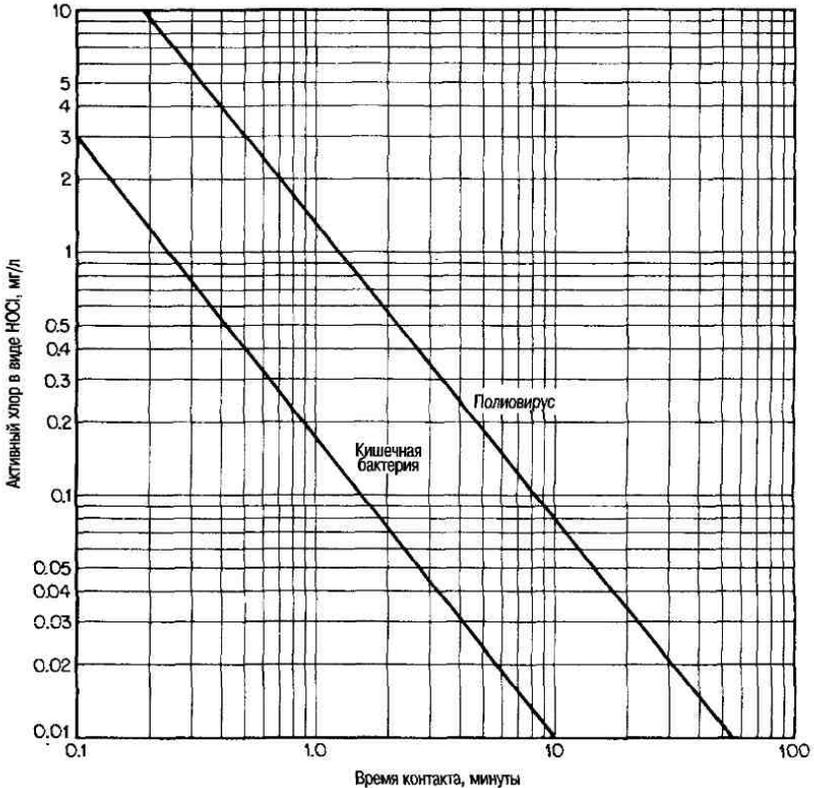


Рис. 22.5 Зависимость времени обработки от концентрации НОС1, необходимой для уничтожения или инактивации 99% обычных кишечных бактерий (*Escherichia coli*) и вируса при температуре от 0° до 6°С. (Источник: *Water Pollution Control Federation Publication Deeds & Data*, январь 1980.)

**ОКИСЛЯЮЩИЕ БИОЦИДЫ (СМ. ТАКЖЕ ГЛАВУ 19)**

Газообразный хлор, наиболее часто применяемый в США химический биоцид, при растворении в воде быстро гидролизует, см. уравнение реакции, приведенное ниже:



При температуре 65°F (18°C) продолжительность реакции гидролиза составляет менее одной секунды. Активным ингридиентом, образующимся в ходе этой реакции, является хлорноватистая кислота (HOCl). Эта слабая кислота, как правило, частично подвергается диссоциации:



В результате этой реакции образуются ион гипохлорита и ион водорода. В зависимости от величины pH и концентрации хлор присутствует в воде в виде свободного газообразного хлора, хлорноватистой кислоты или иона гипохлорита. На Рис. 22.6 показано распределение этих компонентов при различных значениях pH. При величине  $\text{pH} > 7,5$  преобладают ионы гипохлорита, а при  $\text{pH} > 9$  хлор присутствует только в виде ионов гипохлорита. Содержание свободного активного хлора определяется суммой ионов хлорноватистой кислоты и ионов гипохлорита. Соли хлорноватистой кислоты, например, гипохлорит кальция, ионизируются в воде с образованием ионов этих двух типов в зависимости от величины pH.



Таким образом, если для хлорирования использовать газообразный хлор или гипохлорит, устанавливается одинаковое равновесие.

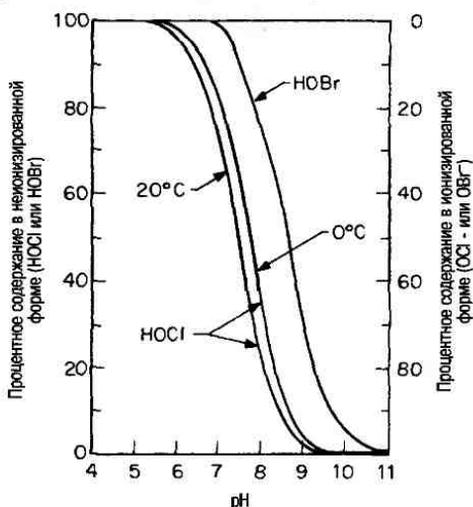
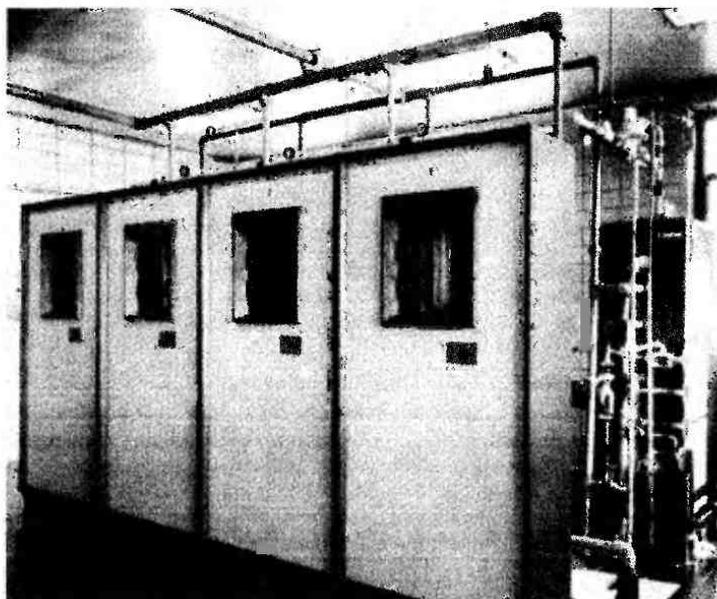
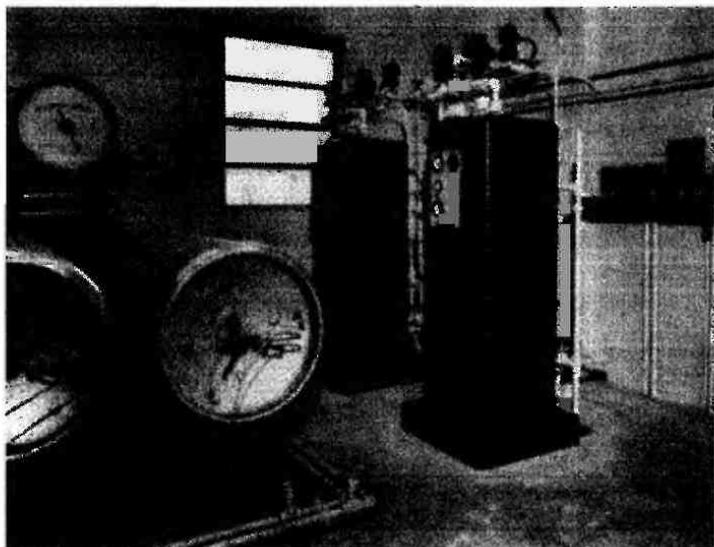


Рис. 22.6 Распределение гипохлорита и гипобромита в воде в зависимости от величины pH



(a)



(b)

Рис. 22.7 (a) Типовая система хлорирования. В этой системе - восемь хлораторов, каждый из которых дозирует до 8000 фунтов  $Cl_2$  в сутки в очищенные сточные воды, выходящие с гордской станции очистки сточных вод. Каждый хлоратор имеет испаритель хлора (на заднем плане, справа). (Публикация с разрешения Wallace & Tieman.) (b) Баллоны с хлором емкостью 1 т устанавливаются на весы, чтобы можно было контролировать расход по уменьшению веса, а подаваемый хлор в установленном с правой стороны испарителе превращается в газ  $Cl_2$ . Подача хлора осуществляется в отдельном помещении, изолированном от помещения управления, где находятся операторы. (Публикация с разрешения Wallace & Tieman.)

## БОРЬБА С МИКРООРГАНИЗМАМИ

Сжиженный хлор может поставляться по объему или в баллонах. На Рис. 22.7а и б показана типовая система дозирования хлора.

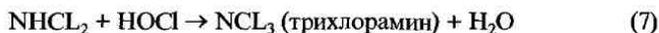
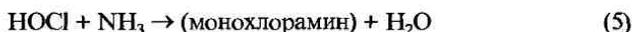
Кроме газообразного хлора, применяются и другие химические вещества, выделяющие ионы гипохлорита, сравнение окислительной способности которых проводится на основе содержания "активного хлора". В табл. 22.2 приведены данные о содержании активного хлора в ряде дезинфицирующих веществ.

**Таблица 22.2** Содержание активного хлора в химических веществах, применяемых для хлорирования

Вещество	Процентное содержание активного хлора Cl <sub>2</sub>
Газообразный хлор (Cl <sub>2</sub> )	100
Двуокись хлора (ClO <sub>2</sub> )	263
Гипохлориты (OCl)	
Кальций, НТН, Ca(OCl) <sub>2</sub>	70
Натрий, NaOCl	
Для применения в промышленных системах	12-15
Для применения в коммунально-бытовых системах	3-5
Литий, LiOCl, для применения при стирке	35
Хлорированная изоциануровая кислота (CONCl) <sub>3</sub>	85

Хлор является сильным окислителем, который способен вступать в реакцию со многими загрязняющими веществами, содержащимися в воде, включая аммиак, аминокислоты, белки, карбонизирующиеся материалы, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup> и CN<sup>-</sup>.

Количество хлора, необходимое для реакции с этими веществами, для полного обеззараживания воды, называют хлоропоглощением. Хлор реагирует с аммиаком, образуя три различных хлорамина:



Эти виды хлорамина также имеют свойства биоцидов; они рассматриваются, как связанный остаточный хлор. Обычно хлорамины действуют медленнее, чем свободный остаточный хлор, но они являются более эффективными при pH > 10. Кроме того, в системе водоснабжения хлорамины могут оказаться более стойкими.

Хлорирование до минимального содержания остаточного хлора означает добавление хлора в количестве, достаточном для того, чтобы обеспечить хлоропоглощение и получить свободный остаточный хлор. В процессе хлорирования до минимального содержания остаточного хлора нарушается содержание аммиачного азота и почти весь остаточный хлор выделяется в виде свободного активного хлора (Рис. 22.8).

Кроме того, хлор реагирует с содержащимся в воде органическим азотом. Это видно по составу живых клеток, белков, полисахаридов и аминокислот. Полагают, что токсичность хлора объясняется не действием самого хлора или выделяющегося кислорода, а скорее реакцией HOCl с ферментной системой клетки. Более сильное действие HOCl по сравнению с OCl<sup>-</sup>, возможно, объясня-



Рис. 22.8 Кривые процесса хлорирования до минимального содержания остаточного хлора, показывающие реакцию  $Cl_2$  с соединениями N.

ется тем, что ее молекулы имеют небольшой размер и электронейтральны, что позволяет ей проникать сквозь клеточную мембрану.

Технология получения гипохлорита на месте из морской воды или соляного раствора находит все более широкое применение, так как при этом технический персонал меньше подвергается воздействию газообразного хлора или соединений гипохлорита. Установка, работающая по такой технологии, показана на рис. 22.9.

Хлор реагирует со многими органическими веществами, поэтому необходимо осуществлять контроль содержания в воде соединений хлора, которые могут

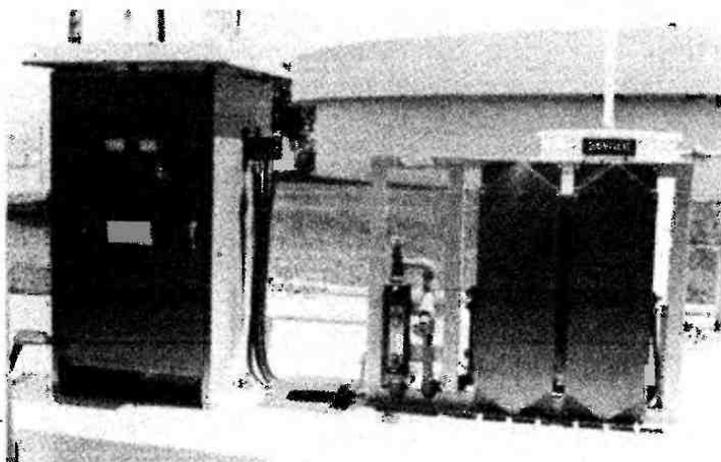


Рис. 22.9 Электролизер, предназначенный для получения хлора из соляного раствора. При помощи этого устройства из морской воды выделяют  $Cl_2$  для хлорирования воды, выходящей с очистной станции (Публикация с разрешения *Electrolytic Systems Division, Diamond Shamrock*)

образоваться при хлорировании. Одним из таких веществ является хлороформ. Ввиду опасности возможного неблагоприятного воздействия этих соединений хлора на человеческую психику органы власти налагают жесткие ограничения на применение хлора в больших потоках воды. Например, на электростанциях общественного пользования обработку воды из конденсатора с применением хлора разрешено проводить в течение не более чем 2 часов в сутки при среднем содержании остаточного хлора не более 0,2 мг  $Cl_2/l$  (ограничения, установленные Законом об охране окружающей среды /EPA/ от 1 июля 1984 года).

