

Таблица 2. Результаты исследований

Исходная концентрация красителя, мг/л	15	15	15	15	15	15	15
Концентрация NaCl, мг/л	3000	3000	3000	4000	4000	5000	5000
Скорость мл/с	0,053	0,14	0,42	0,14	0,5	0,14	0,5
Остаточная концентрация красителя, мг/л	5	1,95	1,87	2,53	4,97	6,3	2,02
Эффект очистки, %	66,7	87	87,5	83,13	66,9	58	86,5
Продолжительность, мин	160	60	27	68	18	57	17
Максимальная сила тока, мА	-	161	170	173	178	195,8	210
Средняя сила тока, мА	-	81	85	86,7	97,6	100	109

Проводились опыты с растворами, в которых исходная концентрация красителя была постоянная – 15 мг/л, а концентрация соли изменялась в пределах 3–5 г/л, при этом подача исходной воды принималась $q=0,14$ мл/с и $q=0,5$ мл/с.

Исследования растворов с концентрацией соли 3 г/л и их результаты приведены выше.

Все результаты опытов сведены в таблицу 2.

Данные испытания были основаны на процессе разрушения структуры красителя и тем самым обесцвечивания воды с помощью электролизера с нерастворимыми электродами, благодаря образованию гидрохлорида натрия из поваренной соли, находящейся в растворе исходной воды.

Заключение

1. Выполнены исследования по электрохимической деструкции красителя прямого черного на объемном угольном аноде.
2. Установлено, что эффект деструкции (обесцвечивание красителя) зависит от концентрации хлорида натрия и продолжительности обработки.
3. Обесцвечивание раствора красителя с исходной концентрацией 15 мг/л до ПДК допустимой к сбросу в канализацию происходит за 70 мин при этом расход электроэнергии составляет около 5,8 кВтч/м³.
4. Метод электрохимической деструкции эффективен для обесцвечивания прямых красителей.
5. Электрохимическая очистка обычно оказывается более выгодной для установок малой производительности (до нескольких десятков кубических метров в час). В многоступенчатых схемах улучшения качества воды электрохимические и другие методы могут удобно сочетаться.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sun, Hua Оценка процесса очистки сточных вод от производства красителей с использованием электролиза / Hua Sun, Ying Hong,

Ting-yao Gao, Zeng-yan Zhou // Gongye yongshui yu feishui=Ind. Water and Wastewater.; кит. – 2001. – № 3. – С. 22–25.

2. Chatzisyemon, Efthalia Очистка окрашенных сточных вод от производства текстиля в электрохимическом процессе / Efthalia Chatzisyemon, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Alberto Coz, Nicolas Kalogerakis, Dionissios Mantzavinos // Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. J. Hazardous Mater.; англ. – 2006. – № 2. – С. 998–1007.
3. Алиев, З.М. Способ очистки сточных вод от красителей / З.М. Алиев, А.Б. Исаев, М.М. Абдуллаева // Пат. 2331590 Россия, МПК С 02 F 1/46 (2006.01), С 02 F 103/14 (2006.01). Дагестан. гос. ун-т. N 2006144024/15; Заявл. 11.12.2006; Опубл. 20.08.2008. Рус.
4. Li, X.Z. Усовершенствование метода фотоэлектрокаталитического окисления / X.Z. Li, H.S. Liu // Development of an E-H₂O₂/TiO₂ photoelectrocatalytic oxidation system for water and wastewater treatment. Environ. Sci. and Technol.; англ. – 2005. – № 12. – С. 4614–4620.
5. Korbahiti, Bahadir K. Электрохимическая очистка окрашенных текстильных сточных вод // Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater. J. Hazardous Mater.; англ. – 2007. – № 1–2. – С. 277–286.
6. Chatzisyemon, Efthalia Очистка окрашенных сточных вод от производства текстиля в электрохимическом процессе / Efthalia Chatzisyemon, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Alberto Coz, Nicolas Kalogerakis, Dionissios Mantzavinos // Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. J. Hazardous Mater; англ. – 2006. – № 2. – С. 998–1007.
7. Кульский, Л.А. Очистка воды электрокоагуляцией / Л.А. Кульский, П.П. Строкач, В.А. Слипченко [и др.] – Киев: Будівельник, 1978. – 112 с.
8. Медриш, Г.Л. Обеззараживание природных и сточных вод с использованием электролиза / Г.Л. Медриш, А.А. Тайшева, Д.Л. Басин. – М.: Стройиздат, 1982. – 80 с.

