

ТЕХНОЛОГИИ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ВОДИ

ГЛАВА 5. ВЪВЕДЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИТЕ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ТЕЧНИ НЕЕДНОРОДНИ СИСТЕМИ

5.1. Характеристика на водите

Широкото разпространение на водата в живата и неживата природа, вечното и движение и неповторимите ѝ свойства са била обект на широки и задълбочени изследвания векове наред. Водата е жизнено необходима за хора, животни и растения.

Природните води се срещат под формата на три основни вида:

✓ **Атмосферна вода** – водна пара, дъжд, град и др. Атмосферната вода поглъща от въздуха N_2 , O_2 , CO_2 , NH_3 , O_3 , както и фини твърди частици, микроорганизми и др. Съдържанието на вредни компоненти до голяма степен зависи от замърсеността на атмосферния въздух;

✓ **Повърхностна вода** – речни, езерни, блатни и морски води. В тези води преобладават примесите от органичен произход и микроорганизмите. Характерно за нея е, че съставът ѝ се изменя през различните сезони;

✓ **Подземна вода** – разделя се условно на пластова, междупластова, артезианска, пукнатинна и карстова. Тя съдържа повече разтворени минерални вещества, чието количество зависи от дебелината и характера на земните пластовете и от др. фактори. Най-често в нея се съдържат калциеви и магнезиеви бикарбонати и сулфати, алуминиеви и железни съединения и др.

Концентрацията на населението в градовете и развирието на помишлеността и селското стопанство доведоха до значително потребление на чиста вода. В резултат на антропогенната дейност се образуват все по-големи количества отпадъчни води, една част от които се включват непречистени във водоприемниците и силно влошават качеството на водните течения и басейни. Те стават негодни или непълноценни за водоснабдяване, напояване и др. стопански нужди. Поради това опазването чистотата на водните ресурси е един от най-наболелите световни екологични проблеми.

Замърсяването на водите ги прави непригодни при използването им за различни цели и нанася значителни, а често и непоправими щети на цялата природна среда, с която те са в съприкосновение. В замърсените води загиват представители на растителния и животинския организмов свят в близост до замърсени водоизточници.

Замърсяване на водите означава влошаване на състава, качествата и свойствата им, произтичащо от антропогенната дейност, което ги прави вредни, опасни и негодни за човека, животните и растенията, както и за използването им за битови, промишлени или мелиоративни цели [1].

До голяма степен качеството на използваната вода зависи от целите, за които е използвана. Отпадъчните води получавани от повърхностното охлаждане на технологични апаратури обикновено не са замърсени, те се наричат условно чисти (променят само температурата си). Водите използвани за измиване на готовата продукция обикновено са слабо замърсени, а тези които са използвани за транспортиране на суровини и отпадъци имат различна степен на замърсеност.

Съобразно технологичните изисквания е въведена осемстепенна класификация на водата:

- 0 - изворни, питейни води;
- 1 - много чисти води;
- 2 - сравнително чисти;
- 3 - условно чисти (към тях се предявяват само температурни изисквания);
- 4 - силно замърсени (могат да се използват само за транспортни цели в промишлеността);
- 5 - силно натоварени (без наличието на разтворен O_2);
- 6 - извънредно замърсени;
- 7 - отровена вода.

В зависимост от стопанското предназначение на водните течения и басейни в нашата страна те се разделят на следните три категории:

I категория - води за питейно-битово водоснабдяване, за хранителната промишленост, плувни басейни и др.

II категория - води, предназначени за водопой на селскостопански животни, за воден спорт, за културни нужди, рибовъдство и др.

III категория - води, предназначени за напояване в селското стопанство, за промишлено водоснабдяване и др.

Съществува и IV^{-та} категория водоприемници, чиито води не могат да бъдат използвани.

Пределно допустимите концентрации за различните видове замърсяващи вещества за отделните категории води според Наредба №7 са показани в таблица 5.1.

Замърсяващите вещества могат да бъдат обособени в следните 4 групи:

- ◆ атмосферно замърсяване - причинява се от съдържащите се в атмосферния въздух пари, аерозоли и газове;
- ◆ замърсяване предизвикано от продуктите на ерозията на почвата;
- ◆ антропогенно замърсяване в резултат на изпускане във водоемите на битови и промишлени отпадъчни води;
- ◆ вторично биологично замърсяване с продукти от анаеробното разграждане на висша и нисша водна растителност (езера, блата, равнинни реки и др.), замърсяване с азот, фосфор, органичен въглерод и други хранителни елементи.

Таблица 5.1

Пределно допустими концентрации на замърсяващите вещества във водите

№	Показатели	Единица мярка	Категории		
			I	II	III
1	2	3	4	5	6
Група А. Общофизични и неорганични химични показатели					
1.	Температура	°C	Да не надвишава с 3° средната температура за сезона		
2.	Цвят	Градуси	20°. Без видимо допълнително оцветяване		
3.	Мирис	бяла	2	3	3
4.	Активна реакция	pH	6,5...8,5	6,0...8,5	6,0...9,9
5.	Наситеност с кислород	%	75	40	20
6.	Електропроводимост	μS	700	1300	1600
7.	Разтворен кислород	mg/dm^3	6	4	2
8.	Разтворени вещества	mg/dm^3	700	1000	1500
9.	Неразтворени вещества	mg/dm^3	30	50	100
10.	Обща твърдост	$mgeq/dm^3$	7	10	14
11.	Хлорни йони	mg/dm^3	200	300	400
12.	Сулфатни йони	mg/dm^3	200	300	400
13.	Сероводород (свободен)	mg/dm^3	не се допуска		0,1
14.	Желязо (общо)	mg/dm^3	0,5	1,5	5
15.	Манган (общо)	mg/dm^3	0,1	0,3	0,8
16.	Азот	mg/dm^3	0,1	2,0	5
17.	Нитритен азот	mg/dm^3	0,002	0,04	0,06
18.	Нитратен азот	mg/dm^3	5	10	20
19.	Фосфати	mg/dm^3	0,2	1,0	2
20.	Фосфор (общо съдържание като PO ₄)	mg/dm^3	0,4	2,0	3
21.	Селен	mg/dm^3	0,01	0,01	0,01
22.	Берилий	mg/dm^3	0,0002	0,0002	0,0002
23.	Ванадий	mg/dm^3	0,1	0,1	1
24.	Молибден	mg/dm^3	0,5	0,5	3
25.	Барий	mg/dm^3	1	1	4
26.	Бор	mg/dm^3	не се допуска		
27.	Сребро	mg/dm^3	0,01	0,01	0,01
28.	Уран	mg/dm^3	0,6	0,6	0,6
29.	Радий 266	mBk/dm^3	150	150	150

1	2	3	4	5	6
Група Б. Общи показатели за органични замърсяващи вещества					
30.	Органични неразтворими вещества	mg/dm^3	5	15	25
31.	Окисляемост (перманганатна)	mg/dm^3	10	30	40
32.	ХПК (бихроматна)	mg/dm^3	25	70	100
33.	БПК ₅	mg/dm^3	5	15	25
34.	Разтворен органичен въглерод	mg/dm^3	5	12	20
35.	Екстрахируеми вещества	mg/dm^3	0,5	3	5
36.	Органичен азот	mg/dm^3	1	5	10
Група В. Показатели за неорганични вещества от промишлен произход					
37.	Живак	mg/dm^3	0,0002	0,001	0,0
38.	Кадмий	mg/dm^3	0,005	0,01	0,0
39.	Олово	mg/dm^3	0,02	0,05	0,2
40.	Арсен	mg/dm^3	0,02	0,05	0,2
41.	Мед	mg/dm^3	0,05	0,1	0,5
42.	Хром (тривалентен)	mg/dm^3	0,1	0,5	1
43.	Хром (шествалентен)	mg/dm^3	0,02	0,05	0,1
44.	Кобалт	mg/dm^3	0,02	0,1	0,5
45.	Никел	mg/dm^3	0,05	0,2	0,5
46.	Цинк	mg/dm^3	1	5	10
47.	Обща β-активност	mBk/dm^3	750	750	750
48.	Цианиди (лесно разградими)	mg/dm^3	не се допуска	0,05	0,1
49.	Цианиди (общо количество)	mg/dm^3	не се допуска	0,5	1
50.	Флуориди (общо количество)	mg/dm^3	0,5	1,5	3
51.	Свободен активен хлор	mg/dm^3	не се допуска	0,05	0,1
Група Г. Показатели за органични вещества от промишлен произход					
52.	Анионоактивни детергенти	mg/dm^3	0,5	1	3
53.	Феноли (летливи)	mg/dm^3	0,01	0,05	0,1
54.	Нефтопродукти	mg/dm^3	не се допуска	0,3	0,5
55.	Алдрин	mg/dm^3	0,0002	0,0002	0,0002
56.	Пиридин	mg/dm^3	0,2	0,2	0,5
57.	Ксантогенати	mg/dm^3	0,001	0,01	0,1
58.	Сапонини	mg/dm^3	0,2	0,2	1
59.	Стирол	mg/dm^3	0,1	0,2	0,5
60.	Бензол	mg/dm^3	0,5	0,5	1
61.	Формалдехид	mg/dm^3	0,5	0,5	1
62.	Капролактам	mg/dm^3	1	1	1
63.	Фталова киселина	mg/dm^3	0,5	1	5

1	2	3	4	5	6
64.	Фенитротион (Агрив 1500)	mg/dm^3	0,0001	0,0001	0,3
65.	Золон (Агрив 1060)	mg/dm^3	0,0001	0,0001	0,002
66.	Сатурн	mg/dm^3	0,1	0,1	1
67.	Атразин	mg/dm^3	0,25	0,25	2,5
68.	Ласо	mg/dm^3	0,3	0,3	0,5
69.	2,4 Д	mg/dm^3	1	1	5
70.	Севин (Дикарбам)	mg/dm^3	0,002	0,002	0,1
71.	Винилхлорид	mg/dm^3	0,01	0,01	0,001
72.	Дихлоретан	mg/dm^3	1,5	1,5	1,5
73.	Афалон	mg/dm^3	0,5	1,0	1,0
74.	Паторан	mg/dm^3	0,2	2,0	2,0
75.	Димид	mg/dm^3	1,0	1,0	5,0
76.	Рамрон	mg/dm^3	0,5	0,5	1,0
77.	Трефлан	mg/dm^3	1,0	1,0	5,0
78.	Пропанил	mg/dm^3	0,1	1,0	2,0
79.	Дифензокват	mg/dm^3	0,2	1,0	5,0
Група Д. Биологични показатели			олиго	бета мезо	алфа мезо
80.	Сапробност: - индекс на Пантле Бук - индекс на Зеклинка-Марван-Ротщайн	-	<1,5 >60	<2,5 >40	<3,2 >25
81.	Видово разнообразие на макрозообентоса (по Шентън)	-	>3	>2	>1
82.	Степен на изравненост на макрозообентоса	-	>0,7	>0,6	>0,5
83.	Степен на доминиране на макрозообентоса	-	<0,2	<0,3	<0,5
84.	Общ брой на микроорганизмите (пряко броене)	-	<10 ⁵	<5.10 ⁵	<10 ⁶
85.	Общ колититър	cm^3	<0,1	<0,01	<0,001
86.	Ешерихиа колититър – терморезистентни	cm^3	<1,0	<0,1	<0,01
87.	Патогенни микроорганизми	-	не се допускат		

Замърсяващите вещества могат също да бъдат класифицирани и според въздействието си върху водните обекти:

1. **постоянни замърсявания**, при които през годината във водоприемника непрекъснато се заустват непречистени или недостатъчно пречистени отпадъчни битови или промишлени води;

2. **периодични замърсявания**, причинени от сезонни производства или при специфични метеорологични условия. Такива са например замърсените води от преработката на захарно цвекло, промишлен риболов, корабоплаване, атмосферни валежи и др.;

3. **самозамърсяване** на водните обекти, предизвикано от масовото измиране на растителни и животински организми, които населяват водната среда, каквото се наблюдава при планктоновия цъфтеж;

4. **вторично замърсяване**, обусловено от продуктите на разграждане на първоначално постъпилите във водната среда замърсяващи вещества. Понякога метаболитните продукти имат по-силно замърсяващо и токсично действие от изходните замърсители.

Употребената вода за питейно-битови, производствени или др. цели се замърсява с различни вещества и изменя своите естествени физични свойства и химичен състав. Такава вода се нарича отпадъчна [2].

За обработка на отпадъчните води като основен фактор при избор на метод се явява фазовото състояние на веществото. **Фаза** се нарича еднородната част на нееднородна система, ограничена от разделителната повърхност и отделяща се механически.

В зависимост от агрегатното състояние на дисперсната фаза различаваме следните **течни нееднородни системи**:

- а) **суспензия** (течна нееднородна система с твърда дисперсна фаза);
- б) **емулсия** (с течна дисперсна фаза);
- в) **пяна** (с газова дисперсна фаза).

Нееднородните системи се образуват при надробяването, пресяването на твърдите и течните материали, при разтварянето им и други.

Устойчивостта на нееднородните системи е толкова по-висока, колкото е по-фина дисперсната фаза и колкото е по-малка разликата между плътността на фазата и средата.

В днешно време за пречистването на отпадъчни води широко приложение са намерили следните методи: механични, физико-химични, химични и биохимични (табл. 5.2) [3].

Механичното пречистване служи за отделяне на неразтворените вещества с размери по-големи от $1 \cdot 10^{-4}$ *cm*, което се обезпечавя чрез прецеждане, утаяване, филтруване и центрофугиране.

При механичното пречистване се задържат до 60% от масата на неразтворените вещества, а органичната замърсеност се понижава 15...35%. При утаяване на някои видове производствени отпадъчни води се задържат до 95% от неразтворените вещества.

За задържане на различни вещества, плаващи по повърхността на отпадъчните води (масла, мазнини, нефт, смоли, и др.) служат различни съоръжения: масло-, нефто- и смолоуловители.

В много случаи отпадъчните води съдържат много малки частици, които се намират в разтворено състояние и се наричат суспензии. За тяхното отделяне се прибегва до филтруване на водата чрез специални цедки или пясъчно-чакълести и шлакови филтри.

Механичното пречистване се прилага като предварително при използването на др. методи.

Химични и физико-химични методи се прилагат за пречистване на производствените отпадъчни води от колоидни и разтворени вещества.

Към основните химически методи се отнасят: окисление или редуциране на замърсяващите водата вещества, неутрализация с въвеждане в отпадъчните води на вещества с кисела или алкална реакция, с цел обезпечаването в тях на рН в границите 6,5...8,5.

В много от случаите замърсяващите вещества се отделят във вид на утайка.

При физико-химичното пречистване се използват следните методи: коагулация, адсорбция, екстракция, флотация, евапорация, йонитов метод и електрохимически. Изборът на метод зависи от това, в какво състояние се намира веществото - в молекулярно или дисоциирано на йони.

При използването на физико-химичните методи се изгражда реагентно стопанство, складове и други необходими съоръжения.

Таблица 5.2

Методи за пречистване на отпадъчна вода



Биохимично пречистване се осъществява в две основни групи пречиствателни съоръжения:

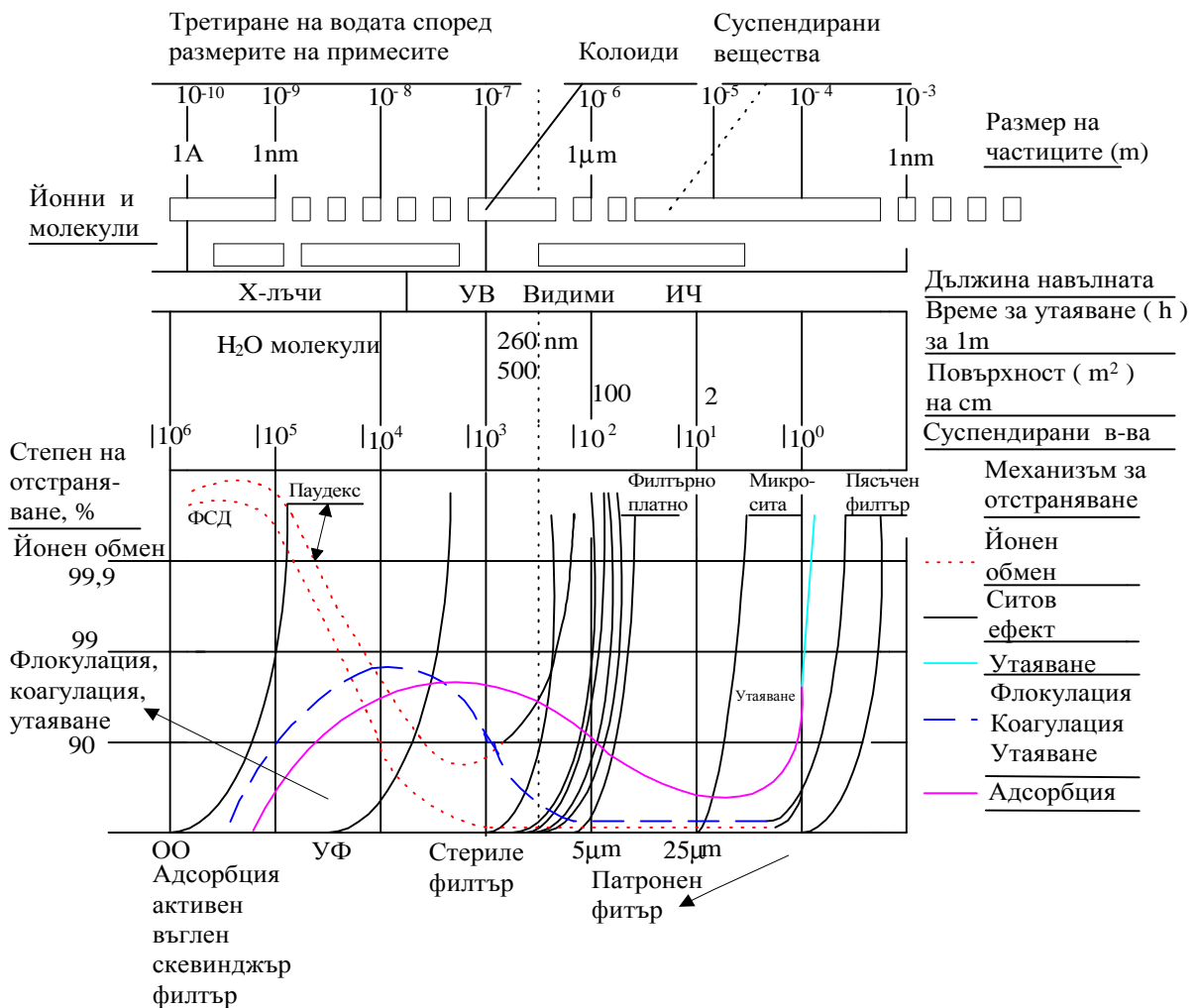
- съоръжения, в които пречиствателните процеси протичат при условия, близки до естествените;
- съоръжения, в които пречиствателните процеси протичат при изкуствено създадени условия.

Към първата група се отнасят напоителните и филтрационните полета, биологичните езера и речните завирявания. В тях пречиствателните процеси протичат в почвата и в естествените водоеми. Микроорганизмите получават кислород основно от въздуха в почвата и водната повърхност чрез реаерация.

За биологично пречистване на отпадъчни води при изкуствени условия се прилагат биофилтри и биобасейни.

Биохимично пречистване се базира на способността на някои микроорганизми да използват за своето развитие органични вещества, съдържащи се в отпадъчните води в колоидно и разтворено състояние. Този метод се прилага след като отпадъчната вода е пречистена от минерални и неразтворими органични вещества.

В природните и отпадъчните води се съдържат различни по размер и състав примеси. Информацията за тях е необходима, за да може да бъде направена технологична оценка на водата и да се избере съответния метод за отстраняване на примесите в нея (фиг. 5.1).

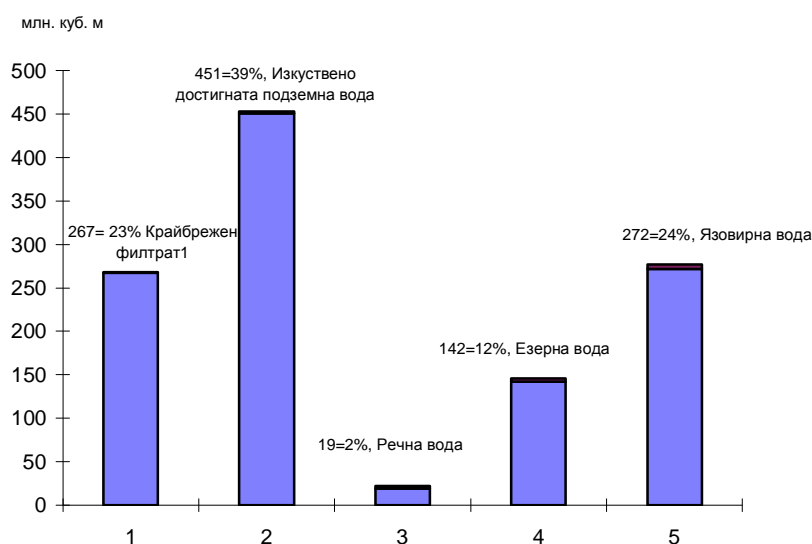


Фиг. 5.1. Видове примеси във водите и методи за отстраняването им [4]

5.2. Основни методи и технологични схеми за пречистване на води

5.2.1. Въведение

За нуждите на водоснабдяването се използват всички видове води. Подпочвената и изворната вода са около 73% от най-важните суровини за водоснабдяване с питейна вода. Тъй като подпочвената вода не навсякъде е в достатъчно количество, колкото е нужно, снабдяването с вода е немислимо без използването на надземна вода (около 27%). Около 2/3 от надземната вода произлиза от брегови филтри и изкуствено достигната подпочвена вода (фиг. 5.2).



Фиг. 5.2. Използване на повърхностната вода за снабдяване с питейна вода [5]

За питейни нужди водата трябва да притежава определени качества, съгласно БДС 2823-83 (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Качествени показатели на питейната вода

ОРГАНИЧНИ ПОКАЗАТЕЛИ	
Показатели	Норма
1	2
1. Цвят по Рубльовската скала, в градуси, не повече от	15
2. Мирис при 20°C, в бала, не повече от	2
3. Вкус при 20°C	Без привкус
4. Мътност, mg/dm^3 , не повече от	1,5

1	2
ФИЗИКО-ХИМИЧНИ ПОКАЗАТЕЛИ	
1. Температура, °C	6...16
2. Обща твърдост, в mg/dm^3 , не повече от	12
3. Активна реакция /рН/	6,5...8,5
4. Окисляемост /перманганатна/, в mg/dm^3 кислород	2,6
5. Амоняк / NH_4^+ /	Не се допуска
6. Нитрити / NO_2^- /	Не се допуска
7. Нитрати / NO_3^- /, в mg/dm^3 , не повече от	50,0
8. Хлориди / Cl^- /, в mg/dm^3 , не повече от	250,0
9. Сух остатък при 105°C в mg/dm^3 , не повече от	1000,0
10. Фосфати / PO_4^{3-} /, в mg/dm^3 , не повече от	0,5
11. Сулфати / SO_4^{2-} / в mg/dm^3 , не повече от	250,0
12. Магнезий / Mg^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	80,0
13. Калий / Ca^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	150,0
14. Общо желязо / $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ /, mg/dm^3 , не повече от	0,2
15. Цинк / Zn^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	5,0
16. Мед / Cu^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	0,2
17. Манган / Mn^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	0,1
18. Флуор / F^- /, в mg/dm^3 , не повече от	1,5
19. Барий / Ba^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	1,0
20. Олово / Pb^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	0,05
21. Арсен / As^{3+} /, в mg/dm^3 , не повече от	0,05
22. Хром шествалентен / Cr^{6+} /, в mg/dm^3 , не повече от	0,05
23. Селен / Se^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	0,01
24. Кадмий / Cd^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	0,01
25. Уран / U^{2+} /, в mg/dm^3 , не повече от	0,6
26. Остатъчен активен хлор след 30-минутен контакт на хлора с водата, в mg/dm^3	0,3...0,4
РАДИОЛОГИЧНИ ПОКАЗАТЕЛИ	
1. Стронций-90 / Sr^{90} /, в mBq/dm^3 , не повече от	3700
2. Радий-226 / Ra^{226} /, в mBq/dm^3 , не повече от	150
3. Обща бета-радиоактивност, в mBq/dm^3 , не повече от	750
МИКРОБИОЛОГИЧНИ ПОКАЗАТЕЛИ	
1. Микробиологично число /бр. колонии, поникнали след 24-часово култивиране на 37°C/, не повече от	50
2. Коли-титър, cm^3 , повече от	100
БИОЛОГИЧНИ ПОКАЗАТЕЛИ	
1. Съдържание на видими с невъоръж. око организми	Не се допуска
2. Съдържание на каквито и да са представители от групата на кръглите червеи /Nematoda/	Не се допуска
3. Съдържание на клетки от фитопланктон, в бр. клетки на cm^3 , не повече от	100
4. Съдържание на сестон, в cm^3/m^3 , не повече от	-

Тези качества се постигат, като се отстранят част или всички примеси или се прибавят някои необходими съставки. За да се приеме най-подходящия метод за подобряване качеството на водата, трябва предварително да се установят точно качествените показатели на необработената вода, а те биват:

1) физични показатели:

◆ **цвет** – този показател на водата зависи от наличието на разтворени и суспендирани вещества в нея.

◆ **мирис** – мирисът е по-осезаем от вкуса. Той се дължи на летливи вещества, които обиковено се срещат в извънредно малки концентрации. Качествено мирисът на водата може да бъде преценен по следната петобална скала [2]:

0 – няма мирис (не се усеща);

1 – много слаб мирис (открива се само в лабораторни условия);

2 – слаб мирис (открива се само ако се обърне внимание на експериментатора);

3 – “забележителен мирис” (осеща се при пиене на водата);

4 – силен мирис (водата е неприятна за пиене);

5 – много силен мирис (водата е негодна за пиене).

За питейни нужди се допускат води с мирис не повече от 2 бала.

◆ **мътност** – мътността може да бъде определена графично или таблично ако познаваме прозрачността, т.к. те са обратно пропорционални;

◆ **вкус** – вкусът на водата се дължи на разтворените в нея соли и газове. В зависимост от техния вид водата бива солена, сладка и кисела. По показателя вкус водата не се нормира, но питейната вода като правило не трябва да притежава вкус;

◆ **температура** – върху температурата на водата оказва влияние съставът на почвата, големината и формата на водосборния басейн, залесеността и др. За питейни цели е най-подходяща вода с температура 6...12°C;

◆ **прозрачност** – показателя прозрачност се прилага за косвено, но бързо определяне на концентрацията на механичните примеси във водата, които могат да бъдат минерални, органични и минерално-органични.

2) **химични показатели** – химичните свойства на природните води имат голямо значение за оценка на качествата на водите. Те зависят от разтворените във водата соли, органични вещества, газове, киселини и основи:

◆ **съдържание на соли:** бикарбонати [$Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ и др.], хлориди [$CaCl_2$, $NaCl$, $MgCl_2$], силикати [$CaSiO_3$, Na_2SiO_3] и др. Общата концентрация на разтворените соли се изразява с т.нар. минерализация на водата. В зависимост от степента на минерализацията на водите биват (по Овчинников, 1955 г.):

• свръхпресни – с минерализация до $0,2 \text{ g/dm}^3$;

• пресни – $0,2...0,5 \text{ g/dm}^3$;

• много слабо солени – $1...3 \text{ g/dm}^3$;

• солени – $3...10 \text{ g/dm}^3$;

• с повишена соленост – $10...35 \text{ g/dm}^3$.

Според преобладаващите аниони Алекин (1970 г.) разделя природните води на три класа: бикарбонатни, сулфатни, сулфитни и хлоридни, а според преобладаващия катион всеки клас се разделя на следните групи:

1 група – води, в които преобладават калциеви йони;

2 група – магнезиеви;

3 група – натриеви и калиеви.

Всяка от тези групи се подразделя още на четири типа, за които са валидни следните условия:

I тип - $[HCO_3^-] > [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$;

II тип - $[HCO_3^-] < [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$;

III тип - $[HCO_3^-] + [SO_4^{2-}] < [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$;

IV тип - $[HCO_3^-] = 0$.

◆ съдържание на газове: най-често срещаните газове във воднодисперсната система са хлор, амоняк, сероводород, въглероден диоксид, кислород и др;

◆ съдържание на органични вещества – най-често срещаните органични вещества са хумусните (хумусни киселини, фулво киселини и др.), представени като истински разтвори, или колоидни системи;

◆ биохимична потребност от кислород (БПК) – той се определя от количеството му, което се изразходва от микроорганизмите в определен интервал от време за аеробно биохимично разлагане на органичните вещества във водата. Най-често се използва БПК₅ (за пет денонощия).

◆ сух остатък – той се употребява за определяне на общото количество на съдържащите се във водата минерални и органични вещества;

◆ киселинна реакция на водата – водните молекули се дисоциират на водородни катиони (H^+) и хидроксидни аниони (OH^-): $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. Когато съдържанието на водородните йони във водата е по-голямо от съдържанието на хидроксидните, тя има кисела реакция $pH < 7$, а когато водородните йони са по-малко от хидроксидните – алкална реакция $pH > 7$. За питейни нужди се допускат води с $pH = 6,5 \dots 8,5$. Реакцията на водата е един от най-важните показатели при избора, оценка и контрол на технологичните процеси.

◆ твърдост на водата – тя се дължи на съдържащите се във водата катиони на калция и магнезия. В зависимост от формата на съединенията, в които участват тези катиони, твърдостта бива карбонатна и некарбонатна. Карбонатната твърдост се изчислява:

а) по концентрацията на HCO_3^- при условие, че

$[HCO_3^-] < [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$;

б) по концентрацията на Ca^{2+} и Mg^{2+} , когато

$[HCO_3^-] > [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$.

В зависимост от количеството на съдържащите се соли водите могат условно да се разделят на: много меки, когато твърдостта им е по-малка от 4

H° ; меки – с твърдост 8...12 H° ; почти твърди – 12...18 H° ; твърди – 18...25 H° ; много твърди – 25...50 H° ; извънредно твърди – над 50 H° .

У нас като единица за твърдост се използва mg/dm^3 или немският градус: 1 $H^\circ = 1 g CaO$ в 100000 g вода = 10 $mg/dm^3 CaO$.

Според изискванията на нашия стандарт питейната вода не трябва да има твърдост, по-голяма от 12 mg/dm^3 или 33,5 H° (1 $mg/dm^3 = 2,8 H^\circ$).

◆ съединения на желязото и мангана – водите който съдържат желязо, променят вкуса си и влошават качествата си. Мангана се среща по-рядко в питейните води от желязото и то обикновено заедно с него. Според БДС 2823-83 водата за питейни нужди не бива да съдържа повече от 0,2 mg/dm^3 желязо (Fe^{3+}), а манган не повече от 0,1 mg/dm^3 .

3) **Бактериологични и биологични показатели** – природните води съдържат голям брой низши и висши организми:

- микроорганизми – патогенни и непатогенни;
- вируси.

Количеството на съдържащите се микроорганизми зависи от подходяща хранителна среда, от температурата на водата, от кислородния режим и др. фактори. В таблица 5.4 е показано количество микроорганизми в различни водоизточници.

Таблица 5.4

Количество микроорганизми в различни водоизточници [2]

Характеристика на водоизточника	Количество бакеррии в 1 cm^3 вода
Изворна вода, защитена от замърсяване	0...200
Изворна вода, незащитена от замърсяване	10...3000
Вода от кладенци, защитена от замърсяване	10...1000
Вода от кладенци, незащитена от замърсяване	до 80000
Чиста езерна вода	до 1500
Чиста речна вода	до 125000
Артезиански води	0

5.2.2. Методи за пречистване на природни води

Когато се говори за пречистване на водата, обикновено се разбира отстраняването на съдържащите се в нея нежелани примеси (колоидни, грубо диспергирани или разтворени). При необходимост от промяна на качествата на водата или когато трябва да и се придадат нови качества, които тя не притежава, се говори за подобряване на качествата на водата. И в единия, и в другия случай е необходимо ясно да се установят броят и характерът на различните операции за нейната обработка.

В табл. 5.5 са посочени най-често прилаганите в практиката методи и средства за обработка на водата. Тези методи могат да служат само като предварителна ориентация при съставянето на технологичната схема. Окончателният избор на метода трябва да се извърши внимателно и грижливо, като се спазят всички условия и изисквания на действащите Норми и правила

за проектиране на пречиствателни станции за питейно-битово и промишлено водоснабдяване

Таблица 5.5

Методи и средства за обработка на водата [1].

