

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УМЯГЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД НА ОСНОВЕ АЭРАЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ

Талипов Р.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

В статье представлена разработка комплексной альтернативной технологии умягчения природных вод с возможностью использования ее как самостоятельного метода водоподготовки так и в качестве предварительной стадии обработки для снижения затрат и нагрузки при обработке природных вод на ионообменных установках.

Одним из показателей качества воды, регламентируемых нормативными документами при использовании для её хозяйственно-питьевых или технических нужд различных видов промышленности, является показатель общей жесткости воды. Для доведения его до соответствующих норм, в зависимости от качества исходной воды, применяют реагентный, термохимический, электрохимический, мембранный, ионообменный методы умягчения, а также различные их комбинации.

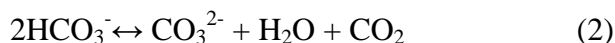
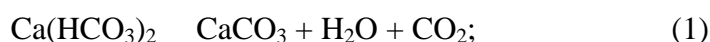
В настоящее время, как в теплоэнергетике, так и других областях народного хозяйства наиболее широко для умягчения природных вод применяется метод ионного обмена. Однако, наряду с гарантированной эффективностью метода ему свойственны некоторые недостатки, основными из которых являются:

- 1) большой расход реагентов на регенерацию ионообменных смол (особенно при обработке воды повышенного солесодержания);
- 2) сброс в природные водоисточники экологически не безопасных регенерационных растворов минеральных солей;
- 3) высокий расход частично умягченной воды на собственные нужды водоподготавливающей установки;
- 4) значительная зависимость экономичности обессоливания от минерализации исходной воды, ограничивающая область применения метода;
- 5) высокая стоимость ионообменных смол.

Поэтому задачей данной работы является разработка комплексной альтернативной технологии умягчения природных вод с возможностью использования ее как самостоятельного метода водоподготовки или в качестве предварительной стадии обработки для снижения затрат и нагрузки при обработке природных вод на ионообменных установках.

На выбор основных направлений исследования повлияли следующие теоретические положения.

Гидрокарбонатная составляющая общей жесткости является компонентом углекислотной системы равновесия [1]:



Увеличение или уменьшение в растворе концентрации какого-либо компонента углекислотного равновесия приводит к соответствующему изменению концентрации других компонентов. Так, если в растворе, находящемся в состоянии углекислотного равновесия, уменьшить каким-либо образом концентрацию свободной углекислоты, то равновесие в уравнении (1) сдвинется вправо, т.е. произойдет распад части бикарбонатных ионов с выделением карбонатных ионов и свободной углекислоты. Образовавшиеся карбонатные ионы в результате реакции с имеющимися в природных водах ионами кальция дают малорастворимый карбонат кальция:



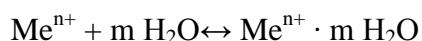
В свете теории электрохимической коррозии рассматривается вопрос о влиянии кальциевой щелочности на образование естественных защитных пленок [2]. Бикарбонатно-кальциевая вода, которая содержит достаточно кислорода и находится в состоянии углекислотного равновесия, в системах холодного водоснабжения образует естественную защитную пленку на катодных участках; этот слой, известный под названием пленки Тильманса, образован в результате смешанного осаждения карбоната кальция и окислов железа. Процесс образования пленки Тильманса протекает в диапазоне значений pH=7-8.5. Если к катодным участкам диффундируют большие количества кислорода, гидроксид железа (II), не обладающий защитными свойствами, быстро окисляется до гидроксида Fe³⁺. При содержании в воде значительного количества бикарбоната

кальция происходит одновременное локальное образование CaCO_3 , который кристаллизуется совместно с различными оксидами железа. При этом образуется естественная защитная пленка, характерная для многих систем, распределяющих поверхностные или предварительно аэрированные подземные воды.

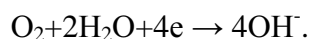
Электрохимическая коррозия сопровождается анодным окислением металла по схеме:



с последующей гидратацией образовавшихся ионов:



и сопряженной реакцией катодного восстановления кислорода:



Образующиеся гидроксиды типа $(\text{Me}^{n+} \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O})$ обладают сорбционными свойствами по отношению к солям жесткости. Образование гидроксид ионов OH^- способствует локальному повышению pH и соответственно инициирует процесс образования карбоната кальция CaCO_3 .

Способность кристаллизации карбоната кальция на поверхностях определяется величиной кристаллографического несоответствия [3]. Чем меньше кристаллографическое несоответствие, тем с большей интенсивностью поверхность инициирует образование зародышей кристаллизующегося вещества, тем меньше пересыщение, при котором это происходит.