Материал поступил в редакцию 13.06.14

ZHITENYOV B.N., KORBULAeva E.A., ZHITENYOVA N.S. Destruction of dye in the electrolyzer with insoluble electrodes

The research results of wastewater containing dyes by electrochemical machining on insoluble electrodes. It was shown that the method of electrochemical destruction of effective decolorizing direct dyes. It is noted that the electrochemical treatment is more beneficial to plants with low productivity (up to several tens of cubic meters an hour). In multi-stage schemes to improve water quality and other electrochemical methods can conveniently be combined.

УДК 628.16

Волкова Г.А., Андреев С.В., Сторожук Н.Ю.

ТРАДИЦИОННАЯ ПОДГОТОВКА ВОДЫ ПРОМЫШЛЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Введение. Сегодня для промышленного и бытового назначения рядом фирм предлагаются варианты водоподготовки любой сложности, начиная от традиционных низкобюджетных систем и заканчивая автоматизированными мембранными системами последнего поколения (ультрафильтрацией, нанофильтрацией, обратным осмосом, электродиализом, электродеионизацией), в том числе мобильным парком.

С технологической точки зрения существенным фактором качества воды, используемой в промышленном водоснабжении, является жесткость. Этот показатель выражается различными единицами измерения, соотношения между которыми приведены в таблице 1.

Различают постоянную, временную и общую жесткость воды. Дождевая вода при контакте с углекислым газом воздуха, а затем кальция и магния почвы обогащается растворимыми бикарбонатами. Их наличие обуславливает временную жесткость воды, так как при нагревании ее бикарбонаты разрушаются с выделением углекислого газа и образованием нерастворимых карбонатов, выпадающих в осадок в виде накипи. При прохождении через почву в воду попадают и другие вещества, среди которых преимущественно преобладают соединения железа, сульфаты кальция и магния. Эти соли создают постоянную жесткость воды, не осаждающаяся в процессе нагревания. Общая жесткость является суммой временной и постоянной

Таблица 1. Соотношение единиц измерения жесткости воды

Единицы измерения	мг-экв/л	Градусы			
		немецкие	французские	английские	американские
1 мг-экв/л	1	2,804	5,005	3,511	50,045
1 немецкий градус	0,35663	1	1,7848	1,2521	17,847
1 французский градус	0,19982	0,5603	1	0,7015	10
1 английский градус	0,28483	0,7987	1,4255	1	14,253
1 американский градус	0,01998	0,056	0,1	0,072	1

Таблица 2. Расчетные характеристики фильтрующих слоев и скорости при обезжелезивании воды

Характеристика фильтрующих слоев при обезжелезивании воды					Расчетная скорость фильтрования, м/ч	
Минимальный диаметр зерен, мм	Максимальный диаметр зерен, мм	Эквивалентный диаметр зерен, мм	Коэффициент неоднородности	Высота слоя, мм	при нормальном режиме	при форсированном режиме
0,8	1,8	0,9-1,0	1,5-2,0	1000	7	10
1,0	2,0	1,2-1,3	1,5-2,0	1200	10	12

жесткости. В зависимости от ее величины различают очень мягкую (от 0 до 1,5 мг-экв/л), мягкую (от 1,5 до 3 мг-экв/л), среднежесткую (от 3 до 4,5 мг-экв/л), довольно жесткую (от 4,5 до 6,5 мг-экв/л), жесткую (от 6,5 до 11 мг-экв/л) и очень жесткую (свыше 11 мг-экв/л) воду. С точки зрения мойки оборудования и тары важными являются величина временной жесткости и соотношение ее с общей жесткостью. При использовании воды, имеющей общую жесткость 3,5 мг-экв/л и временную жесткость 2,5 мг-экв/л, образование накипи на оборудовании будет протекать более интенсивно, чем в случае применения воды общей жесткостью 6,5 мг-экв/л и временной жесткостью 1 мг-экв/л.