По этой причине в электроэнергетической промышленности были проведены исследования с целью нахождения способов снижения содержания хлора до минимума, а также способов, альтернативных хлорированию, для того чтобы выполнение жестких ограничений на сброс не привело к нарушению нормальной работы конденсаторов. Одним из таких альтернативных способов является программа применения активированного бромиды: при смешивании бромиды с хлором получают различные окислители, которые проникают через биопленку; хлор активирует соединение бромиды, см. уравнение реакции, приведенное ниже:



При различном соотношении  $Cl:Br$  можно получить остаточный  $Br_2$ , остаточный  $Cl_2$  или смесь, так как это соотношение может быть различным в зависимости от режима работы. При высоком содержании аммиака бромамины разрушаются гораздо быстрее хлораминов, они менее устойчивы в окружающей среде. Применение такой смеси обеспечивает снижение общего содержания остаточного хлора и выполнение установленных норм.

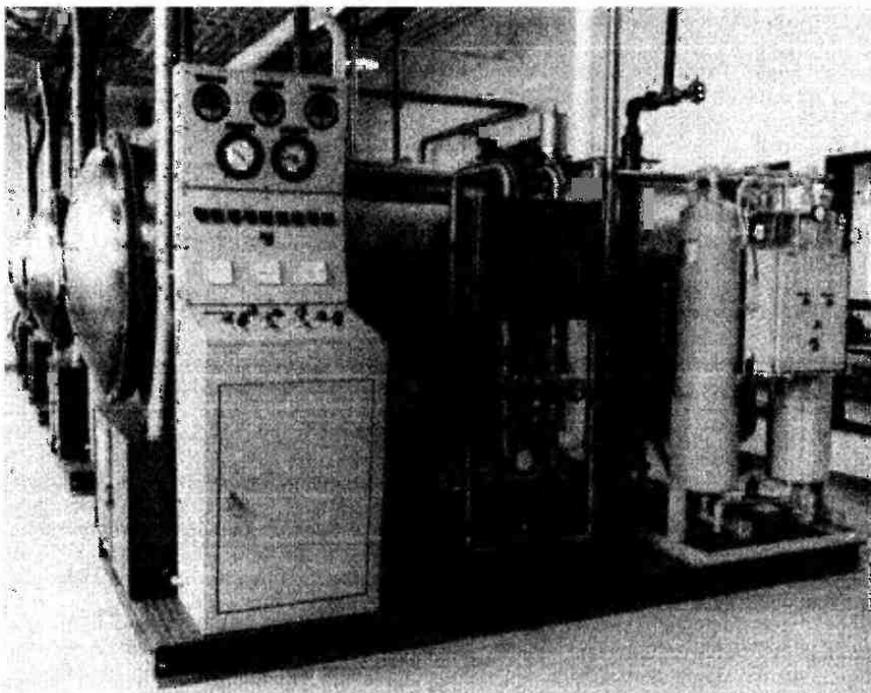
Остаточный бром, также как и хлор, присутствует в воде в ионизированной и неионизированной форме, см. Рис. 22.6. При величине  $pH = 7,5$  50% активного хлора присутствуют в виде  $HOCl$ , а остаток - в виде  $OCl^-$ . При использовании бромноватистой кислоты при величине  $pH = 7,5$  более 90% окислителя присутствуют в виде  $HOBr$ , т. е. в более активной форме, также как  $HOCl$  является более активной, чем  $OCl^-$ , на что уже было указано выше. По характеристическим кривым видно, почему в системе, работающей при высоких значениях  $pH$ , остаточный бром является более эффективным биоцидом, чем хлор. При первых исследованиях, проводившихся в течение 8 месяцев, расход смеси активированного брома и хлора для обработки воды в системе водоснабжения электростанции общего пользования составил всего около 10% количества хлора, используемого в качестве окислителя на аналогичной установке, где обработка воды проводится только хлором; в течение этого периода остаточное содержание хлора 0,2 мг/л, предел, установленный Законом EPA, не был превышен ни разу. (Примечание. При обычном определении общего содержания хлора происходит реакция и с хлором, и с бромом).

Для устранения запаха и привкуса и для разложения фенола при обработке воды в установленных пределах применяется двуокись хлора,  $ClO_2$ . Она широко используется в целлюлозно-бумажной промышленности для отбеливания. Это соединение получают в результате реакции хлора с хлоритом натрия, см. ниже:



Избыток хлора обычно используют для того, чтобы довести реакцию до конца. В целях безопасности и сохранения устойчивости это вещество получают на месте его применения. Так как двуокись хлора не реагирует с аммиаком, она используется в системах, содержащих аммиак.

Другим наиболее известным окисляющим биоцидом является озон,  $O_3$ . Он широко применяется в промышленности многих европейских стран вместо хлора и в некоторых муниципалитетах США все чаще допускается к использованию для обеззараживания питьевой воды. Кроме того, озон иногда применяют



**Рис. 22.10** Батарея из трех озонаторов производительностью 110 фунтов/сутки (49 кг/сутки), установленная на городской станции и предназначенная для получения озона из воздуха. (Публикация с разрешения Inflico Degremont Inc.)

при обработке сточных вод для удаления остаточного хлорамина, образующегося при обычном хлорировании очищенных сточных вод. Озон получают на месте путем электрического коронного разряда в воздушной или кислородной среде. На Рис. 22.10 изображен обычный генератор озона.

Окисляющие биоциды, такие как хлор, гипохлориты и хлорорганические соединения, при прямом достаточно длительном контакте свободного хлора с присутствующими в системе микроорганизмами, при соответствующей дозировке, быстро уничтожают все микроорганизмы. Кроме того, исключается их адаптация и приобретение стойкости к действию хлора, поэтому они сохраняют свою эффективность.

Однако, окисляющие биоциды реагируют также с такими загрязняющими веществами, как  $H_2S$ ,  $NH_3$ , лигнин целлюлозы, гидролизная глюкоза и другие органические вещества. Это приводит к увеличению количества хлора, необходимого для биоцидного действия. Они неустойчивы и быстро разрушаются после прекращения подачи химикатов. Они не проникают через иловые массы, поэтому не имеют доступа к микроорганизмам, обитающим под отложениями.

Следовательно, окисляющие биоциды требуют дополнительной обработки для повышения их эффективности. К таким биоцидам относятся биодиспергаторы для удаления имеющихся иловых масс и предотвращения осаждения микроорганизмов на теплопередающие поверхности; проникающие жидкости, способные проникать в массы органических веществ и уничтожать присутствующие в них микроорганизмы; и биоциды для борьбы с микроорганизмами в системах, загрязненных  $H_2S$ ,  $NH_3$  и другими восстановителями.

**НЕОКИСЛЯЮЩИЕ БИОЦИДЫ**

Неокисляющие биоциды используются для борьбы с микроорганизмами в системах, где нельзя применять хлор, например, в водохозяйственных системах с высоким содержанием органических веществ и аммиака. За редким исключением (например, сульфат меди), они являются органическими химическими веществами и имеют следующие особенности:

1. Активность, которая не зависит от величины pH
2. Стойкость
3. Способность уничтожать такие микроорганизмы, как грибки, бактерии и водоросли

Для того чтобы использовать все эти положительные свойства биоцидов, применяют не какой-либо один проникающий биоцид, а патентованные продукты, состоящие из отдельных ингредиентов и предназначенные для повышения эксплуатационных качеств в каждом конкретном случае применения, например, в системах бумагоделательных машин, в открытых системах водяного охлаждения и в системах технологической воды на предприятиях пищевой промышленности. Рекомендуется добавлять эти биоциды постепенно.

Также как аммиак, сульфиды и восстановители могут ослаблять действие окисляющих биоцидов, некоторые вещества могут снижать эффективность неокисляющих биоцидов; например, катионные биоциды могут реагировать с анионными диспергаторами, в результате чего и те и другие теряют свою эффективность.

**Органические соединения**

Широко известным биоцидом является органическое сернистое соединение метилен-бис-тиоцианат (МВТ),  $(\text{SCN})-\text{CH}_2-(\text{SCN})$ . Как правило, его рекомендуют применять на бумажных фабриках и в системах охлаждения, где действуют жесткие ограничения на сброс сточных вод и где основной проблемой является борьба со слизеобразующими бактериями. Период полураспада МВТ, который гидролизуется в воде с образованием менее токсичных веществ, зависит от времени выдержки и величины pH.

На Рис. 22.11 показана зависимость периода полураспада МВТ от величины pH. При  $\text{pH}=11$  этот биоцид разлагается за несколько секунд.

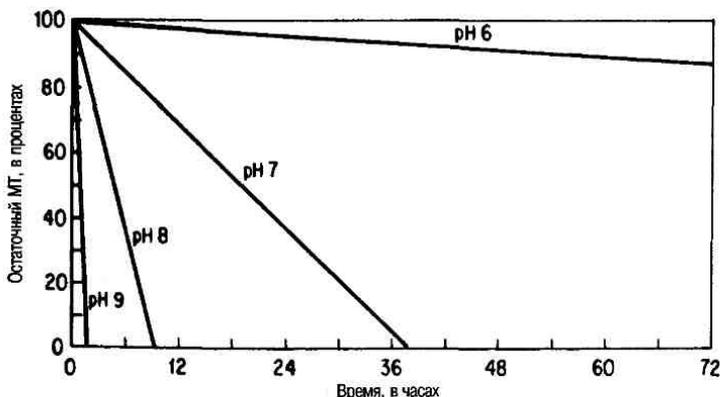


Рис. 22.11 Разложение метилен-бис-тиоцианата при  $\text{pH}=6, 7, 8$  и  $9$ .

Для уничтожения микроорганизмов, поступающих в систему охлаждения с водой, необходимо непрерывно дозировать в подпиточную воду МВТ в количестве 1 мг/л. При реализации какой-либо программы щелочной обработки охлаждающей воды относительно высокое значение pH ускоряет гидролиз МВТ. Во многих охлаждающих системах при достаточно длительной выдержке молекула в конечном итоге разрушается. Большая часть продуктов распада - летучие, удаляемые отгонкой в колонне.

В результате исследования, проведенного с целью оценки влияния МВТ на выполнение программ биологической очистки сточных вод, было установлено, что МВТ в концентрации 0,5 - 2,0 мг/л не оказывает заметного влияния на снижение БПК и удаление взвешенных твердых веществ. Поэтому для уничтожения микробов можно проводить обработку системы метилен-бис-тиоцианатом, это не приведет к снижению эффективности биологической очистки сточных вод.

В системах, где имеются подходящие условия, для борьбы с микробами также успешно применяется дибромнитрилпропионамид (DBNPA). Дибромнитрилпропионамид (DBNPA) быстро уничтожает микробы, а затем разлагается с образованием нетоксичных соединений.

Хлорированные фенолы являются высокоэффективным средством борьбы со многими известными микроорганизмами, особенно с грибами и водорослями. Иногда они используются для опрыскивания башенной насадки с целью повышения устойчивости деревянных элементов к действию грибковых микроорганизмов. При непосредственном добавлении в охлаждающую воду эти соединения являются эффективными биоцидами. Однако ввиду того, что хлорированные фенолы токсичны и опасны для окружающей среды, их применение в США и во многих других странах официально запрещено.

Широкий спектр неокисляющих биоцидов, которые особенно успешно применяются для уничтожения бактерий и отличаются высокой эффективностью при изменении величины pH в широких пределах, образуют соединения органо-триазина, такие как изотиазолон. Большинство органических и неорганических загрязняющих веществ, присутствующих в охлаждающей воде, не ослабляет действие изотиазолон; кроме того, они совместимы с ионными и неионными диспергаторами. Их можно использовать в сочетании с любым окисляющим биоцидом.

Типичным примером биоцидов, относящихся к группе металлорганических соединений, является оксид бистрибутилолова (ТВТО),  $(\text{H}_9\text{C}_4)_3 \equiv \text{Sn} - \text{O} - \text{Sn} \equiv 5(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ . Это соединение используется для борьбы с грибами и водорослями. Оно также имеет тенденцию адсорбироваться на поверхностях оборудования системы, особенно на деревянных поверхностях, поэтому содержание олова по данным анализа обычно не такое высокое, как следовало бы ожидать, исходя из расчетной дозировки. Благодаря такой адсорбции уничтожение остатков водорослей и грибковых микроорганизмов продолжается и после прекращения обработки. Хотя этот биоцид является наиболее токсичным для грибов и водорослей, его можно успешно применять для борьбы с анаэробными бактериями, вызывающими коррозию.

## **КАТИОННЫЕ БИОЦИДЫ**

Если требуются стойкие биоциды, проникающие сквозь иловые массы и водоросли, то обычно применяют амины и четвертичные соли. Использование аминов или четвертичных солей при хлорировании обычно позволяет уменьшить дозировку хлора.

Многие из этих биоцидов являются поверхностно-активными веществами, поэтому могут рассеивать иловые массы. Благодаря этому под действием хлора и других токсических веществ погибают микроорганизмы, которые невозможно было бы уничтожить в обычных условиях. Смачиваемость органических

иловых масс повышается, что облегчает доступ токсических веществ к находящимся под этими массами анаэробным бактериям, вызывающим коррозию.

Обычная программа применения аминов в системе охлаждения при помощи градирни предусматривает добавление аминов один раз в месяц в течение 48 часов в количестве 75 мг/л, в дополнение к непрерывному хлорированию при остаточном содержании 0,5 - 1,0 мг/л за 6 - 8 часов/сутки.