Таким образом, на основе анализа теоретических данных об условиях равновесия системы «вода – соли жесткости», представляется возможным разработка комплексной технологии умягчения природных вод с использованием физико-химических и электрохимических методов обработки. Получение суммарного эффекта ожидается при этом за счет создания условий для осаждения солей жесткости проведением следующих процессов:

- десорбцией равновесной углекислоты барботажной обработкой воды;
- использованием материалов с поверхностью, наиболее приспособленной для инициирования процессов кристаллообразования;
- созданием высокощелочной среды с использованием катодных реакций $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$;
- использованием продуктов электрохимической коррозии (гидроксидов) для сорбции солей жесткости.

Таким образом, исходя из приведенных теоретических предпосылок, были проведены соответствующие экспериментальные исследования по влиянию на концентрацию солей жесткости в природной воде барботажной и электрохимической обработки.

В рамках исследования по барботажной обработке природной воды с целью умягчения была поставлена серия опытов по:

- барботажу умягчаемой воды различными газами (азотом, кислородом, аргоном) и воздухом;
- барботажу умягчаемой воды различными газами, при различных температурных режимах (20, 30, 40, 50, 60⁰С);
- барботажной обработке в присутствии контактной массы (из инертных материалов – гранулы полиэтилена, горные породы - кальциево-магниевые карбонаты (таблица 1));
- барботажной обработке природных вод различных источников, характеризующихся различными концентрациями солей жесткости.

Таблица 1

Наименование и химический состав образцов горных пород, испытываемых в качестве контактной массы в процессе барботажной обработки природной воды с целью умягчения

N	Наименование минерала	Составляющие элементы, % масс							
		Ca	Mg	Si	Fe	Mn	Al	Pb	Си
1	Мрамор	30.0	30.0	0.3	0.26	0.1	0.3	-	0.001
2	Бурый кальцит	35.0	0.1	0.3	0.45	0.01	-	0.0003	0.002
3	Кальцит силицированный	35.0	0.1	0.35	0.36	0.05	-	0.0015	0.0025
4	Кальцит доломитизированный	35.0	1.0	0.3	0.03	0.03	-	0.0005	0.002

По результатам проведенных экспериментов были сделаны следующие выводы. Использование для барботажа чистых газов не значительно влияет на эффективность умягчения, поэтому целесообразнее использовать воздух. Присутствие контактной массы и повышение температуры приводит к увеличению степени умягчения природных вод барботажной обработкой.

Использование в качестве контактной массы образцов горных пород - кальциево-магниевого состава увеличивает степень умягчения, по сравнению с использованием в аналогичных условиях в качестве контактной массы инертных материалов (полиэтиленовых гранул). Из числа представленных максимальная глубина умягчения природной воды была достигнута при использовании в качестве контактной массы горной породы – силицированный кальцит. Результаты по аэрационной обработке в присутствии контактной массы силицированный кальцит природных вод различных источников, характеризующихся повышенной концентрацией солей жесткости (25, 18, 9 мг-экв/л) представлены на рисунке 1.

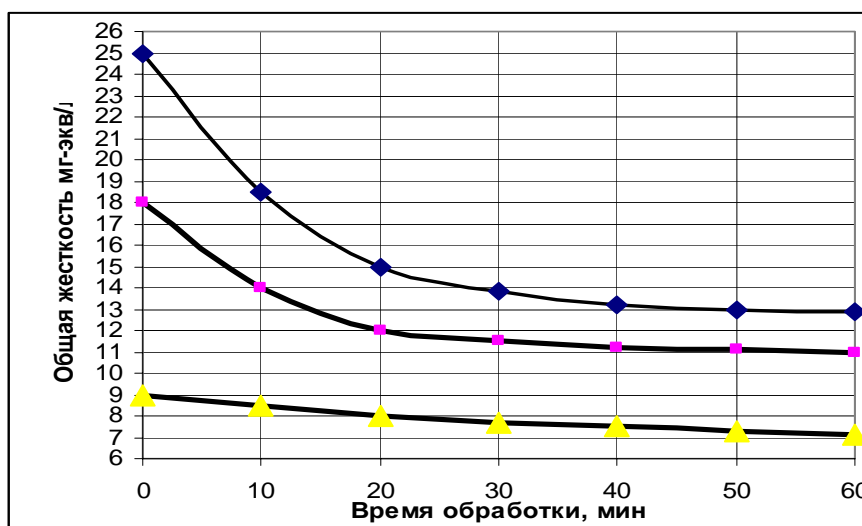


Рисунок 1. Умягчение природных вод различных источников аэрацией в слое контактной массы

В исследованиях по умягчению природных вод с использованием электрохимических методов обработки принципиально важным моментом являлось достижение эффекта умягчения без потребления электрической энергии из внешних источников. С этой целью соответствующие эксперименты проводились на аппаратах (рис.2) принцип которых основан на работе коротко замкнутой гальванопары.