По физико-химическим показателям вода, прежде всего, должна быть мягкой до 3,5 мг-экв/л. Абсолютно мягкая вода не рекомендуется во избежание развития коррозии металла. Применение жесткой воды снижает эффективность санитарной обработки, так как моющие средства расходуются на связывание солей жесткости, концентрация моющих растворов при этом резко снижается.

Классическая традиционная водоподготовка включает четыре последовательных этапа:

- аэрация;
- обезжелезивание;
- умягчение;
- очистка от механических примесей.

Остановимся подробнее на первых трех этапах.

Аэрирование является предварительным этапом обработки с целью перевода водорастворимых окислов железа в нерастворимые. Различают два варианта: упрощенную аэрацию и аэрацию.

В республике Беларусь имеются достаточные запасы подземных вод. Метод упрощенной аэрации с последующим обезжелезиванием широко применяется в РБ в связи с характерным повышенным содержанием в подземных водах железа.

Упрощенную аэрацию проводят при содержании железа (общего) до 10 г/л, в том числе не менее 70 % двухвалентного, рН воды не менее 6,8, щелочности более $(1+Fe^{2+}/28)$ мг-экв/л, содержании сероводорода не более 0,5 мг/л, перманганатной окисляемости не более $0,15(Fe^{2+})+5$ мг/л O_2 . Упрощенная аэрация осуществляется путем свободного излива воды через перфорированные трубки в канал открытого фильтра. Высота излива струи должна быть не менее 0,5–0,6 м над уровнем слоя сорбента.

При использовании напорных фильтров следует предусматривать ввод воздуха в подающий трубопровод, расход воздуха – не менее 2 л на 1 г двухвалентного железа. Данный способ широко используется в последние годы при проектировании и строительстве станций обезжелезивания, как для централизованного водоснабжения населенных пунктов, так и для водообеспечения субъектов сельского хозяйства и промышленных предприятий.

Аэрацию следует применять при повышенном содержании сероводорода или углекислого газа. В тех случаях, когда не выдерживается одно из вышеперечисленных условий, требуется вводить в

воду реагенты-окислители (перманганат калия, хлор и др.), в необходимых случаях сочетать этот прием с аэрацией.

Обезжелезивание аэрированной воды проводят фильтрованием через контактные фильтры, заполненные одним из сорбентов (кварцевым песком, ионитом, сульфоглем, дробленным антрацитом). Условный диаметр фильтра и его высота подбираются исходя из суточной потребности в воде для технологических нужд. При содержании железа в воде более 10 мг/л метод обезжелезивания и состав фильтров следует определять на основании технологических исследований на опытной установке.

Характеристика фильтрующего слоя и скорость фильтрования в зависимости от размера зерен сорбента приведен в таблице 2.

Расчет и выбор конструкции фильтра для обезжелезивания осуществляют по определенной площади фильтров, непосредственно по месту установки с учетом продолжительности работы фильтра, требуемой производительности и расчетной скорости фильтрования при нормальном режиме, принимаемой по таблице 2. Широко используют как напорные, так и безнапорные фильтры по обезжелезиванию воды.

Следует отметить, что один и тот же фильтр нельзя использовать одновременно и для обезжелезивания, и для умягчения воды. Запрещается проводить регенерацию фильтра обезжелезивания воды раствором поваренной соли, так как это может привести к нарушению процесса обезжелезивания. Кроме того, недопустимо оставлять фильтр без воды. Загрузка фильтра должна быть всегда под водой, нельзя допускать высыхания сорбента.