### **СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

---

В конце 60-ых годов в водных организмах, в первую очередь, в тунце и другой съедобной рыбе, была обнаружена ртуть, что является следствием выбросов ртути с установок хлорно-щелочного производства; таким образом общественность получила предупреждение о потенциальной опасности накопления токсичных металлов в окружающей среде. В результате последующих исследований токсичности тяжелых металлов, из которых одни применялись в качестве биоцидов (соли ртути), а другие не использовались как яды, а просто косвенным путем попадали в окружающую среду (например, свинецалкилы в бензине), эти соединения были подвергнуты тщательному анализу и изъяты из продажи или же стали применяться намного реже.

Из всех металлов, применяемых в качестве биоцидов, наиболее часто используется медь в ионной форме. В течение многих лет ее в виде сульфата меди добавляли в отстойники и резервуары для борьбы с водорослями обычно до концентрации, не превышающей 1 мг/л. При повышении рН растворимость сульфата меди быстро снижается, поэтому для повышения эффективности обработки часто добавляют хелатообразователь, например, лимонную кислоту. Так как водоросли имеют определенные периоды цветения, сульфат меди обычно добавляют только в определенное время года, и его эффективная доза ниже допустимой концентрации в питьевой воде. Механизм его действия, как средства борьбы с водорослями не понятен, известно лишь, что ионы меди образуют комплексы с аминами; эффективность ионов меди, вероятно, объясняется тем, что они вступают в реакцию с необходимыми аминокислотами. Токсичные металлы в неионной форме легче проникают через клеточную мембрану, поэтому для повышения токсичности некоторых тяжелых металлов, используемых в качестве биоцидов, был разработан целый ряд нейтральных металлоорганических соединений, о чем уже говорилось ранее (ТВТО).

### **МЕТОДЫ МОНИТОРИНГА ПОПУЛЯЦИЙ МИКРООРГАНИЗМОВ**

---

В системах, где популяции микробов можно поддерживать в допустимых пределах и полное обеззараживание не требуется, в целях текущего контроля рекомендуется частое проведение бактериологического анализа. Иногда осуществляют только общий подсчет, чтобы определить общее количество популяций микроорганизмов. Однако в таких системах, как промышленные оборотные системы водяного охлаждения, необходимо проведение более подробных анализов на содержание конкретных микроорганизмов. На основе данных об изменении общего количества микроорганизмов не всегда можно определить, как изменилось количество грибковых микроорганизмов, анаэробных бактерий, сульфатовосстанавливающих бактерий или водорослей. Так как эти микроорганизмы могут создавать проблемы, необходимо проводить специальный мониторинг их популяций.

При проведении бактериологического анализа воды для промышленного водоснабжения обычно определяют количества бактерий на 1 мл пробы. Так как вес одного миллиарда бактерий составляет примерно 1 мг, высокий показатель 10 000 000/мллитр пробы означает, что содержание взвешенных твердых веществ составляет лишь около 10 мг/л.

Так как имеет место взаимовлияние веществ, то определенные вещества могут снижать эффективность некоторых биоцидов; изменение популяции микроорганизмов может произойти по другим причинам, не только из-за токсического действия биоцидов. Поэтому при отборе проб для бактериологического анализа всегда следует провести экспертизу режима работы установки (температура, химическая среда, источники заражения).

## СИСТЕМЫ ВОДЯНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

На Рис. 22.12 представлен типичный протокол анализа, в котором приведены данные о микроорганизмах, наиболее часто встречающихся в системах промыш-

		<b>ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА</b>	
От:		Номер анализа	В 41616
		Дата отбора пробы	1/12/83
		Дата поступления пробы в лабораторию	14/12/83
Маркировка пробы: Охлаждающая вода – Аммиачная установка		Дата, указанная на печати	21/12/83
» ДАННЫЕ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА «			
ВНЕШНИЙ ВИД:		Жидкость желтого цвета	
ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ			500 000
Аэробы			20 000
Пигменты			50 000
Муконды			< 1 000
Псевдомонады			70 000
Прочие			360 000
ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АНАЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ			< 10
Сульфатные восстановители			< 10
ЖЕЛЕЗООСЖАДАЮЩИЕ			
Галлионелла		отсутствуют	
Сферотикус		отсутствуют	
ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО ГРИБКОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ			< 10
Глесень			< 10
Дрожжи			< 10
ВОДОРОСЛИ			
Нитчатые		отсутствуют	
Не имеющие нитей		отсутствуют	
ДРУГИЕ МИКРООРГАНИЗМЫ:			отсутствуют
Замечание лаборатории: (Все приведенные данные обозначают количество образующих колонии микроорганизмов на 1 миллилитр пробы воды.)			

Рис. 22.12 Данные анализа воды в системе охлаждения, где проводится обработка воды



## ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

От:	Номер анализа	В 41617
	Дата отбора пробы	1/12/83
	Дата поступления пробы в лабораторию	14/12/83
Маркировка пробы: Аммиачная установка	Дата, указанная на печати	21/12/83

### » ДАННЫЕ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА «

<b>ВНЕШНИЙ ВИД:</b>	Жидкость желтого цвета с частицами взвешенных
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>	14 000 000
Аэробы	70 000
Пигменты	200 000
Муконды	< 1 000
Псевдомонады	400 000
Прочие	13 330 000
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АНАЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>	20
Сульфатные восстановители	20
<b>ЖЕЛЕЗОСАЖДАЮЩИЕ</b>	
Галлионелла	отсутствуют
Сферотилус	отсутствуют
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО ГРИБКОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ</b>	< 10
Плесень	< 10
Дрожжи	< 10
<b>ВОДОРОСЛИ</b>	
Нитчатые	отсутствуют
Не имеющие нитей	отсутствуют
<b>ДРУГИЕ МИКРООРГАНИЗМЫ:</b>	Простейшие в небольшом количестве
Замечание лаборатории: (Все приведенные данные обозначают количество образующих колонии микроорганизмов на 1 миллилитр пробы воды.)	

**Рис. 22.13** Данные анализа воды в той же системе, см. Рис. 22.12, без проведения обработки из-за утечки в теплообменнике

шленного водоснабжения. Это - обычный протокол еженедельно проводимого анализа, содержащий данные о количестве различных микроорганизмов в пробе воды, взятой из системы водяного охлаждения аммиачной установки, вода в которой подвергается соответствующей обработке. Запись "NEG IN 1/1000" означает, что при разбавлении пробы воды в соотношении 1/1000 не были обнаружены никакие микроорганизмы. Общее количество обычно превышает суммарное количество конкретных аэробных слизеобразующих бактерий, указанное выше. Это объясняется тем, что в охлаждающей воде, кроме указанных в протоколе анализа вредных бактерий, присутствуют аэробные бактерии и многих других видов.

		<b>ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА</b>	
От:		Номер анализа	В 41493
		Дата отбора пробы	6/12/83
		Дата поступления пробы в лабораторию	12/12/83
Маркировка пробы:	Артезианская вода	Дата, указанная на печати	21/12/83
» ДАННЫЕ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА «			
<b>ВНЕШНИЙ ВИД:</b>		Жидкость с частицами взвешенных веществ	
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>		отсутствуют	
Аэробы		< 10	
Пигменты		отсутствуют	
Мукоиды		отсутствуют	
Псевдомонады		отсутствуют	
Прочие		отсутствуют	
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АНАЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>		15	
Сульфатные восстановители		10	
Клостридии		5	
<b>ЖЕЛЕЗОСАЖДАЮЩИЕ</b>			
Галлионелла		отсутствуют	
Сферотилус		небольшое количество	
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО ГРИБКОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ</b>		отсутствуют	
Плесень		отсутствуют	
Дрожжи		отсутствуют	
<b>ВОДОРОСЛИ</b>			
Нитчатые		отсутствуют	
Не имеющие нитей		отсутствуют	
<b>ДРУГИЕ МИКРООРГАНИЗМЫ:</b>		отсутствуют	
Замечание лаборатории:			
(Все приведенные данные обозначают количество образующих колонии микроорганизмов на 1 миллилитр пробы воды.)			

Рис. 22.14. Артезианская вода с небольшим количеством бактерий все же может стать причиной образования отложений железа

На Рис. 22.13 представлены данные об изменении популяций микроорганизмов вследствие утечки аммиака в систему охлаждения, о которой говорилось выше. Этот внезапный приток питательных веществ стал причиной размножения аэробных слизиобразующих бактерий. Образовавшиеся в результате этого отложения создали более надежное убежище для обитающих под ними анаэробных бактерий, вызывающих коррозию.

На основе данных таких анализов можно разработать оптимальную программу применения биоцидов в системе промышленного водоснабжения при

минимальных затратах на обработку воды и в то же время исключить внеплановые отключения системы из-за сильного микробного загрязнения.

В системах водяного охлаждения часто возникает такая проблема, как образование отложений железа. В большинстве случаев отложения железа фактически появляются в результате загрязнения воды железосоосаждающими бактериями, такими как сферотилус (*Sphaerotilus*) или галлионелла (*Gallionella*). При осуществлении обычного мониторинга состава подпиточной воды путем проведения бактериологических анализов появляется возможность прогнозировать потенциальные проблемы, связанные с присутствием в воде железосоосаждающих бактерий, и своевременно, не допуская выхода проблемы из под контроля, внести соответствующие изменения в программу обработки воды.

На Рис. 22.14 представлены данные обычного анализа подпиточной воды, в которой присутствуют железосоосаждающие бактерии. Анализ с определением общего количества бактерий показал бы, что в этой системе хорошо осуществляется контроль и образование железосоосаждающими бактериями отложений железа невозможно.

### **СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ БУМАЖНЫХ ФАБРИК**

При производстве небеленой бумаги или картона допустимое общее количество бактерий в воде, используемой в системе водоснабжения, часто составляет 30 - 40 миллионов на миллилитр; при этом не наблюдается образование слизи, так как твердые вещества рассеиваются остаточным лигнином. Совершенно иная картина наблюдается при производстве беленой бумаги: при таком высоком общем количестве бактерий невозможно исключить проблему образования слизи и другие проблемы, связанные с действием микроорганизмов, из-за отсутствия лигнина, обладающего диспергирующей способностью.

Благодаря высоким температурам в системах водоснабжения производства облицовочного картона образование слизи при работе машин практически не наблюдается даже в тех случаях, когда общее количество бактерий достигает 30 - 40 млн./мл. Круглосеточные бумагоделательные машины могут работать при очень большом количестве бактерий в воде, так как они работают на малой скорости; нарушения в работе из-за образования слизи происходят относительно редко. Эти машины обычно производят тяжелый многослойный картон, который может иметь жирные пятна, не ухудшающие его свойства.

Причиной образования слизи в бумагоделательных машинах скорее являются плесень и дрожжи, а не бактерии. Плесень создает больше проблем, чем дрожжи, так как благодаря своей нитевидной разветвленной форме может захватывать и связывать волокна, наполнитель и загрязняющие вещества, что приводит к образованию вязких отложений. Дрожжи, в свою очередь, создают больше проблем, чем бактерии, так как они отличаются большим размером и имеют вокруг клеточной мембраны липкую оболочку.

На Рис. 22.15 представлены данные анализа пробы отложений, взятой с точного стола бумагоделательной машины. Важной особенностью этих отложений является присутствие в них в большом количестве дрожжей, анаэробных бактерий, вызывающих коррозию, и кишечных бактерий (*E. coli*). Для образования отложений под действием аэробных бактерий их общее количество в воде должно быть во много раз больше, следовательно, присутствие бактерий не является основной причиной возникновения проблемы отложений. Главную роль здесь играют дрожжи. В связи с образованием отложений в такой системе в большом количестве присутствуют анаэробные бактерии, вызывающие коррозию, поэтому не исключена вероятность развития коррозии. Присутствие в отложениях простейших микроорганизмов свидетельствует о недостаточной обработке поступающей на фабрику воды. Возможно, имеются нарушения в процессах хлорирования и фильтрации воды.

**МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ, ХРАНЕНИИ, И ДОЗИРОВКЕ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Так как биоциды предназначены для уничтожения живых организмов, необходимо тщательно продумать эффективные, но безопасные способы обращения с этими токсичными химикатами. Персонал, осуществляющий загрузку емкостей, регулирование работы дозаторов и аналитический контроль, должен иметь соответствующую защитную одежду, перчатки, маски и респираторы. Вблизи должны находиться душевые кабины и устройства для промывания глаз.

		<b>ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА</b>	
От:		Номер анализа	В 41494
		Дата отбора пробы	6/12/83
		Дата поступления пробы в лабораторию	12/12/83
Маркировка пробы: Отложения в подсеточной яме (машина № 1)		Дата, указанная на печати	21/12/83
» ДАННЫЕ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА «			
<b>ВНЕШНИЙ ВИД:</b>		Осадок зеленого цвета	
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>		56 000 000	
Аэробы		50 000	
Пигменты		1 000 000	
Мукоиды		< 10 000	
Псевдомонады		5 000 000	
Спорообразующие		< 100	
Прочие		49 950 000	
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АНАЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>		10 200	
Сульфатные восстановители		10 000	
Клостридии		200	
<b>ЖЕЛЕЗОСАЖДАЮЩИЕ</b>			
Галлионелла		отсутствуют	
Сферотилус		отсутствуют	
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО ГРИБКОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ</b>		20 100	
Плесень		100	
Дрожжи		20 000	
<b>ВОДОРОСЛИ</b>			
Нитчатые		отсутствуют	
Не имеющие нитей		отсутствуют	
<b>ДРУГИЕ МИКРООРГАНИЗМЫ:</b>		Много простейших	
<b>Замечание лаборатории:</b>	(Все приведенные данные обозначают количество образующих колонии микроорганизмов на 1 грамм пробы.)		
Данные анализа под микроскопом: большое количество бактерий, небольшое количество волокон и мелких частиц.			