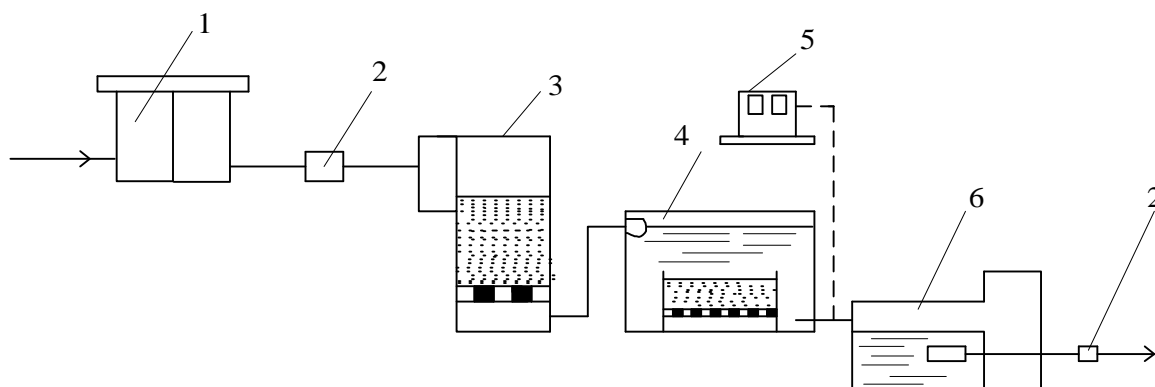
Качествен показател	Методи и средства за третиране на водата
Висока температура	охлаждане в басейни, езера или градирни
Вкус и мирис	хлориране, озониране, аериране, обработка с активен въглен, калиев перманганат, хлорамин и др.
Цвят	хлориране, озониране, коагулиране, утаяване, филтруване, обработка с активен въглен
Твърдост	реагентна обработка с вар, йонен обмен, термична обработка и др.
Суспендирани вещества	коагулиране, утаяване, филтруване
Окисляемост	хлориране, озониране, коагулиране, утаяване, филтруване
Високо съдържание на соли	дестилация, йонен обмен, електролиза, обратна осмоза, замразяване и др.
Киселинна реакция	алкализиране, подкиселяване
Високо съдържание на въглена киселина	аериране, варуване, филтруване
Високо съдържание на сероводород	аериране, хлориране, подкиселяване, озониране
Съдържание на амоняк, нитрити и нитрати	хлориране, йонен обмен, биохимично филтруване, адсорбция с активен въглен
Съдържание на <i>Fe, Mn</i>	аериране, варуване, катиониране, каталитично отделяне, бикарбонатно филтруване, озониране, обработка с $KMnO_4$ и др.
Бактериално замърсяване	хлориране, озониране, обработка с ултравиолетови лъчи и др.

5.2.3. Технологични схеми за пречистване на природни води

Технологичните схеми за пречистване и подобряване качествата на природните води включват различни съоръжения, като те могат да се класифицират по степента и методите на обработка, вида и броя на технологичните процеси и характера на движението на водата.

Според степента на обработка на водата технологичните схеми биват за пълно и частично пречистване. Схемите за пълно пречистване се прилагат при питейно и промишлено водоснабдяване, а схемите за частично пречистване – при промишлено и селскостопанско водоснабдяване. Според метода на обработка технологичните схеми биват реагентни и безреагентни, ъответно с или без коагулиране на водата. Безреагентните технологични схеми се използват както за частично, така и за пълно пречистване на водата. В първия случай те включват като основен технологичен процес или само естествено утаяване, или само грубо филтруване през едрозърнести филтри. Във втория

случай те включват задължително бавни филтри или хидроциклони в комбинация с предварително утаяване, грубо филтруване или едновременно утаяване и филтруване (фиг. 5.3).



Фиг. 5.3. Технологична схема с бавни филтри [6]

1 – входно разпределителна камера; 2 – измервателно устройство; 3 – предварителен филтър; 4 – бавен филтър; 5 – хлораторна инсталация; 6 – резервоар за чиста вода

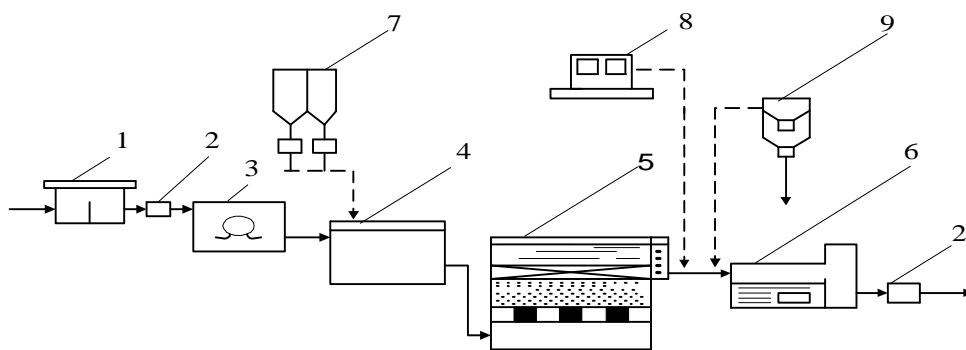
В зависимост от броя на технологичните процеси схемите се разделят на едностъпални, двустъпални и многостъпални, а в зависимост от повторемостта на провеждане на даден технологичен процес – на двустепенни, тристепенни и многостепенни. Броят на стъпалата и степените в дадена технологична схема зависи от качеството на природната вода и изискванията на консуматора. За частично пречистване на водата обикновено се прилагат едностъпални технологични схеми, включващи единствено утаяване или филтруване. За пълно пречистване на водата при малка мътност се прима едностъпална схема на филтруване на водата, а при голяма мътност – двустъпални схеми с последователно утаяване и филтруване.

При изключително големи мътности се прилагат технологични схеми с утаяване в една степен, последвано от филтруване в две степени или утаяване в две степени и филтруване в една степен. Първата схема се прилага обикновено при обработка на водата без коагулиране; водата след утайките постъпва в едрозърнести филтри и след това в бавни филтри за пълно пречистване. Втората схема се използва при химична обработка на водата, като първата степен на утаяване се осъществява преди внасянето на реагентите.

В зависимост от характера на движение на водата технологичните схеми се разделят на безнапорни и напорни. Безнапорните се използват за водоснабдяване на населени места и големи промишлени предприятия, а напорните – за водоснабдяване на цехове и малки промишлени предприятия.

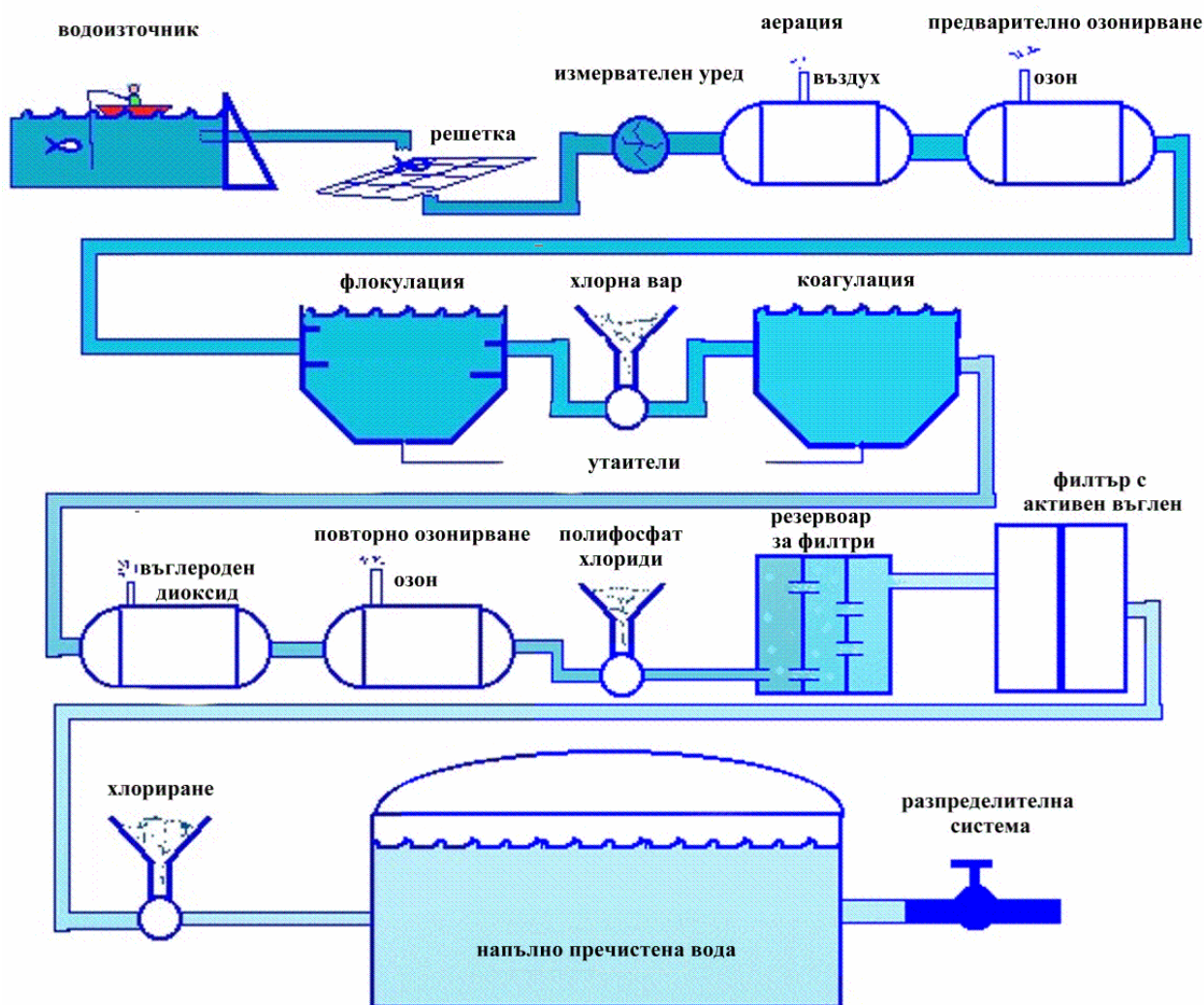
На фиг. 5.4 е показана най-често прилаганата технологична схема за пълно пречистване на водата. В резултат на химичната обработка на водата технологичните процеси протичат интензивно и много ефективно.

Изборът на технологична схема за пречистване на природни води се базира по технико-икономически съображения, като се имат предвид качествата и съставът на суровата вода, изискванията на консуматора, геоложките условия на площадката, конструктивните особености на необходимите пречиствателни съоръжения и производителността на станцията.



Фиг. 5.4. Едностъпална технологична схема с контактни избистрители [6]
 1 – входно разпределителна камера; 2 – измервателно устройство; 3 – микросита;
 4 – смесител; 5 – контактен избистрител; 6 – резервоар за чиста вода; 7 – съдове за
 реагентен разтвор; 8 – хлораторна инсталация; 9 – съдове за флуориране

На фиг. 5.5 е дадена примерна схема за пречистване на природни води.



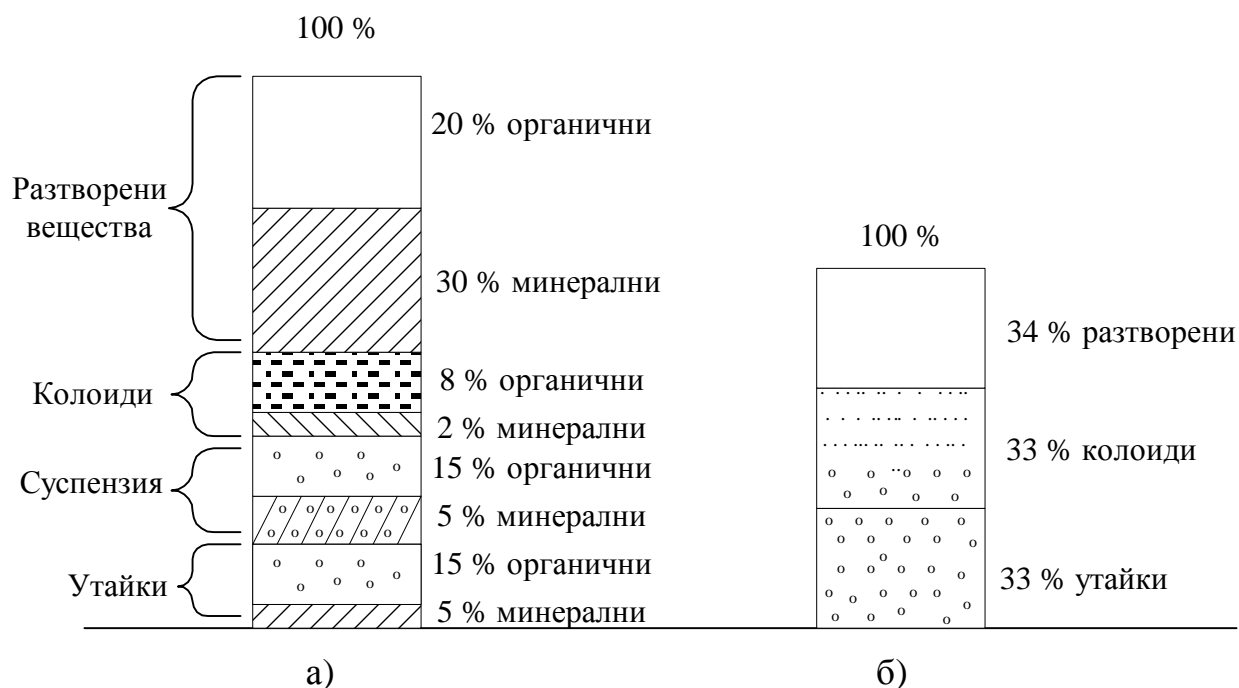
Фиг. 5.5. Примерна схема за пречистване на природни води [7]

5.3. Основни методи и технологични схеми за пречистване на битови отпадъчни води

5.3.1. Теоретични основи на пречистването на битови отпадъчни води

Към битовите отпадъчни води (БОВ) се отнасят водите от кухните, тоалетните, баните, пералните, заведенията за хранене, болници и т.н. Тези води се формират от жилищните и обществените сгради и от битовите помещения на промишлените предприятия. Когато БОВ са замърсени предимно с физиологични отпадъци от тоалетните, те се наричат фекални, а замърсените с домакински отпадъци – домакински.

БОВ са еднородни по състав. Установено е, че неводните компоненти в тях се намират почти поравно в разтворено и неразтворено състояние. От неразтворените примеси 42% са от минерален произход и 58% от органичен. На фиг. 5.6 е показано схематично съотношението на органичните и минералните замърсявания, намиращи се в разтворено и неразтворено състояние.



Фиг. 5.6. Схема на разпределение на примесите в битовите канални води [1]
а) фракционен състав на всички примеси; б) фракционен състав на органичните примеси

Количеството на БОВ и на замърсяващите вещества, които се съдържат в тях, се изменят както през отделните сезони и месеци на годината, така и през различните часове на денонощието. Обикновено от октомври до май концентрацията на замърсителите в БОВ е по-голяма в сравнение с останалото време на годината. Тя е най-голяма през сутрешните, обедните и вечерните часове, а най-малка около 3...4 часа сутринта.

Концентрацията на замърсяващите вещества (масата на съответното вещество, отнесено към единица обем вода) може да се определи най-точно

чрез вземане на водни проби, които се подлагат на химичен или друг вид анализ веднага на място или в лабораторни условия по определени методи.

При определяне по теоретичен път чрез изчисляване на вероятната концентрацията на замърсителите, които е възможно да попаднат в БОВ се препоръчват определени норми, отнасящи се до количеството на замърсителите, които е възможно да се получат от един жител за едно денонощие. Понятието денонощна норма на замърсяване, което е предизвикано от 1 жител на дадено населено място е въведено от руския професор и еколог С. Н. Строганов през 1923 г. Той е предложил и стойностните значения на тези норми (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Норми за количеството на замърсяването, получено от един жител на дадено населено място за едно денонощие [7]

Показател	Количество на замърсяване, g/(ж.д)	
	съвременна норма	по Строганов
Неразтворени вещества (общо)	65	35...60
БПК _п неутаена	75	
БПК _п утаена	40	40...50
БПК ₅ неутаена	54	
БПК ₅ утаена	35	35
Азот в амониеви соли (преизчислен на чист азот)	8	7...8
Фосфор (преизчислен като P ₂ O ₅)	3,3	1,5...1,8
Хлориди	9	8,5 – 9
Средства за миене	1,6	-
СПАВ	2,5	-

От таблицата се вижда, че редица от числените стойности на показателите отразяващи замърсеността на водите, предизвикано от физиологичните нужди на човека, не са се изменили. Такива са азотът в амониевите соли, хлоридите, фосфорът. В същото време са се появили нови видове замърсители като СПАВ и различни средства за миене.

При изчисляване на концентрацията на замърсителите в БОВ по отделните показатели с помощта на въведените норми се използва формулата:

$$C = \frac{a \cdot 1000}{q} = \frac{N \cdot a \cdot 1000}{Q_{cp.d}}, mg / dm^3, \quad (5.1)$$

където C е предполагаемата концентрация на замърсяващите вещества в получаваните БОВ, mg/dm^3 ;

q – отводнената или предлаганата норма за отпадъчно водополучаване от 1 жител за денонощие, $dm^3/(ж.д)$;

$Q_{cp.d}$ – средното денонощно количество на получаваните БОВ от населеното място, dm^3/d ;

a – норма за замърсяването по съответния показател, предизвикано от 1 жител за денонощие, $dm^3/(ж.д)$;

N – броят на жителите в населеното място;

1000 – коефициент за превръщане на грамовете в милиграми.

От формулата следва, че концентрацията C на замърсяващите вещества за всеки един от представените в таблицата компоненти е толкова по-ниска, колкото е по-голяма регламентираната норма за количеството получавана отпадъчна вода от един жител на денонощие.

В много случаи БОВ от градските канализационни мрежи са най-често смесени с различни по произход и количество промишлени отпадъчни води (ПОВ), което е целесъобразно стига в ПОВ да не се съдържат силно токсични вещества, които след това да затруднят биологичното пречистване на смесените води в градската пречиствателна станция.

Средната концентрация на смесените БОВ и ПОВ за всеки показател на замърсеност се определя по формулата за среднотежестната зависимост:

$$C_{\text{средно}} = \frac{\sum Q_1 C_1 + Q_2 C_2 + \dots + Q_n C_n}{\sum Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n}, g / m^3, \quad (5.2)$$

където $C_{\text{средно}}$ е средната концентрация на съответния замършител в смесената отпадъчна вода, g/m^3 ;

C_1, C_2, \dots, C_n – концентрация на дадения замършител във всеки един от потоците, g/m^3 ;

Q_1, Q_2, \dots, Q_n – разход или количество на отпадъчната вода във всеки един от потоците, m^3 .

По формула (5.2) може да се определи средната концентрация по отношение на БПК, неразтворени вещества и др. показатели.

За да се определи качеството на отпадъчните води (ОВ), в практиката се прилагат физични, химични, биохимични и бактериологични методи. Данните от тях са необходими за проектиране на пречиствателни станции, изучаване състоянието на приемниците, в които се включва пречистената вода, проверяване работата на отделните съоръжения за пречистване на водата и третиране на утайките.

Изследванията се извършват системно по определена методика, с оглед да се получат най-верни резултати.

По-важните показатели, които се определят за всяка водна проба, са температурата, общото количество на неразтворените вещества (НВ), общия сух остатък (ОСО), рН на водата, биохимично потребният кислород (БПК), химично потребният кислород (ХПК), азотът в амониите соли, фосфатите, хлоридите, повърхностноактивните вещества (ПАВ), съдържанието на нефтопродукти, маслата, радиоактивните вещества и др.

Главната цел на пречистването на отпадъчните води е опазването на водните ресурси от замърсяване. Основните методи за пречистване са:

- ✓ механични;
- ✓ физико-химични;
- ✓ химични;
- ✓ биологични.

Механичното пречистване може да се интензифицира чрез предаерация, биокоагулация, с активна утайка, или избистряне през суспендиран слой флокули. Същността на механичното пречистване на ОВ се състои в прецеждане, утаяване и филтруване.

При използването на физико-химичните методи се изгражда реагентно стопанство, складове и др. необходими съоръжения.

Биологичното пречистване се осъществява в две основни групи пречиствателни съоръжения:

1. съоръжения, в които пречиствателните процеси протичат при условия, близки до естествените:

2. съоръжения, в които пречиствателните процеси протичат в изкуствено създадени условия.

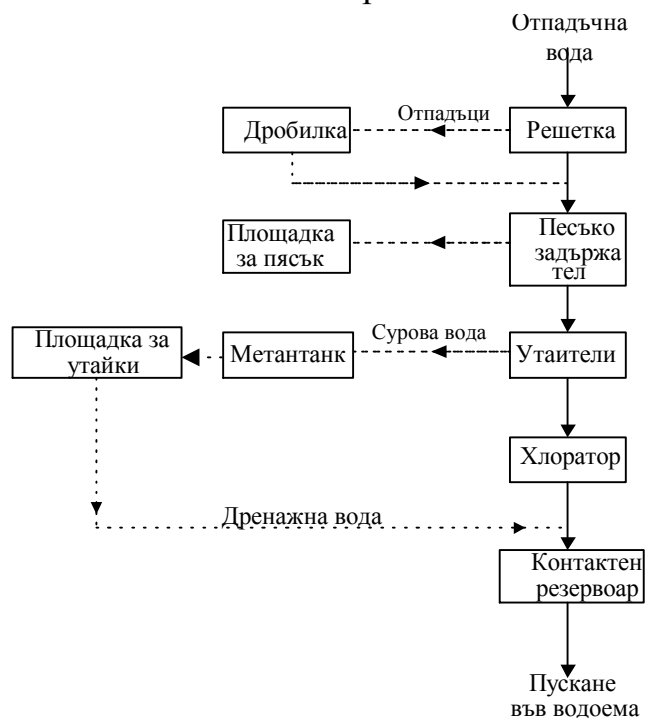
Към първата група се отнасят напоителните и филтрационните полета, биологичните езера и речните завирявания. В тях пречиствателните процеси протичат в почвата и естествените водоеми.

При изкуствени условия се прилагат различни видове биофилтри и биобасейни.

В много случаи повишените изисквания към качествата на биологично пречистените ОВ налагат те да бъдат допречистени. ОВ са бактериално замърсени. Преди да се заустват в приемника, те трябва да се дезинфекцират.

5.3.2. Технологични схеми за пречистване на битови отпадъчни води

След като се определи необходимата степен на пречистване, според количеството и замърсеността на ОВ се подбират методите и съоръженията за постигане на желания ефект, т.е. уточнява се технологичната схема. Ако количеството на ОВ не е голямо се приема технологичната схема от фиг. 5.7.



Фиг. 5.7. Схема за механично пречистване на отпадъчни води [8]

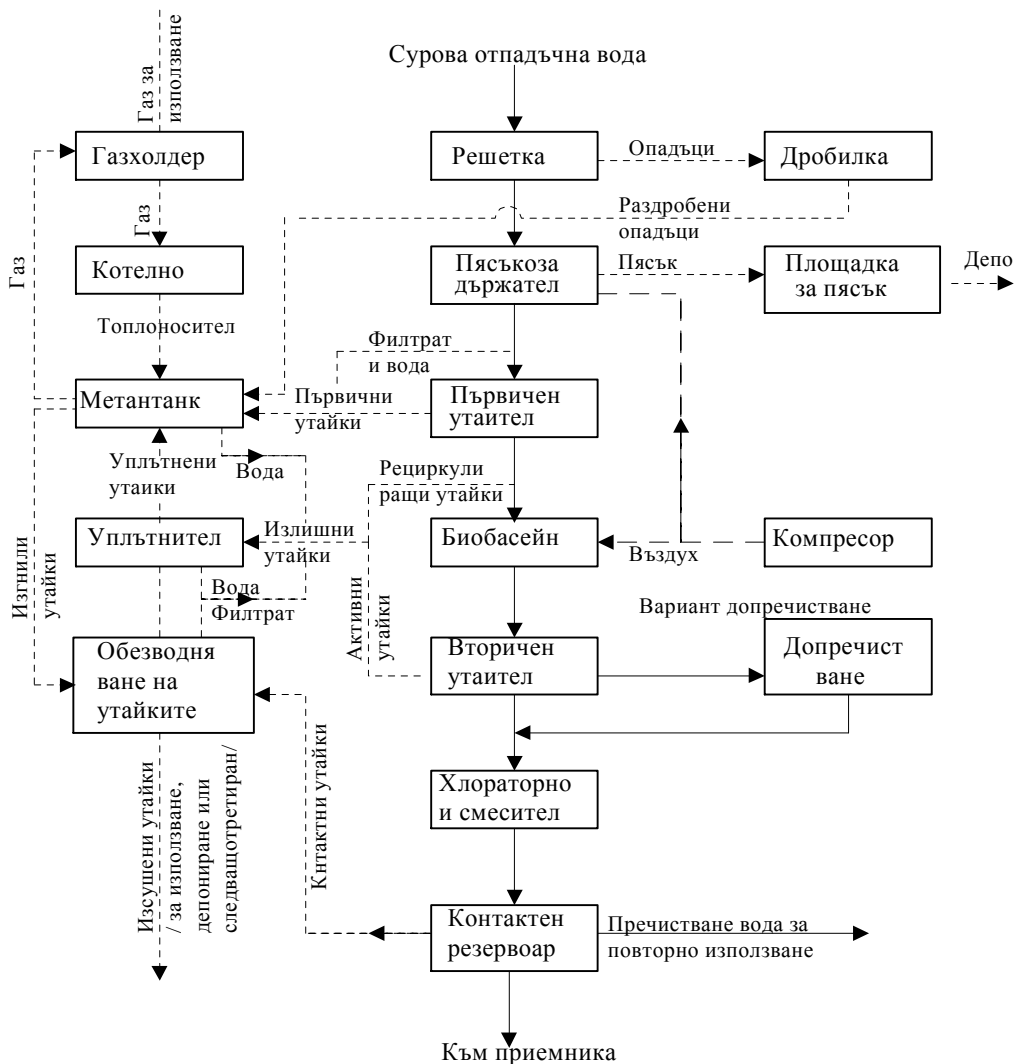
Фигура 5.7 включва следните съоръжения:

- решетка, която задържа едрите влачени материи от органичен и минерален произход;
- песъкозадържател, който задържа по-тежките примеси от минерален произход;
- утайтели, в които се утаяват (предимно) органични вещества;
- хлораторно стопанство с контактен резервоар за обеззаразяване на ОВ;
- метантанк, открити изгниватели или изсушителни площадки за изсушаване на изгнилите утайки.

Много често като вариантни решения вместо метантанкове се предвиждат двуетажни утайтели.

За пречистване на водни количества до $50 \cdot 10^3 \text{ m}^3/d$, се предвижда биологично пречистване с биологични филтри (биофилтри). Той се поставя след съоръженията за механично пречистване.

При по-големи количества ОВ (над $50 \cdot 10^3 \text{ m}^3/d$) се прилага следната технологична схема (фиг. 5.8).



Фиг. 5.8. Схема за биологично пречистване на отпадъчни води с биобасейн [8]

При нея механично пречистване се извършва с различни конструкции решетки, песъкозадържатели, предаератори и първични утайтели. Задържаните

груби материали от решетките се обработват в дробилки, които след това се изпращат пред утаителя. Утайките се пясъци се изпращат на пясъчни площадки. От механичното съпало ОВ постъпват в биобасейни, където се аерират и органичните вещества се минерализират в аеробни условия със съдействието на микроорганизми (активна утайка).

След това водите преминават във вторични утаители, където активните утайки се отделят, като значителна част от тях се връщат чрез препомпване в биобасейните, смесват се с водата и се аерират с въздух чрез пневматични или механични аерационни системи.

Пречистената вода след обеззаразяване се зауства във водоприемника.

В практиката се прилага и пречистване с напоителни и филтрационни полета.

За всеки отделен случай изборът на най-подходяща технологична схема се извършва в зависимост от конкретните условия, след технико-икономическа обосновка, санитарни и екологични съображения.

5.4. Основни методи и технологични схеми за пречистване на промишлени отпадъчни води

5.4.1. Теоретични основи на пречистването на промишлени отпадъчни води

В промишлените предприятия се образуват и отделят три вида ОВ: производствени, битови и атмосферни.

Производствени отпадъчни води (ПОВ) се получават при използването на водата както за технологични нужди, при което непосредствено участва в производствените операции, така и за най-различни спомагателни нужди като охлаждане на производствената апаратура, транспортиране на суровината и др.

Водата използвана в производствения процес обикновено променя своите физични, химични, бактериологични и др. качества. Измененията на качествата на водата се изразяват преди всичко в увеличаване съдържанието на разтворените и суспендирани вещества, изменението на рН, цвета, а така също и температурата.

Производствените отпадъчни води, получени в резултат на използване на водата непосредствено в технологичните операции, са силно замърсени главно с отпадъци от производството и полупродуктите, използвани в производствения процес. Те имат изключително разнообразен състав. Замъряващите вещества се намират в суспендирано, колоидно и разтворено състояние. ПОВ от много отрасли на промишлеността съдържат и специфични токсични вещества като: цианид, тежки метали включително и радиоактивни отпадъци от преработката на уран, бактериологични замърсители от кланици, кожарски заводи и др. предприятия.

Битовите отпадъчни води постъпват от административно-битовите сгради и санитарните възли на производствените сгради на предприятията. Те съдържат същите замърсяващи вещества, както градските БОВ.

Атмосферните отпадъчни води от незамърсената територия на завода се отвеждат със самостоятелна мрежа или съвместно с условно чистите води и се заустват във водоприемника без пречистване. Атмосферните води попаднали върху технологичните инсталации, резервоари, паркове и др. могат да се замърсят с различни продукти. Обикновено те се отвеждат в обща мрежа (дъждовна-производствена) със замърсените производствени води и изпращат във водоприемника след съответното пречистване.

За да може ПОВ да се пречистват най-ефективно и икономично, в много случаи е необходимо в едно и също предприятие да се изградят няколко канализационни системи за отвеждане на различните видове ОВ. Изборът на схемата на канализацията се извършва въз основа на технико-икономически изследвания и отчитане на конкретните условия: количеството и състава на различните ОВ, изискваната степен на пречистване, възможността за съвместното им пречистване и др.

В самостоятелна мрежа се обединяват следните замърсени води [9]:

- а) слабо замърсен ПОВ, съдържащи едно или няколко замърсяващи вещества;
- б) ПОВ, съдържащи токсични вещества;
- в) кисели ПОВ;
- г) отпадъчни води, съдържащи нефт и нефтопродукти;
- д) лошо миришещи ОВ и т.н.

При липса на рязко изразени замърсители всички замърсени ОВ се отвеждат в една обща мрежа, като се отчита взаимодействието на различните замърсяващи вещества и опасността от образуване на токсични или взривоопасни газове и тежки утайки.

Ако производствените води не се нуждаят или не се поддават на биохимично пречистване, битовите отпадъчни води се отвеждат и пречистват самостоятелно. Когато сравнително голямо количество ПОВ са замърсени с органични вещества, но без бактериално замърсяване, е целесъобразно БОВ да се отвеждат самостоятелно. Те могат да се отвеждат заедно с производствените води, когато последните са замърсени с биохимично разграждащи се органични вещества и се нуждаят от дезинфекция преди пускането във водоприемника [6].

ПОВ, замърсени само с минерални вещества, могат да бъдат включени в битовата канализация в отделни случаи, когато по икономически съображения за тях не е целесъобразно да се строи самостоятелна канализационна мрежа.

Количеството и съставът на ПОВ са основните показатели, въз основа на които се определя необходимата степен и методите за тяхното пречистване.

В отделните промишлени предприятия се образуват твърде различни по количество ПОВ. В някои се отделят едва няколко l/s , а в други те достигат до няколко m^3/s . Общото количество на ПОВ се определя от вида и количеството на произвеждата продукция, а така също от технологията на производството и използваното оборудване.

Количеството на ПОВ, което се отделя от единица продукция за отделни предприятия с един и същи производствен профил, варира в широки граници според различни фактори като дебита на водоизточника, качествата на технологичното оборудване, възприетата схема на водоснабдяване и др. Освен това количеството на ПОВ в едно и също предприятие може да варира значително както през различни дни и сезони, така и през различните часове на денонощието.

5.4.2. Определяне необходимата степен за пречистване на отпадъчни води

За определяне на необходимата степен на пречистване се налага за всеки конкретен случай да има подробни данни [2] за дебита и състава на отпадъчните води, както и за водоприемника, в който те ще се заустват. Пречистването трябва да бъде съобразено със санитарните изисквания за заустване на отпадъчни води във водоприемника. Правилното изчисляване на степента на пречистване дава възможност да се съкратят капиталните вложения за изграждане на пречиствателните съоръжения, като се използва максимално самопречиствателната способност на водата във водоприемника.

1. Определяне необходимата степен на пречистване по съдържанието на неразтворени вещества

Необходимата степен на пречистване по съдържанието на неразтворени вещества практически се използва за изчисляване на съоръженията за механично пречистване (решетки, микросита, пясъкозадържатели, първични утаители), в случай че се осъществява само механично пречистване.

2. Определяне необходимата степен на пречистване по съдържанието на разтворен кислород

Определянето на необходимата степен на пречистване по баланса на разтворения кислород дава да се определи максимално допустимата стойност на БПК (БПК_n или БПК₅) на пречистената отпадъчна вода при заустването във водоприемника на базата на условието: да бъдат удовлетворени изискванията за минимално допустимо съдържание на кислород във водоприемника в критичната точка.

3. Определяне необходимата степен на пречистване по допустимото увеличаване на температурата на водата във водоприемника

Спазва се правилото след изпускането на ОВ температурата на водата във водоприемника да не надвишава с повече от 3°C средната температура през най-горещия период.

4. Определяне необходимата степен на пречистване по изменението на стойността на рН

При заустване във водоприемниците на отпадъчни води, съдържащи неразтворени киселини или основи, се наблюдава изменение на рН на водата във водоприемника. Киселините взаимодействат с $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, които се намират във водата на водоприемника, като намаляват по този начин алкалността на водата и повишават съдържанието на свободната въглеродна

киселина. При заустване на алкални води те неутрализират свободната въглеродна киселина и хидрогенкарбонатите, които се намират във водата на водоприемника.