Для умягчения и обессоливания подземных вод, вод поверхностных источников и водопроводной воды из городской сети традиционно применяют ионный обмен.

Ионный обмен представляет собой гетерогенный процесс, в котором можно выделить несколько разделенных в пространстве и времени последовательных стадий:

- 1) диффузию ионов из внешнего раствора к поверхности ионита (внешняя или пленочная диффузия);
- 2) диффузию внутри зерна ионита от поверхности к месту обмена, т.е. к свободным активным фиксированным группам (гелевая или внутренняя диффузия);
- 3) химическая реакция обмена ионов;
- 4) диффузия вытесненных противоионов из внутренних зон зерна ионита его поверхности (гелевая или внутренняя диффузия);
- 5) диффузия от поверхности зерна во внешний раствор (внешняя диффузия).

Стадия 3 является ионной реакцией обусловлена химической кинетикой и поэтому протекает весьма быстро. Диффузия вещества в жидкости (все остальные стадии) – относительно медленный процесс, еще медленней идет диффузия в твердом теле.

Пусть в колонну с ионитом, насыщенным ионами $[OH^-]$, сверху поступает раствор, содержащий ионы $[NO_3^-]$. Между ионообменной смолой и раствором происходит реакция обмена, и через некоторое

время с момента подачи раствора по длине колонны устанавливается следующее распределение ионов $[OH^-]$ и $[NO_3^-]$ (рис.1). Верхние слои ионита в зоне 1 источны, они обменяли все свои противоионы $[OH^-]$ на ионы $[NO_3^-]$ и раствор покидает эту зону без изменения состава. В верхней зоне 2 происходит ионный обмен, и ионит содержит ионы обоих сортов. В нижних слоях зоны 3 ионит еще полностью насыщен ионами $[OH^-]$. Раствор, покидая переходную зону, содержит только ионы $[OH^-]$ и в нижней зоне не меняет своего состава.

В правой части схемы (рис.1) представлено изменение относительных концентраций $[OH^-]:[NO_3^-]$ в работающем слое высотой $h_{раб}$. В ходе процесса переходная зона 2 или, как ее чаще называют, фронт сорбции, перемещается вниз по колонне. Когда фронт достигает низшего конца колонны, наступает пропуск ионов $[NO_3^-]$ в фильтрат. При дальнейшем пропускании раствора через слой ионита в вытекающем фильтрате концентрация ионов NO_3^- (C_{NO_3}) будет увеличиваться, пока не достигнет исходной концентрации C_0 . Этот момент соответствует установлению равновесия между ионитом и раствором по всей длине колонны.

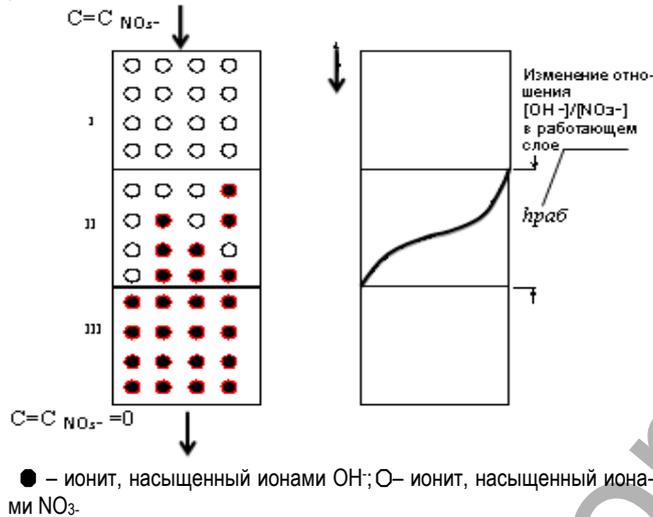


Рис. 1. Схема процесса ионного процесса в колонне

На рис. 2 представлена выходная кривая ионного обмена на анионите Purolite. Концентрация начального проскока ионов $[NO_3^-]$ в фильтрат $C_{пр}$ и концентрация C_k , отвечающая максимальному использованию емкости ионита, обуславливаются чувствительностью применяемых методов анализа. Таким образом, по выходной кривой (см. рис. 3) можно определить объем раствора $Y_{пр}$, пропущенного к моменту проскока ионов в фильтрат, и объем раствора Y_k , при котором сорбция заканчивается (т.е. когда в вытекающем из колонны фильтрате концентрация ионов $[NO_3^-]$ равна концентрации входного раствора).