**Рис. 22.15** Биологический анализ пробы отложений, взятой с сеточного стола бумагоделательной машины.

## БОРЬБА С МИКРООРГАНИЗМАМИ

Поставка химикатов навалом имеет свои преимущества, которые заключаются в том, что воздействие биоцидов на персонал сводится к минимуму и исключается проблема утилизации тары. Если эти продукты поставляются в бочках, то следует обеспечить надлежащее обращение с бочками, правильное подсоединение трубопроводов и утилизацию бочек. (Рис. 22.15). Существует угроза не только для производственного персонала, но и для окружающей среды. Важно иметь информацию о том, что происходит с используемым биоцидом, когда он попадает на станцию очистки сточных вод и, в конечном итоге, в водоприемник. Для того чтобы управляющий производством имел уверенность в том, что наиболее эффективная для данного производства программа применения биоцидов удовлетворяет не только требованиям в отношении сброса сточных вод, но и требованиям к санитарному состоянию водоприемника, может появиться необходимость в проведении лабораторных испытаний или исследований на опытной установке.



---

## ГЛАВА 23

---

# БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

---

Биологическая очистка – это технология, применяемая для удаления органических веществ из городских и промышленных сточных вод. При биологической очистке бактерии, культивируемые в контролируемых условиях, потребляют в пищу содержащиеся в воде органические вещества, образуя при этом в качестве побочного продукта ил, а также продукты дыхания, такие как углекислый газ - в аэробных системах и  $\text{CH}_4$  - в анаэробных. Так как в этом процессе участвуют живые организмы, необходимо учитывать каждый фактор, влияющий на рост и нормальное состояние культуры, включая снабжение в достаточном количестве питательными веществами, наличие питательной среды, создание умеренного климата, и относительно постоянных условий окружающей среды, исключая резкое изменение величины рН, температурный шок и аналогичные возмущения. Если система - аэробная, то необходим также кислород для дыхания.

Существует много способов определения характеристик органических веществ, содержащихся в воде. Можно определить долю углерода в общем составе органического вещества (общий органический углерод, ТОС), а также подверженность органического вещества окислению под действием сильных окислителей, например, хромовой кислоты (ХПК). Однако возможность окисления вещества, содержащего углерод, еще не является гарантией того, что это вещество может служить пищей для бактерий. Способность бактерий переваривать органические вещества определяется при проведении теста на БПК (биологическая потребность в кислороде). (См. Главу 4).

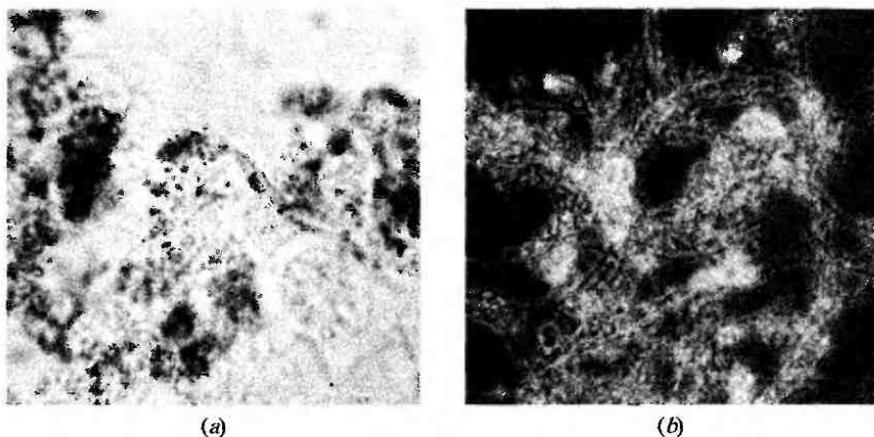
Во время теста на БПК, что очень важно, используется миниатюрный термостат для бактериальных культур (инкубатор), в котором находится насыщенная кислородом вода, содержащая органические вещества, культура аэробных бактерий и соответствующие питательные вещества. Пробу выдерживают при температуре 68°F (20°C), как правило, в течение 5 дней (БПК5). Дополнительную информацию о характере органических веществ можно получить, выдерживая вторую пробу в течение 20 дней. В конце периода выдерживания в термостате измеряют содержание кислорода, этот показатель находится в прямой зависимости от дыхания бактерий и уменьшения содержания органических веществ при выдерживании во время теста. В процессе обмена веществ возможно преобразование органического вещества с образованием новых клеток или полное превращение его в  $\text{CO}_2$ . Для этого теста обычно используют аэробные бактерии со станции аэрации сточных вод активным илом; это - самые различные микроорганизмы, приспособившиеся к конкретным условиям существования, присущим илу, который являлся средой их обитания (Рис. 23.1).

---

### **ОБРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА**

---

При обработке сточных вод промышленного предприятия, содержащих органические вещества, очень важно обеспечить акклиматизацию бактерий в этих сточных водах путем выдерживания их в термостате примерно в течение одной недели, для того чтобы микроорганизмы приспособились к конкретным органическим веществам, которые они должны будут переваривать. Часто оказыва-



**Рис. 23.1** (а) В системе обработки сточных вод активным илом размножаются микроорганизмы различных видов, в том числе нитчатые бактерии, препятствующие осаднению. (б) При преобладании нитчатых микроорганизмов (в данном случае *Sphaerotilus oblongus*) наблюдается так называемое вспухание ила.

ется, что стандартный тест на БПК показывает плохую способность содержащихся в промышленных стоках органических веществ к биологическому разложению лишь по той простой причине, что обычные обитающие в сточных водах микроорганизмы, которые используют во время теста, еще не приспособились к этим сточным водам.

В процессе акклиматизации в результате отбора неэффективные бактерии погибают, а выживают микроорганизмы, обладающие способностью переваривать органические вещества, которые могут оказаться токсичными для многих организмов, присутствующих в активном иле, используемом для обработки сточных вод на городских очистных станциях.

Чем меньше разница между показателями БПК и ХПК, тем легче органические вещества, содержащиеся в сточных водах, перевариваются бактериями, выжившими в результате отбора. Очень хорошим является, например, соотношение 0,5, однако бактериальное переваривание возможно даже при низком соотношении, равном 0,1-0,2.

В ряде отраслей промышленности, например, в винодельческой и в производстве антибиотиков, разработаны биологические процессы, в которых брожение используется для производства нужных продуктов. В этих отраслях с определенной целью используются чистые штаммы микробов. При применении технологии обработки сточных вод путем биологической очистки, за исключением посева микробов в систему при вводе ее в действие, систему заселяют самые различные популяции микробов, многие из которых попадают в систему с водой и воздухом. На Рис. 23.2 приведены данные анализа воды, показывающие популяцию микроорганизмов в обычной системе обработки сточных вод активным илом. Количество бактерий отдельных видов будет оставаться достаточно постоянным до тех пор, пока система, в которой они находятся, способна справляться с меняющимися условиями.

## **ПРИМЕНЯЕМЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

Хотя для обработки воды обычно не требуются какие-либо специальные микроорганизмы или штаммы, при выборе наиболее подходящей технологии для



## ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

От:	Номер анализа	В 42387
	Дата отбора пробы	27/12/83
	Дата поступления пробы в лабораторию	29/12/83
Маркировка пробы: Смесительный аэротенк для первичной очистки и аэрации	Дата, указанная на печати	1/4/84

» ДАННЫЕ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА «

ВНЕШНИЙ ВИД:	Жидкость с частицами
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>	700 000
Аэробы	5 000
Пигменты	<1 000
Мукоиды	1 000
Псевдомонады	100 000
Спорообразующие	2 500
Прочие	591 500
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО АНАЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ</b>	2 000
Сульфатные восстановители	1 000
Клостридии	1 000
<b>КИШЕЧНАЯ БАКТЕРИЯ (ESCHERICHIA COLI)</b>	10 000
<b>ЖЕЛЕЗОСАЖДАЮЩИЕ</b>	
Галлионелла	отсутствуют
Сферотилус	отсутствуют
<b>ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО ГРИБКОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ</b>	1 220
Плесень	20
Дрожжи	1 200
<b>ВОДОРОСЛИ</b>	
Нитчатые	в небольшом количестве
Не имеющие нитей	отсутствуют
<b>ДРУГИЕ МИКРООРГАНИЗМЫ:</b>	простейшие в небольшом количестве

Примечание: много нитевидных грибковых микроорганизмов

Рис. 23.2 Микроорганизмы, содержащиеся в обычном активном иле

разложения присутствующих в воде органических веществ следует отдавать предпочтение микроорганизмам, обеспечивающим в данной системе наилучший эффект. В зависимости от рабочих условий, которые могут быть аэробными, анаэробными и непостоянными, различают три класса микроорганизмов.

Самый большой класс бактерий - аэробные бактерии, для существования которых необходим кислород. Системы с непостоянными условиями используют для определенных операций очистки промышленных стоков и на многих небольших городских очистных установках. Анаэробные системы обычно используются для очистки сточных вод с высоким содержанием органических соединений, например, сточных вод предприятий пищевой промышленности, или скоплений органического ила, образующихся в аэробных процессах.

Для проектирования системы бактериального переваривания важно знать особенности развития культуры бактерий. Бактерии размножаются делением: при делении одной клетки образуются две, при делении двух клеток - четыре и так далее. При наличии в достаточном количестве питательных веществ темп размножения увеличивается экспоненциально (Рис. 23.3). Во время этой фазы логарифмического роста клетки остаются дисперсными. Из органического вещества в процессе синтеза может образоваться новое клеточное вещество, которое полностью разлагается с образованием углекислого газа и воды, или из больших органических молекул могут образоваться органические молекулы меньшего размера (метаболиты). В конечном итоге, возможно их полное переваривание с образованием углекислого газа.

Быстрое размножение микроорганизмов приводит к уменьшению количества питательных веществ; это обстоятельство ограничивает фазу роста; кроме того, см. Рис. 23.3, происходит изменение популяции микроорганизмов: колонии бактерий начинают формировать осаждаемые биологические флокулы. Без дополнительного поступления питательных веществ начинается третья фаза - фаза эндогенного роста. В этой фазе бактерии становятся каннибалами, т. е. начинают питаться друг другом и остатками клеточного вещества и вновь становятся высокодисперсными. Взвешенные твердые вещества в такой системе трудно поддаются осаждению.



Рис. 23.3 Фазы развития микроорганизмов.

Данная кривая роста показывает, что отношение количества питательных веществ к популяции бактерий играет наиболее важную роль в процессах биологического переваривания. Это отношение, называемое "отношение количества питательных веществ к количеству микроорганизмов" или "отношение количества питательных веществ к массе микроорганизмов" (F/M), можно определить путем измерения; это - важный фактор, который следует учитывать при проектировании и эксплуатации аэрационных бассейнов, таких как аэротенки для очистки сточных вод активным илом. Количество питательных веществ выражено показателем БПК поступающих сточных вод; взвешенные твердые вещества в аэротенке обычно относят к популяции бактерий, следовательно, плотность популяции будет равна произведению концентрации взвешенных твердых частиц в миллиграммах на литр на объем аэротенка. Тогда отношение F/M можно рассчитать по формуле, приведенной ниже:

$$F/M = B_i/C_s \times 1/D,$$

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

где:  $B_i$  = БПК поступающих сточных вод, мг/л  
 $C_s$  = концентрация взвешенных твердых частиц в аэротенке, мг/л (или так называемые "взвешенные вещества в смеси сточных вод с активным илом, MLSS")  
 $D$  = время выдерживания в аэротенке, суток  
 =  $\frac{\text{объем аэротенка, галлонов (куб. м)}}{\text{расход, галлонов/сутки (куб. м/сутки)}}$

Иногда вместо общего количества твердых взвешенных веществ в это отношение целесообразнее было бы подставить количество летучих взвешенных веществ смешанной жидкости (MLVSS), особенно, в тех случаях, когда обработка поступающих сточных вод проводится без первичного осаждения с целью удаления взвешенных неорганических твердых веществ. В системе очистки сточных вод активным илом на очистной станции количество летучих взвешенных веществ обычно составляет около 70% общего количества твердых веществ в суспензии.

На Рис. 23.4 графически представлены отношения F/M, соответствующие приблизительным границам между фазой логарифмического роста, нисходящей фазой роста и фазой эндогенного дыхания в аэрационных бассейнах (аэротенках). При любой технологии очистки сточных вод активным илом устройства для аэрации, как правило, рассчитаны таким образом, чтобы минимальная концентрация растворенного кислорода (DO) составляла 2 мг/л.

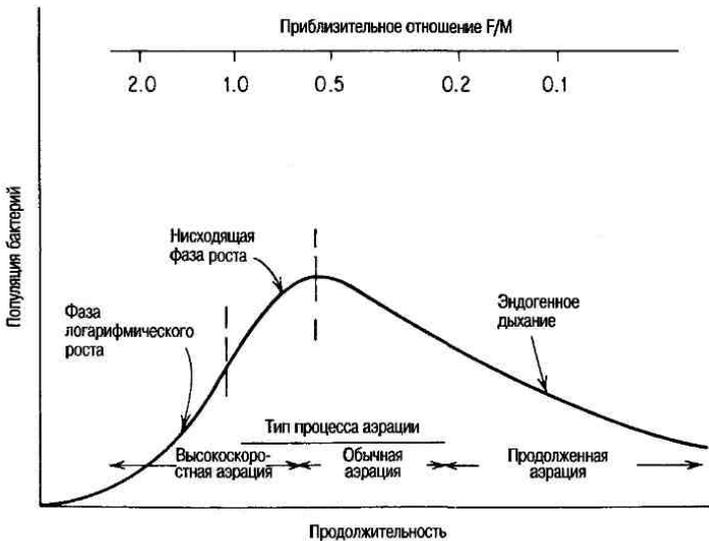


Рис.23.4 Зависимость фазы роста бактерий от поступления питательных веществ в системе аэрации.