5. Определяне необходимата степен на пречистване по съдържанието на вредни вещества

Съдържанието на вредни и отровни вещества във водата на водоприемниците и в заустваните отпадъчни води се определя от принципа на лимитиращия показател на вредност (ЛПВ), който характеризира най-вероятното неблагоприятно въздействие на всяко едно вещество.

Санитарното състояние на водоприемника при заустването на отпадъчните води, съдържащи вредни и отровни вещества се счита за удовлетворително, ако се спазват две основни условия:

1) устойчивостта на пределнодопустимата концентрация на всяко вещество, влизащо в определен ЛПВ, е намалено толкова пъти, колкото единици вредни вещества присъстват в отпадъчните води и във водоема;

2) сумата от концентрациите на всички вещества, изразени в проценти от съответната пределно допустима концентрация за всяко вещество отделно, не превишава 100%:

$$\sum_{i=1}^i \frac{C_{\text{вв}}^i}{C_{\text{д}}^i} \leq 1, \quad (5.3)$$

където $C_{\text{вв}}^i$ е концентрацията на i -то вредно вещество в мястото на заустване, g/m^3 ;

$C_{\text{д}}^i$ – пределната допустима концентрация на съответното вредно вещество, g/m^3 ;

i – броят на вредните вещества с един и същ ЛПВ.

Всяко вредно вещество (при условие, че присъства едновременно с други вещества с един и същ ЛПВ) трябва да има концентрация в мястото на водоползване, изразена чрез

$$C_{\text{вв}}^i \leq C_{\text{д}}^i \left(1 - \sum_{i=1}^{i-1} \frac{C_{\text{вв}}^i}{C_{\text{д}}^i} \right), g/m^3. \quad (5.4)$$

Вредните вещества с различни групи ЛПВ се пречистват в различна степен. При определяне степента на пречистване се определя първо степента на пречистване на най-трудно отстраняваното вещество.

ГЛАВА 6. ФИЗИКО-ХИМИЧНО ПРЕЧИСТВАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ

6.1. Коагулационно пречистване на отпадъчни води

6.1.1. Същност на процеса коагулация

Коагулацията е един от основните методи за физико-химично пречистване на отпадъчни води, намиращ широко приложение в практиката. Чрез нея се отстраняват съдържащите се в отпадъчните води замърсители в колоидно, финосуспендирано, йонно и молекулно състояние, които не могат да се отстранят в традиционно използваните съоръжения за механично пречистване, чрез съутаяване, което настъпва от сорбционни, йонообменни и химични взаимодействия [10].

Съутаяването се извършва във всички стадии на кристализационния процес. Примесите могат да се сорбират на повърхността на растящите кристали, в повърхностни и подповърхностни дефекти и др. В процеса на нарастване на флокулите разтворените вещества могат да образуват комплексни съединения, да участват в окислително-редукционни, хидролизни и солватационни процеси [11].

Процесът коагулация може да се осъществи самостоятелно в технологичната схема за пречистване на водата преди процесите утаяване и филтруване или в комбинация с един от тях. В първия случай коагулацията се извършва в специални камери за реакции, а във втория – съответно в суспензионните сепаратори и контактните избистрители [6].

Коагулирането е процес, при който частиците на твърдата фаза в колоидната система се слепват помежду си и вследствие на увеличеното си тегло постепенно се утаяват.

Вследствие на коагулирането водата се освобождава от съдържащите се в нея колоидни и други примеси, което довежда до пълното и избистряне и до частично или пълно обезцветяване.

Съвременната представа за строежа на колоидните частици се изгражда на основата на абсорбционния подход с отчитане на възможните химически взаимодействия при формирането на частиците.

Колоидните частици притежават голяма относителна повърхност. Благодарение на това те адсорбират част от разтворените във водата йони. Непосредствено лежащите върху повърхността на частиците йони се наричат повърхностноядрени или потенциалообразуващи. Те придават на частицата (ядрото) електрически заряд, наречен термодинамичен потенциал (e -потенциал), равен на техния сумарен заряд. Вследствие на електростатичните сили повърхностно ядрените йони превличат към себе си йони с противоположен заряд.

Под въздействието на температурни промени колоидните частици извършват постоянно безпорядъчно движение, наречено брауново. При това движение те задържат тънък слой вода (адсорбционен слой), в който попадат част от противойоните. Ядрото с адсорбционния слой образува гранула. Останалата част от противойоните формира дифузния слой, който при движението на частицата изостава от гранулата. По такъв начин на границата между двата слоя се образува свободен, некомпенсиран заряд от потенциалобразуващи йони, наречен електро-кинетичен потенциал (χ -потенциал). Гранулата и дифузния слой образуват мицел. На фиг. 6.1 е показан строежът на мицела на железния хидроксид $Fe(OH)_3$, получен при хидролиза на железен хлорид $FeCl_3$. На графиката е показано изменението на напрежението в електрическото поле.

С ординатата $m-n$ е означен термодинамичния потенциал, а с $p-q$ - електрокинетичният. На границата на дифузния слой в точка r потенциалът е равен на нула [2].

Стойността на χ -потенциала ($\Delta\Pi$) може да се определи чрез резултатите от микроелектрофоретични изследвания:

$$\Delta\Pi = \frac{4nhv}{DH} \quad (6.1)$$

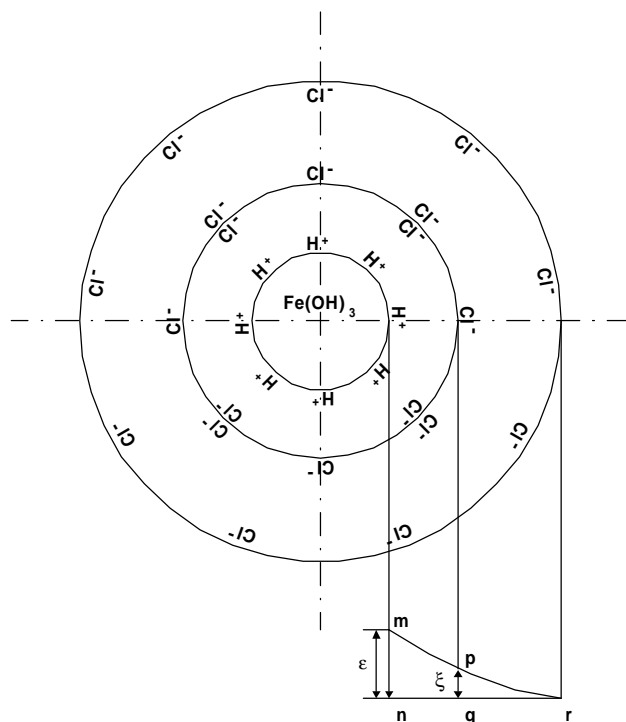
където h е вискозитетът на течността;

v - скоростта на частиците;

D - диелектричната константа;

H - градиента на потенциала.

Големината на χ -потенциала на частицата характеризира способността и да коагулира и се явява основен критерий за пълнотата на протичане на процеса.



Фиг. 6.1. Строеж на мицела на железен хидроксид. Схема на двойния електрически слой [10]

Наличието на електричен потенциал става причина за отблъскването на частиците една от друга. Но освен силите на отблъскване съществуват и сили на привличане - вандерваалсови сили, които имат молекулярен произход. Те се появяват, когато силите на отблъскване се сведат до нула или до определен минимум и разстоянието на частиците стане достатъчно малко.

Намаляването на електрокинетичния потенциал на една колоидна система може да стане чрез внасянето на друг колоид, частиците на който имат противоположен заряд, но то може да се постигне и в резултат на увеличаване на концентрацията на електролита във водата. При увеличаване концентрацията на електролита все по-голям брой противойони преминават от дифузния в адсорбционния слой, което понижава потенциала на колоидните частици и създава условия за коагулирането им. Способността на електролитите да предизвикват коагулация е толкова по-голяма, колкото по-висока е валентността на коагулиращия им йон и колкото по-голяма е тяхната концентрация. Прекомерното увеличаване на концентрацията на електролита обаче може да влоши условията на коагулиране вследствие на презареждане на гранулата (смяна на знака на потенциала) [2].

За да се ускори коагулацията във водата се внасят химични реагенти - коагуланти. Действието на коагулантите се свежда до следното:

- химично взаимодействие на коагулатора със солите формиращи карбонатната твърдост, при което се получава хидроксид - колоидна система с положителен заряд;

- взаимна коагулация, при която отрицателния електричен заряд на природните колоидни частици се неутрализира от положителния заряд на колоидните частици на хидроксида;

- образуване на утайка, вследствие на агломерирането на природните колоидни частици на хидроксида.

6.1.2. Видове коагуланти

Най-често използваните коагуланти в практиката са: алуминиев сулфат $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, алуминиев хлорид $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, железен сулфат $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, железен хлорид $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, магнезиев сулфат $MgSO_4$, алуминиев оксихлорид $Al(OH)_5Cl$, калциеви соли CaO , $Ca(OH)_2$ [12, 13].

Соли на алуминия: *Алуминиевият сулфат* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ е с плътност $1,62 \text{ g/cm}^3$, относителното му тегло – $1,05 \dots 1,10 \text{ t/m}^3$, а разтворимостта му във водата при 20°C е 326 g/dm^3 . Препоръчва се използването му в интервал на $\text{pH} = 4,5 \dots 7,5$. Той се получава чрез обработка на глини и боксити със сярна киселина [2, 8, 10].

Алуминиевият оксихлорид $Al_2(OH)_5Cl \cdot 6H_2O$ представлява частично хидролизирано съединение с повишени адсорбционни свойства. Той се получава чрез разтваряне на утайка от $Al(OH)_3$ в $0,5 \dots 1\%$ -ен разтвор на солна киселина. Има по-добра коагулационна и флокулационна способност, голяма скорост на образуване на флокули, по-малка степен на повишаване на съдържанието на соли във водата, не изисква повишаване на алкалността на

водата, по-широк диапазон на действие и в редица случай прилагането му е свързано с по-малко разходи [14...17].

Железни соли: *Железният хлорид* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ се произвежда във форма на тъмни кристали с метален блясък. Той е силно хигроскопичен с плътност $2,8 \text{ g/cm}^3$ и има разтворимост във вода при 20°C . Ефикасен, но твърде агресивен реагент [2, 8].

Железният сулфат $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ се получава чрез обработка на желязо със сярна киселина. Представлява светлозелени кристали, покрити с жълта оксидна корица. При 20°C има разтворимост 265 g/dm^3 , плътност 3 g/cm^3 и относително тегло $1,9 \text{ t/m}^3$, $\text{pH} > 9$. Най-често се прилага съвместно с хлор в масово съотношение 1:8 [2, 8].

Железният ферисулфат $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ се получава чрез хлориране на разтвор от железен сулфат. Намира ограничено приложение като коагулант подари повишената агресивност и трудности, свързани с дозирането му [2].

Магнезиеви соли: *Магнезиевият хлорид* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ се използва за пречистване на отпадъчни води от производството на полистирол и води замърсени с емулгирани масла, при $\text{pH} = 11$. С намаляване на pH разтворимостта на магнезиевия хлорид във водата се увеличава. При 20°C разтворимостта му е 9 mg/dm^3 , а плътността – $2,4 \text{ g/cm}^3$ [8].

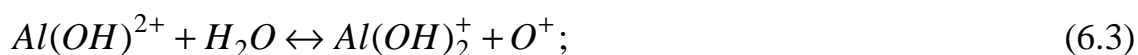
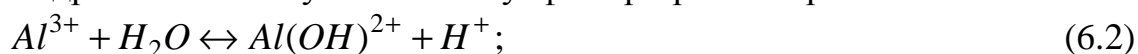
Калциеви соли. *Негасената вар* CaO се използва за омекотяване на водата или за повишаване нейната алкалност. Обикновено се използва като спомагателен коагулант заедно със соли на желязото и по-рядко на алуминия. Значително по рядко се използва самостоятелно и то след гасене чрез добавяне на различно количество вода. Разтворимостта на варта във вода е много малка, затова тя се добавя във водата не като разтвор, а във вид на суспензия, най-често в концентрация 5...7% [2].

6.1.3. Фактори оказващи влияние върху метода коагулация

Според Б. В. Дерягин [10] за да настъпи коагулация в дадена хетерогенна система, достатъчно е да се осигурят условия за коагулиране на самия коагулант. Силата на отблъскване на частиците зависи от степента на заряда на най-слабо заредения колоид. По тази причина вандерваалсовите сили могат да се проявят както между частиците с нулев заряд, така и между частици с относително висок заряд, от една страна и внесени в колоидната система слабо заредени частици от друга.

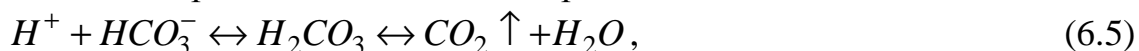
При хидролиза на алуминиев сулфат, на железен сулфат или на железен хлорид се получават слабо заредени колоиди на алуминиев хидроксид $Al(OH)_3$ и железен хидроксид $Fe(OH)_3$.

Хидролизата на алуминиевия сулфат при $\text{pH} > 6$ протича така:



Образувания при хидролизата алуминиев хидроксид представлява слабо зареден колоид, който неутрализира отрицателните заряди на глинестите или почвените частици и предизвиква коагулация.

Отделените при хидролизата водородни йони понижават рН на системата и влошават условията за коагулиране. При наличие на бикарбонатни йони част или всички водородни йони встъпват в реакция с тях:



без да се влошат условията за коагулиране.

Ако концентрацията на HCO_3^- е малка, т.е. водата има малка естествена алкалност, за да се осигури неутрализирането на свободните водородни йони, се използват алкални добавки - вар $Ca(OH)_2$, сода Na_2CO_3 и др.

При добавка на сода реакцията има вида:



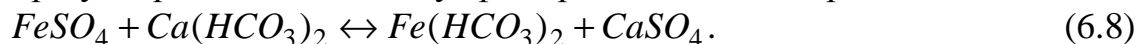
а при добавка на вар:



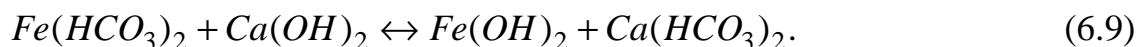
От реакция (6.6) се вижда, че най-голямо количество въглеродна киселина се получава при неутрализирането на отделящите се водородни йони със съдържащите се във водата бикарбонатни йони (6.5). В този случай на един водороден йон се пада една молекула въглероден диоксид. При използването на сода количеството въглеродна киселина е два пъти по-малко, докато при използването на вар въобще не се отделя въглеродна киселина (6.7). Следователно най-ниски стойности на рН се получават в първия случай, във втория - рН ще се повиши, а в третия - стойността на рН ще бъде най-голяма.

Обикновено хидролизата на алуминиевия сулфат се придружава с образуването на колоиди на някои основни соли на алуминия – $Al(OH)SO_4$ и $Al(OH)_4SO_4$.

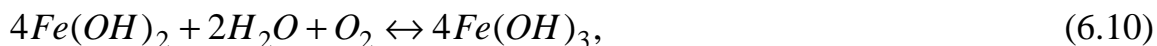
При употреба на железен сулфат протича следната реакция:



Хидролизата на желязото се ускорява значително с добавянето на гасена вар:

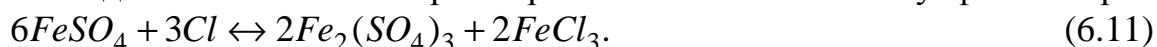


При наличието на кислород във водата железният хидрат постепенно се окислява:



полученият хидроксид на желязото се отделя във вид на червено-кафява утайка.

Като отрицателна страна при използването на железен сулфат за коагулиращо средство може да се посочи нуждата от втори реагент - $Ca(OH)_2$ и усложняването във връзка с това на реагентното стопанство. Това неудобство се избягва до известна степен чрез обработката на железния сулфат с хлор:



В този случай използването на гасена вар отпада.

Необходимите (оптимални) дози на коагулантите се определят опитно. Опитите да се състави общовалидна формула за определяне на дозите не са

дали желания резултат, поради голямото разнообразие на факторите, които оказват влияние върху коагулирането.

Дозите на коагулиращите средства варират в твърде широки граници. По литературни данни за различните видове са:

- За алуминиевия сулфат: използва се в сух вид или като разтвор с концентрация около 50% [18]; с концентрация 130...150 mg/l; в текстилната и целуозно-хартиената промишленост – 250 mg/l при рН 4,0...6,5 [19]; в памукотекстилната – 100...500 mg/l [9].

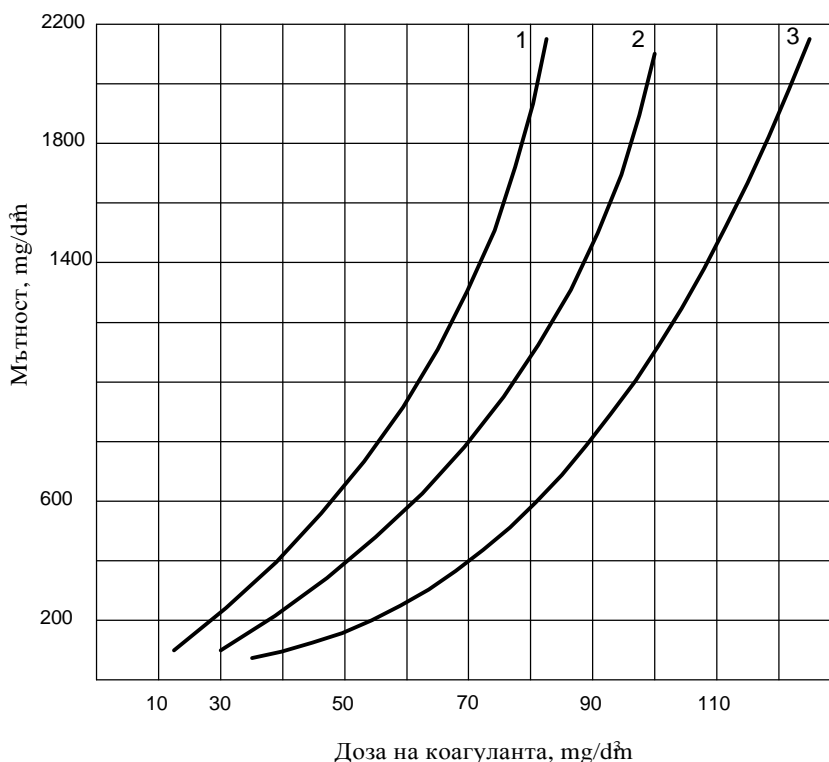
- За железния хлорид: разтвори с концентрация – 35...45% и се намалява до 10...15% [20]; при битовите отпадъчни води – в концентрация 200 mg/l и рН = 6,6; в памукотекстилните предприятия концентрацията варира от 100...500 mg/l [9].

- За железния сулфат: в количество 100...500 mg/l с рН интервал 1...4 [9, 21].

- За варното мляко: количеството на $Ca(OH)_2$ зависи от алкалността на замърсените води, обикновено е в границите 200...400 mg/l [18]; 2...8% [22]; 5...7% [15]; 100 mg/l [21].

Дозирането на реагенти е отговорен етап от обработката на водите, т.к. постигането на оптималната доза оказва пряко влияние върху качествата на пречистената вода и икономичността на технологичния процес. Недостигът на реагенти може да влоши условията за протичане на технологичните процеси, а излишъкът – да наруши рестабилизацията на замърсителите и да предизвика вторичното и замърсяване.

За предварителни изчисления дозите на безводния алуминиев сулфат могат да се определят ориентировъчно в зависимост от мътността на водата по показаните на фиг. 6.2 или от таблица 6.1.



Фиг. 6.2. Графики за определяне дозата на коагуланта
1 - груби суспензии; 2 - средна доза; 3 - фини суспензии

Таблица за определяне на дозата на коагуланта

Мътност на водата, mg/dm^3	Доза на алуминиев сулфат или железен хлорид, mg/dm^3	Мътност на водата, mg/dm^3	Доза на алуминиев сулфат или железен хлорид, mg/dm^3
100	25...35	801...1000	60...90
101...200	30...45	1001...1400	65...105
201...400	40...60	1401...1800	75...115
401...600	45...70	1801...2200	80...125
601...800	45...70	2201...2500	90...130

За води с малка мътност и голяма осветеност определената по мътност доза се коригира ако се окаже по-малка от определената по формулата:

$$D_k = 4 \cdot \sqrt{C}, \quad (6.12)$$

където D_k е дозата на коагуланта по безводен продукт, mg/dm^3 ;

C - цветността на водата в градуси по платино-кобалтовата скала.

При недостатъчна алкалност на обработваната вода процесът на коагулиране на алуминиевия хидроксид протича бавно или въобще не протича. В такъв случай алкалността на водата трябва изкуствено да се повити с добавянето на гасена вар, калцирана сода и др. Дозата на алкалната добавка се определя по формулата:

$$D_a = e_a \left(\frac{D_k}{e_k} - A_{\min} + 1 \right), \quad mg/dm^3, \quad (6.13)$$

където e_a е еквивалентното тегло на алкалния реагент в $mg/mgeq$ (за варта - 28, за натриевата основа - 40, за содата - 53);

D_k - максималната доза на коагуланта в безводно активно вещество в mg/dm^3 ;

e_k - еквивалентното тегло на коагуланта в $mg/mgeq$ (за алуминиевия сулфат - 57, за железен хлорид - 54, за железен сулфат - 67);

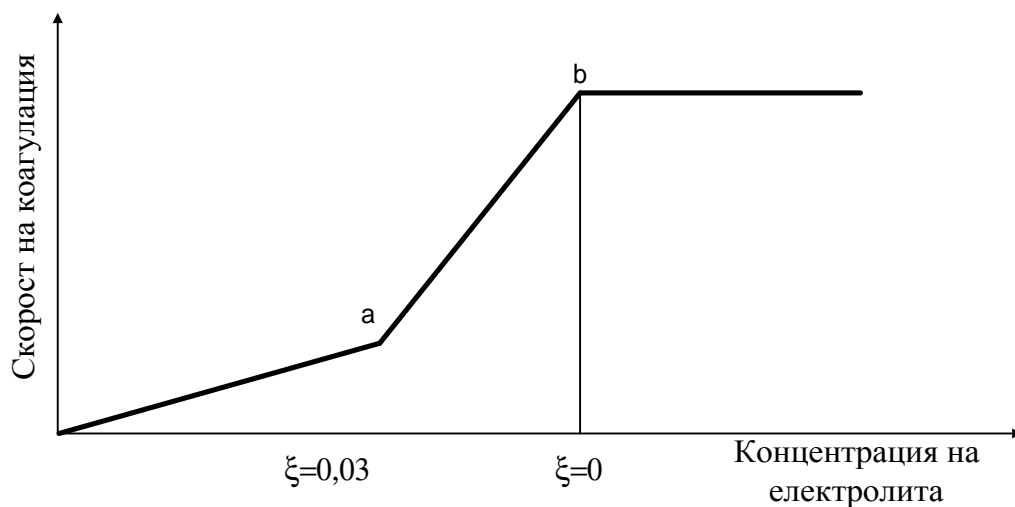
A_{\min} - минималната алкалност на водата в $mgeq/dm^3$.

Ако за D_a се получи отрицателна стойност, това означава, че резервната алкалност на водата е достатъчна и не е необходимо добавянето на алкален реагент [2].

При протичането на коагулацията се различават две фази. Първата се означава като "скрита" (перкинетична) коагулация, при която видимо не се забелязва намаляване степента на дисперсност на системата. С последващо прибавяне на електролит се достига нестабилно състояние на колоида и се наблюдава образуване на агрегати. Този втори стадий на процеса се нарича "явна" (ортокинетична) коагулация.

Скоростта на коагулацията представлява числото на агломерирани частици за единица време в единица обем. В началото на процеса при прибавяне на незначителни количества електролит тази скорост е нула. При определена концентрация на електролита, наречена "праг на коагулацията", скоростта на процеса започва да расте пропорционално на концентрацията на

въведения електролит. Ако се проследи стойността на χ -потенциала, коагулацията не започва в изоелектричното състояние на системата, т.е. когато стойността на χ -потенциала е нула, а започва по-рано (фиг. 6.3).

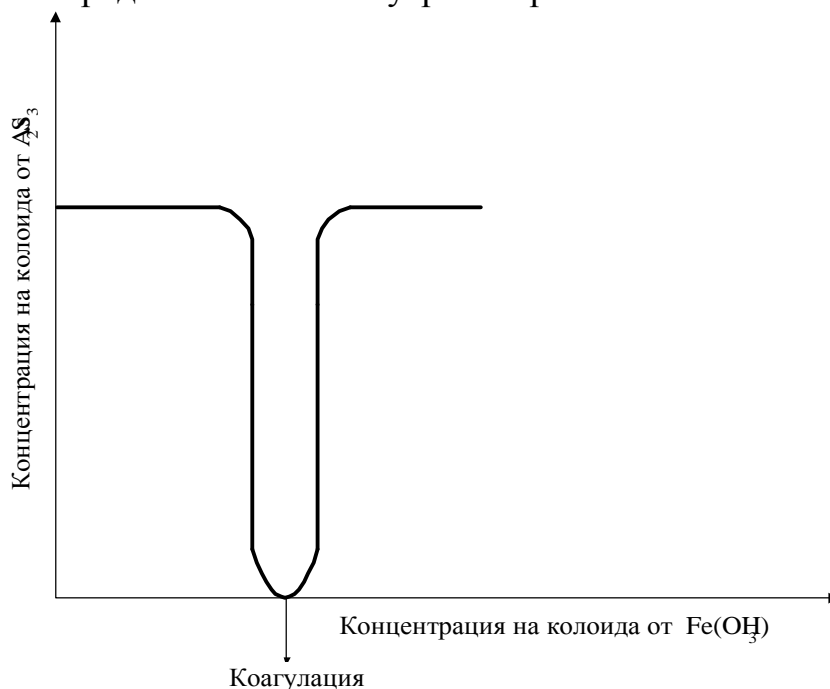


Фиг. 6.3. Влияние на концентрацията на електролита върху скоростта

Графиката показва, че скоростта на коагулация расте пропорционално на внесения електролит до изоелектричното състояние, където тя е максимална (точка b). След това тя не зависи от концентрацията на коагуланта.

Установено е, че коагулиращата сила на йоните нараства извънредно много с увеличаване на тяхната валентност. При равни други условия е доказано, че отношението на праговете на коагулация за едно, две и три валентни йони е обратно пропорционално на шестата степен на валентността.

При взаимна коагулация, предизвикана от смесване на два противоположно заредени колоидни разтвора, за разлика от електролитната коагулация, зависимостта е двустранна (фиг. 6.4). Оптималната скорост на процеса е при такова съотношение между концентрациите на двата разтвора, при което техните заряди напълно се неутрализират.



Фиг. 6.4. Взаимна коагулация на хидрофобни колоиди

Основните фактори, които влияят на коагулацията, може да се разделят на химични и физични.

Химичен фактор е влиянието на рН, чиято оптимална стойност зависи не само от катиона, използващ се в качеството на коагулант (алуминиев, феро- или ферийон), но също така и от съпътстващия ги анион. Влиянието на рН се отразява върху степента на протичане на хидролизните процеси на използвания коагулант, също и върху хидролизата на колоидните примеси, т.е. оптималната стойност на рН при коагулация зависи не само от условията за образуване от коагуланта на съответните хидроксиди, но зависи и от химичната природа на отстраняваните от водата примеси. Влиянието на стойността на рН оказва съществено влияние върху дзета потенциала (ДП), респ. върху ефективността на коагулационния процес по същия начин, както и концентрацията на коагуланта и другите съдържащи се във водата йони. Ефективно действие има при рН – 5,5...8,5. При недостиг на коагулант добър пречиствателен ефект може да се получи при рН - 5,2...6,7, а при предозиране задоволителен ефект ще има при рН – 7,6...8,3 [23]. От това може да се направи извода, че предозирането е не само свързано с преразход на реагенти, но и със съществено влошаване на пречиствателния процес, особено при отпадъчни води с променлива стойност на рН. Друг химичен фактор е дозата на коагуланта. Оптималната доза на коагулиращите средства има важно значение. Когато има недостиг не се получава пълна дестабилизация на носещите електрически товар замърсяващи частици, а при излишък се наблюдава отново стабилизация на замърсителите [10].

Физичните фактори, които влияят върху коагулационния процес, са температурата, продължителността и честотата на разбъркване на течността, мътността на разтвора.

Влиянието на температурата е свързано със скоростта на хидролизния процес на коагулантите. При ниски температури хидролизата намалява чувствително и коагулацията протича слабо, а при температура под 5...6°C хидролиза почти не протича [6]. Това се дължи на забавеното Брауново движение и намаления брой на взаимно сблъскващите се частици, на намалението на адхезионните сили и здравината на флокулите, увеличаването на вискозитета на течността и др. От температурата зависи скоростта на образуване на флокулите и техните размери. Установено е, че влиянието на температурата върху коагулационния процес се проявява в различна степен и зависи преди всичко от вида на пречистваните отпадъчни води и използваните коагулиращи средства [10, 14, 15]. По опитни данни на “Водгео” – Москва, дозата на коагуланта при обработка на проба, съдържаща 300 mg/dm³ глинести частици, е намалена два пъти при промяна на температурата от 3 на 28°C. Установено е също, че това влияние намалява с намаляване на мътността. При води с малка мътност и висока цветност се наблюдава обратна зависимост. Ефектът се подобрява значително при увеличаване на мътността [10, 24].

За първата фаза на процеса - перкинетичната коагулация, оптималната честота на разбъркване при лопаткови бъркалки е 20...30 min⁻¹ при продължителност 3...5 min, докато при пропелерните се препоръчва 5...10 min⁻¹ в продължение на 1...2 min [20].

6.1.4. Съоръжения за коагулация

Една класическа коагулационна инсталация се състои от три части: В смесителния басейн чрез дозиращи помпи при висока скорост в тръбите и интензивно разбъркване към пречистваните ОВ посредством центробежни помпи или налягане се дозират подходящите химикали (коагулатор и/или флокулант). В прикачения коагулационен басейн водата умерено се задвижва, за да се получат добре седиментиращи и филтруеми коагулати. В утайтелния басейн, най-често кръгъл с фуниеобразно утайтелно пространство, могат да се седиментират коагулантите.

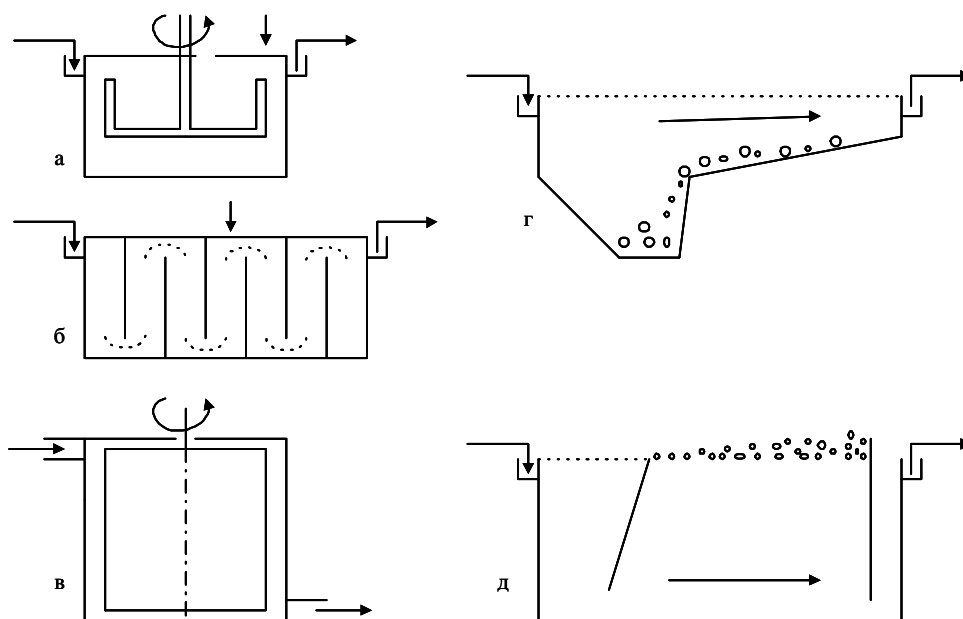
На фиг. 6.5 са показани най-често срещаните се днес форми на утайтелни и коагулационни реактори (а, б, в), както и седиментационни и флотационни реактори (г, д) по схематичното пречистване на Хан [25]:

а – Механично разбъркван коагулационен реактор: Флуидните частици и реагента се смесват веднага в общия обем на реактора;

б – Хидравлично размесван коагулационен реактор: Пространствена и времева последователност от реакционни и размесващи процеси; същия принцип важи и за седиментационния реактор (г) и флотационния реактор (д);

в – Коагулационен реактор с цилиндрична бъркалка: Забавено смесване на реакционните продукти; Значително наподобява естествените взаимодействия.

Правени са много опити да се обединят в един реактор технологичните стъпала, респективно да се приложат нови принципи на движение [26]. Рециркулатора работи по метода на включването на утайката в кръговото движение и с това изпълнява изискването за оптимална коагулация: кратко интензивно разбъркване, умерено движение на суспензията за образуване на по-големи коагулати и отлагания. Връщането на вече образуваните коагулати повишава скоростта на коагулация и с това интензифицира процеса. Освен това количеството на утайките се концентрира.