Объем раствора $\Delta Y = Y_k - Y_{пр}$ соответствует ширине фронта обмена ионов в колонне; этот объем $\Delta Y = Y_k - Y_{пр}$ еще называют шириной выходной кривой, или шириной стационарного фронта сорбционной волны.

Ёмкость ионита в момент проскока (динамическая обменная ёмкость ДОЕ) может рассчитываться из соотношения

$$DOE = \frac{(Y_{пр} - Y_0)}{m} \cdot C_0, \quad (1)$$

где Y_0 – свободный объем колонны; C_0 – концентрация входящего в колонну раствора; m – масса ионита.

Динамическая обменная ёмкость всегда меньше полной обменной ёмкости ионита и зависит от свойств обменивающихся ионов и ионита, от состояния равновесия и рабочих условий.

Отношение динамической обменной ёмкости к полной называется степенью использования ионита. Чем больше эта величина, тем эффективнее используется ионит. Степень использования ионита зависит главным образом от размеров колонны и остроты фронта

сорбции. Остроту фронта определяет ряд факторов. Большое влияние оказывает состояние ионообменного равновесия.

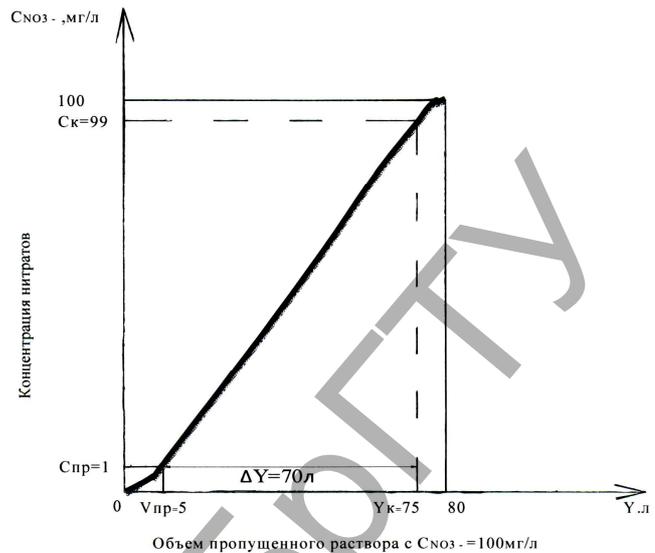


Рис. 2. Выходная кривая ионного обмена на ионите

Пусть в колонну с ионитом, насыщенным ионами А, сверху поступает раствор, содержащий ионы В. В соответствии с относительным сродством ионита с ионами А и В существует три типа фронтов сорбции при ионном обмене (рис. 3): самообостряющийся фронт, параллельный перенос фронта, размывающийся фронт.