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ**

В процессе биологического переваривания основным влияющим фактором является температура воды, а также возможные суточные и сезонные изменения в биологической системе. При превышении рабочей температуры в действуюте два фактора: первый — это борьба между психрофильными, мезофильными, фа-

культативными (способными жить в разных условиях) и термофильными бактериями, причем бактерии каждого вида предпочитают определенный диапазон температур. Второй фактор – в температурных пределах, наиболее благоприятных для микроорганизмов каждого из этих видов, интенсивность обмена веществ при каждом повышении температуры на 20°F (11°C) увеличивается примерно в два раза (Рис. 23.5). В этом заключается одна из самых серьезных проблем процесса биологического переваривания: зимой, если установку нужно отключить и температура в аэротенке снижается до 32°F (0°C), колонии бактерий находятся почти во взвешенном состоянии.

Колонии бактерий предпочитают величину pH=5-9; микробная деятельность значительно замедляется при величине pH<5 или pH>10. Величина pH является лишь одним из факторов, влияющих на изменение потока сточных вод; для того чтобы определить необходимость уравнивания расхода или емкости резервуара, следует до подачи в систему биологического переваривания измерить величину pH во избежание нарушений водной среды.

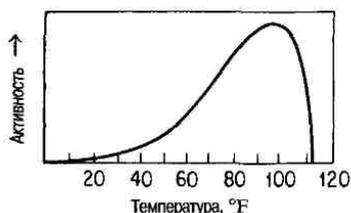


Рис. 23.5 Изменение температуры на 20°F в пределах до 80°F приводит к увеличению обычной интенсивности обмена веществ бактерий в активном иле в два раза. При температуре приблизительно равной 32°F интенсивность обмена веществ приближается к нулю. При температуре выше 100°F действие микробов уменьшается, и вскоре начинают преобладать термофильные бактерии. (Источник: Специальный отчет Энергетической комиссии "Очистка сточных вод", июнь 1967.)

## ПИТАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА В СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВАХ

И, наконец, популяциям бактерий, согласно эмпирической химической формуле протоплазмы бактерий,  $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}O$ , кроме пищи, содержащей углерод, необходимы питательные вещества. Как правило, система должна содержать приблизительно 5 частей азота в виде N и 1 часть фосфора в виде P на каждые 100 частей БПК в сточной воде. Многие сточные воды, особенно коммунально-бытовые, содержат требуемое количество азота, но для промышленных сточных вод могут потребоваться дополнительные питательные вещества, которые обычно добавляют в виде солей аммония или фосфорной кислоты.

Полагают, что причина такого явления как вспухание ила заключается в недостаточном количестве питательных веществ, хотя, возможно, это слишком упрощенное понимание данной трудной проблемы. При вспухании ила, вследствие развития в биомассе нитчатых бактерий, происходит его медленное оседание. Хлопья, образованные микроорганизмами, благодаря выступающим нитям становятся похожими на пух, который перемещается с течением воды и не поддается осаждению. При вспухании ила увеличивается индекс объема ила (SVI); это легко установить при исследовании под микроскопом. К другим факторам, которые, предположительно, способствуют созданию условий для вспухания ила, относятся низкая величина pH, при которой возникают благоприятные условия для развития плесени и дрожжей; высокая концентрация углеводов и низкое содержание растворенного кислорода.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

При очистке сточных вод, содержащих органические вещества не определенного характера, для получения данных, необходимых для проектирования систе-

мы биологической очистки, очень большое значение имеет проведение лабораторных исследований, а затем исследований на опытной установке. До начала работ в течение достаточного периода времени должно проводиться исследование потока сточных вод с целью определения возможных изменений состава воды и температуры, для того чтобы можно было принять соответствующие меры для уравнивания расхода, что обычно требуется во избежание таких изменений объемной скорости потока и состава воды, при которых бактериальное переваривание становится невозможным. Затем следует смонтировать систему отбора проб для взятия проб сточной воды через определенные промежутки времени, доставки их в миниатюрный усреднительный бассейн и подготовки усредненной пробы сточной воды, которая будет являться представительной для всего потока и в любой момент может быть использована при лабораторных исследованиях. После этого следует сделать анализ усредненной пробы воды, чтобы определить содержание минеральных веществ, а также органических веществ, содержание которых определяется такими показателями как БПК, ХПК и общее содержание органического углерода. Анализ на содержание минеральных веществ должен включать определение общего содержания азота и фосфора, для того чтобы установить потребность в добавлении питательных веществ. Сразу же после проведения анализа миниатюрную систему биологического переваривания (термостат) настраивают на работу с определенной дозировкой (Рис. 23.6). Эта система состоит из емкости вместимостью 5 галлонов с устройством для аэрации, аналогичным аэратору для аквариумов, имеющемуся в продаже в зоомагазине. Затем проводится исследование, описанное в Табл. 23.1. Если имеется подходящий лабораторный насос, то подача сточных вод в аэратор может осуществляться непрерывно.

Так как результаты анализа БПК будут известны только через 5 дней, следует до начала исследований определить соотношение БПК и ХПК или БПК и общего содержания органического углерода, а затем на основе анализа ХПК или общего содержания органического углерода определить, насколько успешно проходит опыт с целью проверки способности воды поддаваться биологической очистке.

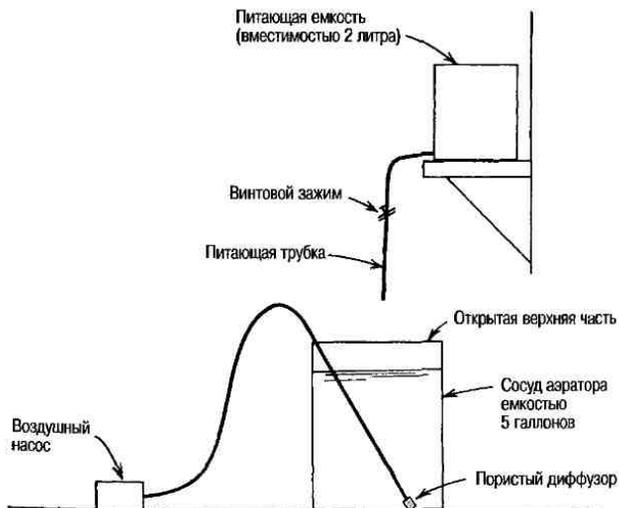


Рис. 23.6 Оборудование для лабораторных исследований процесса биологической очистки воды.

**Таблица 23.1** Краткое описание лабораторного исследования способности воды поддаваться биологической очистке

Объем аэрации:	15 л сточной воды		
Объем подачи:	800 мл		
Способ подачи:	Провести забор воды из камеры аэрации в объеме 1000 мл. отстаивать в течение 30 минут в цилиндрической емкости вместимостью 1000 мл. Слить 800 мл. Долить сточную воду в емкость до 1000 мл и слить эту воду снова в аэратор.		
Стадия	Частота подачи	Средняя скорость подачи, мл/час	Продолжительность пребывания, час.
Акклиматизация	каждые 8 часов	100	150
Накопление ила	каждые 4 часа	200	75
Измерение скорости	каждые 2 часа*	400	37,5
Измерение скорости	каждый час	800	18,75
Измерение скорости	каждые 0,5 часа	1600	9,38

\* Подача может быть полунепрерывная или непрерывная. Забор воды может проводиться периодически.

### АККЛИМАТИЗАЦИЯ ИЛА

Обычный способ акклиматизации ила заключается в том, что один раз в смену проводится отбор пробы из системы; в это время ил осаждается и измеряется его объем. Эту операцию повторяют до тех пор, пока объем ила не будет оставаться постоянным или не будет увеличиваться (см. Табл. 23.1, способ подачи). Накопление ила осуществляется за счет увеличения скорости подачи по истечении периода акклиматизации ила. После накопления ила в достаточном количестве можно приступать к измерению скорости.

Измерение скорости можно проводить при объеме ила примерно 200 мл/л. БПК, ХПК, общее содержание органического углерода, величину рН, температуру и общее количество растворенных твердых веществ определяют путем анализа проб неочищенных сточных вод и надосадочной жидкости, образовавшейся при определении осаждаемости. Эти анализы проводят в течение 1-2 недель при постоянной скорости подачи в целях определения степени удаления при различной продолжительности пребывания в системе.

Такое исследование при большой продолжительности пребывания в системе представляет собой модель системы продолженной аэрации с очень низким отношением F/M (отношение количества питательных веществ к количеству микроорганизмов). В процессе такого испытания наблюдается снижение показателя БПК; эти результаты могут быть воспроизведены только на промышленной установке с системой продолженной аэрации. Такие исследования практически позволяют определить максимальную способность к биологическому разложению и минимальный показатель БПК, который может быть получен.

В заключение следует исследовать иловую смесь в системе, чтобы определить индекс объема ила (индекс Мольмана). Этот индекс рассчитывают по формуле, приведенной ниже:

$$SVI = \frac{C_v}{C_s} \times 1000$$

где  $C_v$  - объем осажденного ила (определение осаждаемости взвешенных веществ по Имгоффу) в миллиграммах на литр, а  $C_s$  - количество взвешенных твердых веществ в иловой смеси в мг/л.

Следовательно,

$$SVI = \text{мл/мг} \times 1000 = \text{мл/г}$$

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

При  $SVI < 100$  будет происходить быстрое осаждение и уплотнение ила. Если  $SVI$  превышает примерно 200, то осаждение происходит медленно и во вторичном осветлителе, возможно, потребуются химическая коагуляция и флокуляция.

Характеристикой работы системы биологической очистки служит также возраст ила, который можно рассчитать следующим образом:

$$\text{Возраст ила} = \frac{C_s}{C_i} \times D$$

где:  $C_s$  = количество твердых веществ в аэротенке, мг/л  
 $C_i$  = количество твердых веществ, поступающих в аэротенк, мг/л  
 $D$  = продолжительность пребывания, суток

Например, если  $C_s = 3000$  мг/л,  $C_i = 100$  мг/л и  $D = 0,5$  суток, SA (возраст ила) =  $30 \times 0,5 = 15$  суток.

Для какого-либо заданного процесса нет оптимального показателя, но для каждой конкретной системы его можно определить в процессе эксплуатации.

С этой целью необходимо проектирование опытной установки для очистки этих сточных вод и оценки эффективности работы многочисленных устройств, входящих в систему полной биологической очистки. При выборе подходящей системы необходимо учитывать перечисленные ниже факторы; некоторые из имеющихся систем могут быть признаны непригодными сразу же, без проведения каких-либо испытаний и оценок, так как они не соответствуют требованиям, предъявляемым к системе:

1. Ограничения на сброс сточных вод. Эти ограничения установлены Управлением охраны окружающей среды США (EPA) на основе программы Национальной системы предотвращения сброса загрязняющих веществ (NPDES). Соответствует ли установленным требованиям показатель БПК, полученный при испытаниях?
2. Надежность. Надежность системы также определяется в соответствии с NPDES, где четко указаны допустимые отклонения от средних показателей и период времени, в течение которого эти отклонения допустимы.
3. Климатические условия. Некоторые системы нельзя применять из-за того, что они не рассчитаны на работу при температурах окружающей среды ниже нуля, а также из-за сезонного перемешивания слоев воды в аэрационном бассейне сильными преобладающими ветрами.
4. Местоположение жилых районов и близлежащих промышленных предприятий. Этот фактор имеет особенно большое значение в тех случаях, когда сточные воды обладают неприятным запахом.
5. Наличие в распоряжении земельных площадей для сброса и хранения сточных вод в прудах и почвенной очистки жидких отходов или ила.
6. Наличие свободных площадей под строительство очистных сооружений.
7. Требуемая и доступная для использования энергия для работы насосов, системы аэрации, сбора и удаления ила.
8. Стоимость оборудования и эксплуатационные расходы.
9. Имеющаяся в наличии рабочая сила.

Прежде чем решать вопрос о том, какая система биологической очистки сточных вод является наиболее оптимальной, важно определить стадии предварительной очистки с целью снижения нагрузки на систему биологической очи-

стки и облегчения ее работы. Обычные стадии предварительной очистки включают улавливание песка, улавливание загрязнений на решетках и первичное осаждение. При относительно низкой концентрации взвешенных твердых веществ, менее 50-100 мг/л, предварительную очистку можно не проводить и направлять сточные воды непосредственно в систему биологической очистки.

## **АЗРИРУЕМЫЕ СИСТЕМЫ**

Большая часть систем биологической очистки в зависимости от системы аэрации, необходимой для потребляющих кислород бактерий, относится к категории аэробных систем. При наличии достаточных земельных площадей наиболее практичным решением является устройство аэрируемых прудов (Рис. 23.7), продолжительность пребывания в которых составляет примерно 30-60 суток. Системы такого типа довольно часто применяются для очистки коммунально-бытовых сточных вод небольших городов.