Фиг. 6.5. Конструкции на коагулационни и седиментационни реактори
а – с механично разбъркване; б – с хидравлично разместване; в – с цилиндрична бъркалка
г – седиментационен реактор; д – флотационен реактор

6.1.5. Интензифициране на коагулацията чрез флокуланти

За интензифициране на процесите на коагулация или като самостоятелни коагулиращи реагенти при пречистване на отпадъчни води и кондиционирането на утайките се използват различни видове флокуланти, които най-често представляват високомолекулни полимери, разтворими във вода. Те ускоряват процеса на флокулация и повишават качеството на образуваните агрегати (тяхната плътност и адхезионни свойства) [27].

Понякога коагулацията се използва за описване на уедряването (агрегация) на частиците, а флокулацията за следващия етап на седиментацията на зола в съответствие със закона на Стокс [28].

1. Класификация

Съществуват различни класификации на флокулантите в зависимост от произхода, вида, йоногенността им и др. Така например флокулантите могат да бъдат:

- неорганични високомолекулни вещества (например активирана силициева киселина);
- природни органични високомолекулни вещества;
- синтетични органични високомолекулни вещества.

По отношение на йоногенността си, респективно вида на електричния заряд на образуваните във водни разтвори полимерни йони, флокулантите са:

- нейоногенни вещества, т.е. по принцип не образуват полимерни йони;
- йоногенни вещества или полиелектролити.

Последните могат да се разделят в зависимост от вида и степента на йоногенност на:

- практически неутрални, които по принцип могат да образуват полимерни йони, но в много малка степен;
- анионогенни, съдържащи анионогенни групи, като например $-COOH(Na)$, $-SO_3H(Na)$, $-OSO_3H$, $-PO_4H_2$, $-PO_3$, активна силициева киселина, натриев полиакрилат, натриев алгинат, лигниносулфонати и др.;
- катионогенни, например съдържащи аминни групи $-NH_2$, $=NH$, $-N=$, $=N-OH$, полиетиленамин, съполимери на винилпиридина, ВА-2, ВА-102, ВА-212 и др.;
- анионогенно-катионогенни, т.е. образуващи полимерни йони, които имат в някои сегменти на макроиона отрицателни, а в други сегменти - положителни заряди [29].

2. Флокуланти използвани за пречистване на промишлени води

За пречистване на промишлени отпадъчни води се прилагат различни флокуланти - както нейоногенни, така и полиелектролити.

Основен неорганичен флокулант е активната силициева киселина. Тя представлява високомолекулен колоидно разтворен флокулант с обща формула $xSiO_2 \cdot yH_2O$ и не е промишлен продукт. Произвежда се в пречиствателната станция непосредствено преди използването и. Като изходен материал се

използва воден разтвор на натриев силикат (течно стъкло) и активиращи вещества – най-често сярна киселина, алуминиев сулфат или хлор.

Натриевият силикат няма състав, отговарящ точно на формулата Na_2SiO_3 , а е смес от Na_2SiO_3 , Na_2SiO_5 , натриев дисиликат [30], Na_4SiO_4 и $[Na(H_2O)_x]_2Si_3O_7$ [31...33]. Най-точно съставът на водното стъкло се изразява с формулата $mNa_2O.nSiO_2$. Отношението n/m се нарича модул (M) на водното стъкло и може да се определи по формулата (2.10):

$$M = \frac{n}{m} = \frac{1,032.[SiO_2]}{Na_2O}, \quad (6.14)$$

където SiO_2 и Na_2O представляват процентното съдържание съответно на SiO_2 и Na_2O , а 1,032 е отношението на молекулните маси на Na_2O и SiO_2 . Съществен недостатък на този продукт е голямото вариране на модула и следователно на процентното съдържание на отделните компоненти. Поради това режимът на активиране е нестабилен и се налага да се установява конкретно за всяка производствена партида.

Употребата на активирана силициева киселина не дава достатъчно задоволителни резултати. По ефективност този флокулант отстъпва много на синтетичните високоефективни флокуланти. Употребата и е не само икономически по-неизгодна, но е свързана и с усложняване на експлоатацията на пречиствателните станции поради необходимостта от приготвянето и на място, и малкия срок на съхранение.

Различни алуминиеви соли, например $Al_2(SO_4)_3$ и $AlCl_3$, при разтварянето си във вода в зависимост от условията могат според някои автори да образуват сложни полимерни хидроксидни катиони от вида $[Al_m(OH)_n]^{(3m-n)+}$ при $m = 6, 7, 8, 15$ или даже 54, а $n = 8, 15, 17, 20, 34$ или даже 144.

Оптималната доза на флокуланта е в граници $3...6 \text{ mg/dm}^3$.

Важни предимства на силициевата киселина са, че тя разширява областта на рН, в която коагулацията протича успешно, и е евтина и безвредна за здравето на човека.

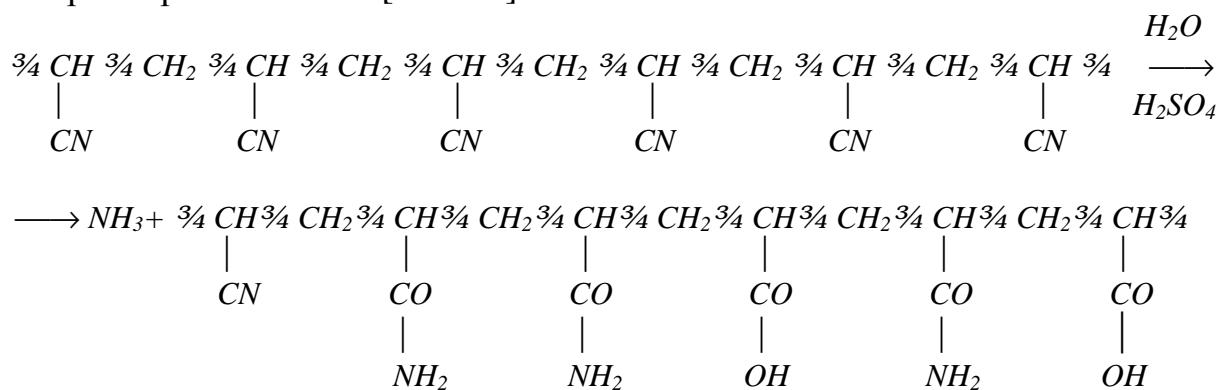
Към природните органични високомолекулни флокуланти се отнасят скорбялата, декстринът, натриевият алгинат и др.

Получените чрез хидролиза съполимери на акрилнитрил, акриламид и акрилова (метакрилова) киселина са едни от най-използваните флокуланти.

При хидролизата на полиакриламид или полиакрилнитрил в макромолекулната верига се получават звена на акриловата киселина, а при хидролиза на полиметакрилнитрил - звена на метакриловата киселина.

Чистият полиакриламид се получава при полимеризация на мономера акриламид. Самият акриламид се получава главно чрез хидролиза на акрилнитрил, който е суровина за получаване на полиакрилнитрилни влакна. По този начин се получава не чист полиакриламид, а троен съполимер на акрилнитрил, акриламид и акрилова киселина с преобладаващо съдържание на акриламидни звена. Поради това всички флокуланти, в чийто състав се съдържат акриламидни звена или техни производни, се означават в проспекти на фирми или в литературата като акриламидни флокуланти, или като флокуланти на основата на полиакриламид [31, 34].

Хидролизата на полиакрилнитрил или негови съполимери се извършва главно чрез сярна киселина [35...37]:



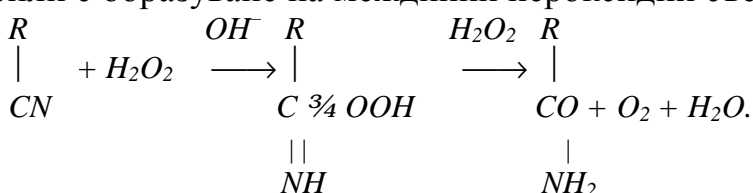
При хидролиза на полиакрилнитрил с 85%-на сярна киселина при 15...20°C в продължение на 4 h се получава продукт, съдържащ предимно акриламидни звена, но е установено, че се извършва и намаляване на молекулната маса от 44 500 на 27 400 [34]. Максималната молекулна маса, която може да имат флокулантите, получени от хидролиза на полиакрилнитрил, се определя от молекулната маса на изходния полиакрилнитрил при условие, че не настъпва деструкция на основната верига. По принцип тя е здрава и трудно се разкъсва [35], но при по-твърди условия този процес е възможен [31].

Във водно-алкохолна среда също така е постигнато осапунване на полиакрилнитрил, при което освен amidни и карбоксидни се получават и естерни групи от взаимодействието на карбоксидните групи с алкохола [36].

Хидролизата на полиакрилнитрил в кисела среда има редица технологични неудобства поради това, че получения продукт е силно кисел и корозионнодействащ и трябва да се неутрализира с натриева основа, амоняк, калциев хидроксид или други подобни вещества. За да се избегнат неудобствата на хидролизата в кисела среда, от доста време този процес се извършва в алкална среда при нагряване. Макар че с калиева основа хидролизата е по-бърза, използва се главно натриева основа [26], т.к. разликата в скоростите не е голяма.

При хидролизата с натриева (или въобще с алкална) основа се получават аналогични продукти, както и в кисела среда. Те съдържат акрилнитрилни, акриламидни и акрилови звена в различни съотношения в зависимост от условията за провеждане на хидролизата (количество на алкална основа, температура, времетраене, наличие на вода).

Установено е [34, 38], че хидролизата в алкална среда се катализира допълнително от редица метали на прах, като мед, желязо и др., както и от водороден пероксид, персулфати, натриев (калиев) нитрит и др. Вероятно водородният пероксид действа аналогично както при реакцията му с мастни нитрили с образуване на междинни пероксидни съединения [39]:



Хидролизата на полиакрилнитрила или негови съполимери както в кисела, така и в алкална среда е много улеснена, ако изходния полимер е фино диспергиран прах. Във вид на полиакрилнитрилни влакна този полимер много по-трудно се осапунва.

При хидролизата на полиакрилнитрил с амоняк под налягане и при загряване [40] се получават смесени съполимери, съдържащи също така нитрилни, амидни и акрилови групи, в които карбоксидните групи са във вид на $\frac{3}{4}COONH_4$. Количествените съотношения между тези групи са в зависимост от количеството на амоняка.

Хидролизата на полиакрилнитрил може да се извърши и с алкални вещества, които образуват при хидролизата натриева основа, натриев сулфид, натриев тиосулфат, натриев силикат (водно стъкло) или вещества, които при нагряване отделят амоняк, като амониев карбонат, амониев сулфит и др. [41].

Получени са от [38] флокуланти, наречени Макрофлок А, чрез хидролиза с натриева и калиева основа на български полиакрилнитрилен полимер Булана във вид на прах или дребно нарязани влакна. Процесът се провежда с алкална основа (главно с натриева) във водна или водно-алкохолна среда (обикновено с етилов алкохол) [38, 41, 42]. В зависимост от процентното съдържание на вода във водно-алкохолната смес получените полимерни продукти имат същия по число индекс след А, т.е. Макрофлок, марка А-100 означава, че е продукт, получен при 100% вода без алкохол, а А-5 - че съдържанието на вода е 5%, а на алкохол - 95% и т.н.

Хидролизата на Булана е проведена и в кисела среда (сярна киселина с концентрация 40...95%), но продуктите отстъпват по ефективност на тези, получени в алкална среда [42].

В заключение може да се изтъкне, че всички продукти, получени чрез хидролиза на полиакрилнитрил, притежават флокулиращо действие, значително по-слабо от това на акриламидните флокуланти с много по-висока молекулна маса, получени чрез полимеризация на акриламид или чрез съполимеризацията му с акрилова киселина или други мономери. Молекулната маса на тези типове флокуланти многократно надхвърля тази на получените чрез хидролиза на полиакрилнитрил и негови съполимери (80000 ...90000), т.к. изходните полимери за получаването им (полиакрилнитрилните влакна) имат сравнително много по-ниска молекулна маса, обикновено до 50000...60000.

Свързаните с по-ниската молекулна маса недостатъци на флокулантите, получени чрез хидролиза на полиакрилнитрил и негови съполимери, са отстранени чрез напречно свързване на отделни линейни макромолекули в една много по-голяма разклонена макромолекула. По този начин от изходните осапунени полиакрилнитрилни продукти Макрофлок А (главно А-100) са получени високомолекулни ефективни флокуланти.

За коагулационно пречистване на води и утайки в света се предлагат редица флокуланти [10, 31]:

1 група — полиакрилови ОКФ-4, ОКФ-6, ПАА, ГПАА и др.- Русия; Сепаран (АП-30 и NP-10); Суперфлок 16, 20 и 84; Пурифлок А-22 и N-7; Магнитофлок 990, 986, 971, 860; Могул Со-983; Полифлок 4D - САЩ,

Магнифлок (L-22 и L-24 - катионогенни, и L-25 - анионогенни) - Англия; Седипур TF (за кисела среда) и TF-2 (за алкална среда) - Германия;

2 група — полиоксиетиленови ПЭО - Русия; Полиоксикоагулант - САЩ; Алокс Е-65 - Япония

3 група — полиоксисулфонови - ВК-1 - Русия; Пурифлок А-21 (използвани за интензифициране работата на първичните утайтели) - САЩ.

4 група — полиетилениминови - ПЭИ - Русия; Седипур КА и CF - Германия; Пурифлок-31 - САЩ.

5 група — полиаминови - ВА-212, ВА-102 - Русия; Санфлок 029Р и 4995 - Япония; Праестол-423К - Германия; Зетаг 63, 76 и 92 - Англия; Херкофлок 858 и 821 - САЩ; Диапросин ХК - Франция.

В България се произвеждат и използват за пречистване на отпадъчни води флокуланти Фиброспан и Макрофлок FM-10(S) и FA-10, произведени от “Нефтохим”, завод “Прогрес” - Бургас, които са синтезирани на полиакриламидна основа. У нас е синтезиран нов специален катионогенен флокулант Макрофлок ААТМ, който има голямо молекулно тегло.

3. Приложение, предимства и недостатъци на флокулантите

Флокулантите получиха голямо **приложение** не само при коагулация на водни дисперсни системи — колоидни и суспензии, но и в много други области - за структурно здравяване на почви, за различни лепила, за изработка на формовъчни смеси за леярски сърца, като добавка към козметични препарати, за съгъстители, за приготвяне на печатарски багрила и други композиции, за фиксиране на багрила върху тъкани, за проклеиване при производство на хартия, като добавка-съгъстител при производството на специални марки цимент, за укрепване на почвата в пътното строителство, като пластификатори в производството на азбестоциментови панели и керамични огнеупорни изделия, при направа на корнизи и др., при производството на някои електропорцеланови изделия, за удължаване на времето на втвърдяване на гипс, цимент и в други области [27].

Катионогенният флокулант FM-10(S) се използва за пречистване на отпадъчни води от текстилната и кожарската промишленост, от галваничните цехове, предприятията за повърхностно обработване на метали и др. [8, 10, 25].

Предимства. При употребата на високомолекулни вещества се постига голяма ефективност и увеличаване на капацитета на пречиствателните съоръжения, добро обезводняване на получените утайки и силно интензифициране на целия процес.

Осигурява се и стабилна работа, и по-лесна експлоатация на съоръженията независимо от големите изменения на количествата, състава и температурата на пречистваните води.

При употребата на флокулантите се намаляват дозите на минералните коагуланти, а в някои случаи дори напълно ги заменят. Големият икономически ефект се постига и поради факта, че дозите на флокулантите са много по-малки от тези на минералните коагуланти. Намаляват се енергийните и транспортните разходи, степента на корозия и на износване на съоръженията. Получените

обезводнени утайки могат да се използват за наторяване, т.к. не съдържат неразтворими метални хидроксида или соли и вар [27].

Недостатъци. Природните флокуланти на полизахаридна и белтъчна основа са нетрайни и се разлагат (ферментират).

Флокулантите от животински продукти, поради неудобства при получаване, нетрайността, нееднородния им състав, по-малката разтворимост и обикновено не особено голямата им ефективност не са намерили значимо практическо приложение [27].

4. Взаимодействия при коагулация с флокуланти

При коагулация с флокуланти практически могат да протичат едновременно различни видове взаимодействия - физична адсорбция, водородни връзки, електростатично взаимодействие и др. [27].

4.1. Адсорбция

Адсорбцията на флокулантите върху диспергираните частици е установена. Йоните с голяма валентност (Th^{4+} , Ca^{2+}) затрудняват установяването на адсорбционно равновесие, докато едновалентните (като Na^{+}) го улесняват. Установено е, че интензивното разбъркване намалява времето за достигане на адсорбционното равновесие, но се намалява и количеството на адсорбирания флокулант.

При повишаване на температурата от 5 на 80°C при добавяне на флокуланти на основата на полиакриламид коагулацията се ускорява до 15 пъти, а без добавянето на флокуланти (само с минерални коагуланти) - до 4,5 пъти [34]. Най-добра коагулация с флокуланти на основа полиакриламид е постигната при 80°C, което показва, че влиянието на температурата върху коагулацията е голямо. Характерно за флокулантите е, че имат много по-добро действие както при високи, така и при ниски температури в сравнение с употребата само на минерални коагуланти [31, 34, 41].

Понякога карбоксидните групи могат много по-добре от amidните да се адсорбират по повърхността на съответна дисперсна фаза. Това се дължи на образуване на различни соли с някои катиони, намиращи се на повърхността на тази фаза, или пък на взаимодействие между $COOH$ -групи на анионния флокулант и хидроксидни групи в активните центрове на дисперсната фаза [34, 41]. Прекомерното увеличаване на $COOH$ -групи обаче може да влоши флокулиращото действие.

4.2. Водородни връзки

Най-често срещания начин за закрепване на флокулантите към дисперсната фаза при адсорбцията е чрез водородни връзки.

Вандерваалсовите сили се обуславят от взаимодействието между молекули с постоянни, индуцирани или ориентирани диполи. При вандерваалсовите сили енергията на притегляне от дадена повърхност, състояща се от голям брой молекули, е много по-голяма и намалява с разстоянието по-малко, отколкото енергията на взаимодействието между отделните молекули.

Водородната връзка се разглежда като особено проявление на вандерваалсовите сили. Тази връзка може да възникне между водорода и електроотрицателни атоми въобще - например кислород, азот, флуор и т.н.

Когато водородният атом е отдал електрона си в ковалентна връзка, атомното му ядро е лишено от електронна обвивка и именно в такива случаи това ядро с положителния си заряд се свързва здраво с отрицателни атоми или групи. Водородните връзки могат да възникнат както между атоми и групи на една и съща молекула, така и между различни молекули не само на едно, но и на повече вещества.

Водородната връзка е локализирана в пространството над повърхността на диспергираните частици. Положението на водородната връзка в молекулата и посоката на действието ѝ са точно определени.

Полиелектролитите се закрепват за диспергиралите частици чрез полярни групи, например хидроксидни, посредством образуване на водородни връзки между водорода на хидроксидната група и кислорода, азота и други атоми, които се намират на повърхността на частиците.

Полиакриламид с молекулна маса 10^6 например може да образува 15000 водородни връзки. Ако при коагулацията се образуват само няколко или една такава връзка, тогава цялата енергия на другите потенциални връзки се концентрира върху тази или тези осъществени връзки, поради което те са много стабилни.

4.3. Химични връзки

При адсорбцията е възможно и създаване на химични връзки. При химичните йонни връзки електростатичното взаимодействие, на което те се дължат, се определя от закона на Кулон - силите на привличане и отблъскване нарастват право пропорционално на заряда на йоните и обратно пропорционално на квадрата на разстоянието между тях. Електростатичното взаимодействие между йони и полярни молекули се дължи на образуване на ориентирани или индуцирани диполи в полярните молекули.

При коагулацията с флокуланти се образуват по-едри, по-здрави и по-плътни флокули в сравнение с коагулацията с минерални коагуланти. Следователно силите, на които се дължи образуването на флокули между диспергираните частици и флокулантите, са по-големи от тези, на които се дължи образуването и сцеплението на флокули при коагулацията само с минерални коагуланти, т.е. по-силни от обикновените вандерваалсови сили.

4.4. Електростатични взаимодействия

При флокулацията на анионогенни суспензии с анионни флокуланти се смята, че има място и електростатично взаимодействие на флокулантите с аномално, т.е. нееднородно заредени с електричен заряд частици от повърхността на дисперсната фаза. Полимерните аниони имат по-голямо количество заредени групи и като изместват обикновените аниони, могат да неутрализират положителен заряд на диспергирани частици. По принцип всяка положително натоварена дисперсна фаза може да адсорбира всякакви анионни полимерни йони и обратно, всяка отрицателно натоварена дисперсна фаза - всякакви катионни полимерни йони.

Катионогенните флокуланти, освен чрез неутрализация на отрицателния електричен заряд на дисперсните частици, могат да се закрепват и чрез водородни връзки. Според теорията за електростатичното взаимодействие

между флокуланти и дисперсна фаза, голямо значение има не само знакът, но и големината на заряда на флокулантите [34].

4.5. Съвместно действие на флокуланти

При едновременно прибавяне на флокуланти с разноименни заряди, настъпва образуване на адукти между тях, поради което те не могат да действуват с активните си групи спрямо дисперсната фаза. При последователно прибавяне на единия и след това на другия се извършва адсорбция например чрез водородни връзки на единия полимер върху диспергираните частици, а след това другия се свързва с първия. Така се удължава флокулантната верига спрямо частиците, а с това и възможностите им за слепване и се ускорява и подобрява коагулацията, т.е. ускорява се утаяването и се образуват по-едри и по-здрави флокули [31, 34].

За комбинираната употреба на флокуланти с различна йоногенност от [27] са проведени изследвания с отпадъчни води, съдържащи най-разнообразни видове анионогенни багрила и други вещества от текстилната промишленост, с ХПК 1500...2800 mg/l. Опитите са проведени при първоначално добавяне на минерален коагулант ферихлорид в доза 100 mg/l, за която е установено, че е оптимална. При добавяне първо на анионогенни или нейоногенни флокуланти и след това на катионогенен, не се получават положителни резултати в сравнение с опитите, при които не се добавя катионогенен флокулант.

При органично замърсени води с голям отрицателен заряд на ξ -потенциала в редица случаи не е ефективно да се добавят направо анионогенни флокуланти [27, 31, 34]. Първо се добавят коагуланти за намаляване на ξ -потенциала и след това анионогенни флокуланти. При повишаване на йонната сила на разтвора се увеличава и ефективността на флокулацията.

6.1.6. Електрокоагулация

Електрокоагулация е един от съвременните методи за пречистване на ОВ чрез електрохимично разтваряне на металите (електрокоагулация). Методът е безреагентен и се основава на електролизата на водата с използване на железни и алуминиеви аноди, подложени на електролитно разтваряне. Електрокоагулацията осигурява висока степен на отстраняване от водата на финодиспергирани примеси (от минерален, органичен и биологичен произход), разтворени колоидни и емулгирани вещества, а така също и на намиращи се в молекулно и йонноразтворено състояние.

Електрокоагулацията се характеризира със следните основни **предимства** в сравнение с реагентните методи за пречистване на ОВ: нисък разход на съответните метали, висока чистота на коагулаторите, висока единична производителност на апаратите и широки възможности за механизирани и оптимизирани процеси.

Електрохимичното разтваряне на металите включва два процеса:

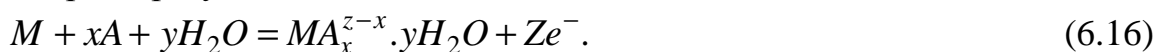
- ◆ анодно разтваряне на металите (при протичане на външен ток);
- ◆ химично разтваряне (в резултат от взаимодействието с водната среда).

Анодното разтваряне на металите може да се изрази със следните уравнения [43]:

а) при образуване на прости хидратирани йони



б) при образуване на метални комплекси



Количеството на разтворения във водата метал m в резултат на електролизата може да се определи по уравнение (6.17) [44].

$$m = h \frac{tAl}{Fn}, g, \quad (6.17)$$

където A е атомното тегло на метала;

F – числото на Фарадей, 96500 кулона;

I – големината на тока, A ;

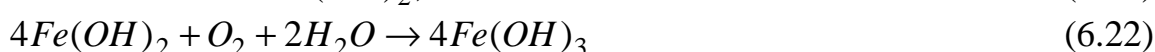
t – времето на протичане на тока, h ;

η – добивът на метала по ток, %;

n – валентността.

Анодите представляват метални пластинки, които последователно се присъединяват към положителния и отрицателния полюс на източника на постоянен ток, който има голяма сила и ниско напрежение. Под действието на тока металът на анодите се йонизира и преминава в пречистваната вода. В резултат на този процес се образуват малко разтворими хидроксида на алуминия или желязото. Те бързо разрушават устойчивостта на системата на частиците, замърсяващи водата и образуват флокули, които се утаяват.

Алуминиеви и железни хидроксида се получават по електрохимичните реакции:



Металите могат да се разтварят във водата въз основа и на химични реакции, които не са свързани с непосредственото протичане на електрически ток [45, 46]. Например на алуминиевия анод протича следното химично взаимодействие:



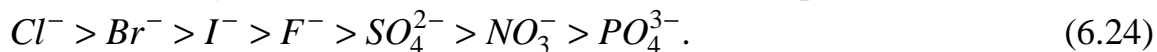
Реакцията е възможна благодарение на значителното повишаване на рН (до 10...12) в анодния воден слой по време на електролизата и разтваряне на защитния филм от Al_2O_3 в алкална среда.

Оптималната плътност на тока определя ефективността на процесите на електрохимичното пречистване на ОБ. За пълно използване на работната повърхност на електродите и техния капацитет е необходимо да се работи при висока плътност на тока. Едновременно с това се увеличава и скоростта на химичното разтваряне на алуминия но с повишаване на плътността на тока

нарастват и поляризационните явления, както и пасивирането на електродите, което води до нарастване на необходимото напрежение и загубата на електроенергия за странични процеси.

Степента на активност на алуминиевия анод се определя в значителна степен от концентрацията на присъстващите във водните разтвори аниони.

Относителната способност на различните аниони да влияят върху активността на алуминиевия анод намалява в следния ред (6.24) [47].



Апаратите-електрокоагулатори могат да се класифицират основавайки се на редица признаци в съответствие с техните конструктивни особености [3]:

- 1) по принципа на действие – непрекъснати и полупрекъснати;
- 2) по броя на камерите – еднокамерни и многокамерни {в многокамерните апарати отделните фази на пречиствателния процес могат да протичат в последователно съединени камери (получаване на електрогенериран коагулант, коагулация на частиците, утаяване)};
- 3) по конструктивно оформяне – електролитни вани, колонни, барабанни (въртящи се), конични, тръбни;
- 4) по мястото на електродния блок – със съосни и издадени блокове;
- 5) по конструктивно оформление на електродния блок – с неподвижни, въртящи се, движещи се, а също и с колебаещи се електроди (най-прости);
- 6) по разположение на електродите – хоризонтални, вертикални, наклонени и комбинирани;
- 7) по вида на повърхността на електродите – пластинчати, цилиндрични, пръстеновидни, прътови, призматични, гофрирани, перфорирани, стужковидни, гранулирани;
- 8) по вида на използваната енергия – с постоянен, променлив и пулсационен ток;
- 9) по начина на подаване на замърсената течност в електрокоагулатора – правоточни (посоката на движение на замърсената вода съвпада с посоката на утаяване на примесите, което повишава ефективността от пречистването) и противоточни;
- 10) по схемата на движение на водата – многопоточни и едноточни;
- 11) по начина на свързване с източника на ток – монополярни и биполярни;
- 12) по начина на отделяне на отпадъците – с естествени, механични и пневматични устройства.

Най-често употребявания тип апарати за пречистване на ОВ са безнапорни пластинчати електрокоагулатори от хоризонтален и вертикален тип (фиг. 6.6)

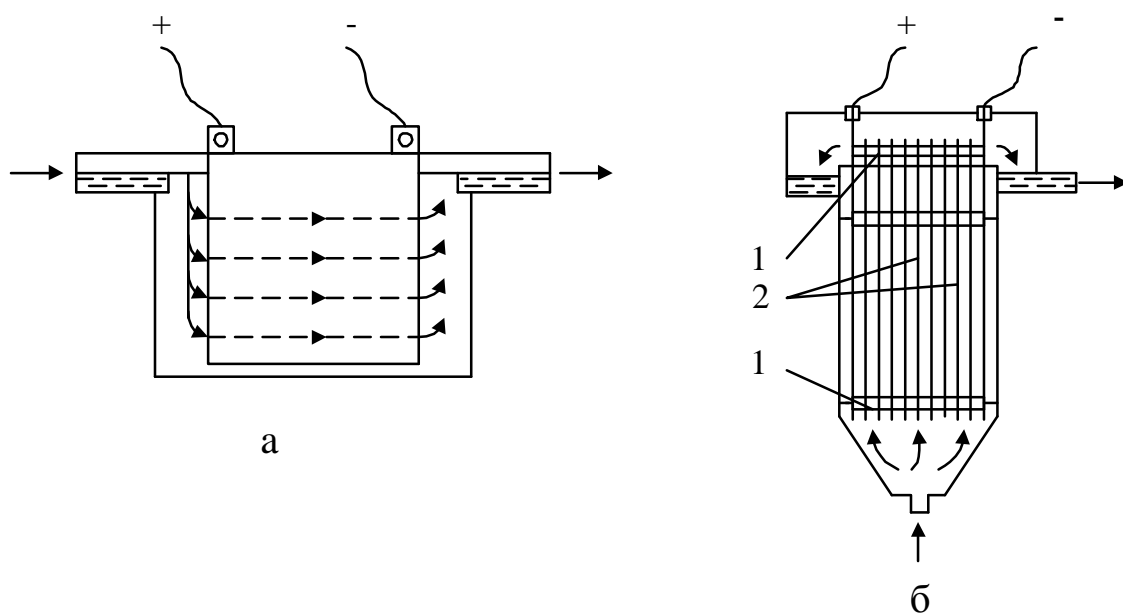
Пластинчатите електрокоагулатори в зависимост от разположението на електродите и направляващите прегради могат да работят като едно- и многопоточни (фиг. 6.7).

Ефективността на електрокоагулацията е доказана при пречистване на ОВ, които съдържат масла, нефтопродукти, нитропроизводни на толуола, радиоактивни вещества, хром и съединенията му, повърхностни вещества, багрила и др.

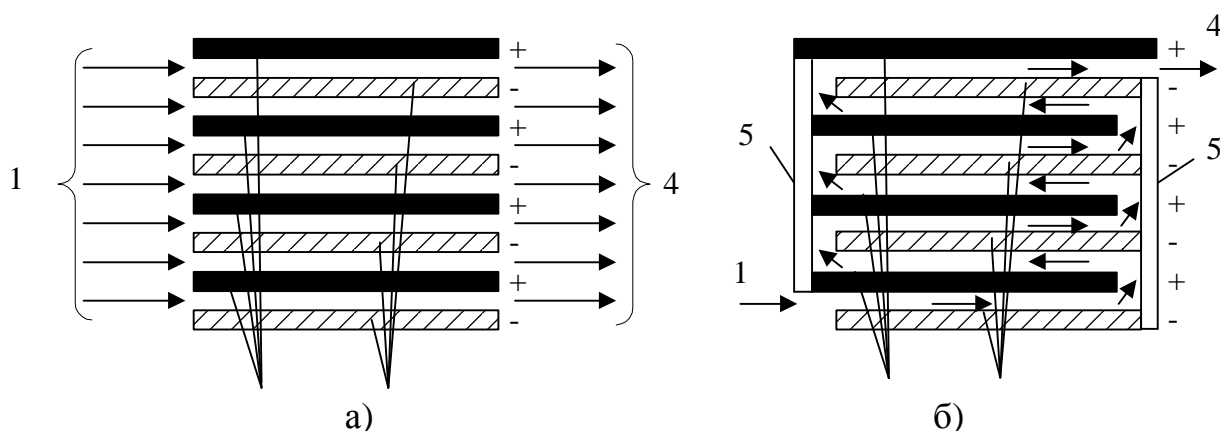
При пречистване на ОВ се предпочита използването на стоманени (железни) вместо алуминиеви аноди поради по-малкия разход на електроенергия. Алуминиевите аноди в повечето случаи се използват за третирането на питейни води.

Предимствата на електрoкоагулационния метод са следните: бързо образуване и утаяване на флокулите; не се налага корекция на рН на водата; не е необходимо реагентно и складово стопанство; компактност на инсталацията и простота в оборудването и.

Недостатъците на този метод са: значителни разходи на електроенергия и метал; не се използва пълноценно металът; електродите се покриват със замърсяващи примеси и водата се затопля. Всичко това ограничава прилагането на метода.



Фиг. 6.6. Безнапорни пластинчати електрокоагулатори
а – хоризонтален; б – вертикален; 1 – изолиращи прегради; 2 – електродни пластини



Фиг. 6.7. Многопоточна а) и еднoпoтoчнa б) cхeмa нa двигжeниe нa вoдaтa в eлeктpoкoaгyлaтopи

1 – вход на обработваната вода; 2 – анод; 3 – катод; 4 – изход на обработената вода;
5 – пластмасови прегради

6.2. Флотация

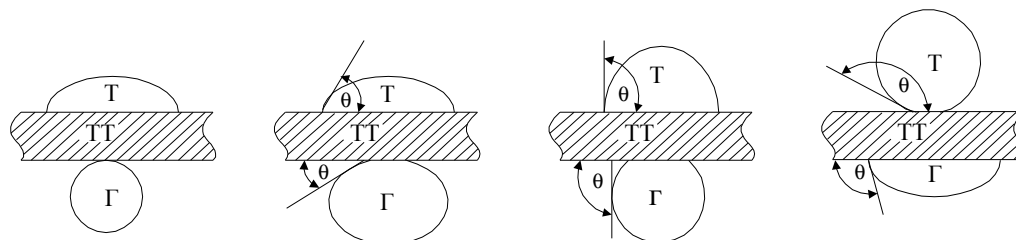
6.2.1. Същност на процеса

Флотацията е физико-химичен процес при който се отделят фино диспергирани и колоидни вещества от водата с помощта на газови мехурчета. Тя е резултат от молекулно прилепване на частиците на флотиращото се вещество върху граничната повърхност на двете фази газ - вода. Флотацията е възможна поради излишното количество свободна енергия на действащите повърхностни сили на граничните слоеве и от повърхностните явления на омокряне на частиците. От действието на тези сили се получават агрегати (аерофлокули) – газови мехурчета с частици, които изплуват на повърхността на течността и образуват слой пена, който е с голяма концентрация на замърсяващи частици, и водата се пречиства.