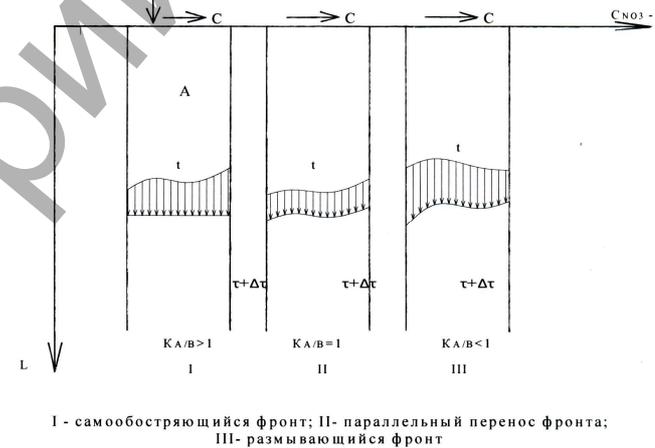


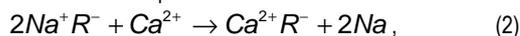
Рис. 3. Развитие фронта в колонне

Таким образом, чем меньше ширина фронта, тем позже достигается пропуск и эффективнее работает колонна. Увеличению степени использования ионита способствует увеличение отношения длины колонны к ее диаметру. Однако здесь существуют пределы, которые определяются сопротивлением слоя, склонностью узких колонок к пристенным эффектам, растяжением рабочего фронта из-за продольной диффузии (размытие концентрационного профиля в направлении оси колонны). Эффект продольной диффузии тем более ощутим, чем меньше скорость раствора.

При использовании метода **натрий-катионирования** щелочность воды не изменяется. При одноступенчатом натрий-катионировании жесткость воды может быть снижена до 0,03–0,05 мг-экв/л, при двухступенчатом – до 0,01 мг-экв/л. В качестве катионитов в ионообменных фильтрах широко применяют синтетические ионообменные смолы (КУ-1, КУ-2) и сульфированные угли (сульфоугли). По сравнению с сульфоуглем синтетические смолы обладают большей стойкостью к щелочам и кислотам и высокой обменной емкостью (производительностью).

При катионировании обрабатываемая вода, обогащенная ионами кальция и магния, фильтруется через слой катионита, содержа-

щего щелочной ион Na^+ . При этом происходит обмен катионами воды и катионита. Ионы кальция и магния остаются на катионите, а вода обогащается ионами натрия:



где R^- – радикал катионита.

Исходными данными для расчета натрий-катионитовых фильтров являются их производительность, общая жесткость поступающей на фильтр воды и остаточная жесткость фильтрата после натрий-катионирования. Расчет начинают с подбора диаметра фильтра по скорости фильтрования:

$$V = \frac{Q}{F \cdot a}, \text{ м/ч}, \quad (3)$$

где Q – производительность фильтра, м³/ч; F – площадь фильтрования, м²; a – количество работающих фильтров.

Нормальная скорость фильтрования при жесткости воды до 10 мг-экв/л составляет 15 м/ч. Например, при производительности 15–20 м³/ч принимают к установке один работающий фильтр и один резервный. Из существующих стандартных фильтров выбирают фильтр диаметром $D=1500$ мм, площадью фильтрования 1,72 м² и высотой слоя катионита $H=2,5$ м. Количество товарного катионита, необходимого для загрузки фильтра, определяют по формуле

$$Q_T = \frac{F \cdot H \cdot g}{g_H}, \text{ т}, \quad (4)$$

где g_H – коэффициент набухания; $g_H = (g_1 - g_2)$; g_1 – насыпная масса набухшего в воде катионита, т/м³; g_2 – масса сухого катионита, т/м³.

Например, количество катионита, необходимого для загрузки фильтра при объемном весе катионита в рабочем состоянии 0,42 т/м³, составит $Q_T = 1,72 \cdot 2,5 \cdot 0,42 = 1,8$ т.

Эксплуатация натрий-катионитовых фильтров сводится к проведению взрыхления, регенерации, отмывки и умягчения. Взрыхление необходимо для устранения слеживания катионита и удаления из фильтра посторонних веществ, проводится оно водопроводной или артезианской водой при производительности 30–60 м³/ч в течение 15–20 мин или до полного осветления воды. Регенерация натрий-катионитовых фильтров осуществляется раствором хлорида натрия