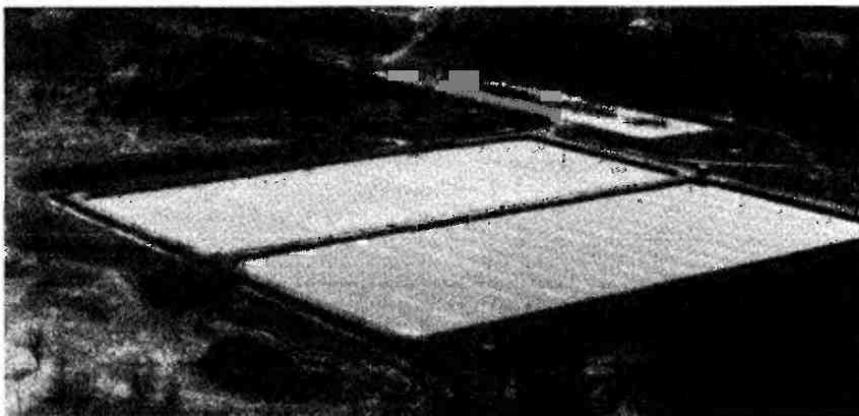


Рис. 23.7 Аэрируемый аэробно-анаэробный пруд-накопитель для очистки сточных вод населенного пункта с численностью населения 5000 человек. (Публикация с разрешения Hinde Engineering Company.)

Аэрационные бассейны (аэротенки) (Рис. 23.8) обычно рассчитаны на пребывание в них в течение 12 - 48 часов, поэтому отношение F/M довольно низкое. Устройства для аэрации обычно рассчитаны на подачу кислорода в объеме приблизительно 3 фунта/час/л.с. (1,8 кг/кВтч). При низких отношениях F/M, обычных для таких систем, потребность в воздухе, как правило, составляет 1200 -1800 куб. футов на фунт (75-110 м<sup>3</sup>/кг) снятой БПК. При использовании поверхностных аэраторов система работает как резервуар с полным перемешиванием и для удержания твердых веществ во взвешенном состоянии в объеме воды, равном миллиону галлонов (3780 м<sup>3</sup>), может потребоваться мощность 100 л.с. (75 кВт).

Разновидностью аэрационного бассейна является аэрационный канал (Рис. 23.9). Система обработки сточных вод активным илом (Рис. 23.10) -намного компактнее, работает с более высокой нагрузкой (отношение F/M) и не может обеспечить такое же значительное уменьшение содержания органических веществ, как аэрируемый пруд. Илообразование в этой системе намного выше. Такая система обычно используется на больших городских станциях очистки сточных вод и эффективно работает при различных климатических условиях. Воздух обычно подается при помощи погружных диффузоров со скоростью



Рис. 23.8 Обычный аэрационный бассейн с низким отношением  $F/M$  и продолжительностью пребывания 12 - 48 часов.

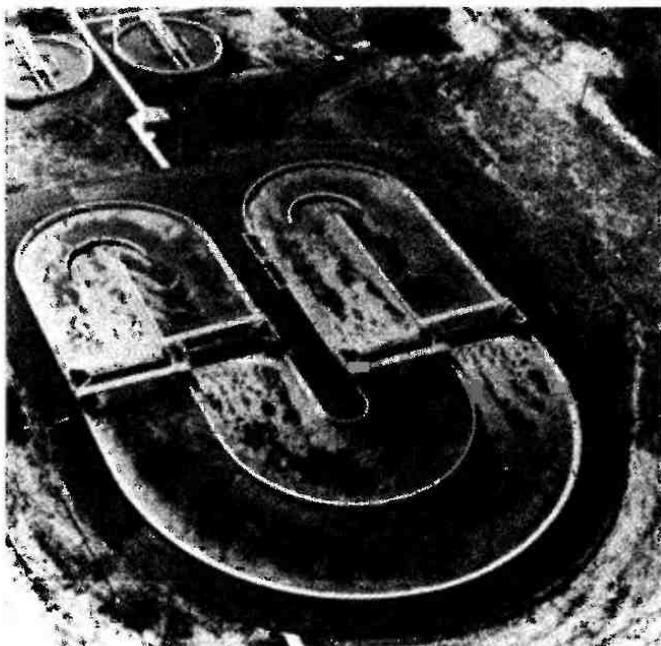
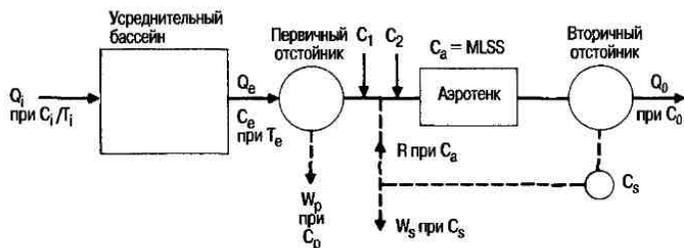


Рис. 23.9 Аэрационный канал, рассчитанный на обработку городских сточных вод в объеме 2,75 млн. галлонов/сутки; на заднем плане - осветлители. (Публикация с разрешения Lakeside Engineering)

примерно 500-900 куб. футов/фунт (30-55 м<sup>3</sup>/кг) органических веществ (БПК). На некоторых очистных станциях вместо воздуха подают чистый кислород, за счет чего объем системы может быть еще меньше.



- $Q_i$  Поступающий поток, объем которого зависит от времени суток, количества осадков, количества поверхностных стоков, графика работы и т.д.
- $C_i$  Концентрация твердых веществ в поступающем потоке; может изменяться при изменении  $Q_i$
- $T_i$  Температура воды на входе; может изменяться в процессе работы промышленной установки; подвержена сезонным колебаниям
- $Q_e$  Поток после усреднения, как правило, в течение 3-4 часов
- $C_e$  Концентрация твердых веществ в  $Q_i$  после усреднения
- $T_i$  Температура воды после усреднения
- $W_p$  Объем осадка из первичного отстойника; может изменяться при изменении  $C_o$
- $C_p$  Плотность твердых веществ, обычно достаточно постоянная
- $C_1$  Концентрация твердых веществ в потоке, выходящем из первичного отстойника; достаточно постоянная
- $C_2$  Концентрация твердых веществ на входе в аэротенк; рабочий параметр
- $C_a$  Концентрация твердых веществ при аэрации или количество взвешенных твердых веществ в иловой смеси; рабочий параметр, регулируемый путем изменения отношения  $F/M$ ,  $R$  и  $C_s$
- $C_s$  Концентрация твердых веществ на сбросе из вторичного отстойника; может изменяться при изменении  $C_a$  и  $SVI$  (индекс объем ила)
- $R$  Объем возвратного активного ила; рабочий параметр, регулируемый для установления отношения  $F/M$ ,  $SVI$ , оптимального  $MLSS$  (количество взвешенных веществ в смеси сточных вод с активным илом) и  $C_s$
- $W_s$  Объем удаляемого избыточного ила; рабочий параметр, необходимый для поддержания баланса твердых веществ и регулирования возраста ила.
- $Q_o$  Выходящий поток очищенных сточных вод, обычно равный потоку  $Q_e$ , если удаляемый избыточный ил не обезвожен с возвратом фильтрата
- $C_o$  Концентрация твердых веществ в выходящем потоке; может изменяться с изменением потока,  $SVI$  и  $MLSS$

Рис. 23.10 Материальный баланс в системе аэробной очистки.

Илообразование - важный аспект процесса биологической очистки. В системе с высокоскоростной аэрацией, где имеется достаточное количество питательных веществ, для того чтобы размножение бактерий происходило экспоненциально.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

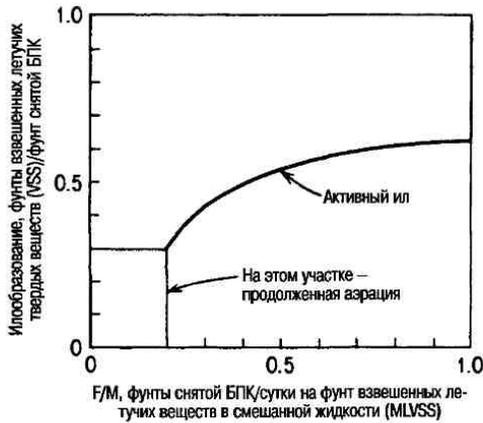


Рис.23.11 Зависимость илообразования на городских станциях очистки сточных вод активным илом от отношения F/M. (Отчет EPA 11010-EXQ-08/71, август 1971 г.)

ненциально, большое количество питательных веществ расходуется на образование новых клеток, поэтому образуется большое количество ила (почти полностью представляющего собой биомассу), см. Рис. 23.4. И наоборот, при недостатке питательных веществ бактерии начинают питаться представителями своего вида, образуется очень мало новых клеток и, когда число образующихся новых клеток станет равным числу потребляемых, илообразование фактически может прекратиться. Таким образом, оценка илообразования может быть сделана на основе отношения F/M (Рис. 23.11).

На обычной городской станции очистки сточных вод активным илом, см. Рис. 23.12, сточные воды сначала проходят через песколовку, а затем очищаются в первичном отстойнике, где показатель БПК может быть снижен на 35-40%, а концентрация взвешенных твердых веществ - примерно на 50%. Плотность осадка, образующегося в первичных отстойниках, может составлять 4-6%. Жидкость, сливаемая из первичного отстойника, подается в аэротенк, где в течение 6-8 часов проводится аэрация. Содержание взвешенных веществ в смеси сточных вод с активным илом обычно составляет 2500-4000 мг/л. Затем сточная вода из аэротенка направляется во вторичный отстойник, где активный ил осаждается, а сливаемую жидкость обеззараживают для сброса в водоприемник. Ак-

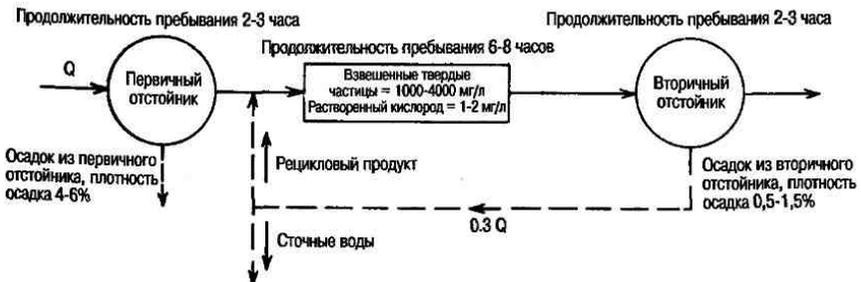


Рис. 23.12 Обычный активный ил.

тивный ил во вторичном отстойнике, образованный очень легкими хлопьевидными колониями, часто требует химической обработки для флокуляции и осаждения. Плотность осадка во вторичном отстойнике редко превышает 1,5-2,0%.

Если предположить, что снижение БПК во вторичной системе составляет 200 мг/л, продолжительность пребывания 8 часов (0,33 суток) и MLSS (содержание взвешенных веществ в смеси сточных вод с активным илом) 3000 мг/л, то отношение F/M в этом примере будет равно

$$\frac{200}{3000} \times \frac{1,0}{0,33} = 0,2$$

При таком отношении илообразование, предположительно, составит 0,3 фунта/фунт (0,3 кг/кг) удаленных органических веществ (БПК), что эквивалентно 60 мг/л (Рис. 23.8).

Поскольку присутствующие в иле бактерии еще остаются активными, их возвращают в поток сточных вод из первичного отстойника, подаваемый в аэротенк. Избыточное количество ила, которое согласно расчетам составляет 0,3 фунта/фунт снятой БПК, отводится для дальнейшей обработки; этот ил можно добавить к осадку из первичного отстойника или отдельно подвергнуть обезвоживанию для захоронения. Модификации основной системы могут включать продолженную аэрацию, многоступенчатую аэрацию и контактную стабилизацию.

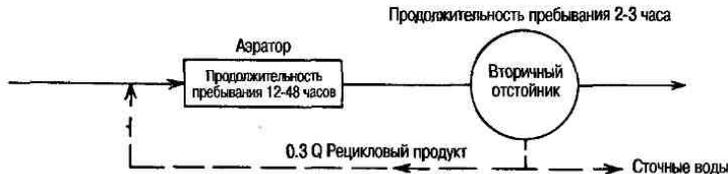


Рис. 23.13 Продолженная аэрация.

В системе с продолженной аэрацией (Рис. 23.13) поток сточных вод без первичного осаждения подается непосредственно в аэротенки, при таком же материальном балансе процесса, что в основной системе.

При многоступенчатой аэрации (Рис. 23.14) активный ил из вторичного отстойника вводят в верхнюю часть аэратора, а поток сточных вод из первично-

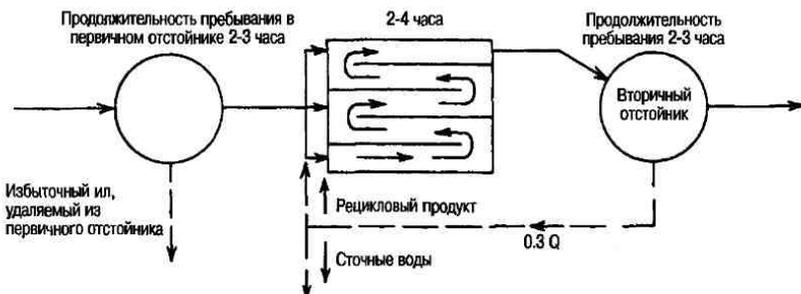


Рис. 23.14 Многоступенчатая аэрация.

го отстойника подается частями в нескольких местах, расположенных вдоль аэратора. При такой конструкции продолжительность пребывания обычно сокращается примерно до 3-4 часов.

Контактная стабилизация (Рис. 23.15) - последняя модификация процесса очистки сточных вод активным илом; в этом процессе активный ил смешивают с осветленными сточными водами только на 30-60 минут; в этот период он действует как флокулянт, предназначенный для удаления взвешенных веществ и грубодисперсных примесей и для адсорбции растворимых органических веществ. Ил из вторичного отстойника подвергают обработке в специальном аэраторе, где адсорбированные и задержанные твердые вещества превращаются биомассой.