Флотацията се провежда в специални съоръжения наречени флотатори. В тях водата престоява 20...40 min (до 6 пъти по-кратко, отколкото престояват в утайтелите), като се постига висока ефективност на пречистване. При интензивно аериране и добро пенообразуване при флотирането се получава следния ефект на пречистване: по неразтворени вещества се отстраняват 90...98%, по ХПК и БПК – 50...92%, а ПАВ се отстраняват 80...90%. Съществено предимство на флотацията пред утаяването е, че извлеченият пенен концентрат е с много по-ниска влажност. Влажността на утайките е в граници 95...99,7%, а влажността на пенния слой от флотираните вещества – 90...95%. Този показател е от съществено икономическо значение, защото намалява разходите за транспортирането и следващото обработване на извлечените вещества [48].

Нормалното протичане на флотационния процес зависи основно от способността на омокряне на частиците и тяхното прилепване към газовите мехурчета, както и от размера, количеството и разпределението на мехурчетата в ОВ.

Прилепването на частиците, намиращи се във водата, към повърхността на газовите мехурчета е възможно само тогава, когато частиците се омократ или съвсем слабо се омократ. Степента на омокряне се изразява с така наречения краев ъгъл на омокряне θ , който зависи от повърхностното напрежение на границата на течността с въздуха (фиг. 6.8). Този ъгъл се отчита от страната на течната фаза.



Фиг. 6.8. Ъгъл на омокряне [48]
Г – газ; Т – течност; ТТ – твърдо тяло

Ъгълът на омокряне се определя от уравнението на Юнг [49]:

$$\cos q = \frac{(t_1 - t_2)}{t_3} \quad (6.25)$$

където t_1 , t_2 , t_3 са повърхностните напрежения на частиците съответно: твърда фаза – течна фаза, твърда фаза – въздух и течна фаза – въздух. Твърдата частица се омокря от течността, ако $\theta \rightarrow 0$, а при $\theta > 90^\circ$ не се омокря.

Процесът на омокряне зависи от свойствата както на течната, така и на твърдата фаза. С нарастване полярността на течността способността и да омокря твърдите частици намалява. Колкото е по-ниско повърхностното напрежение на течността, толкова по-добре се омокрят твърдите частици.

В зависимост от омокрянето си от водата, твърдите тела могат да бъдат хидрофобни, хидрофилни и заемащи междинно положение. **Хидрофобните** частици имат неполярен молекулен строеж и поради това не се хидратират във водата. Около тях не се образува (или почти липсва) хидратна обвивка и частиците лесно полепват към газовите мехурчета и лесно се флотират. **Хидрофилните** частици се характеризират с полярен строеж на молекулите си. Поради това те силно се хидратират във водата, като около себе си образуват плътна хидратна обвивка. Тази обвивка пречи на прилепването на газовите мехурчета към частиците и затова те не се флотират.

Частиците, заемащи **междинно положение**, се характеризират с хетерополярни молекули (полярно-неполярни). В процеса на флотацията тези вещества заемат особено важно място. Те са органични съединения, молекулите на които в единия си край са полярни, в другия – неполярни. Хетерополярните съединения във водата се хидратират само откъм страната на полярната група. По тази причина те могат да предизвикат хидрофобизация на хидрофилните частици, като се адсорбират върху тяхната повърхност чрез полярната си част. След такава адсорбция хидрофилната частица се покрива с адсорбционен слой от неполярни въглеродни групи спрямо водата, т.е. премахва се хидратната обвивка около частицата и тя се превръща от хидрофилна в хидрофобна и се флотира. Хидрофобизацията се постига, като се използват хетерополярни съединения – повърхностноактивни реагенти, известни във флотационната теория и практика като реагенти-събиратели (нефт, керосин, мазут, различни смоли, въглища, дървесина и др.; мастни киселини и техните соли, амините, пиридинът и др.).

Върху системата въздушно мехурче – частица освен молекулярното прилепване определено въздействие оказват електричните заряди (например частиците на нефта имат отрицателен заряд, а въздушните мехурчета са заредени положително).

За успешното протичане на флотацията е необходимо ОВ да се насища с въздушни мехурчета с определена големина, стабилност и равномерно разпределение на пречистената вода. За да се получат такива мехурчета, във водата се подават реагенти-пенообразуватели, които повишават дисперсността на мехурчетата и подобряват тяхната стабилност (крезол, ксиленол, феноли, тежки пириниди, някои синтетични миещи вещества – алкилсулфонат, алкиларилсулфонат и др.).

Синтетичните флотореагенти притежават събирателни и пенообразователни свойства.

Активната реакция на водата също влияе на флотационния процес. За регулиране на рН се добавят флотореагенти, наречени реагенти-регулатори. Те са неорганични съединения – карбонати, хидрати, сулфати и др. (Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, H_2SO_4).

Някои видове ОВ се пречистват без добавяне на флотореагенти, т.к. такива вещества се съдържат в тях. Освен това допълнително въвеждането на флотореагенти оскъпява пречистването и усложнява експлоатацията.

Флотацията протича ефективно при повърхностно напрежение на водата, не по-голямо 60...65 mN/m .

Флотацията е приложима за отстраняване на емулгирани и суспендирани вещества с относителна плътност, по-малка или близка до относителната плътност на водата. Основно метода се използва за отстраняване на неразтворени примеси, в това число и колоиди (пенна флотация), на молекулно разтворени ПАВ (пенна сепарация) и на йонно разтворени във водата вещества (йонна флотация).

6.2.2. Пенна флотация

Според начина на насищане на ОВ с въздух се различават следните видове пенна флотация:

1) флотация с отделяне на въздух от разтвора:

- ◆ вакуумна;
- ◆ напорна;
- ◆ ерлифтна.

2) флотация с механично диспергиране на въздуха:

- импелерни;
- безнапорни;
- пневматични.

3) флотация с подаване на въздух през порести материали;

4) електрофлотация.

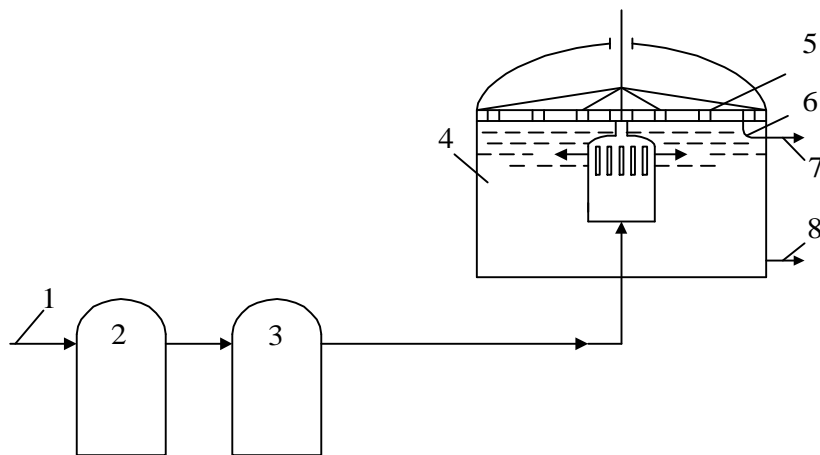
Приложение намират още биологична и химична флотация.

1. Флотация с отделяне на въздух от разтвора

Този метод се състои в пренасищане на ОВ с въздух. При отделянето си от такъв разтвор въздухът образува мехурчета, които флотират съдържащите се в ОВ замърсяващи вещества. Количеството на въздуха, което трябва да се отдели от преситения разтвор и да осигури необходимия ефект на флотация, обикновено е 1...5% от обема на пречистваната ОВ.

1.1. Вакуумна флотация

Вакуумната флотация се осъществява, като ОВ се насища с въздух в отделна аерационна камера в продължение на 1...2 минути с помощта на механични аератори (фиг. 6.9).



Фиг. 6.9. Вакуумна флотация [48]

1 – отпадъчни води; 2 – аератор; 3 – деаератор; 4 – флотационна камера; 5 – механизъм за отвеждане на пяната; 6 – пеносъбирател; 7 – отвеждане на пяната; 8 – пречистени води

От камерата за аериране ОВ постъпва в деаератор (метален резервоар) за отделяне на неразтворения въздух. След това водата постъпва във флотационната камера, където се поддържа постоянен вакуум $0,02...0,03 \text{ MPa}$. При създадената разлика в налягането разтвореният при атмосферно налягане въздух се отделя от водата във вид на мехурчета и изнася част от замърсяващите вещества към повърхността на пенния слой. Във флотационната камера ОВ престоява около 20 min . Насъбралата се пяна се отстранява с помощта на механизирани повърхностни въртящи се гребла в пеносъбирателен съд, откъдето по тръбопровод постъпва в специален резервоар. Пречистената вода се отвежда по улей за повторно използване или за допречистване. Това може да се постигне гравитационно или чрез препомпване. Флотационната камера е снабдена и с дънни механизирани гребла за отстраняване на утайките се вещества на дъното на съоръжението.

Предимството на вакуумната флотация се състои в това, че образуването на въздушни мехурчета и слепването им към частиците на замърсителите се осъществява в неподвижна среда, и е намалена вероятността за настъпване на обратния процес – разрушаване на агрегатите.

Методът има редица **недостатъци**, по важните от които са:

- а) незначително насищане на водата с газови мехурчета, което обуславя неговото използване за води с ниска концентрация на замърсяване (под $250...300 \text{ mg/l}$);
- б) необходимост от използване на херметически затворени флотатори.

1.2. Напорна флотация

При напорната флотация ОВ се насищат с газ (въздух) при повишено налягане и при рязкото му понижаване до атмосферното, въздушните мехурчета флотират неразтворените частици на повърхността на ОВ. Обикновено насищането на ОВ се извършва при налягане $0,3...0,5 \text{ MPa}$.

Принципните схеми за напорна флотация могат да се класифицират в следните три основни групи (фиг. 6.10):

- а) насищане на целия поток ОВ с въздух (фиг. 6.10а);
- б) насищане на част от ОВ с въздух (фиг. 6.10б);

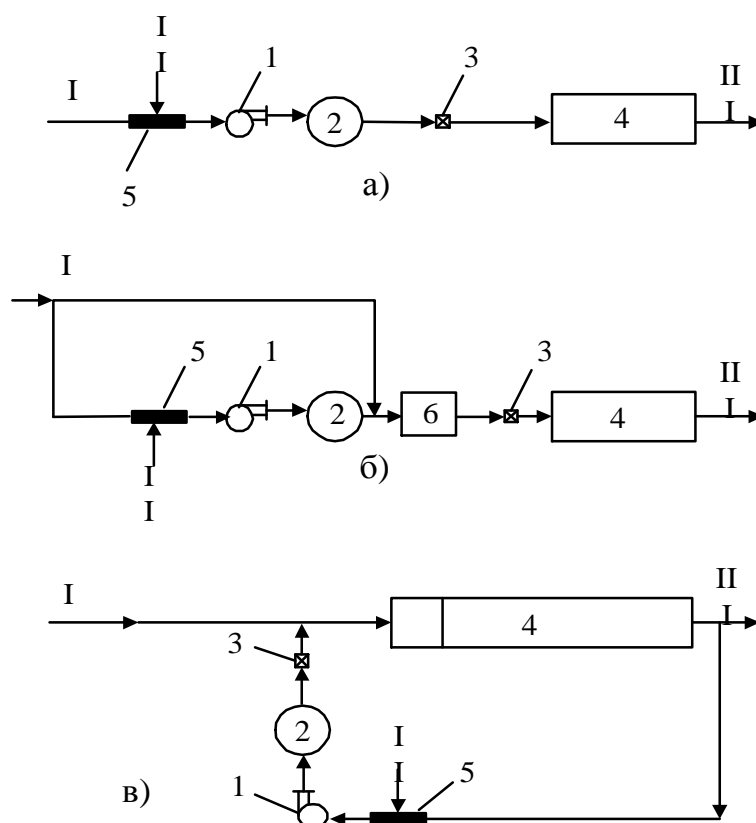
в) насищане на част от пречистената вода с въздух и смесване с постъпващата ОВ (рециркулация) (фиг. 6.10в).

Първата схема е най-лесна за изпълнение, но е с най-голям разход на енергия.

Комбинацията на напорната флотация (с насищане на целия поток ОВ с въздух) с коагулация при пречистването на нефтосъдържащи отпадъчни води осигурява висока степен на пречистване (80...95%) при остатъчно съдържание на нефтопродукти в пречистената вода 10...20 mg/l и неразтворени вещества 10...30 mg/l. Напорната флотация с насищане на част от ОВ с въздух се използва за пречистване на по-слабозамърсени ОВ и е сравнително по-икономична от първата. В практиката широко се използва и напорната флотация с рециркулация на част от пречистената ОВ. **Предимствата** на тази схема са, че образуваните в непречистената вода флокули от замърсителите не се разрушават в редуцирвентила и се предотвратява емулгирането на нефтопродукти в центробежните помпи.

Недостатъците на метода са необходимостта от увеличаване на обема на флотатора и увеличаване на енергийните разходи за рециркулация.

Флотаторите при напорната флотация са правоъгълни (фиг. 6.11) или радиални. Флотаторите обикновено се изработват от бетон, а напорните резервоари от метал, като вътрешната им повърхност се покрива с корозионноустойчив материал.



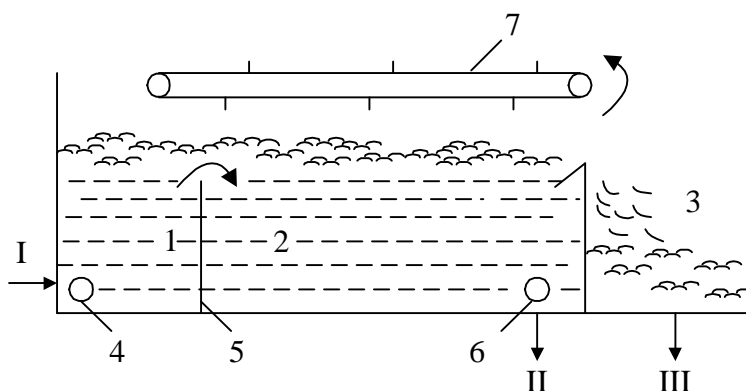
Фиг. 6.10. Схеми на пречистване на отпадъчни води с напорна флотация [27]

а – насищане на целия поток отпадъчна вода с въздух; б – насищане на част от потока отпадъчна вода с въздух; в – рециркулация на част от пречистената вода;

1 – центробежна помпа; 2 – напорен резервоар; 3 – редуцирвентил; 4 – флотатор;

5 – ежектор; 6 – смесителна камера; I поток – отпадъчна вода; II поток – въздух;

III поток – пречистена вода



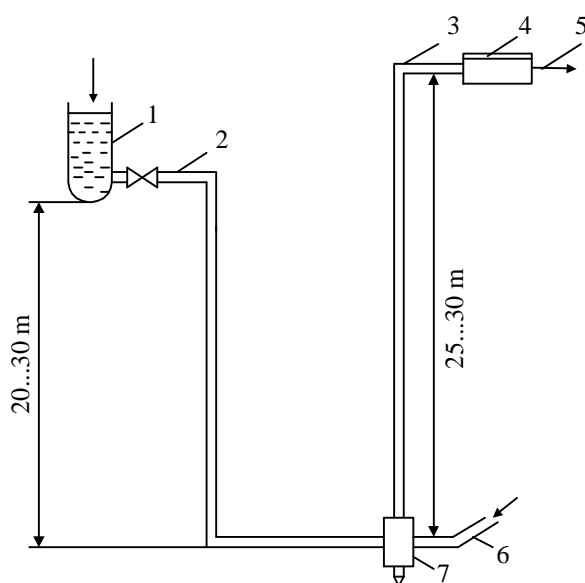
Фиг. 6.11. Схема на правоъгълен (хоризонтален) флотатор [27]
 1 – храняваща флотационна камера; 2 – утаителна камера; 3 – камера за пяна;
 4 – разпределителна перфорирана тръба; 5 – успокояваща преграда; 6 – перфорирана
 тръба; 7 – гребло; I – отпадъчна вода, наситена с въздух; II – пречистена вода; III – пяна

При пречистването на нефтосъдържащи ОВ най-добър ефект се получава при използването като коагулатори на алуминиеви соли, т.к. получените флокули са с по-голяма специфична повърхност, което позволява тяхното полесно отделяне като пенен продукт.

За повишаване на ефекта от флотационното пречистване към ОВ съвместно с коагулаторите се подават и флокуланти, като те увеличават степента на пречистване с 30...50% и позволяват да се намали дозата на коагулатора [50]. Особено перспективно е използването на катионни флокуланти (полиелектролити), които притежават едновременно коагулиращо и флокулиращо действие.

1.3. Ерлифтна флотация

При ерлифтната флотация ОВ се насища с въздух в резултат от промяната на налягането, което се дължи на разликата във височината на аерационната и флотационната камера (фиг. 6.12).



Фиг. 6.12. Схема на ерлифтна флотационна инсталация [27]
 1 – резервоар; 2, 3 – тръбопровод; 4 – флотационна камера; 5 – пяна;
 6 – тръбопровод за въздуха; 7 – аератор (аерационна камера)

Предимствата на ерлифтните инсталации са компактността им и ниските енергийни разходи (2...4 пъти по-ниски от тези при напорните флотатори и флотаторите с механично диспергиране на въздуха). **Недостатък** на метода е необходимостта от разполагане на флотационните камери на голяма височина.

2. Флотация с механично диспергиране на въздуха

При интензивно разместване на въздуха с вода в сместа се създава вихрово движение и под негово въздействие въздушната струя се разпада на отделни мехурчета, чиято стабилност е толкова по-голяма, колкото е по-ниско повърхностното напрежение на границата въздух – вода [51]. В зависимост от начина на механично диспергиране на въздуха се различават следните флотационни инсталации: импелерни, безнапорни, пневматични.

2.1. Импелерни инсталации. Импелерните флотационни инсталации намират приложение основно за пречистване на ОВ от нефт, нефтопродукти и мазнини [52...56] от целулозно-хартиената промишленост и от производството на пластмаса [57].

Недостатъци на този метод са ниската ефективност, висока турбулентност на потоците във флотационната камера, която води до разрушаване на флокулите и висока влажност на пенния продукт.

2.2. Безнапорни инсталации. При безнапорните флотационни инсталации диспергирането на въздух става с центробежна помпа, която създава завихряне на водния поток. Инсталациите по принцип са същите, както и при напорната флотация с тази разлика, че при тях липсват напорни резервоари. Образованите въздушни мехурчета са по-големи от тези при напорната флотация, поради което методът е по-ефективен за отстраняване на неразтворени примеси с по-големи размери.

Безнапорната флотация се прилага основно за пречистване на маслосъдържащи отпадъчни води [55].

2.3. Пневматични инсталации. Пневматичните флотационни инсталации се използват за пречистване на ОВ, които съдържат примеси, агресивни по отношение на материала, от който е изработена инсталацията. Диспергирането на въздуха се извършва чрез специални гребла, които са разположени върху въздуразпределителните тръби, на разстояние 250...300 mm от дъното на флотационната камера. Скоростта на въздушната струя е 100...200 m/s.

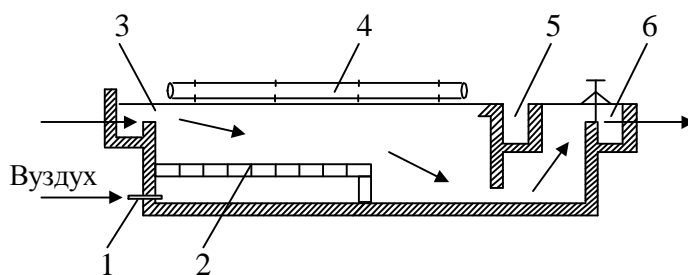
3. Флотация с подаване на въздух през порести материали

Флотацията с подаване на въздух през порести материали (филтроси) се извършва с прости апарати и при малки енергийни разходи. Въздухът се подава във флотационната камера през финопорести филтросни пластини, тръби, пълнежи и др., разположени на дъното на камерата.

Отворите на порестите материали трябва да бъдат 4...20 μm , налягането на въздуха да е 0,1...0,2 MPa, продължителността на флотация да е 20...30 min, разходът на въздуха – 0,24...0,31 m^3/m^3 .

Недостатъци на тази флотация са трудният избор на финопорест материал, който да осигурява подаването на близки по размер въздушни мехурчета и сравнително лесното им замърсяване и запушване.

На фиг. 6.13 е дадена схема на флотационна инсталация с диспергиране на въздуха през финопорести филтросни тръби [51]. Флотаторът представлява резервоар с хоризонтално движение на водата. Въздухът се подава във флотационната камера през финопорести филтроси 2, разположени на дъното на флотатора. ОВ постъпва в приемната част на флотационната камера 3 и се извежда от долната част чрез регулатор на нивото на водата 6. Пяната се събира чрез гребло 4 в резервоар 5.



Фиг. 6.13. Схема на флотатор с диспергиране на въздуха през финопорест филтроващ материал [27]

1 – тръбопровод за подаване на въздух; 2 – филтросни пластини; 3 – флотационна камера; 4 – гребло; 5 – резервоар за пяната; 6 – регулатор на нивото на водата

4. Електрофлотация

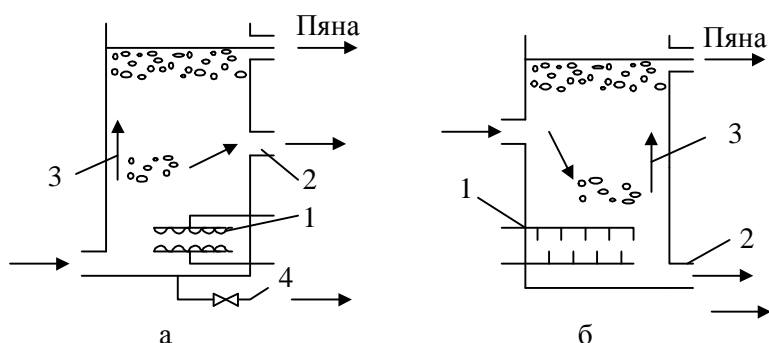
Електрофлотацията се осъществява с помощта на газови мехурчета, които се образуват при електролизата на ОВ, когато на катода се отделя водород, а на анода – кислород. Основна роля играят газовите мехурчета, които се отделят на повърхността на катода. Плътноста на тока на катода е $100...300 \text{ A/m}^2$. Газовите мехурчета започват да се образуват на повърхността на електрода, нарастват постепенно и при достигане на определен размер се откъсват от повърхността. Образоването на газови мехурчета се извършва в определени точки от повърхността на електрода – центрове на газообразуване (изпъкнали части, грапавини). Размерът на газовите мехурчета зависи не само от стойността на ъгъла на омокряне, но и от повърхността на електрода [58]. Ако пластинчатия катод заменим с мрежест може да се намали големината на газовите мехурчета и да се повиши степента на пречистване, а с увеличаване на дебелината на катодната мрежа се увеличават размерите на мехурчетата $17...140 \mu\text{m}$ [27].

При преминаване на електрически ток през ОВ, освен основния процес – електролиза на водата, настъпва и поляризация на неразтворените частици и протичат окислително-редукционни процеси. Интензивността на тези процеси зависи от химичния състав на водата, от материала, от който са изработени електродите, и от параметрите на електрическия ток. При използване на разтворими електроди (обикновено железни или алуминиеви) на анода се извършва анодно разтваряне на метала, в резултат на което във водата

преминават железни или алуминиеви катиони, които с хидроксидните групи на водата образуват алуминиев или железен хидроксид и коагулират намиращите се във водата замърсители. Изборът на електроди се прави въз основа на състава на ОВ.

Електрофлотационните инсталации които се използват в практиката са еднокамерни (за производителност $10...15 \text{ m}^3/\text{h}$) и двукамерни [52]. На фиг. 6.14 е дадена схемата на правотокова и противотокова еднокамерна електрофлотационна инсталация.

Електрофлотационният метод се използва в различни отрасли на промишлеността. Отделяният се на анода кислород води до окисляване на органичните примеси и намаляване стойностите на показателите ХПК и БПК. Действието на електрическия ток води до снижаване дозата на използваните коагулатори, като в някои случаи процесът протича и без използването на разтворими метали.



Фиг. 6.14. Схемата на еднокамерна електрофлотационна инсталация [52]
 а – правоток; б – противоток; 1 – електродни системи; 2 – изход на пречистената вода;
 3 – посока на движение на газовите мехурчета; 4 – дренаж

При пречистване на нефтосъдържащи ОВ се постига намаляване на началното съдържание на нефтопродуктите от 200 mg/l на 10 mg/l [59], а при пречистване на ОВ от целулозни заводи е получено намаляване на цветността с $94,5...97,5\%$ и на ХПК с $40...74\%$ [60]. Електрофлотацията се използва и за пречистване на ОВ, получени при обработването на кожи, от текстилната и хранителната промишленост [61]. При пречистването на ОВ от месокомбинати [62, 63] с електрофлотация за аноди се използват графитови пластини, а за катоди – мрежи от неръждаема стомана, разположени под анода на разстояние $10...20 \text{ mm}$.

6.2.3. Пенна сепарация

Пенната сепарация се използва за пречистване на ОВ от ПАВ. Характерно за тези замърсители е концентрирането им на границата разтвор – газ, при което те се ориентират с полярните си групи към водната фаза, а с водородните радикали – към газовата. В резултат на това повърхностното напрежение и повърхностната енергия на течността намаляват в значителна степен.

Процесът на извличане на ПАВ от разтвори зависи от следните основни фактори:

- ◆ скорост на продухване на газа в разтвора;
- ◆ концентрация и вид на ПАВ в разтвора;
- ◆ продължителност на контакта на течността с газовите мехурчета;
- ◆ височина на водния слой.

При много ниска скорост на продухване постъпващият в разтвора газ не може да преодолее съпротивлението на водния стълб, поради което газовите мехурчета не се отделят, а много голямата скорост на продухване води до образуване на голям брой газови мехурчета, които разрушават пяната.

Увеличаването на височината на водния слой води до повишаване степента на извличане на ПАВ. Особено силно е това влияние до височина на водния слой 3 m.

Върху пенната сепарация оказват влияние и някои неорганични вещества, които се съдържат във водата [64]. Например влиянието на *NaCl* върху процеса се проявява по следния начин (таблица 6.2).

Таблица 6.2

Влияние на NaCl върху ПАВ

Концентрация на <i>NaCl</i> , mg/l	Степен на извличане на ПАВ, %, при ПАВ _{нач.} =50 mg/l
500	80,5
1000	88,0
2000	87,0
3000	86,0
5000	84,0

Пенната сепарация се използва предимно за пречистване на ОВ от синтетични ПАВ [65, 66].

Получените резултати [52] при различни методи на пречистване с пенна сепарация на ОВ, съдържащи *Na*-алкилсулфат, са показани в таблица 6.3.

Таблица 6.3

Пенна сепарация на отпадъчни води, съдържащи Na-алкилсулфат

Пенна сепарация	Степен на снижение на алкилсулфат, % (C _{нач.} = 88 mg/l)	Обем на течността, отделяща се с пяната, в % спрямо обраб. вода
1. Напорна	67	2,7
2. Импелерна	65	21,7
3. Подаване на въздух през порести материали	63	14,3

6.2.4. Йонна флотация

Йонната флотация намира приложение за отстраняване на йонноразтворени замърсители, които се съдържат в ОВ. Отделянето на йонноразтворените вещества се осъществява чрез образуване на хидрофобни комплекси между тях и дисоциираните молекули на внесените йоногенни ПАВ и изнасянето им на повърхността на водната фаза с газовите мехурчета.

Изнасяната на повърхността пяна се разрушава и на нейното място остава твърд хидрофобен слой, който съдържа извлечените йони.

Върху протичането на процеса влияят следните фактори:

- изборът на подходящи ПАВ – събиратели;
- рН;
- размерът на газовите мехурчета;
- интензивността на барботиране;
- характеристика на флотатора;
- температурата;
- ефектът на стареене на ПАВ;
- съдържанието на неутрални соли;
- концентрацията на разтвора
- устойчивостта на пяната.

Най-голямо приложение намират следните ПАВ – събиратели:

Анионни	Катионни
$R - COO^-$, $R - C_6H_5 - SO^-$,	$R - NH_3^+$, $R_1R_2 - NH^+$,
$R - SO_3^-$, $R - OPO_3^{2-}$,	$R_1R_2R_3 - NH_3^+$, $R_1R_2R_3R_4 - NH^+$,
$R - OSO_3^-$.	$R - C_5H_5N^+$.

(С R е означен въглеродният радикал от типа C_nH_{2n+1} , където $n = 10 \dots 16$).

Изисквания към събирателя:

- да е зареден противоположно спрямо извличания йон;
- да бъде подбран така, че получения краен продукт в пяната, т.нар. сублат да е неразтворим или слабо разтворим във вода.

Активната реакция на водата влияе върху процеса йонна флотация, като действа върху разтворимостта на сублата, заряда на извличания йон, устойчивостта на пяната и изменя съотношението събирател – извлечан йон.

Температурата влияе главно с въздействието върху пяната.

Стареенето е важен фактор както за разтвора на събирателя, така и за извличания йон.

Неутралните соли влияят върху процеса, като намаляват критичната концентрация на мицелообразуване и образуват комплексни съединения с извличания йон.

За разлика от останалите флотационни методи при йонната флотация не е желателно образуването на устойчива пяна, т.к. тя трудно се разрушава, изнася големи количества от разтвора и намалява ефективността на метода.

Методът йонна флотация е намерил засега най-голямо приложение при отстраняване на изотопи от радиоактивно замърсени ОВ.

6.2.5. Химична флотация

Същността на химичната флотация се състои в изнасяне на неразтворените в течността замърсяващи вещества от газови мехурчета на кислорода, въглерода, хлора и други газове, които се получават при химично обработване на отпадъчните води. По такъв начин се пречистват отпадъчните води от заводи за производство на синтетични продукти, от фабрики за първична обработка на вълна и др.

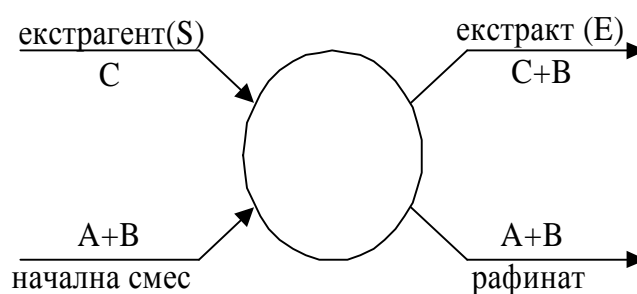
Този метод се прилага и за уплътняване на утайки от различни видове отпадъчни води. Процесът на уплътняване на изплувалата пяна протича интензивно през първите два часа, след което затихва и напълно се прекратява след четири часа.

6.3. Екстракция

6.3.1. Същност на процеса екстракция

Екстракцията е процес на извличане на веществата от разтвори (течността екстракция) или твърдите вещества с помощта на селективни течни разтворители. При пречистването на отпадъчните води за отстраняване на органични вещества се прилага течностната екстракция. Чрез този вид екстракция, който се основава на различната разтворимост на извличания компонент във две неразтворими или ограничено разтворими течности, се разделят компонентите с близки температури на кипене и смеси с ниска относителна летливост на компонентите [67, 68].

Процесът екстракция може да се представи схематично по следния начин (фиг. 6.15).



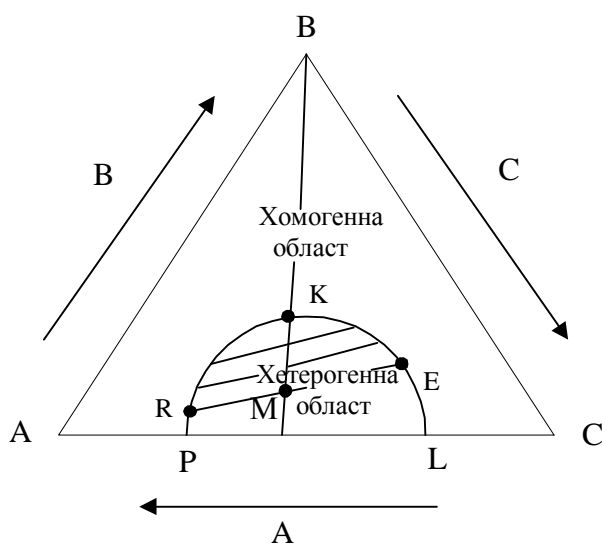
Фиг. 6.15. Схема на екстракционния процес [27]

Изходните елементи на системата са началната хомогенна смес F, съставена от взаимноразтворимите компоненти A и B (B - извличан компонент) и екстрагента C, който е неразтворим в компонента A, но има селективна разтворимост спрямо B. След смесване и разделяне (сепарация) се образуват два слоя - горен, който съдържа разтворителя C и преминалото количество от B и се нарича екстракт E, и долен, съдържащ компонента A и останалото количество B, който се нарича рафинат R. Условно се приема, че екстрактът има по-ниска плътност от рафината.