(поваренной соли) ступенчато: сначала пропускают 2%-й, затем 8–10 %-е рабочие растворы соли со скоростью 3–5 м/ч. Расход регенерационного раствора должен составлять 1,2 м³ на 1 м³ катионита. При этом расход соли для регенерации катионита составляет около 180–200 г на 1 г-экв поглощенных ионов кальция и магния. Продолжительность подачи регенерационного раствора – 20 минут. Отмывку фильтра с целью удаления из него продуктов регенерации и избытка соли желателен проводить умягченной водой (4–5 м³ на 1 м³ катионита) со скоростью 8–10 м/ч с расходом 30–40 м³/ч (приблизительно 30–50 мин). Катионитовые фильтры следует не реже одного раза в год подвергать ревизии для проверки состояния катионитового слоя.

Заключение. Учитывая особенность качества подземных вод Брестского региона и в целом РБ, традиционная подготовка воды промышленного назначения заключается в обезжелезивании аэрированной воды, а также, по требованию, в последующем умягчении катионированием на ионообменных фильтрах. В последние годы рядом фирм разработаны и успешно внедряются на предприятиях пищевой промышленности, в том числе и молочной, современные способы водоподготовки с использованием мембранных технологий (ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса). Отечественные и зарубежные компании занимаются разработкой автоматизированных систем водоподготовки различной производительности и модификации. Они удобны в эксплуатации, надежны, экономичны и повышают культуру производства.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Журба, М.Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: издание 2-е, переработанное и дополненное: учебное пособие / М.Г. Журба, Л.И. Соколов, Ж.М. Говорова. – Том 1, 2, 3. – М.: Издательство АСВ, 2004. – 256 с.
2. Сооружения водоподготовки. Строительные нормы и правила. Министерство архитектуры и строительства РБ: ТКП 45-4.01-31-2009 (02250). – Минск, 2009.
3. Сооружения водоподготовки. Обезжелезивание подземных вод. Правила проектирования. Министерство архитектуры и строительства РБ: ТКП 45-4.01-201-2010 (02250) – Минск, 2010.
4. Режим доступа: <http://vodopodgotovka.info/> Водоподготовка.

Материал поступил в редакцию 26.05.14

VOLKOVA G.A., ANDREYUK S.V., STOROZHUK N.Yu. Traditional preparation of water of industrial function

Traditional water treatment for industrial use. The article considers methods: aeration, as a preliminary stage for water treatment; removal of iron by filtration; reduction in stiffness method of sodium-cationization.

УДК 628.316

Белов С.Г., Наумчик Г.О.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Введение. Традиционно озон используется для очистки сточных вод от нефтепродуктов, ПАВов, красителей [1, 2, 3]. В настоящее время озонирование в качестве метода очистки предлагается использовать для очистки сточных вод от все более широкого спектра органических загрязнений, таких как лекарственные препараты, пестициды, предконденсаты различных конструкционных полимеров и т.д. [4, 5]. Однако не всегда учитывается эффективность воздействия озона на различные классы веществ, хотя от этого сильно зависит экономическая целесообразность применения озонирования как метода очистки.

Скорость окисления озном различных органических веществ детально исследована в работе [6]. В данной работе приводятся константы скорости реакций с озном различных органических веществ. Но для целей очистки сточных вод от загрязнений данные константы практически неприменимы, поскольку были получены при

проведении реакций не в водной среде, а в различных органических растворителях, реагирующих с озном очень медленно. К ним относятся такие вещества, как уксусная кислота, четыреххлористый углерод, декан и т.д. Скорости реакций озона органическими соединениями в водных растворах в вышеупомянутой работе рассмотрены недостаточно, а других литературных источников, в которых приводятся данные по химизму и скорости реакций озона с различными классами органических соединений, найти не удалось. Тем не менее, представляется чрезвычайно актуальным для целей очистки сточных вод исследовать скорости реакций озона с органическими соединениями в водных растворах при их очень низких концентрациях и нормальных условиях, поскольку именно при таких параметрах происходит очистка сточных вод.

В настоящее время многие фирмы, торгующие озонаторным оборудованием, используют очень упрощенный подход к расчету