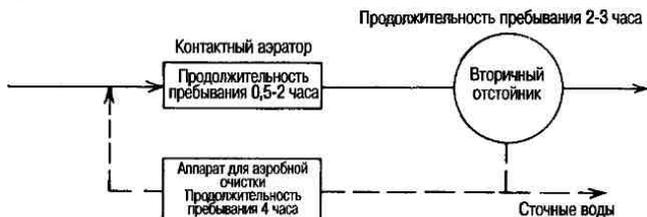


Рис. 23.15 Контактная стабилизация.

В вышеописанных системах аэробной очистки сточных вод в качестве источника кислорода используется воздух, в составе которого 80% азота и 20% кислорода. Большая часть азота не участвует в аэробном процессе биохимической очистки, но в процессе смешения помогает удерживать ил во взвешенном состоянии. В промышленных странах потребление жидкого кислорода как химического продукта достигло больших объемов; его цена снизилась до уровня, при котором его использование в аэраторах специальной конструкции становится выгодным. Такие аэраторы оборудованы смесителями, при работе которых образуются более мелкие пузырьки, чем в обычном процессе аэрации; это способствует повышению коэффициента переноса газа, что делает процесс биохимической очистки с использованием кислорода более экономичным. Кислород по сравнению с воздухом обеспечивает более высокую эффективность очистки сильно загрязненных сточных вод; для того чтобы обеспечить выполнение становящихся все более жесткими стандартов качества отводимых сточных вод при модернизации устаревших систем предусматривается использование кислорода. Существуют также системы аэробной очистки сточных вод от сложных органических загрязняющих веществ, в которых для концентрации органических веществ на поверхности, более подходящей для развития микроорганизмов, в аэратор добавляют активированный уголь.

## **УСТАНОВЛЕНИЕ БАЛАНСА В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД АКТИВНЫМ ИЛОМ**

Эффективность работы систем аэробной очистки сточных вод зависит от очень многих параметров, поэтому управление этим процессом можно обеспечить лишь при условии правильного расчета системы, наличия высококвалифицированного персонала и тщательного контроля работы системы при помощи контрольно-измерительных приборов и лабораторных исследований. Для обеспечения сбалансированного процесса необходима оценка каждого элемента системы.

**1. Отстойники:** Первичный и вторичный отстойники существенно отличаются по своим параметрам вследствие разной нагрузки по твердым веществам, см. Таблицу 23.2. Что касается физических параметров, то первичный и вторичный отстойники, в основном, отличаются количеством удаляемого шламового осадка. Большую часть шламового осадка из вторичного отстойника возвращают в качестве заправки для создания в аэраторе питательной среды, для того чтобы обеспечить отношение  $F/M$ , требуемое для оптимальной обработки. Однако при уменьшении поступления питательных веществ ( $F$  или БПК) популяцию бактерий следует сократить и доза возвратного ила уменьшается. В результате увеличивается количество удаляемого ила. Для снижения гидравлической нагрузки на устройства для очистки активным илом на некоторых установках предусмотрено сгущение сточных вод. На других установках часть сточных вод возвращают в первичный отстойник, где их биомасса может использоваться как флокулянт для уменьшения содержания твердых веществ.

Таблица 23.2 Сравнение параметров первичного и вторичного отстойников

Параметр	Первичный отстойник	Вторичный отстойник
Концентрация твердых веществ в подаваемом потоке, мг/л	50-500	1500-5000
Обычное удаление твердых веществ, %	50%	95%
Вход - выход, мг/л	200	2500
Содержание твердых веществ в иле, пределы	4-6%	0,5-1,5%
Обычное содержание, мг/л	50 000	15 000
Степень уплотнения ила	250	6
Шламовый осадок, % от исходной смеси	0,4%	17%

Вторым параметром, который требует изменения количества шламового осадка, является индекс объема ила (SVI). Если SVI, который обычно равен примерно 100, возрастает до 150 (т.е. приближается к величине, при которой происходит вспучивание ила), плотность шламового осадка резко уменьшается, следовательно, количество удаляемого ила следует увеличить во избежание чрезмерного уноса в поток очищенных сточных вод. И поэтому, согласно данным, приведенным в Табл. 23.3, если в системе количество взвешенных веществ в смеси сточных вод с активным илом (MLSS) составляет 2300 мг/л при SVI ? 100 и степени возврата 0,3, то для восстановления содержания MLSS до 2300 мг/л потребовалось бы почти вдвое (до 0,6) увеличить степень возврата ила. Если количество питательных веществ в сточных водах, поступающих в аэратор, не изменилось, то при уменьшении MLSS отношение  $F/M$  увеличится, что приведет к увеличению количества образующегося ила. Этот фактор может быть положительным, если вновь образовавшийся ил также не будет иметь плохой SVI. На этом этапе все возможности регулирования в отстойниках с целью устранения нарушений в режиме работы системы (путем увеличения количества ила и степени возврата ила) уже исчерпаны и для дальнейшего повышения эффективности работы системы требуется откорректировать биологическую составляющую.

До тех пор пока удается снижать SVI до соответствующего уровня, система должна справляться с избыточным количеством ила. Это можно обеспечить путем (а) химической коагуляции/флокуляции, способствующей осаждению и уплотнению ила во вторичном отстойнике, (б) возврата максимально возможного количества удаляемого избыточного активного ила в первичный отстойник и (в) повышения нагрузки на илоуплотнитель и обезвоживающее устройство, возможно, за счет дополнительной химической коагуляции и флокуляции.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

**Таблица 23.3** Возможность корректировки изменений MLSS вследствие изменения SVI при различной степени возврата ила

*Предполагается, что система обычно работает при MLSS 2300, степени возврата ила 0,3 и SVI=100.*

SVI, мг/л	Степень возврата, % от исходной смеси	MLSS, мг/л
50	0,3	4615
	0,6	7500
100	0,3	2300
	0,6	3750
150	0,9	4740
	0,3	1540
	0,6	2500
	0,9	3160

*Примечание.* Зависимость может быть выражена следующей формулой:

$$\frac{R}{Q_e} = \frac{M}{(10^6/SVI) - M}$$

**2. Аэрактор (аэрационный бассейн):** Для того чтобы обеспечить нормальный режим работы системы биологической очистки при SVI=75 - 125 требуется тщательное сравнение значений всех регулируемых параметров и показателей, преобладающих в период нарушения режима работы, со значениями этих параметров при нормальном или допустимом режиме работы. Имеются в виду следующие показатели:

- а. Физические показатели:** Большинство из них не поддается регулированию.
- Расход. Имеет ли место перегрузка за счет ливневых стоков? Наблюдается ли необычный приток воды?
- Температура. Нет ли необычных метеорологических условий?
- pH, электропроводность, БПК и содержание взвешенных твердых веществ. Не является ли изменение какого-либо из этих параметров причиной необычного сброса воды?
- б. Биологические показатели:**
- Внешний вид ила. Какого цвета ил - коричневого или серого?
- Изучение флокул под микроскопом. Присутствуют ли нитчатые бактерии? Обнаруживаются ли простейшие?
- Скорость усвоения кислорода. Является ли возвратный ил биологически активным?
- Содержание растворенного кислорода в воде, находящейся в аэраторе. Концентрация растворенного кислорода должна быть 1-2 мг/л.
- Содержание растворенного кислорода во вторичном отстойнике. Происходит ли в нем биологическая очистка?
- Скорость аэрации, выраженная в куб. футах в минуту и куб. футах на фунт органических веществ (БПК).
- Отношение F/M. Соответствует ли оно области флокуляции?
- Возраст ила или продолжительность существования клетки. Может быть ил слишком старый? Или совсем новый?
- Отношение БПК растворенных веществ к общей БПК необработанной сточной воды.

Содержание сульфидов в системе первичной очистки.

Баланс питательных веществ. Отношение N: P: БПК.

Резкое повышение токсичности. Присутствуют ли простейшие?

При определении причины сбоя в работе системы, результатом которого явилось увеличение SVI, важная роль отводится исследованиям под микроскопом. Кроме того, следует определить скорость усвоения кислорода (OUR) и частоту дыхания. Это исследование проводят следующим образом.

1. Пробу ила помещают в большой сосуд и аэрируют встряхиванием в течение примерно 1 минуты.
2. Переносят пробу в сосуд с органическими веществами (БПК), вставляют датчик кислорода и регистрируют концентрацию кислорода в течение 10 минут.

$OUR = (\text{начальная концентрация } O_2 - \text{конечная концентрация } O_2) \times 6, \text{ мг/л/час}$

Если скорость усвоения кислорода незначительно отличается от значений, полученных при нормальном режиме работы, то биологическая активность по существу отсутствует. Если же имеет место высокая скорость усвоения кислорода, то на основе величины этой скорости и концентрации MLSS (взвешенных веществ в смеси сточных вод с активным илом) в период измерения концентрации кислорода следует рассчитать частоту дыхания:

$$\text{Частота дыхания} = \frac{OUR \times 1000}{MLSS \text{ мг/л}}$$

## **КАПЕЛЬНЫЕ ФИЛЬТРЫ**

Наряду с различными технологиями очистки сточных вод активным илом применяются биологические фильтры (биофильтры) или капельные биофильтры (Рис. 23.16). Хотя капельный фильтр не обеспечивает такую высокую степень удаления органических веществ, как в процессе очистки активным илом, его преимущества заключаются в том, что он отличается более высокой надежностью при эксплуатации и требует меньшей площади. Биофильтры новейших конструкций имеют вращающиеся диски (Рис. 23.17). Во всех этих конструкциях на поверхности фильтра образуется гелеобразная биомасса, которая переваривает органические вещества, содержащиеся в воде, протекающей по поверхности фильтра. Для работы этих устройств не требуется специальная подача воздуха, для них достаточным является объем воздуха, поступающий в процессе естественной вентиляции. При высокой концентрации органических веществ ее снижают до подачи воды на обычный капельный фильтр за счет рециркуляции части фильтрата или частично очищенных сточных вод установки. На Рис. 23.18 представлены различные схемы таких систем.

Для дисковых фильтров [известных под названием вращающиеся дисковые биологические фильтры (RBC)] такая система рециркуляции не требуется. При высокой нагрузке диски могут работать последовательно, содержание органических веществ уменьшается в два или три этапа. Дисковые биофильтры (RBC) обычно монтируются в корпусах, для того чтобы свести к минимуму испарительное охлаждение и, по возможности, поддерживать оптимальную рабочую температуру.

С поверхности биофильтра в воду постоянно попадают органические остатки, поэтому перед сбросом очищенных сточных вод в водоприемник необходимо проводить вторичную очистку. В системе очистки коммунально-бытовых сточных вод количество твердых веществ обычно составляет 0,1 - 0,3 фунта на

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

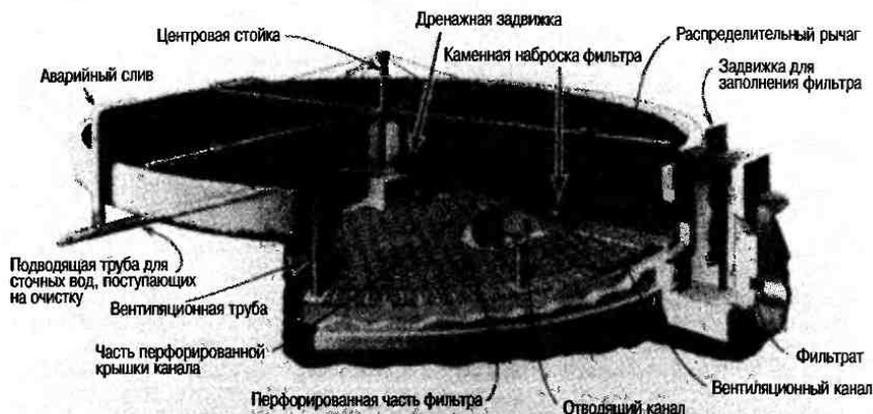


Рис. 23.16 Элементы конструкции капельного фильтра: ротационное распределительное устройство, устройство для закрытого дренажа, каменная наброска и оборудование для вентиляции воздуха. (Публикация с разрешения FMC Corporation.)

фунт (кг/кг) снятой БПК. При очистке промышленных сточных вод количество образующегося ила может составлять 0,4 - 0,5 фунтов на фунт снятой БПК при высоком содержании в них углеводов и 0,05 - 0,1 фунт на фунт снятой БПК - в том случае, если в стоках содержатся летучие кислоты и спирты.



Рис. 23.17 На этой установке для очистки сточных вод, имеющей пропускную способность 1,0 млн. галлонов в сутки, биологическая очистка осуществляется на установленных в бассейне дисках, через которые проходят сточные воды после предварительной очистки. На вращающихся дисках происходит образование гелеобразной биомассы, которая переваривает содержащиеся в сточных водах органические вещества. Во избежание распространения запаха и для поддержания оптимальной рабочей температуры в зимнее время эти устройства имеют закрытое исполнение. (Публикация с разрешения Walker Process Corporation.)