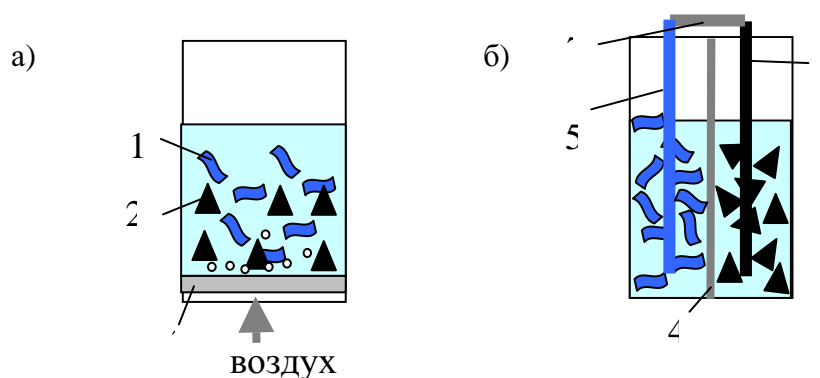


Рисунок 2. Принципиальные схема конструкций электрохимических аппаратов-умягчителей:

1-железная стружка (материал анода);
 2-уголь (материал катода);
 3-диспергирующая керамическая насадка;
 4-диафрагма;

5-железный стержень-электрод;
 6-угольный стержень-электрод;
 7-замыкающая перемычка;

Особенностью аппарата представленного на рисунке 1а является то, что электродные материалы находятся в камере в виде смеси и во время работы аппарата поддерживаются в псевдооживленном состоянии подаваемым воздухом. Аппараты, работающие по аналогичному принципу, достаточно широко распространены в практике водоснабжения и в основном используются для очистки стоков гальванических производств от ионов тяжелых металлов [4]. Условия для умягчения создаются суммарной работой множества гальванопар по всему объему аппарата. В следующей схеме аппарата (рис.1б) – электродные материалы находятся в смежных камерах, разделенных диафрагмой, контакт электродных материалов соответствующих камер осуществляется по внешней цепи путем замыкания соответствующих (контактов) стержней-электродов. В качестве анодного материала в аппаратах использовали железо – сталь марки (Ст-3) в виде стружки – отход металлообрабатывающих производств и в качестве катодного материала - уголь АГ-3.

Результаты предварительной обработки природных вод характеризующихся повышенной общей жесткостью (13 мг-экв/л) в аппаратах по схеме (а) и (б), показали, что при прочих равных условиях ведения процесса максимальная глубина умягчения (5 мг-экв/л) достигалась в аппарате по схеме (а), но при этом, во-первых, наблюдался повышенный расход не только анодного

материала, но и катодного – за счет механического истирания, во-вторых, не представляется возможным регулирование протекающих реакций. В аппарате по схеме (б), умягчение обрабатываемой воды наблюдалось в обеих камерах, причем наиболее интенсивно оно наблюдалось в катодной камере.

С точки зрения дальнейшей интенсификации процесса электрохимического умягчения последующие эксперименты были продолжены на аппарате по схеме (б).

Были проведены эксперименты по определению влияния на эффективность умягчения электрохимической обработкой:

- подачи воздуха в катодную и анодную камеру аппарата;
- последовательности обработки воды в камерах (анодной, затем в катодной, и наоборот);
- материала катода (графит, уголь АГ-3, уголь АГ-3 импрегнированный серебром);
- исходной электропроводности обрабатываемой воды.

По результатам проведенных экспериментов были сделаны следующие выводы:

- целесообразно для увеличения эффективности умягчения электрохимической обработкой дополнительная подача воздуха в катодную камеру;
- нанесение на поверхность катодной загрузки (уголь АГ-3) серебра, способствует интенсификации процесса умягчения за счет повышения вольт-амперных характеристик аппарата;
- наиболее эффективно умягчение воды в электрохимическом аппарате происходит при обработке воды в следующей последовательности, в катодной, а затем в анодной камере аппарата.

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований была разработана конструкция промышленного образца электрохимического аппарата для умягчения природных вод рис.3.

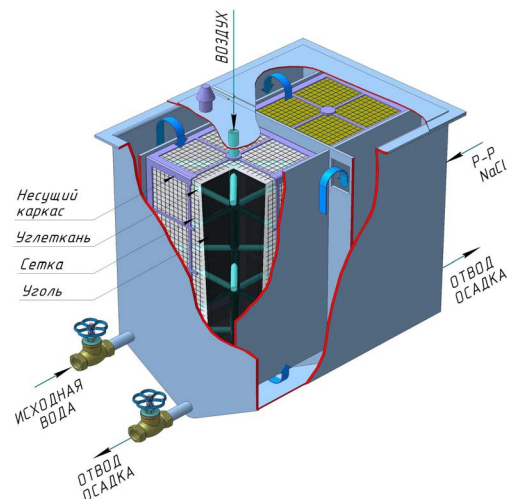


Рисунок 3. Устройство опытно-промышленного образца электрохимического аппарата для умягчения природных вод

На практике была реализована технологическая схема комплексного умягчения природной воды (рис 4) на основе аэрационного и электрохимического метода обработки.