Течностната екстракция включва следните три етапа:

- а) смесване на началната хомогенна смес на екстрагента;
- б) сепарация на двете неразтворими течни фази - екстрагента и рафината;
- в) регенерация на екстрагента.

Смесването има за цел да осигури развита междуфазова повърхност, за да се осъществи масопренасянето на компонента В от началната смес в разтворителя. Екстрагентът и рафинатът се разделят обикновено чрез гравитационно утаяване с декантация, а в някои случаи и чрез центрофугиране. Третият етап има за цел отделянето на компонента В и разделянето на екстрагента от екстракта и рафината. За представяне на състава на трикомпонентната смес (А, В и С) и количествените съотношения на началните и крайните равновесни потоци се използва тъй наречената триъгълна диаграма показана на фигура 6.16.



Фиг. 6.16. Фазова триъгълна диаграма [68]

Върху диаграмата се нанася равновесна крива РКЛ, вътрешността на диаграма се разделя на 2 области – хомогенна (пълна взаимна разтворимост на компонентите над кривата) и хетерогенна област - под кривата. Всяка смес от хетерогенната област се разслоява на 2 несмесващи се течни фази - екстракт и рафинат. Например от сместа М се получава екстракт Е и рафинат Р. Точките М, Р и Е лежат на правата Е, която се нарича равновесна хорда. Съставът на получените две фази (екстракт и рафинат) се определя от пресечните точки на равновесната хорда с равновесната крива. На дясната част на кривата се разполагат екстрактите, а на лявата - рафинатите. Наклонът на хордите зависи от селективността на екстрагента, от температурата и концентрацията на извличания компонент. Наклонът на хордите е графичен израз на закона за равновесното разпределение, според който отношението на равновесната концентрация на извличания компонент в екстракта X_{BF} и рафината X_{BR} е постоянна величина за дадената температура.

Количествен израз на закона е коефициентът на разпределение

$$K = \frac{X_{BF}}{X_{BR}}, \text{ при } t^{\circ}C = \text{const.} \quad (6.26)$$

При екстрахиране на замърсители от отпадъчни води коефициентът на разпределение K обикновено се отклонява значително от стойността, изчислена по уравнение (6.26), поради следните фактори:

- а) вътрешно взаимодействие на молекулите на разтвореното вещество, в резултат на което се получават димери;
- б) взаимодействие с молекулите на разтворителя;
- в) известна степен на взаимна разтворимост на екстрагента и отпадъчната вода.

Например разпределението на фенолите в значителна степен се различава от изчисленото разпределение по уравнение (6.26). За корекция на резултатите се прилага уравнението (6.27):

$$K = \frac{(X_{BF})^n}{X_{BR}}, \quad (6.27)$$

където n е степенния показател, който характеризира отклонението от идеалната система.

Пречистването на води от феноли се разглежда като един от характерните случаи на приложение на екстракционното пречистване на отпадъчни води.

Таблица 6.4

Стойности на коефициентите на разпределение на феноли в системата фенол-ограничен разтворител-вода [11]

Система	Коеф. на разпр. K по ур. 6.13	Степенен показател n
Вода-фенол-бутилацетат	38,0	0,98
Вода-фенол-изопропилов етер	13,3	0,89
Вода-крезол-бутилацетат	159,0	0,99
Вода-м-крезол-бутилацетат	155,0	1,02
Вода-п-крезол-бутилацетат	190,0	1,07
Вода-резорцин-бутилацетат	2,1	0,80
Вода-2,4-диметилрезорцин-бутилацетат	43,6	0,99

В таблица 6.4 са показани стойностите на K , изчислени по уравнение (6.27) за системата вода - фенол - органичен разтворител.

От данните се вижда, че степенният показател n в редица случаи се отклонява значително от единица, т.е. налице е забележимо отклонение на тези системи от идеалното състояние.

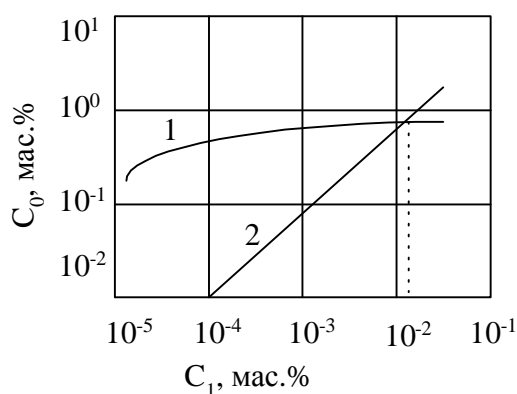
При екстракция на многовалентни феноли увеличаването на броя на оксигрупите в молекулата на фенола води до значително намаляване на коефициента на разпределение, а въвеждането във фенолите на функционални групи води в повечето случаи до нарастване на стойността на коефициента на разпределение, с изключение на аминокрупите и втората OH група [69].

Освен от състава на екстрахираното вещество и екстрагента коефициента на разпределение K зависи от температурата, рН на средата, съдържанието на соли и механични примеси, и концентрации на извличаното вещество.

Температурата влияе съществено върху ефективността на екстракционния процес поради изменението на разтворимостта на веществата и взаимната разтворимост на органичната и водната фаза.

Неутралните соли (например $NaCl$, KCl) в отпадъчните води причиняват ефекта на изсолване, тоест намаляване разтворимостта на извличания компонент, в резултат на което се повишава ефективността на екстракцията.

Показателни за границите на приложение на екстракцията при пречистване на промишлените отпадъчни води са представените от Дирихс [70] изотерми на извличане на фенола от водни разтвори чрез адсорбция и екстракция (фигура 6.17). (C_0 е концентрацията на фенола в отпадъчните води, а C_1 е концентрацията на фенола в пречистените отпадъчни води).



Фиг. 6.17. Изотерми на извличане на фенол от водни разтвори посредством адсорбция и екстракция [70]

1 – активен въглен; 2 – разтворител бутилацетат

От хода на изотермите може да се оцени, че при ниските входни концентрации ($10^{-2} \dots 10^0$ мас.%) по благоприятно е прилагането на адсорбцията, докато при по-високи концентрации - на екстракцията. Като долна концентрационна граница на приложимост на екстракционния метод може да се посочи 1 g/l от извличаното вещество. Под тази екстракцията е практически неприложима, с изключение на някои редки случаи [50].

Изисквания към екстрагента за ефективното провеждане на екстракцията във водни разтвори (съответно отпадъчни води):

- 1) висок коефициент на разпределение;
- 2) селективност по отношение на веществото или на определена група вещества;
- 3) малка разтворимост;
- 4) температура на кипене, която се различава съществено от температурата на кипене на екстрахираното вещество;
- 5) плътност, която се различава значително от тази на водата.

Приложение като екстрагенти в пречистването на отпадъчни води имат: бензолът, простите и сложни етери, тетрачлорметанът, хлороформът, бутил- и изобутилацетатът [50, 70, 71]. Известно е че изобутилацетатът има голяма способност да екстрахира ароматни съединения.

Като екстрагенти в някои случаи се използват и различни вещества, които представляват вторични продукти от определени производства с цел

намаляване на стойността на пречистената отпадъчна вода. Например за извличане на феноли се използва антраценово масло, поглътително масло, състоящо се от средни и тежки ароматни въглеводороди, органични продукти на бутилов и изобутилов спирт и други [71]. Тези екстрагенти имат ниска цена и позволяват да се повиши икономическата целесъобразност на пречистването на отпадъчни води чрез екстракция. От друга страна обаче, нестабилността на състава на тези вторични продукти, използвани като екстрагенти, не позволява да се поддържа постоянен режим на пречиствателните съоръжения.

Екстракционната смес от два разтворителя се оказва по-ефективна в сравнение със самостоятелното прилагане на отделните компоненти (синергетичен ефект). Например, докато коефициентът на разпределение на амиловия спирт е 35,2, а на диизопропиловия етер - 27,8 на сместа, съдържаща около 20% амилов спирт и 80% диизопропилов естер, е 56 [71].

За да се достигне най-висока степен на пречистване на отпадъчните води, целесъобразно е максималното извличане на съдържащите се в тях органични съединения. Във връзка с това екстрагентът, използван при пречистване на водата, е необходимо да се екстрахира селективно, т.е. да се извличат по-голям брой от примеси с близки свойства и да се постигне достатъчно висок коефициент на разпределение.

След екстракционния процес екстрактът се подлага на реекстракция. При нея органичната фаза се подлага на обработка с разтвори на реагенти, които осигуряват достатъчно пълен преход на главния компонент във воден разтвор или утайка, след което той се концентрира. Необходимостта от реекстракция определя съществени ограничения при избора на практически приемливи за промишленото производство стойности на коефициента на разпределение (K), т.к. интензивното химическо взаимодействие между извличаното вещество и екстрагента затруднява реекстракцията. Затова при подбора на екстрагент обикновено се търсят компромисни стойности на K за етапите екстракция и реекстракция. В определени случаи вместо екстракция за отделяне извличаното вещество от екстрагента се използва процесът дестилация.

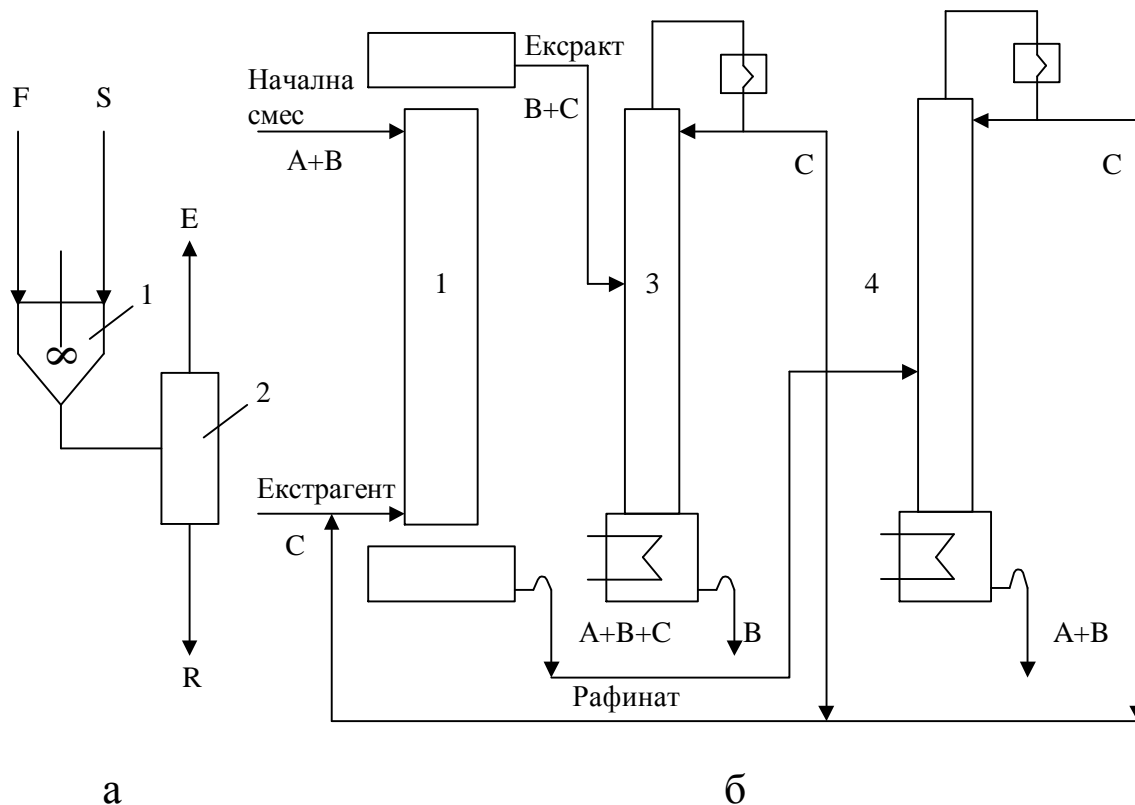
Течностната екстракция протича по два начина [68]:

а) стъпално - при този начин в схемата се включват смесител сепаратор (фиг. 6.18а). В него се създават условия за достигане на равновесието чрез осигуряване на голямо време на контакт или безкрайно голяма повърхност. На практика обаче равновесието не се достига, което намалява ефективността на процеса. То се повтаря многократно при различни схеми на движение на потоците.

б) непрекъснато взаимодействие - екстрагента и сместа непрекъснато си взаимодействат, без да се достига равновесието (фиг. 6.18б). При екстракционното пречистване на промишлени отпадъчни води се използва многостепенната противотокова и непрекъснатата противотокова екстракция. Едностепенната екстракция няма широко приложение защото има следните недостатъци: голям разход на екстрагент и недостатъчно пречистване.

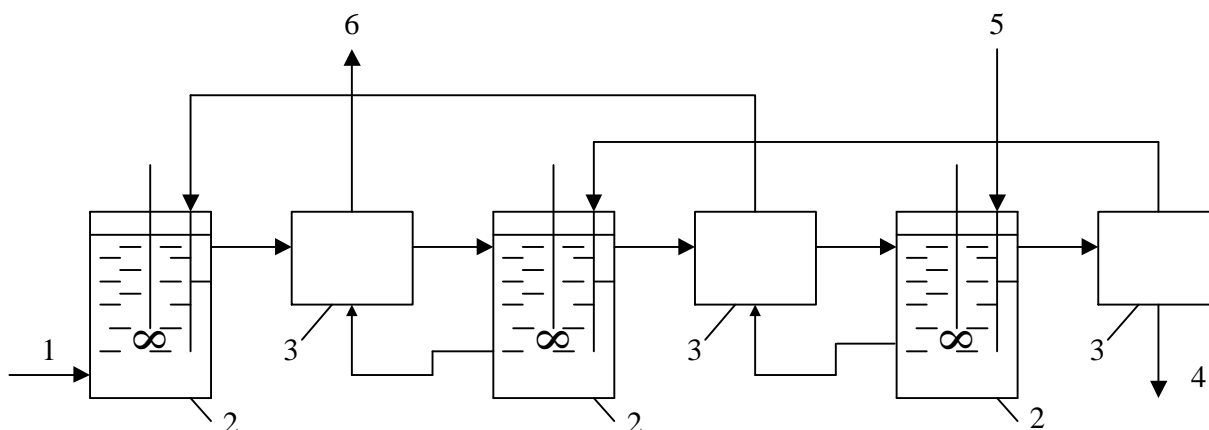
Периодично, едностепенно екстракционно пречистване на отпадъчни води е целесъобразно при третиране на неголеми количества води или в случай на периодичното им получаване. Едностепенната екстракция може да осигури

достатъчно ниски остатъчни концентрации на примесите с цел достигане на нормите за заустване на пречистените отпадъчни води във водоприемниците само в случаите, когато се третират относително разредени водни разтвори и извлечаното вещество има много висок коефициент на разпределение (K) между органичния разтворител и водата. В останалите случаи е необходимо да се провежда многостепенна или непрекъсната противотокова екстракция.



Фиг. 6.18. Схеми на течностна екстракция
 а – стъпална; б – с непрекъснато взаимодействие; 1 – смесител; 2 – сепаратор;
 3 – ректификация на екстракта; 4 – ректификация на рафината

При многостепенна противотокова схема на екстракция (фиг. 6.19) отпадъчната вода и екстрагента постъпват в противоток на апарата, който се състои от няколко степени, всяка от които е съставена от смесител и утаител.



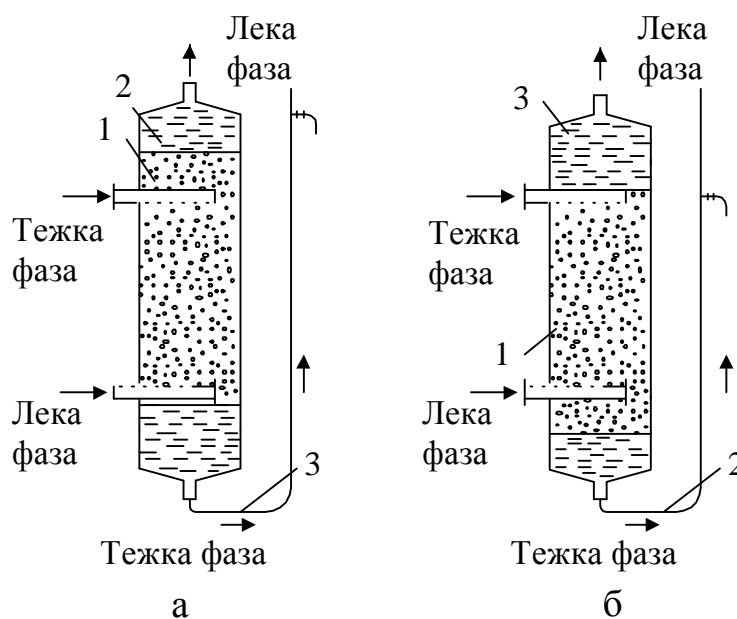
Фиг. 6.19. Схема на многостепенна противотокова екстракция [72]
 1 – отпадъчна вода; 2 – екстрактор; 3 – утаител; 4 – рафинат; 5 – екстрагент;
 6 – краен екстракт

При противотоковия режим на работа пречистената вода излиза от последната степен, а изтощения екстрагент от първата степен. В последната степен отпадъчната вода, която съдържа остатъчни количества от извлечаните примеси, се смесва със свежия екстрагент, а в първата степен водата на вход влиза в контакт с екстрагента, който съдържа определено количество замърсители. По този начин се получава голяма движеща сила на екстракционния процес и се постига висока степен на пречистване на отпадъчните води, т.к. отпадъчната вода (дисперсната среда) и капки от диспергирания екстрагент (дисперсната фаза) се движат в противоток, при което замърсителите от отпадъчната вода непрекъснато преминават в екстрагента. Понякога екстрагента може да бъде дисперсна среда.

Екстракционните апарати за пречистване на отпадъчни води са два типа [68, 69]:

- 1) стъпални екстрактори;
- 2) колонни (диференциално-контактни) екстрактори, в които се извършва практически непрекъснато изменение състава на фазите.

Най-често използваната схема в областта на пречистването на води, свързана с използването на апарати колонен тип и центробежни екстрактори е непрекъснатата противотокова екстракция. На фигура 6.20 са показани схеми на разпръсквателна колона за екстракционно пречистване на отпадъчни води. В случай че водата е по-тежката фаза (фиг. 6.20а), тя се подава в колона през разпределителното устройство в посока отгоре надолу. Разтворителят, екстрахира разтворения компонент от отпадъчната вода, се събира над нивото на водата и се отвежда за ректификация. Във втория случай (фиг. 6.20б), когато се използва разтворител, по-тежък от водата, обработеният разтворител се отвежда от долната част на колоната.



Фиг. 6.20. Схеми на разпръсквателна колона за екстракционно пречистване на води

а – отпадъчната вода е тежката фаза; *б* – екстрагентът е тежката фаза;
1 – отпадъчна вода и екстрагент; *2* – екстракт; *3* – пречистена вода

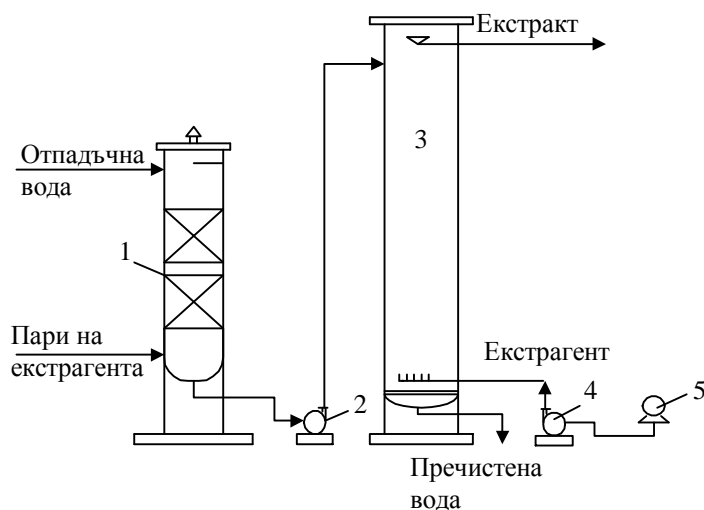
Коалесценцията на капките на екстрагента, която се проявява в разпръсквателните колони и в колоните с пълнеж, се избягва до голяма степен в колоните с тарелки.

Добро разпределение на диспергирания екстрагент в потока вода се постига в колони с перфорирано дъно [11]. Независимо от големия разход на енергия голямо практическо приложение имат центробежните екстрактори. Постигнатата с тях висока скорост на екстрахиране се дължи на създаването на развита междуфазова повърхност при срещуположното движение на тежката течност от централната част и леката течност от периферната част на апарата.

Технологичната схема за пречистване на отпадъчни води чрез екстракция зависи от количеството и състава на отпадъчните води, свойствата на екстрагента, начина на неговото регенериране и т.н., като обикновено включва следните четири етапа:

- 1) подготовка на водата;
- 2) екстракция;
- 3) регенерация на разтворителя от водната фаза;
- 4) регенерация на разтворителя от екстрагента.

Съоръженията за подготовка на водата включват утайтели, флотатори, механични филтри и неутрализатори, в които се достига необходимото рН. Пречистената от емулгирани и суспендирани частици (смоли, масла, нафтени) отпадъчна вода постъпва в екстракционна инсталация, (фиг. 6.21). Колона 1 обикновено представлява оросителна колона, в която водата се подава отгоре, а некондензираните газове и пари отдолу.



Фиг. 6.21. Схема на екстракционна инсталация за пречистване на отпадъчни води от феноли [50]

1 – колона за утаяване на парите на екстрагента; 2, 4 – помпи; 3 – екстрактор;
5 – резервоар за екстрагента

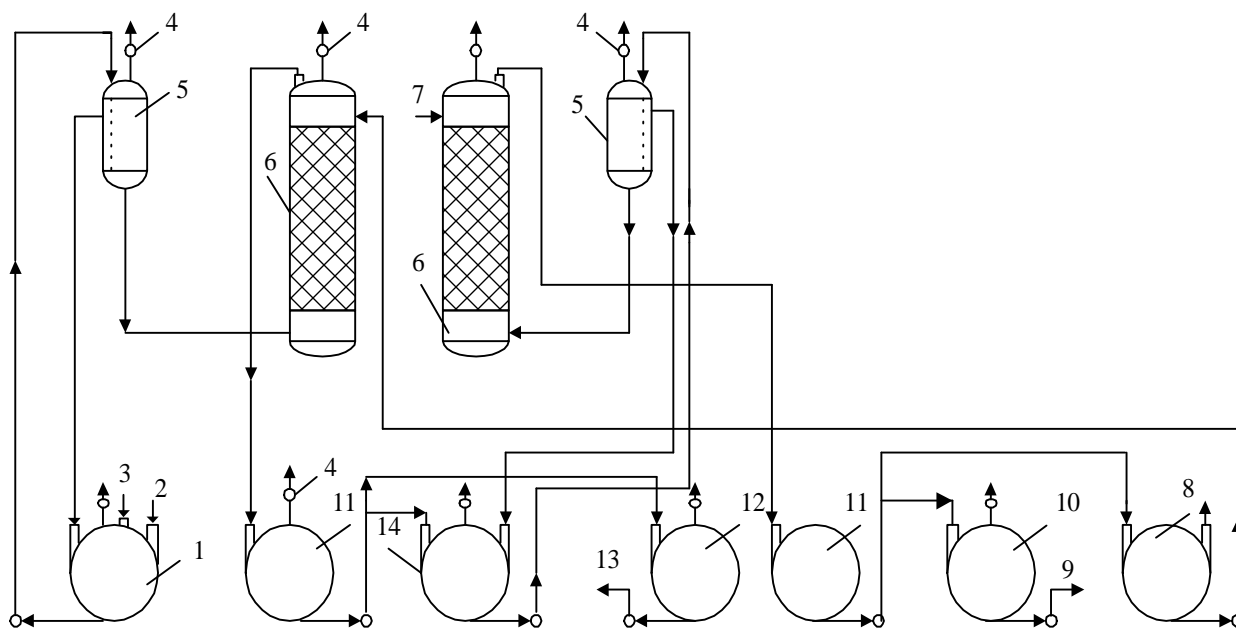
Летливият екстрагент разтворен във водата обикновено се регенерира чрез дестилация в колона с пълнеж, в която отгоре се подава нагрятата пречистена вода, а отдолу - пара. Водата, която се подава в колоната, се нагрива за сметка на топлината на водата, постъпваща в колоната.

Разтворителите с висок парен натиск могат да бъдат регенерирани чрез продухване с въздух или други газове. Това позволява да се намали разходът на енергия за нагряване на водата, а така също и да се намали загубата на разтворителя в резултат на хидролизата при висока температура.

При използването на леснохидролизиращи се разтворители с висока температура на кипене е целесъобразно да се прилага реекстракция. Същността на метода се състои в това, че разтворителят от водата се екстрахира с друг (по-евтин) разтворител.

Екстракционното пречистване на промишлени отпадъчни води намира главно приложение в коксохимическата, маслообработващата, лесохимическата и химическата промишленост, за отстраняване на феноли, масла, тетраетилолово, анилин, оцетна киселина и други [11, 69, 73].

Типичен пример за приложение на екстракцията в пречистването на промишлени отпадъчни води е отстраняването на нитропродукти с бензол [72]. Отпадъчните води от производството на нитробензол съдържат 1,5...2,2% нитропродукти и 0,25...0,5% свободна азотна киселина. Нитропродуктите се екстрахират от бензола, а азотната киселина нитрира бензола и така концентрацията и в отпадъчната вода намалява до 0,01...0,03%. Екстракцията се осъществява в двустепенна инсталация (фиг. 6.22).



Фиг. 6.22. Схема на екстракционна инсталация за пречистване на отпадъчни води от нитропродукти с екстрагент бензол [72]

- 1 – резервоар за изходния бензол; 2 – бензол след ректификацията; 3 – бензол; 4 – предпазен клапан; 5 – напорен резервоар; 6 – екстрактор; 7 – непречистени отпадъчни води; 8 – резервоар за отпадъчни води след първата степен на екстракция; 9 – краен екстракт; 10 – резервоар за крайния екстракт; 11 – сепаратори; 12 – резервоар за пречистена вода; 13 – пречистена вода; 14 – резервоар за междинния екстракт

Отпадъчните води се подават от върха на екстрактора първа степен. В долната част на колоната чрез напорен съд се подава екстрактът от втора степен, сместа постъпва в сепаратор първа степен, в който след утаяване се отделя крайния еталонен екстракт. Частично пречистена отпадъчна вода

постъпва от върха на втората степен, а в долната част на колоната се подава свеж бензол. Сместа от отпадъчна вода и бензол постъпва в сепаратор втора степен. След утаяване и престояване пречистените води се подават за допълнително пречистване, а междинният екстракт се подава в резервоара. Той се подлага на ректификация, след което се използва повторно, а отделените нитропродукти представляват ценни суровини.

6.4. Евапорация

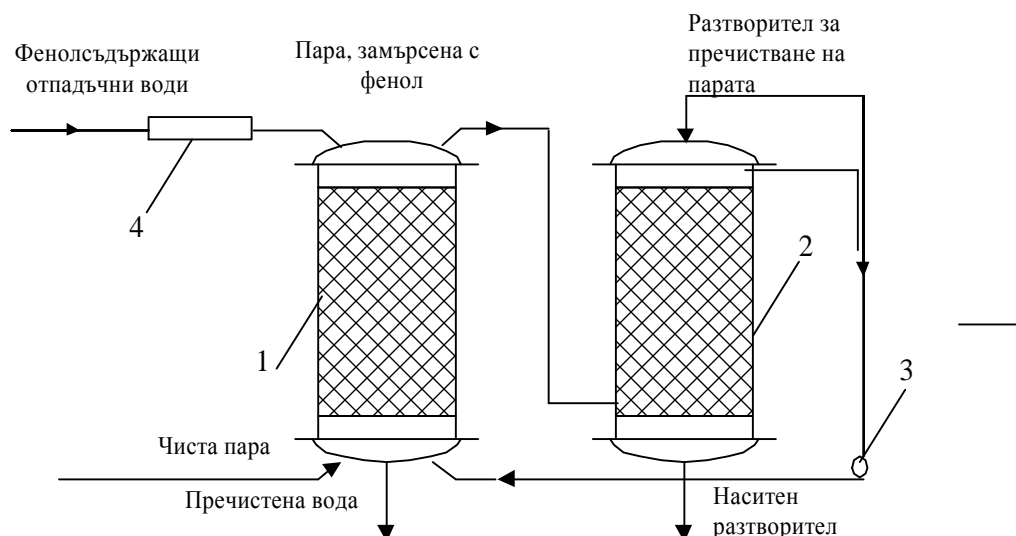
6.4.1. Същност на процеса евапорация

Евапорацията е физико-химичен метод, при който нагрятата водна пара се пропуска в противоток през нагрети до 100°C отпадъчни води и така извлича от тях изпаримите замърсяващи вещества.

Парата, смесена със замърсяващи вещества, които се намират в газообразно състояние, се регенерира, като преминава през поглъщател, нагрят също до 100°C . Поглъщателят (най-често се използва NaOH) задържа замърсяващите вещества, а парата отново се отправя за пречистване на отпадъчните води.

Съоръженията за пречистване са специални апарати-колони, в които процесът протича непрекъснато. Колоните са с диаметър $0,8\text{...}3\text{ m}$ и височина $6\text{...}12\text{ m}$. Те са запълнени с керамични или порцеланови пръстени, надробен кокс, кварц и др. Относителната повърхнина на пълнежа (площта в единица обем) зависи от използвания материал.

Пречистването на отпадъчни води, съдържащи фенол, е показано на фиг. 6.23 [48]. Отпадъчните води се пропускат през нагревател, където се загряват до 100°C , и след това постъпват в изпарителната колона. В долната част на колоната се подава пара под налягане, която се отправя нагоре към повърхността. При срещането на водата и парата, които се движат в противоположни посоки, изпаримите замърсяващи вещества (феноли и др.) се отделят от водата заедно с парата.

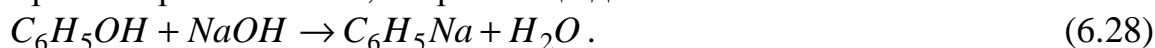


Фиг. 6.23. Евапорационна инсталация [48]

1 – евапорационна колона, 2 – скрубър, 3 – вентилатор, 4 – нагревател на отпадъчни води

Регенерация на парата от увлечените от нея замърсявания се извършва във втората колона, наречена скруббер, където замърсяващите вещества се поглъщат от алкални разтвори и парата се пречиства.

Например фенолът се отделя от парата, като се пропуска през 20%-ен разтвор на натриева основа, нагрят също до 100°C:



Натриевият фенолат е нелетлив и затова не се отнася от водната пара. Пречистената пара се подава отново в изпарителната колона. В някои случаи вместо пара се използват димни газове.

Изпаримите примеси, увлечени от парата, се разпределят между двете фази – пара и вода, до настъпване на равновесие по следната зависимост (уравнение 6.29):

$$\frac{C_n}{C_b} = k, \quad (6.29)$$

където C_n е концентрацията на примесите в парата при настъпило равновесие, g/dm^3 кондензат;

C_b - концентрацията на примесите във водата при същите условия, g/dm^3 ;

k – коефициентът на разпределение на веществото между парата и водата.

Коефициентът k зависи от вида на разтвореното вещество и от концентрацията на разтвора. За разредените разтвори, към които се отнасят отпадъчните води, стойностите на коефициента k се считат практически постоянни за всяко вещество. В табл. 6.5 са дадени стойностите на коефициента k при разтвори с 0,01...0,1 нормална концентрация.

Таблица 6.5

Стойностите на коефициента k при разтвори с 0,01..0,1 нормална концентрация

Вещество	k	Вещество	k
Амоняк	13,0	Анилин	5,5
Метиламин	11,0	Метиланилин	16,0
Етиламин	20,0	Бензоланилин	3,3
Пропиламин	30,0	Фенол	2,0
Бутиламин	40,0	Парахлорфенол	1,3
Диетиламин	43,0	Тимол	12,0

Величините, определящи процеса на евапорацията, са свързани със следните зависимости:

$$C = \frac{(P.k - 1).C_o}{P.k.e^c - 1}; \quad (6.30)$$

$$c = \frac{r}{b} \left(1 - \frac{1}{P.k} \right) S.H, \quad (6.31)$$

където C_o и C са началната и крайната (след колоната) концентрация на веществата във водата, g/dm^3 ;

k е коефициентът на разпределение;

P – относителният разход на пара, kg/kg вещество;

b – плътността (интензивността) на оросяване на колоната с вода, $m^3/(m^2 \cdot h)$;

σ – относителната повърхнина на пълнежа в колоната, m^2/m^3 ;

H – височината на пълнежа в колоната, m ;

ρ – емпирична константа, m/h .

Размерите на колоната и параметрите, потвърдени в практиката, които характеризират процеса евапорация, се приемат както следва:

- диаметър на колоната D – 0,8...3 m ;
- работна височина на колоната H – 6...12 m ;
- плътност на оросяването b – 1...3 $m^3/(m^2 \cdot h)$;
- относителен разход на пара P – 0,5...1,5 kg/kg ;
- производителност на една колона – 20...200 m^3/d .

Относителната повърхнина на най-често прилаганите пълнежни материали са дадени в таблица 6.6.