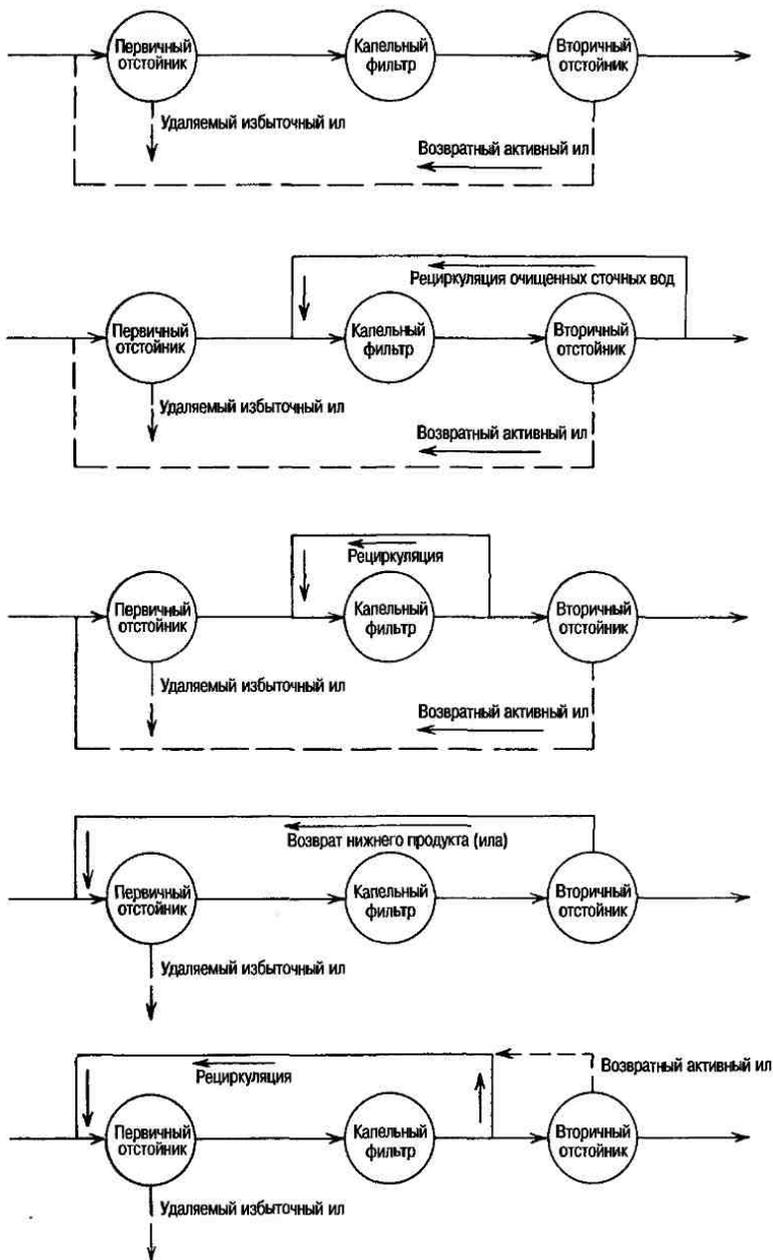


Рис. 23.18 Схемы систем очистки с применением капельных фильтров, рассчитанные на различную концентрацию сточных вод по загрязняющим веществам.

**АНАЭРОБНОЕ СБРАЖИВАНИЕ**

Для очистки сточных вод с высокой концентрацией органических веществ иногда применяют анаэробные процессы, для осуществления которых наиболее часто используют анаэробные пруды и закрытые метантенки.

Анаэробный пруд представляет собой бассейн для сбраживания, в который сточные воды подаются без добавления воздуха; в пруду происходит быстрое истощение запасов растворенного кислорода, что приводит к анаэробному брожению. Обычно на поверхности пруда образуется толстая корка, препятствующая окислению и до некоторой степени ограничивающая распространение образующихся при анаэробном разложении газов, обладающих определенными запахами. В анаэробном пруду происходит превращение веществ, содержащих углерод, в органические кислоты и спирты, а затем - в метан. Белковые вещества превращаются в аммиак, а присутствующие в воде сульфаты часто восстанавливаются до сульфидов, являющихся основной причиной запахов в этой системе. При обработке сточных вод консервных заводов, перерабатывающих фрукты и овощи, сбраживание может происходить так быстро, что пруд не покрывается коркой, так как бурное выделение образующегося газа препятствует агломерации твердых веществ.

Анаэробное сбраживание, как правило, протекает медленнее, чем аэробное; для эффективной обработки обычных сточных вод предприятий пищевой промышленности может потребоваться устройство анаэробного пруда, продолжительность пребывания в котором составляет 30 суток. Однако, в большинстве случаев использование анаэробных прудов ограничено из-за возможного выделения запаха серы.

На станциях очистки городских сточных вод для стабилизации накопленного удаляемого избыточного активного ила широко применяются метантенки. В зависимости от содержания летучих веществ этот ил можно обрабатывать отдельно или смешивать со сброженным осадком из первичного отстойника. В обычном метантенке (Рис. 23.19) можно проводить обработку такого ила с получением стабилизированного способного к обезвоживанию ила с содержанием твердых веществ примерно 3-4%, запах которого не превышает допустимые нормы. При анаэробном сбраживании выделяется газ метан (70%), его улавливают и сжигают с целью получения тепла для поддержания в метантенке температуры примерно 90 - 95°F (32 - 35°C). Благодаря изоляции метантенка такую температуру для обеспечения достаточной биологической активности можно

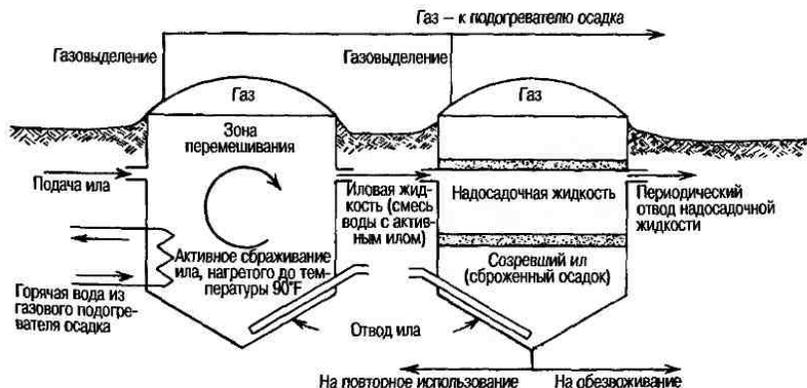


Рис. 23.19 Метантенки, работающие последовательно с использованием газа для нагрева на первой ступени. Для изоляции резервуаров выполнена земляная насыпь.

поддерживать в процессе сбраживания в течение 15 - 20 дней. Аммиак и  $\text{CO}_2$ , выделяющиеся в процессе сбраживания, образуют в растворе бикарбонат аммония, за счет чего щелочность надосадочной жидкости, отводимой из метантенка, составляет 500 - 1500 мг/л. Эту надосадочную жидкость периодически отводят и подают в аэраторы.

## **ДРУГИЕ ТЕХНОЛОГИИ**

Биологическую очистку можно проводить и другими способами - с использованием аэробно-анаэробных накопителей, путем орошения сточными водами и путем очистки в градириях. В аэробно-анаэробных накопителях, как правило, рассчитанных на продолжительность пребывания более 30 суток, анаэробное сбраживание происходит в слое осадка, а аэробное сбраживание - в поверхностном слое воды. Глубина накопителя может составлять 5 - 10 футов (1,5 - 3,0 м). Качество очищенных сточных вод может ухудшаться из-за опасных явлений погоды, а также летом, вследствие цветения воды, вызванного массовым развитием водорослей. Водоросли играют важную роль в аэробном сбраживании, однако загрязняют воду на сливе из накопителя.

Если сточные воды используются для орошения дождеванием, почвенные бактерии активно участвуют в переваривании органических веществ. Таким образом жидкие отходы успешно отводят на земли, занятые под сельскохозяйственные культуры и лесонасаждения; в будущем использование сточных вод для орошения будет иметь большое значение (Рис. 23.20).

На некоторых промышленных установках используются градири, где сочетаются две технологии очистки: при помощи биофильтров и при помощи системы очистки активным илом. Разумеется, для этого необходимо поддерживать в градири биологическую активность, хотя задачи биологической очистки могут не всегда совпадать с задачей борьбы с загрязнением теплообменного оборудования в тех технологических зонах установки, где используется охлаждающая вода, выходящая из градири.

При проектировании систем биологической очистки сразу же после завершения лабораторных исследований и изучения проектировщиком возможных вариантов биологической очистки необходимо смонтировать опытную установку, на которой следует окончательно определить критерии проектирования



**Рис. 23.20** Если очищенные сточные воды не содержат тяжелых металлов, которые могут накапливаться в употребляемых в пищу сельскохозяйственных культурах, то их можно использовать для орошения. Простым и не требующим больших затрат способом является показанный здесь полив напуском по поливным бороздам и грядам. (Источник: Издание Управления охраны окружающей среды США 5012, *Environmental Pollution Control Alternatives - Municipal Wastewater /Возможности борьбы с загрязнением окружающей среды. - Коммунально-бытовые сточные воды./*)

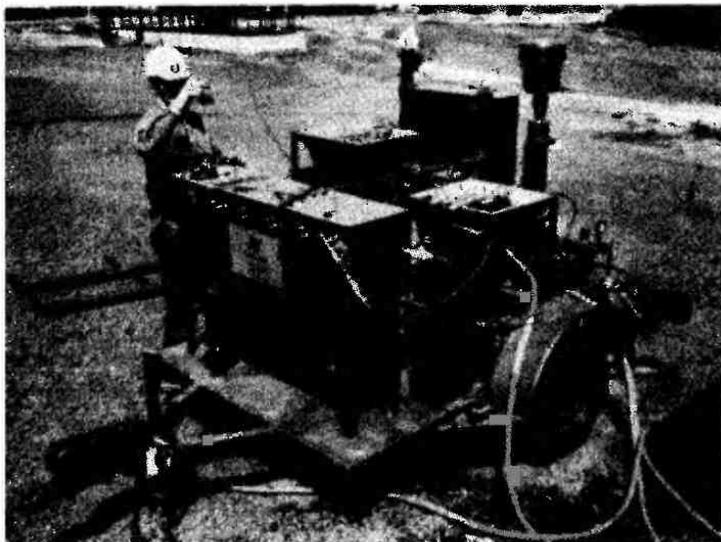


Рис. 23.21 Опытная установка, предназначенная для изучения процесса биологической очистки сточных вод на территории промышленного предприятия. Эта установка может работать в различных режимах, включая продолженную аэрацию, многоступенчатую аэрацию и контактную стабилизацию.

системы, предназначенной для решения конкретных задач очистки сточных вод. Имеются многочисленные справочники, содержащие эмпирические правила, на основе которых проектировались действующие системы биологической очистки, но ни одно из них нельзя безоговорочно применять без моделирования на опытной установке реального режима работы с целью определения способности к разложению содержащихся в воде органических веществ. Опытная установка, монтируемая с целью изучения проблем очистки промышленных сточных вод, показана на Рис. 23.21. Опытные установки такого типа должны быть рассчитаны на круглосуточную работу; контролю за их работой следует уделять такое же внимание, как и контролю за работой промышленных станций очистки сточных вод. Капитальные затраты на сооружение опытной установки и обучение персонала окупятся за счет эффективной и надежной работы промышленной станции очистки сточных вод.

### **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

- Bartsch, E. H., and Randall, C. W.: "Aerated Lagoons—A Report on the State of the Art," *J. Water Pollut. Control Fed.*, 43(4), 699 (1971).
- Chipperfield, P. N. J.: "Performance of Plastic Filter Media in Industrial and Domestic Waste Treatment," *J. Water Pollut. Control Fed.*, 39(11), 1860 (November 1967).
- DeWalle, F. B., Chian, E. S. K., and Small, E. M.: "Organic Matter Removal by Powdered Activated Carbon Added to Activated Sludge," *J. Water Pollut. Control Fed.*, 49(4), 593 (April 1977).
- Filion, M. P., Murphy, K. L., and Stephenson, J. P.: "Performance of Rotating Biological Contactor under Transient-Loading Conditions," *J. Water Pollut. Control Fed.*, 51(7), 1925 (July 1979).

- Gagnon, G. A., Croudall, C. J., and Zanoni, A. E.: "Review and Evaluation of Aeration Tank Design Parameters," *J. Water Pollution Control Fed.*, **49**(5), 832 (May 1977).
- Grimestad, D. E., and Wetegrove, R. L.: "Biological Process Troubleshooting," *Pollut. Eng.*, **14**(3), 25 (March 1982).
- Kalinski, A. A.: "Comparison of Air and Oxygen Activated Sludge Systems," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**(11), 2472 (November, 1976).
- Kroeker, E. J., Schulte, D. D., Sparling, A. B., and Lapp, H. M.: "Anaerobic Treatment Process Stability," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **51**(4), 718 (April 1979).
- "Low Pressure Aeration Yields Effective Wastewater Treatment," *Ind. Wastes*, Nov/Dec. 1978.
- Operator's Practical Guide to Activated Sludge*, Parts 1 and 2. CRS Group Engineers, Inc., Houston, Texas, 1978.
- Pipes, W. O.: "Microbiology of Activated Sludge Bulking," *Advances in Applied Microbiology*. Volume 24. Academic Press, New York, 1978.
- Sherrard, J. H., and Schroeder, E. D.: "Stoichiometry of Industrial Biological Wastewater Treatment," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**(4), 742 (1976).
- Stone, R. W., Parker, D. S., and Cotteral, J. A.: "Upgrading Lagoon Effluent for Best Practicable Treatment," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**(8), 2019 (1975).
- Stover, Enos L., and McCartney, David E.: "BOD Results that Are Believable." *Water Eng. Manag.*, 37 (April 1984), page 37.