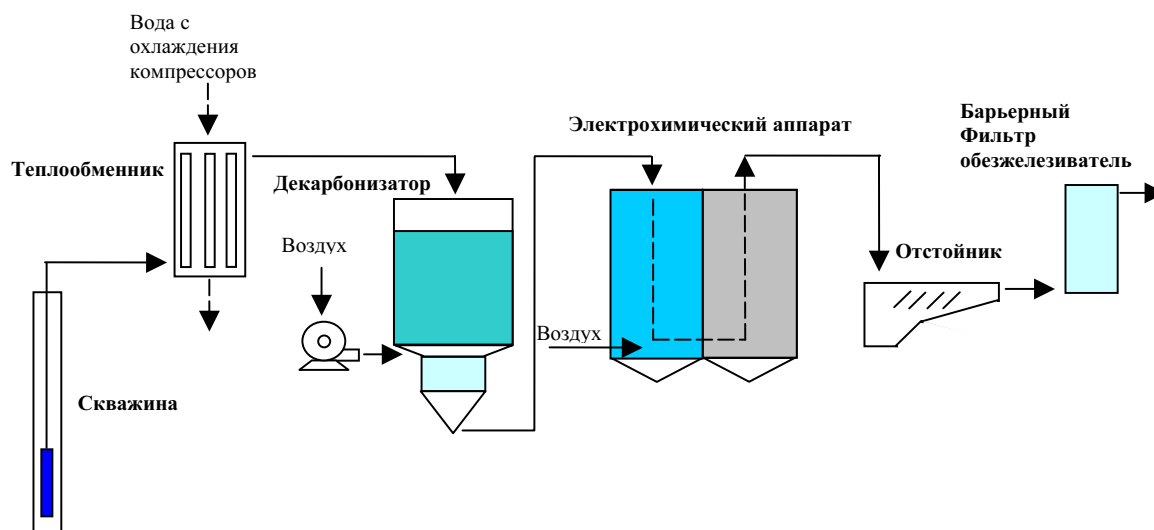


Рисунок 4. Технологическая схема комплексного умягчения природной воды аэрационно-электрохимической обработкой

Исходная артезианская вода предварительно нагревалась до температуры 18-20⁰С. Нагрев осуществлялся путем контакта в пластинчатом теплообменнике артезианской воды с теплыми водами системы охлаждения компрессоров. Далее вода подавалась в блок декарбонизатор насадочного типа. В качестве насадочных

тел использовались пластмассовые кольца размерами 25X25X2 мм высота слоя 800 мм, площадью поперечного сечения 0.25 м². В нижней части декарбонизатора располагался слой контактной массы, в качестве которой использовали карбонатную породу – силицированный кальцит крупностью зерен 30-50 мм. Далее вода подавалась на электрохимический аппарат. В электрохимическом аппарате вода последовательно проходит контактную камеру, затем катодную камеру (сверху-вниз), далее через боковой стабилизационный карман поступает в анодную камеру, снизу-вверх проходит анодную камеру и переливается в боковой карман, далее поступает в тонкослойный статический отстойник и подается на барьерный обезжелезивающий фильтр. Затем предварительно умягченная вода поступает на ионообменные фильтры-умягчители.

Обработкой по данной схеме артезианской воды с исходной общей жесткостью 13 мг-экв/л было достигнуто ее умягчение на 60%. При этом после блока декарбонизатора жесткость воды уменьшилась на 20 %, после катодной камеры на 36 % и анодной – на 4 %.

Таким образом, комплексная технология умягчения природных вод может быть использована в локальных системах водоснабжения как самостоятельный метод водоподготовки или как предварительная стадия обработки перед ионообменными установками.

Литература

1. Кучеренко Д. И., Гладков В.А. Обратное водоснабжение: (Системы водяного охлаждения). М.: Стройиздат, 1980.-с.14-16.
2. Бараке К. и др. Технические записки по проблемам воды. М.:Стройиздат, 1983.-с.36-37.
3. Присяжнюк В.А. Физико-химические основы предотвращения кристаллизации солей на теплообменных поверхностях. С.О.К. №10/2003г.
4. Яковлев С.В., Краснобородько С.В., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987.-с.130-131.