Таблица 6.6

Данни за относителната повърхнина на най-често прилаганите пълнежни материали

Вид на материала	Размери, cm	Относителна повърхнина, m^2/m^3
Пръстени:		
-спирални	7,5x7,5	95
-гладки	11,3x10	66
-порцеланови	2,5x25	110
Раздробен кокс	-	40
Раздробен кварц	7,5	45

За ориентировъчно оразмеряване се използват опростени изрази, свързващи основните величини:

$$C = \frac{b \cdot C_o}{r \cdot s \cdot H + b}, g/m^3, \quad (6.32)$$

Следователно височината на колоната е:

$$H = \frac{b(C_o - C)}{C \cdot r \cdot s}, m. \quad (6.33)$$

Отношението на височината на колоната към диаметъра и (H/D) е 5:1...10:1.

Пароциркуляционният метод (евапорацията) е добре изследван и широко се прилага за извличане на фенола от промишлени отпадъчни води.

6.5. Адсорбционни методи за пречистване на флуиди

6.5.1. Въведение в адсорбционните методи за пречистване

Когато две или повече фази се намират в контакт, на границата между двете фази се създава предходна област, която се нарича фазова граница, или гранична повърхност. Свойствата на фазовите граници – физични и физикохимични, се различават от свойствата във вътрешността на отделните фази, т.к. състоянието на молекулите, които образуват тази област, е различно от състоянието им във вътрешността на всяка фаза. На фазовата граница се изменят ориентационните и индукционните сили на привличане между молекулите, и дисперсионните сили, имащи чисто квантово-химична природа, като се появяват електрични свойства, свързани с преразпределение на зарядите между двете фази. На фазовите граници се появяват нови физикохимични свойства, които не са характерни за отделните фази – повърхностно напрежение, адсорбция и др.

Всяко материално тяло – клетка, бактерия, гранула, жив организъм – се намира в контакт със заобикалящата го среда, следователно между него и средата има фазова граница.

Някои твърди тела със силно развита повърхност са способни да поглъщат големи количества газове или течности с разтворените в тях вещества. Това явление е било известно още в края на XVIII век и се нарича адсорбция. Веществото което адсорбира се нарича **адсорбент**, а веществото което се адсорбира се нарича **адсорбтив**. Адсорбираното вещество се натрупва на повърхността на адсорбента, като образува т.нар. адсорбционен слой. Адсорбцията може да се разгледа, като явление свързано с промяната на концентрацията на компонентите на граничните междуфазови повърхности в една многофазна многокомпонентна система. Дължи се на неуравновесените сили на границата между фазите, в резултат на което се появяват адсорбционните сили, които спомагат за привличане на молекули от повърхността на фазите към граничната повърхност. Ако концентрацията на определен компонент на повърхността на дадена фаза е по-голяма от тази във вътрешността на обема и, говорим за положителна адсорбция, а когато е по малка – за отрицателна.

Когато природата на адсорбционните сили се обуславя от слаби междумолекулни взаимодействия от вандерваалсов тип, адсорбцията се нарича физична, а ако са резултат на химични взаимодействия между молекулите на адсорбента и адсорбтива, тя е химична или активирана адсорбция.

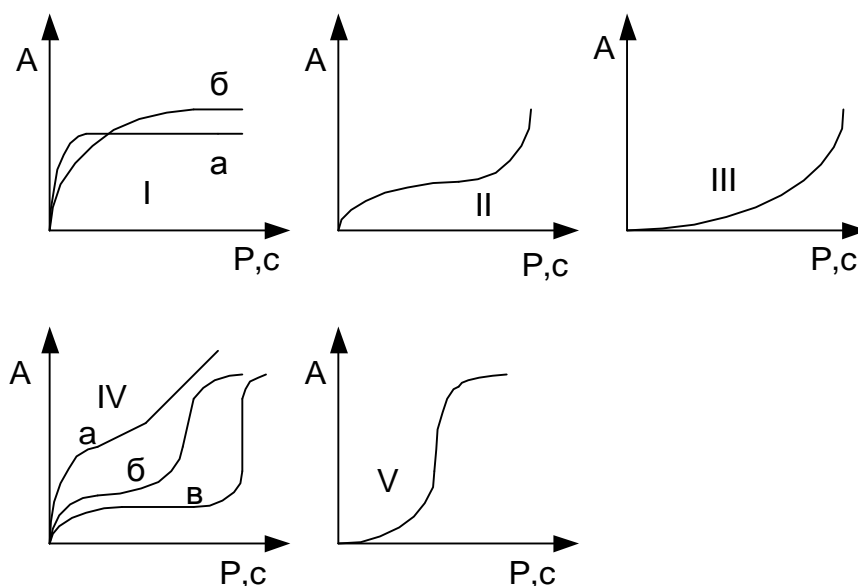
Ориентировъчни критерии за определяне типа на адсорбцията са: нейният топлинен ефект – малък е при физичната и съответно - голям при химичната адсорбция; обратимостта на процеса – физичната адсорбция е обратима, а химичната – необратима; характерът на зависимостта на адсорбираното количество от температурата и др.

Свойствата на адсорбционните материали се оценяват чрез изотермите на сорбция, които характеризират зависимостта на сорбционната способност A от

концентрацията c (или налягането P) на сорбирувания компонент при постоянна температура, $A = f(c)$ за течна фаза или $A = f(P)$ за газове. Брунауер, Емет и Телер (БЕТ) са класифицирали в пет основни групи типове изотерми (фиг. 6.24) [74]. За сорбенти с микропори са характерни изотерми I, II и IV, но сорбенти с изотерми II и IV имат също така и макропори.

Според класификацията на Дубинин [75] порите на адсорбентите могат да се разделят на три групи в зависимост от големината на ефективния радиус на порите (ефективният радиус е равен на удвоеното отношение на площта на нормалното сечение на пората към нейния периметър). Тези три групи са:

- а) макропори - $> 100 \text{ nm}$;
- б) преходни пори (мезопори) – от $100 \dots 15 \text{ nm}$;
- в) микропори - $< 15 \text{ nm}$;



Фиг. 6.24. Типове изотерми на сорбция по БЕТ [74]

За по-пълното описание на адсорбционните процеси трябва да се отдели от групата на микропорестите сорбенти подгрупа с размер на ефективния радиус на порите $0,7 \dots 1,95 \text{ nm}$, т.нар. супермикропори [74].

Изотерми от типа III и V се срещат по-рядко и описват силни междумолекулни взаимодействия. Наклонът на изотерма I характеризира размера на микропорите: а – супермикропорести, б – микропорести. Изотерма IV б е типична за сорбенти с преходна порестост, IV в – с еднородна макропорестост, а IV а – със смесена структура [76].

За оценка на ефективността на определен адсорбент в практиката често се използва емпиричното уравнение на Фройндлих:

$$A = k \cdot c^n, \quad (6.34)$$

където A е масата на адсорбираното вещество от единица маса адсорбент;

c - равновесната концентрация;

k и n са константи.

Използването на уравнението (6.34) дава добро съвпадение с експериментални данни за средни концентрации. Изотермата се линеализира в координати $\lg A / \lg c$, като $\lg A = \lg k + n \cdot \lg c$.

Константите k и n зависят от природата на адсорбента и адсорбата. В общия случай k и n намаляват при усложняването на състава на отпадъчната вода (фиг. 6.25). На базата на представата за мономолекулярния характер на процеса сорбция е изведено уравнението на изотермата на Лангмюр, което приложено за разтвори има вида

$$A = \frac{A_m bc}{1 + bc}, \quad (6.35)$$

където A_m е капацитетът на монослоя;

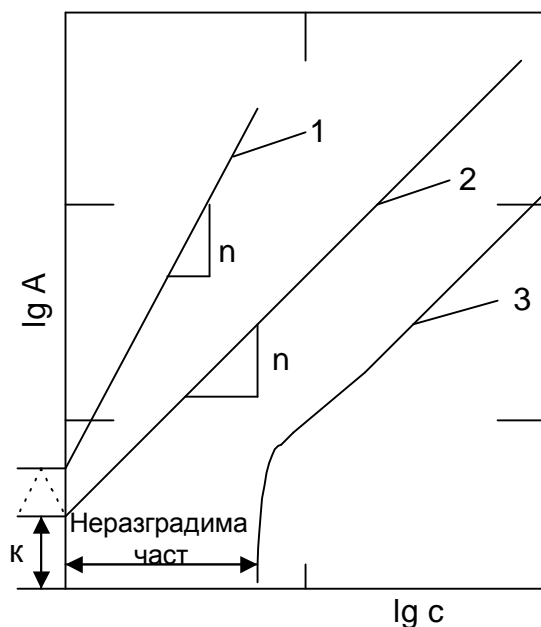
b - константа;

c - равновесна концентрация.

За малки концентрации уравнението на Лангмюр преминава в уравнението на Хенри

$$A = kc, \quad (6.36)$$

т.е. сорбционният капацитет е правопрпорционален на концентрацията на веществото в разтвора.



Фиг. 6.25. Изотерми на сорбция в съответствие с уравнението на Фройндлих
 1 - отпадъчна вода с единичен замърсител; 2 - отпадъчна вода с няколко замърсители;
 3 - отпадъчна вода със сложен състав на замърсителите, част от които не се сорбират

6.5.2. Фактори влияещи върху ефективността на адсорбцията

Факторите от които зависи адсорбцията са температура, налягане, концентрация и др. Затова при изследването ѝ като функция на тези параметри останалите трябва да се поддържат постоянни.

На базата на конкуренцията на процесите хидратация и адсорбция се определят способностите на адсорбентите за отстраняване на органични и неорганични вещества от водни системи. За адсорбция на органични вещества обикновено се използват въглеродни порести материали (активен въглен, кокс, синтетични полимери). Йонноразтворените органични вещества се сорбират с полярни, хидрофилни материали (йонити, глини, силикагел, зеолити, оксиди и

хидроксиди), чиято енергия на взаимодействие с молекулите на водата е близка до енергията на адсорбция на разтворените органични молекули.

Изборът на адсорбент с определена пореста структура зависи до голяма степен от големината на сорбираните молекули. За отстраняване от отпадъчни води на вещества с неголеми молекули е необходимо той да има развита микропорестост. Ефективността на пречистване на отпадъчни води от разтворени ароматни съединения се определя от относителния обем на микропорите в използвания активен въглен.

За активни въглени с бидисперсна микроструктура, които имат пори с ефективен радиус $0,7...1,5 \text{ nm}$ (супермикропори), е известно явлението “изместваща” десорбция.

За адсорбция на молекули с големи размери се препоръчва използването на адсорбенти с развита макро-, мезо- и супермикроструктура.

Ефективността на адсорбцията от водни разтвори зависи освен от химичната природа и порестата структура на адсорбента също и от молекулния строеж, разтворимостта и дисоциационната характеристика на извличаните вещества.

Основните фактори, влияещи върху адсорбционния процес, са следните:

- 1) Повишената разтворимост на замърсителите намалява тяхната способност да бъдат адсорбирани;
- 2) Органични вещества с разклонена структура се адсорбират по-добре в сравнение с тези с права верига;
- 3) Групите-заместители влияят върху адсорбционния процес (табл. 6.7);
- 4) Като правило силнодисоцииралите компоненти не се адсорбират, т.е. недисоциираните молекули предпочитано се адсорбират;
- 5) При молекули с подобна химична структура големите молекули се адсорбират по-лесно в сравнение с относително по-малките молекули (“ситов” ефект на порите).
- 6) Молекулите със слаба полярност се адсорбират по-добре в сравнение с молекулите със силна полярност.

Таблица 6.7

Влияние на групите-заместители върху адсорбционния процес [77]

Група-заместител	Влияние
Хидроксидна	Обикновено намалява възможността за адсорбция. Степента на адсорбция зависи от структурата на основната органична молекула.
Амино-	Ефектът е подобен на хидроксидната група, но по-силно изразен.
Карбонилна	Ефектът зависи от основната органична молекула.
Групи с двойна връзка	Ефектът е подобен на карбонилната група.
Халогенидна	Различен ефект в зависимост от вида на молекулата на основното вещество.
Сулфонова	Обикновено намалява възможността за адсорбция.
Нитро-	Обикновено увеличава възможността за адсорбция.

6.5.3. Видове адсорбционни материали

За адсорбционно пречистване на отпадъчни води се използват редица естествени и синтетични материали. В преобладаваща степен се употребяват въглеродните сорбенти и в частност активния въглен. Активните въглени представляват порести тела, които се състоят от множество безпорядъчно разположени микрокристали на графита. Получават се от различни видове дървесина, торф, въглища и други. Специфичните свойства на активния въглен зависят освен от изходния материал и от начина на активиране. Активирането се осъществява чрез нагряване при участието на активиращи агенти (O_2 , водна пара, CO_2 , SO_2 , $CaCl_2$, $ZnCl_2$, K_2S , фосфати), при което се формира специфичната структура на активния въглен.

При пречистването на отпадъчни води се използват гранулирани и прахообразни активни въглени (0,07...0,12 mm). Прахообразните активни въглени се характеризират с голяма външна повърхност, която позволява ефективно сорбиране на макромолекулите на багрилата, белтъчините и мазнините.

Тъй като физикомеханичните и механо-физични свойства на активните въглени не винаги удовлетворяват технологичните изисквания, сега се работи усилено по синтеза и приложението на синтетични адсорбенти, при които се избягват някои техни недостатъци. Съвременните синтетични сорбенти се получават обикновено чрез съполимеризация на ароматни съединения. При пречистването на отпадъчни води се използват полимерни сорбенти от типа Amberlite XAD (HAD-A, HAD-2, HAD-7, HAD-8, HAD-9, HAD-11, HAD-12).

Тези сорбенти (гранули с размери 0,5...1,2 mm) се характеризират със силно развита повърхност и макропореста структура, която позволява ефективен транспорт при процесите на сорбция и десорбция.

Някои от посочените полимерни сорбенти са подходящи за сорбция на нефтопродукти от отпадъчни води.

За пречистване на води се използват освен адсорбентите с въглеродна матрица и минерални адсорбенти (главно глинени и зеолити).

Природните глинести адсорбенти представляват многоминерални, високодисперсни системи със сложен химичен състав, който се колебае в широки граници: SiO_2 – 40...70%; Al_2O_3 – 5...33%; CaO – до 7%; MgO – до 8% и 15% оксиди на алкални и други метали [77]. Модифицирането на повърхността и структурата на глината обикновено се извършва чрез обработка с 20% солна или сярна киселина.

Зеолитите (алумосиликатите) се характеризират със строго подредена структура. Тримерният алуминиево-силикатен скелет е зареден отрицателно. В междинните пространства са разположени хидратираните положителни йони на алкалните метали и молекулите на водата. При нагряването на водата се отделят и се образуват адсорбционни пори, които се свързват помежду си и с външното пространство чрез малки отвори с определен размер. Това е причината зеолитите да сорбират само молекули с критичен размер, по-малък от ефективния размер на тези пори, затова зеолитите се наричат още молекулни сита.

Основни параметри на адсорбционните материали са: насипна плътност (kg/m^3); фракционен състав; механична устойчивост; влажност; съдържание на пепел; сумарен обем на порите (m^3/kg); специфична повърхност; размер на порите.

1. Видове активни въглища

Активните въглища използвани за пречистване на природни и отпадъчни води, са във вид на гранули или прахообразни. Те трябва да бъдат с достатъчна якост и устойчивост на изтриване, за да не се разрушават при транспортиране и регенериране.

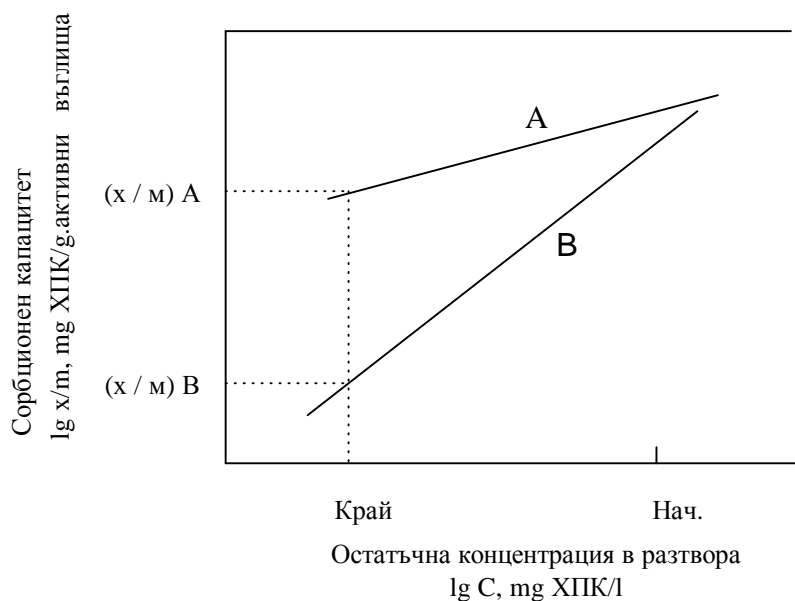
Размерът на частиците на прахообразните активни въглища е от 10...50 μm [78] или по големи 50...70 μm [79, 80]. Този вид въглища имат голяма специфична повърхност, което дава възможност за бърза дифузия и адсорбция на разтворените органични вещества. След смесване и разбъркване с отпадъчните води в продължение на 5 min се достига 90% от равновесния капацитет [78]. Технологичния процес минава през няколко етапа: смесване с адсорбента, флокулиране, утаяване и филтруване. Добавянето на прахообразните въглища в контактните колони се извършва директно, т.к. се получават загуби на напор. Техен недостатък е сложността на регенерирането им, което се съпровожда с големи загуби на въглища 15...20% [78].

Размерът на гранулите на гранулираните активни въглища е 0,8...2 mm или по-големи до 4 mm .

При специфична повърхност 600...1000 m^2/g устойчивостта на гранулите при транспортиране и регенериране е достатъчна. Това дава възможност за обратно използване на активните въглища, като се компенсират загубите при регенерирането. За определянето на сорбционната способност на даден вид активни въглища са разработени различни методи. Например съотношението между порите с различна големина се определя чрез сорбционни опити с йод, с метиленово синьо и с меласа, също се извършва стандартна сорбция с детергенти. Тези определения обаче не могат да заменят сорбционните методи с пречистваните отпадъчни води, при които непосредствено се определя сорбционната способност на всеки вид активни въглища по адсорбционната изотерма (фиг. 6.26).

Изотермата на въглищата А на фиг. 6.26 е разположена над тази на въглищата Б, следователно сорбционната способност на А е по-голяма в целия интервал на изследваните концентрации. Колкото е по-голям наклонът на изотермата, толкова е по-голяма ефективността на активните въглища при работа.

При колони с противоток е по-целесъобразно да се използват въглищата Б, отколкото А, т.к. първия вид има по-голяма сорбционна способност при повисоки концентрации на протичащите води. При контактни колони с периодично действие и противотоков режим се препоръчват въглища А.



Фиг. 6.26. Адсорбционни изотерми за два различни вида активни въглища A и B [78]

От тези опити се получават някои необходими данни за оразмеряване на колоните: избор на подходящи активни въглища, определяне на необходимото време за контакт, оптимална височина на контактната колона, състояние на въглищния пълнеж, изразходване на въглищата в зависимост от количеството на отпадъчните води, изменение на концентрацията в пречистените отпадъчни води, хидравлични загуби и качества на въглищата при насипване, влиянието на суспендираните вещества в непречистените отпадъчни води, влияние на микробна дейност във въглищния пълнеж върху скоростта на адсорбция, достигнатия сорбционен капацитет и замърсяване на пречистените отпадъчни води.

6.5.3. Видове адсорбция

1. Адсорбция от водни разтвори

Адсорбционните методи се използват за допречистване на отпадъчните води. Независимо, че по адсорбционен път могат да се отстраняват замърсители с различна дисперсност (суспендирани, колоидни и разтворени вещества), икономически е по-целесъобразно по този метод да се пречистват води с ниско съдържание на молекулно и йонно разтворени вещества, които имат органичен характер.

Адсорбцията от водни разтвори се използва отдавна в много технологични процеси, но теорията ѝ е разработена значително по-слабо в сравнение с адсорбционната теория на газовете и парите. Причините са непълната теория за строежа на водата и значителното усложняване на

системата във връзка с необходимостта от отчитането освен на взаимодействието адсорбент-адсорбат, така също и на взаимодействието адсорбент-разтворител (вода). Адсорбент е материалът, на повърхността или в обема на който се извършва концентрирането на извличаното вещество.

Принципната разлика между адсорбцията на газовете и парите и адсорбцията от водни разтвори се състои в това, че в първия случай адсорбцията се осъществява на базата на преразпределение на компонентите на граничната междуфазова повърхност, докато адсорбцията от водни разтвори е в резултат на постепенното увеличаване на концентрацията на веществата върху повърхността на адсорбента. Този процес на концентриране на адсорбираното вещество се основава на физични и химични взаимодействия между адсорбента и адсорбата.

Физичната адсорбция се дължи на между молекулни сили на взаимодействие. Физичната сорбция е самопроизволен обратим процес, докато хемосорбцията (химичното взаимодействие на границата на двете фази) е необратима и се характеризира със значително по-висока екзотермичност в сравнение с физичната сорбция.

2. Адсорбция чрез активиран въглен на органични замърсявания

Методът се основава на извличането на разтворените органични вещества повърхностно с твърди тела - адсорбенти. Този метод е ефективен при пречистването на не допречистени отпадъчни води, когато извличането на специфични замърсители по други методи е нецелесъобразно или невъзможно.

Адсорбцията на разтвореното вещество се явява в резултат на прехода на неговите молекули от обема на разтвора, към повърхността или в обема на адсорбента под действие на силовото поле на повърхността. При това протичат два процеса на междумолекулно взаимодействие. От една страна хидратация на молекулите на разтвореното вещество, а от друга - взаимодействие на молекулите на адсорбиращото вещество с адсорбента.

Адсорбцията протича най-активно при наличие в молекулата на разтвореното органично вещество на спрегнати двойни връзки - $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ и ароматни структури. Способността към адсорбция нараства с увеличаване молекулната маса на веществата.

За адсорбция на молекулно разтворени вещества от вода най-подходящи са активираните въглени. Те са хидрофобни и енергията на адсорбционно взаимодействие на тях с молекулите на водата е по-малка от енергията на взаимодействието им с молекулите на повечето органични съединения. Увеличаване на сорбируемостта може да се постигне чрез многократно потапяне на адсорбента в пречистената вода или провеждане на процеса по метода на противотока. По-ефективен е метода, когато се използват в динамични условия установки, състоящи се от редица последователно работещи адсорбери. Все още не се разполага с достатъчно обосновани експериментални резултати, позволяващи на основата на аналитични данни за качеството на отпадъчните води да се установят разчетни параметри на промишлените отпадъчни води.

Активния въглен като адсорбент, обаче съвсем не е евтин. При промишлено използване на метода на адсорбция се търси адсорбент, колкото се може по-евтин, да не подлежи на регенерация и да притежава същите качества като активния въглен.

Като резултат от големи изследвания такъв адсорбент е намерен (1991 г.). Това е крупно-тонажният кокс, използван в циментовата промишленост. Неговата стойност възлиза само на 10...15% от стойността на прахообразния активен въглен, благодарение, на което не е необходимо той да се регенерира и да се използва отново. Този кокс е бил изследван в три различни форми от еднакъв произход, но с различна зърненост К-5000, К-1250, К-400, характеризиращи се със съответна вътрешна повърхност 317, 300, 297 m^2/g , със среден диаметър на частиците 1,9; 0,7; 0,1 и с максимален диаметър на частиците 5; 1,25; 0,4 mm , с порьозност 52, 53 и 60% и с действителна плътност 0,926; 0,914; 0,792 g/cm^3 . За разлика от активирания въглен, коксът не се подлага на химично или термично активиране. Неговата вътрешна специфична площ възлиза на около 300 m^2/g . Адсорбционната му способност е малко по-ниска от тази на активния въглен. Например: ХПК на отпадъчните води от апретурното производство се намалява в течение на два часа, при наличието на 5 g/l адсорбент с максимален размер на частиците 80 mm с 90...97% за активния въглен от различни марки и с 85% за кокса, макар че той има значително по-малка вътрешна специфична площ. Вероятно намаляването на вътрешната специфична площ е компенсирано от увеличението на диаметъра на порите, т.е. от дяла на повърхността, пространствено достъпен за ТСС. Коксът с друг произход, имащ еднакви вътрешна специфична площ и зърненост, снижава ХПК при същите отпадъчни води с 35%.

Скоростта на снижаване на съдържанието на замърсяващите вещества при адсорбция в по-голяма степен зависи от средния размер на частиците. Изучена е зависимостта на снижаване на ХПК отпадъчните води от текстилните предприятия при добавяне в тях на 5 g/l кокс от времето на престояване. Използвани са горепосочените марки кокс, а също така и кокс К-80, получен чрез отделяне от фракцията К-400, с максимален диаметър на частиците 80 mm и със среден диаметър на частиците 20...30 mm . Установява се, че при най-fino дисперсният продукт е достатъчно само 15 min престояване, за да се установи равновесно състояние. Това е достатъчно малка продължителност, за да се осигури компактността на пречиствателното съоръжение. Коксът самопроизволно диспергира вследствие на изтриване или разбъркване, поради което скоростта на адсорбция с едрозърнест кокс не отговаря на първоначалния размер на частиците.

Влиянието на степента на дисперсност на адсорбента върху скоростта на адсорбция е свързано не с увеличаване на повърхността, а с намаляване на дифузията на адсорбираните молекули в тесните дълги пори. Степента на увеличаване скоростта на адсорбция с намаляването на размера на частиците на адсорбента силно зависи от състава на отпадъчните води.

Изтриването на частиците кокс, макар и да влияе благотворно върху неговата адсорбционна активност, довежда до почерняване на отпадъчните води и до увеличаване на разходите за отделяне на диспергираните частици.

Освен това за изтриването е необходима енергия. По тази причина трябва да се намери компромис между степента на дисперсност и продължителността на обработване на отпадъчните води. Той се постига при максимален размер на частиците $0,125 \dots 0,4 \text{ } \mu\text{m}$ и продължителност на престояване $1 \dots 2$ часа. Трябва да се отбележи, че при престояване повече от 2 часа е възможно развитие в системата на микроорганизми, оказващи съществено влияние върху резултатите от пречистването.

Пълното (равновесно) насищане на адсорбента с адсорбат се постига за по-продължително време, понякога за денонощия. При промишленото пречистване престояването не може да бъде така дълго. По тази причина, оценката за адсорбционната възможност на кокса може да има ориентиран характер.

3. Адсорбция върху лигнин

Друго ново решение се явява използването на хидролизиран лигнин в качеството на сорбент за пречистване на отпадъчните води от катионни багрила.

Този метод е бил известен по-отдавна, но ефективността от такова пречистване не е била висока. Това се обяснява с ниската сорбционна активност на техническия хидролизиран лигнин, по еталона за багрила - метиленово синьо $20 \text{ } \mu\text{g/g}$. Увеличаване обаче на сорбционната активност се постига с активиране на лигнина в алкална среда. Това от своя страна обаче, води до проблема за вторично замърсяване на пречистената вече вода за сметка на преминаване в разтвора на водоразтворими компоненти от активирания в алкална среда лигнин.

Образците на лигнина се подсушават до въздушно-сухо състояние и се пресяват през сито с диаметър на отвора $3 \text{ } \mu\text{m}$. Основното третиране на лигнина се провежда в разтвор на натриев фосфат в продължение на $10 \dots 15 \text{ } \text{h}$ и в разтвор на натриева основа.

Въз основа на резултатите от опити с третиране с различна %-тната концентрация NaOH се установява, че най-добър резултат се постига при обработване на лигнина с $3 \dots 5\%$ -ен разтвор на натриева основа, при модул на банята $1:6$ в течение на $1 \text{ } \text{h}$ и $90 \dots 95^\circ\text{C}$.

Следва отделяне на лигнина от разтвора, промиване с вода до концентрация на основата $0,4 \dots 0,5 \text{ } \text{g/l}$, неутрализиране със солна киселина до $\text{pH} = 8$ и пак последващи промивки с вода до реакция близка до неутралната.

Така проведената активация на лигнина позволява да се увеличи адсорбцията на основните багрила (метиленово синьо, брилянтно зелено и малахитово зелено) до $15 \dots 20$ пъти повече в сравнение с неактивирания лигнин.

Най-ефективното пречистване на отпадъчните води от катионни багрила е необходимо да се провежда в две степени. В първия стадий се подлага на пречистване отпадъчна вода с висока концентрация на багрило $1,7 \dots 2,5 \text{ } \text{g/l}$ като при това пречистване протича $15 \dots 25\%$ запълване на сорбционния обем, след което същия хидролизиран лигнин се използва като сорбент за пречистване на по-слабо концентрирани води от багрила до достигане на равновесно състояние.

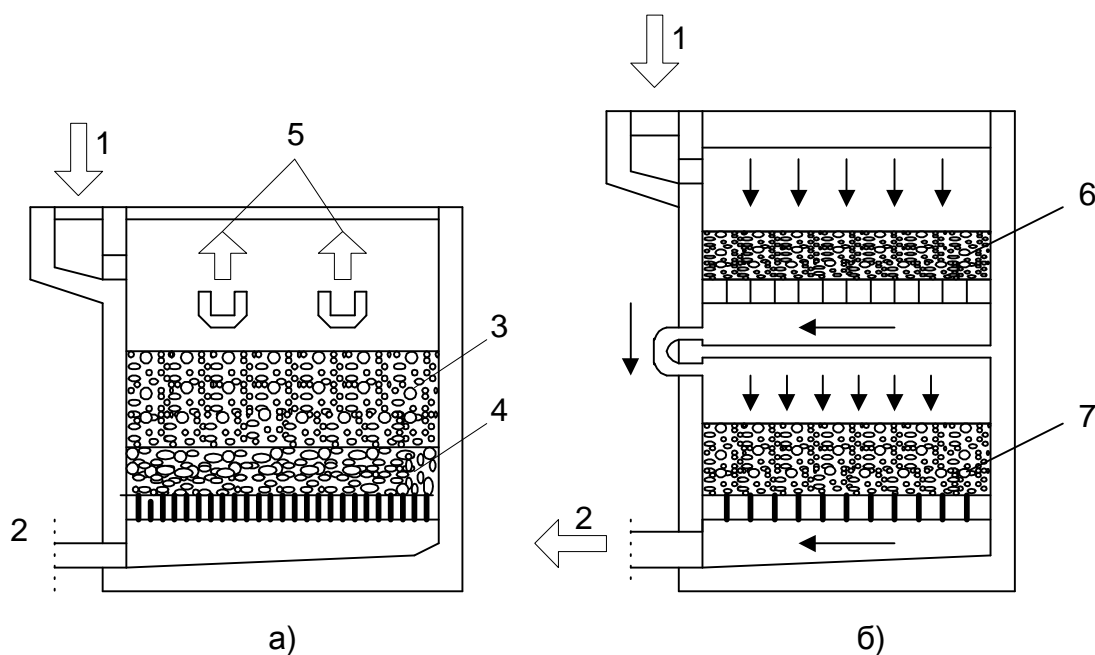
Необходимо е да се съчетае активиране на лигнина в основна среда с технологичен режим на използване на концентрирани и по-слабо концентрирани разтвори на багрила, посредством което се избягва вторично замърсяване и се повишава капацитета на сорбента.

6.5.4. Основни видове адсорбери и принципни схеми за адсорбционното допречистване на отпадъчните води

Адсорбционното пречистване на отпадъчни води се провежда обикновено в динамични условия, в адсорбери колонен тип. За предпочитане е да се използва гранулираният активен въглен, защото при използване на прахообразен трябва след адсорбцията да се отдели от отпадъчната вода. В зависимост от свойствата на обработваната вода и изискванията, които се предявяват по отношение на пречистените води, се използват следните видове адсорбери:

1. Открити колони с периодично действие

В конструктивно отношение са подобни на откритите бързи пясъчни филтри (фиг. 6.27). През определен интервал от време се извършва обратно промиване, при което се отстраняват задържаните суспендирани вещества.



Фиг. 6.27. Открити адсорбционни филтри с периодично действие [79]
а - еднослоен филтър с пълнеж от активни въглища; б - двуслоен филтър с пълнеж от кварцов пясък и активни въглища; 1 - подаване на отпадъчните води; 2 - изпускане на отпадъчните води; 3 - гранулирани активни въглища; 4 - поддържащ чакълен слой; 5 - изпускане на промивната вода; 6 - пясък; 7 - активни въглища

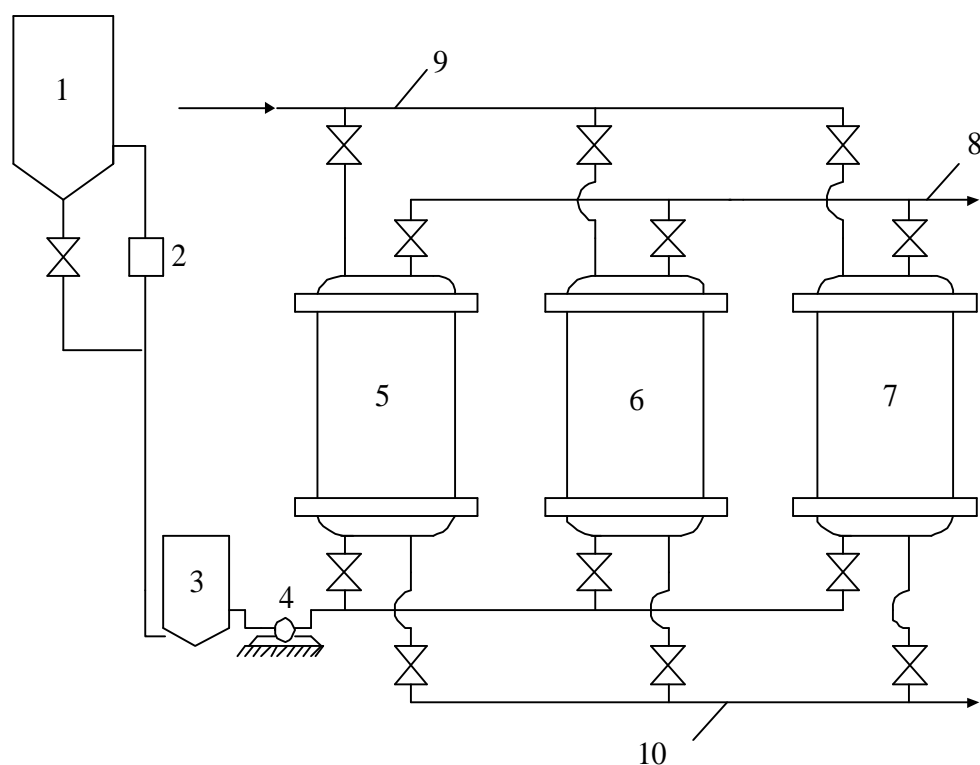
При намаляване на адсорбционната способност пълнежът се изважда за да се промие. Хидравличното натоварване е ограничено от $5 \dots 10 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ [78, 80]. **Предимството** на откритите адсорбционни съоръжения е в по-лесния начин за изграждането им, препоръчват се за малки пречиствателни станции.

Недостатък е по-малката сорбционна способност, т.к. част от задържаните вещества се отлагат неблагоприятно, вследствие на което се намалява капацитета им.

2. Напорни колони с неподвижен пълнеж

Този вид съоръжения са подобни на затворените резервоари при напорни бързи пясъчни филтри, като отпадъчните води минават през пълнежа, който се намира в неподвижно състояние, в посока отгоре надолу.

За да не се прекъсва пречиствателния процес по време на регенерирането на пълнежния материал, е необходимо изграждането най-малко на две адсорбционни колони. Когато те са повече, могат да се свържат паралелно или последователно. При по-голямо количество на пречистваните отпадъчни води се използва паралелно свързване на адсорбционните колони (фиг. 6.28 и 6.29).



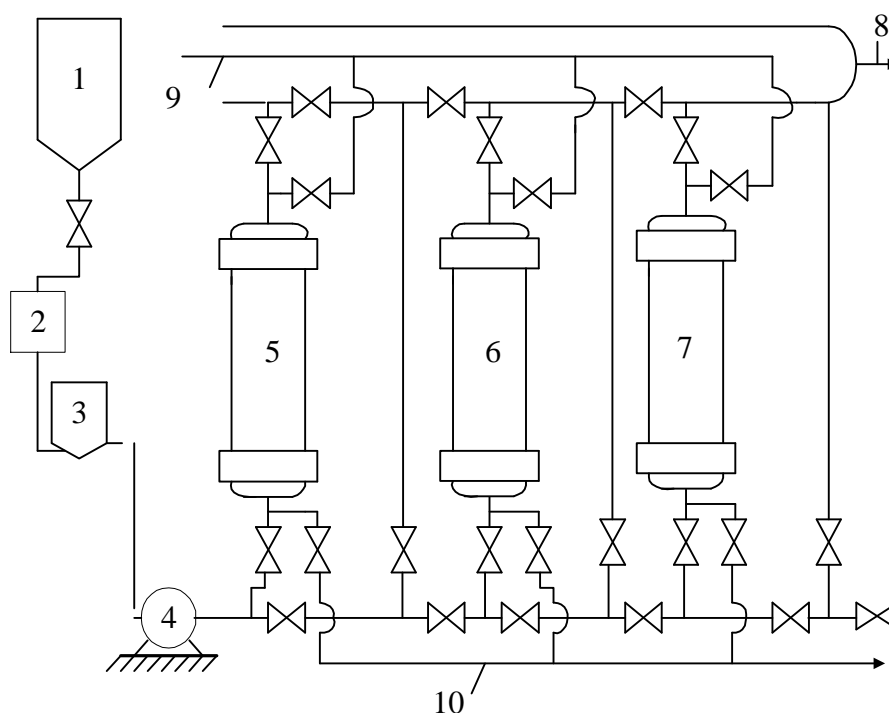
Фиг. 6.28. Паралелно свързани адсорбционни колони

1 - съд за химични средства за коригиране на рН; 2 - дозатор; 3 - събирател-смесител за отпадъчни води; 4 - помпа; 5, 6 и 7 - адсорбционни колони; 8 - изпускане на допречистените отпадъчни води; 9 - химични средства за регенериране; 10 - изпускане на десорбираните вещества

Ако колоната е само една, необходимо е да има достатъчна височина, която да осигурява необходимото време за контакт на отпадъчните води с филтърния пълнеж и да се предотвратява пробив в пълнежа. Последователно се промиват отделните колони, както и изпразването, регенерирането и напълването им с активни въглища.

Паралелното свързване е целесъобразно благодарение на сравнително малки разходи за реагенти при регенерирането и за основен и текущ ремонт на колоните. Последователно свързване на адсорбционните колони се прилага при високо съдържание на органични вещества, за чието отстраняване е

необходима по-голяма височина на колоната, а също и в случаите, когато изискванията за качествата на пречистените отпадъчни води са по-високи.



Фиг. 6.29. Последователно свързани адсорбционни колони

1 - съд за химични средства; 2 - дозатор; 3 - събирател-смесител за отпадъчните води; 4 - помпа; 5, 6 и 7 - адсорбционни колони; 8 - изпускане на отпадъчните води; 9 - химични средства за регенериране; 10 - изпускане на десорбираните вещества

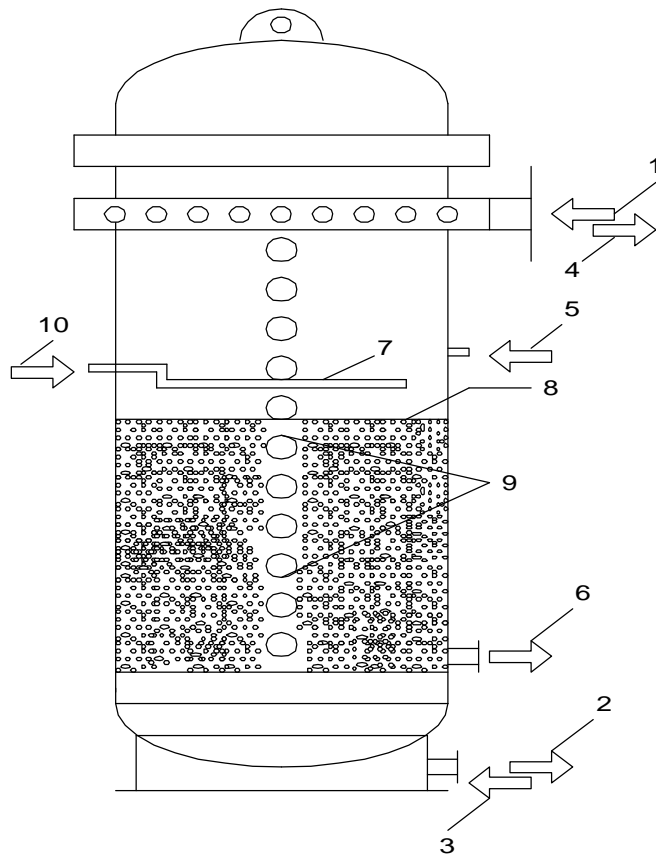
Могат да бъдат монтирани по три броя колони, свързани последователно по такъв начин, че две от тях да работят, а в третата да се извършва регенериране на пълнежът. С това се осигурява непрекъснато действие на инсталираните мощности. Свързването на повече от три колони не се препоръчва, т.к. изисква допълнителни мерки за сигурност.

Колоните с активни въглища, при които отпадъчните води преминават отгоре надолу, се използват за отстраняване на органични вещества чрез десорбция, а на суспендираните и флокулираните вещества чрез филтрация.

Затворените адсорбционни съоръжения се предпочитат, защото в тях може да се създава напор, който да се регулира и да се увеличи скоростта на филтруване.

На фигура 6.30 е показана адсорбционна колона с неподвижен пълнеж система “Помона” при която подаването на въглищата и протичането на отпадъчните води са в една посока.

Напорните адсорбционни съоръжения с неподвижен филтърен пълнеж имат един недостатък, това е непостоянното качество на пречистените отпадъчни води, т.к. адсорбционната им способност не може да се изчерпи напълно.

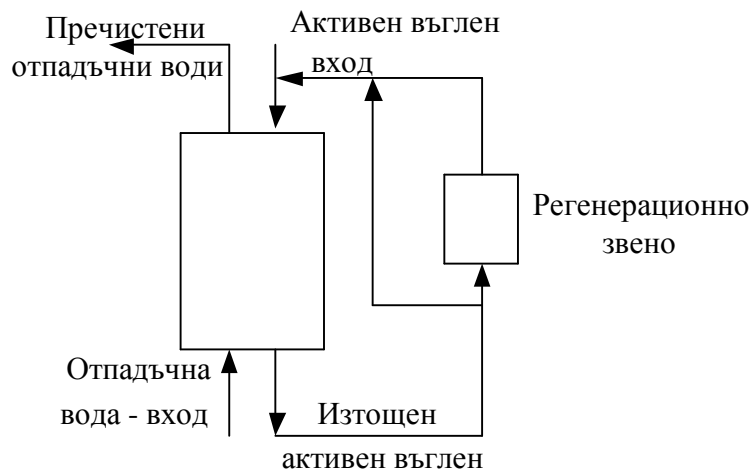


Фиг. 6.30. Напорна адсорбционна колона с неподвижен пълнеж от активни въглища [81]

1 - подаване на отпадъчните води; 2 - изпускане на допречистените води; 3 - подаване на промивна вода; 4 - изпускане на промивната вода; 5 - подаване на въглищата; 6 - изпускане на въглищата; 7 - дюзи; 8 - кота горно ниво на въглищния пълнеж; 9 - отвори за вземане на проби; 10 - мрежесто дъно

3. Адсорбери с непрекъснато действие при противотоков режим на работа

При адсорбери от този тип (фиг. 6.31) пълнежът се внася в горната част на колоната, отвежда се от долната ѝ част и след регенерация отново се връща в адсорбера (като се регенерира част от адсорбента).



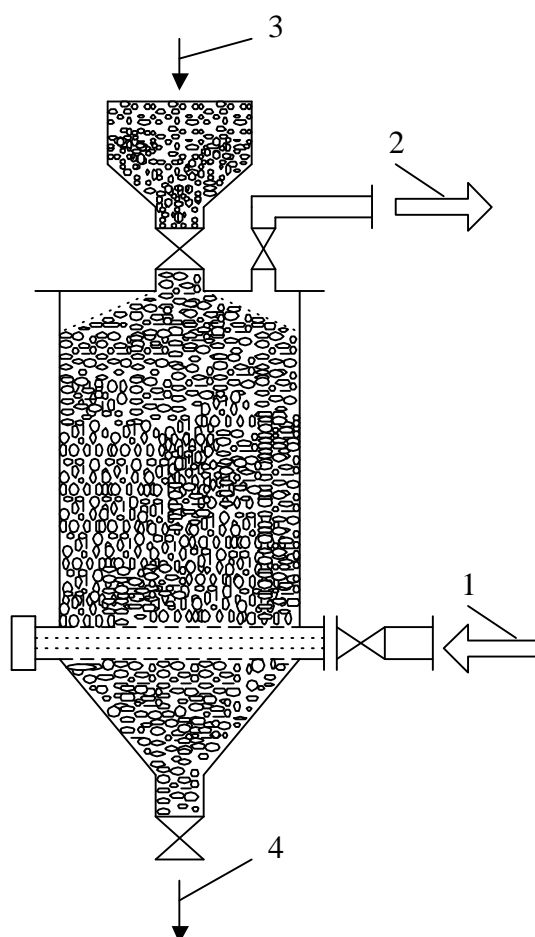
Фиг. 6.31. Принципна схема на адсорбери с непрекъснато действие и противотоков режим на работа

Адсорбционният материал и отпадъчната вода се движат в противоток. Подаването на отпадъчната вода отдолу нагоре намалява възможността за натрупване на суспендирани вещества между адсорбционните гранули, т.к. пълнежът се разширява по обем.

Пречистваните отпадъчни води се движат в посока обратна на тази на движението на пълнежа (отдолу нагоре) показана на фиг. 6.32. Такива адсорбционни колони са изградени в пречиствателни станции в Калифорния, САЩ. На фиг. 6.33 е показана адсорбционна колона в пречиствателна станция, при която времето за контакт е 30 min, а скоростта на протичане е 14,5 m/h.

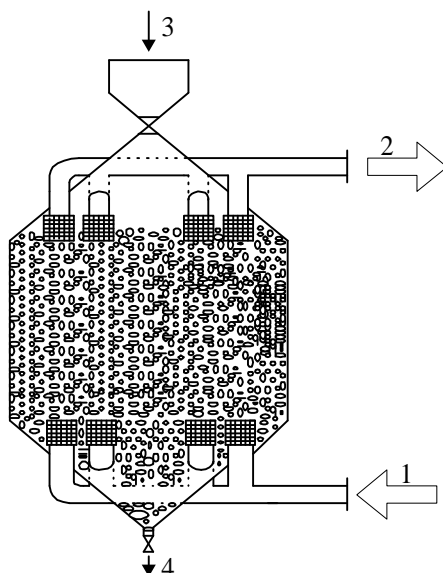
Когато отпадъчните води се движат в посока отдолу нагоре се намалява опасността от отлагане на суспендирани частици между зърната на пълнежа, т.к. филтърния пълнеж леко се разширява. Относителното движение на зърната създава възможност за добър контакт между течната фаза и адсорбента.

Въпреки че се отлагат малко суспендирани вещества, чрез движението на филтърните зърна и постоянното разширение на пълнежа, съществува опасност от образуване на тънък органичен слой върху повърхността на зърната и от намаляване на адсорбционната им способност.



Фиг. 6.32. Напорна адсорбционна колона с постоянно движещ се пълнеж от активни въглени

1 - подаване на отпадъчните води; 2 - изпускане на допречистените отпадъчни води;
3 - подаване на въглищата; 4 - изпускане на въглищата



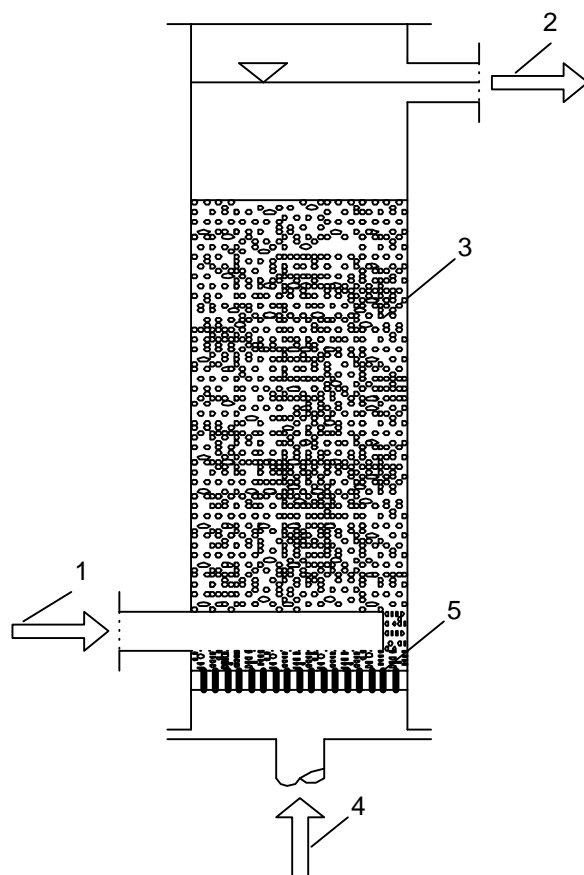
Фиг. 6.33. Адсорбционна колона в пречиствателна станция Сауд Лейк Тахо
 1 - подаване на отпадъчните води; 2 - изпускане на допречистените отпадъчни води;
 3 - подаване на въглищата; 4 - изпускане на въглищата

Разширението на филтърния пълнеж не трябва да е много голямо, т.к. това може да доведе до раздробяване на въглищата и изнасянето им от филтъра с пречистените отпадъчни води.

Предимството на напорните адсорбционни съоръжения с постоянно движещ се пълнеж е постоянната висока степен на пречистване, пълното използване на адсорбционната способност и възможността за автоматизиране на процеса. Като **недостатък** на тези колони е по-големи инвестиционни разходи и ограниченото им използване при по-големи пречиствателни станции.

4. Адсорбери с флуидизиран слой

В адсорберите с флуидизиран слой (фиг. 6.34) водите се подават отдолу нагоре със скорост, която осигурява разширение на пълнежа около 10%. В някои случаи в долната част на колоната се подава въздух за да се осигури степен на флуидизиране. Тези адсорбери с флуидизиран слой се използват за пречистване на отпадъчни води с високо съдържание на суспендирани вещества или при наличие на условия за биологичен живот в отпадъчните води. Техен недостатък е възможността от разрушаване на гранулите на пълнежа, в резултат от сравнително големите скорости на филтруване и взаимното триене на частиците.



Фиг. 6.34. Принципна схема на адсорбер с флуидизиран слой
 1 - отпадъчни води; 2 - пречистени отпадъчни води; 3 - гранулиран активен въглен;
 4 - въздух; 5 - дренажно дъно

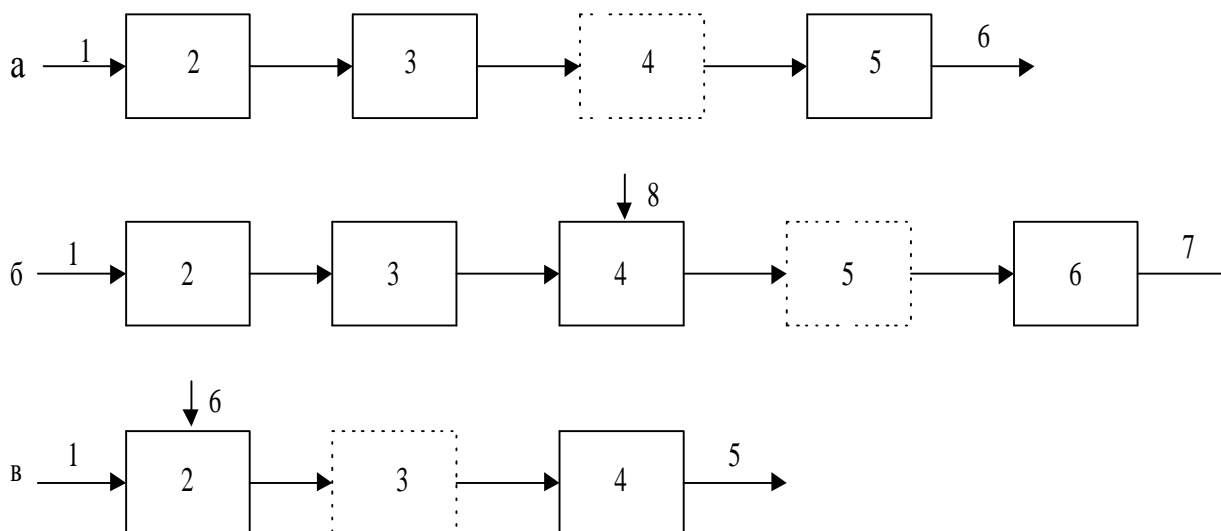
В зависимост от процесите на пречистване на ОВ преди подаването им за адсорбционно допречистване се прилагат няколко основни технологични схеми [18], дадени на фиг. 6.35.

За отстраняване на разтворените органични вещества чрез адсорбция с активни въглища е необходимо предварително пречистване на отпадъчните води – механично, биологично или химично и особено допълнително отстраняване на суспендираните вещества.

При първата схема (фиг. 6.35а) отпадъчните води се пречистват механично, след което може да се включи пясъчен филтър за допълнително намаляване на съдържанието на суспендирани вещества. Ако разгледаме двата показателя: съдържанието на общ въглерод (ООВ) и на разтворен органичен въглерод (РОВ). Разликата между двете стойности на тези показатели изразява частта от суспендираните вещества, които се съдържат в пълнежа от активни въглища или се намират в преминалите през колоните отпадъчни води. Резултатите показват, че между стойностите при подвижен и неподвижен пълнеж няма голяма разлика. Предимството при подвижния пълнеж обаче е по-проста експлоатация и необходимостта от по-редки промивания.

Втората схема (фиг. 6.35б) се различава от първата с включване на химично допречистване на механично-биологично пречистените отпадъчни води. Извършва се с вар и железен хлорид с цел отстраняване главно на фосфора, но от значение е също образуването на флокули от суспендирани

колоидни вещества. Също така може да се предвиди включването на пясъчен филтър.



Фиг. 6.35. Технологични схеми за пречистване на отпадъчни води и допречистване с активен въглен [79]

а: 1 - отпадъчни води; 2 - механично пречистване; 3 - биологично пречистване; 4 - механична филтрация; 5 - адсорбция с активен въглен; 6 - пречистени отпадъчни води;

б: 1 - отпадъчни води; 2 - механично пречистване; 3 - биологично пречистване; 4 - физико-механично пречистване; 5 - механична филтрация; 6 - адсорбция с активен въглен; 7 - пречистени отпадъчни води; 8 - подаване на коагулатори и флокуланнти;

в: 1 - пречистени отпадъчни води; 2 - физикохимично пречистване; 3 - механична филтрация; 4 - адсорбция с активен въглен; 5 - пречистени отпадъчни води; 6 - подаване на коагулатори и флокуланнти

Третата схема (фиг. 6.35в) е свързана с пречистване на отпадъчните води по химичен път, като за по-пълно отстраняване на остатъчните флокули също може да се включи пясъчен филтър.

При пречиствателна станция от вида за адсорбция с прахообразни активни въглища разходите за адсорбция при производителност на станцията около $28\ 000\ m^3/d$ са $0,033\ DM/m^3$. Тази малка стойност е резултат на ниската концентрация на замърсяващи вещества в отпадъчните води преди адсорбцията и на наличието на добре функционираща инсталация за регенериране.

Приложението на адсорбционните методи за допречистване на отпадъчни води е ограничено поради високите капитални и експлоатационни разходи. Особено високи са експлоатационните разходи за термична регенерация на активния въглен, които в редица случаи надхвърлят половината от цената на новия активен въглен.

6.5.5. Регенериране на адсорбентите

Методите за регенерация, макар и условно, са разделени на три групи: химична, нискотемпературна термична, високотемпературна термична. Химичната регенерация е процес на обработване на сорбента с течни или газообразни органични или неорганични реагенти при ниски температури (до 110°C), извършва се непосредствено в адсорбционния апарат. Като химични реагенти се използват органични разтворители, окислителни и минерални киселини и основи.

Нискотемпературната термична регенерация се извършва при действието на пари или газове при температурата $100\text{...}400^{\circ}\text{C}$. Най-често се използва водна пара, която е безопасна и достъпна във всяко производство.

При пречистването на отпадъчни води, които се характеризират със сложен състав, химичната и нискотемпературната регенерация са с ограничени възможности, т.к. не осигуряват висок ефект на десорбция или изграждане на сорбираните вещества. Фенолът прави изключение, той може да бъде регенериран с NaOH чрез превръщането му в по-разтворимите фенолати и монохлорните въглеродороди, които се отстраняват ефективно с водна пара. Но тези методи са свързани с вторично замърсяване от продуктите на регенерацията (газове и разтвори). В повечето случаи се използва високотемпературната термична регенерация на сорбента. Термичното регенериране се осъществява чрез високотемпературно разграждане на адсорбираните вещества, при което се образува смес от нискомолекулни летливи продукти. Процесът на термична регенерация на активните въглени се извършва при температура $500\text{...}1000^{\circ}\text{C}$ в безкислородна среда, обикновено в поток от водна пара. Водната пара е ендотермичен окислител на адсорбираните вещества при температура, по-голяма от $650\text{...}700^{\circ}\text{C}$. При регенериране на активни въглени, използвани за пречистване на битови отпадъчни води, процесът се извършва ефективно и при по-ниски температури ($400\text{...}450^{\circ}\text{C}$) [27].

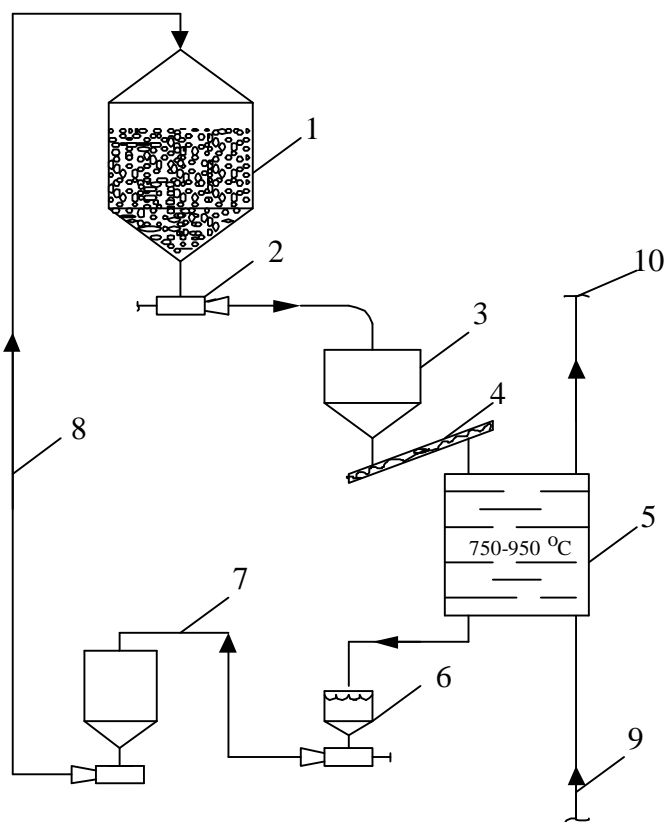
Регенериране на активните въглища

Сорбционната способност на активните въглища се възстановява най-често чрез термичен процес, който се нарича регенериране. Той се осъществява обикновено в специални етажни пещи при температура $750\text{...}950^{\circ}\text{C}$. При тази температура отложените вещества изгарят и сорбционната повърхност в порите на зърната се освобождава. В пещите при които има наличие на водна пара без достъп на кислород влагата се изпарява, леките летливи адсорбати се десорбират, в резултат на което се подобрява сорбционният капацитет на активните въглища. На фиг. 6.36 е показана схема за регенериране на отработени въглища чрез термично изгаряне в етажна шахтова пещ.

Въглищата се изваждат от колоните с хидроелеватор, сместа от въглища и вода се обезводнява по механичен път. В долната част на етажната пещ постъпва топлоносителят, а в горната постъпват обезводнените въглища. Процесът на регенериране продължава $10\text{...}20\text{ min}$, като въглищата се подават и

изваждат от пещите непрекъснато. Съответно при многократно регенериране сорбционният капацитет на въглищата се намалява.

Част от активните въглища се губи при регенерирането (5...10%), затова загубите се попълват с неизползвани активни въглища.



Фиг. 6.36. Регенериране на отработени активни въглища чрез термично изгаряне

1 - колона с активни въглища; 2 - изпускане на въглищата; 3 - обезводняване; 4 - шинков транспортър; 5 - пещ за регенериране; 6 - бункер за гасене; 7 - регенерирана суспензия от активни въглища; 8 - рецикулация; 9 - гориво; 10 - отпадъчни газове

6.5.6. Конструктивни особености

В конструктивно отношение бързите филтри не се различават от откритите адсорбционни съоръжения.

Напорните адсорбционни съоръжения имат обикновено цилиндрична форма с отношение на височината към диаметъра от 2:1 до 10:1. При по-голямо съотношение и при колони с малка площ на напречно сечение дъното трябва да бъде с конична или пирамидална форма, за да може да се осигури по-добро отстраняване на пълнежа. При колони с диаметър 2,4 m наклонът се приема 60°, а при по-големи диаметри 45° [82].

Влияние върху конструктивните размери оказват климатичните особености на района в който те ще бъдат построени. При по-студен климат колоните се монтират в закрити помещения, с обща височина до 8 m и височина на пълнежа около 4,5 m. Съответно при топъл климат колоните могат да се

монтират на открито, което позволява височината им да достигне 12...18 *m* [82, 83].

Адсорбционни колони, които имат производителност на инсталацията до 80 000 m^3/d се изработват от стомана, а при по-голяма производителност се използва стоманобетон. Необходимо е вътрешната повърхност на стоманените колони да бъде предпазена с корозионноустойчиви бои, епоксидни смоли или катодна защита. В зависимост от продължителността на експлоатация и хидравлични изпитвания се изчислява дебелината на стените, като се предвижда допълнителна дебелина 5 *mm*.

Активните въглища се насипват в колоните върху корозионноустойчиви решетки с отвори от 5 до 10 *mm* и разстояние между тях 10...20 *mm*, върху които предварително е поставен поддържащ слой от ситно натрошени камъни и едрозърнест пясък с обща височина 400...500 *mm*. На около 10...20% от височината на пълнежа в колоните с движение на водата отдолу нагоре, се поставя предпазна решетка, за да се ограничи изнасянето на активни въглища при промиването им. Поставянето на такава решетка не е задължително. Най-често адсорбционните колони са стоманени, покрити отвътре с епоксидна смола. Входните и изходните решетки са по 8 броя, изработени от неръждаема стомана и имат отвори с диаметър 0,5 *mm*. Решетките са с диаметър 300 *mm*, а дължината е 0,75 *m*. В най-горната част на колоната е монтиран комбиниран вакуумно въздушен клапан с диаметър 25 *mm*, който регулира налягането на течността, въздуха и вакуума. Необходимо е регулирането на вакуума, за да се избегне разрушаването при изпразване на колоната, а на въздуха - за да се избегне засмукването на въздух при напълването. Необходимо е също постоянно да се контролират и отчитат загубите на напор във всяка колона.

6.5.7. Оразмерителни параметри и експлоатационни резултати

Качествата на отпадъчните води, допречистени чрез адсорбция се обуславят преди всичко от времето за контакт, което е различно в зависимост от качествата на подаваните за допречистяване отпадъчни води и се приема в различни граници: 15...36 *min*, 20...30 *min* или 20...40 *min* [80].

Не се постига по-голям ефект при по-голяма продължителност на контакта между активните въглища и отпадъчните води.

Оптималното време за контакт се определя по повод това да се постигнат минимални строително-монтажни и експлоатационни разходи. Когато времето за контакт е по-малко от оптималното, то се увеличават експлоатационните разходи, а при по-голямо от оптималното - експлоатационните разходи намаляват, но се увеличават строително-монтажните [82].

Хидравличното натоварване е друг параметър, който оказва влияние при определяне на необходимата височина на филтърния пълнеж. Хидравличното натоварване зависи от вида на съоръжението, посоката на преминаване на отпадъчните води, вида на активните въглища и други. Хидравличното натоварване при адсорбционни съоръжения с открита повърхност се приема от 5 до 10 $m^3/(m^2.h)$, при напорните адсорбционни колони обикновено е 15...25

$m^3/(m^2 \cdot h)$. При протичане на отпадъчните води отгоре надолу освен адсорбция на органичните вещества успоредно се извършва и филтрация на суспендираните вещества. Въпреки че това е предимство, може да се стигне до значително намаляване на адсорбционната способност. Пълнежът редовно трябва да се промива, за да се получи разширение на пълнежа около 50%, натоварването трябва да бъде от 30...50 $m^3/(m^2 \cdot h)$. Когато отпадъчните води преминават в посока отгоре надолу хидравличното натоварване може да достигне 60 $m^3/(m^2 \cdot h)$.

Когато изчислената необходима височина на филтърния пълнеж е голяма, трябва да се включат няколко колони или да се приеме по-малко хидравлично натоварване, а също така напречното сечение да се раздели на повече единици. За да се определи броя на необходимите единици трябва да се има предвид времето за промиване и за регенериране.

Трябва да се има предвид, че в Европа отпадъчните води са с по-голяма замърсеност, поради това стойностите трябва да се увеличат. Според други източници за пречистването на 1 m^3 отпадъчни води са необходими обикновено 30...100, средно 60 g активни въглища, а количеството за попълване на загубите при регенериране ще бъде 4...8 g.

Качествата на отпадъчните води, допречистени чрез адсорбция, зависят от следните по-важни фактори:

1. Времето за контакт между активните въглища и отпадъчните води.
2. Качествата на предварително пречистените отпадъчни води.
3. Посоката на протичане на отпадъчните води.
4. Вида на адсорбционното съоръжение.

Обикновено за отстраняване на основната част от замърсяванията в отпадъчните води от населени места са необходими 15 *min*.

Въз основа на резултатите от експлоатацията на колоните с активни въглища са направени следните по-важни изводи [82]:

1. Колоните с гранулирани активни въглища с протичане на отпадъчни води отдолу нагоре действат задоволително и осигуряват необходимото качество на допречистване на отпадъчните води.

2. В продължение на три години активните въглища са регенерирани с успех четирикратно. Адсорбционната им способност след първото регенериране става по-малка от тази на неизползваните, но при следващите регенерирания се запазва постоянна.

3. Въглищата са регенерирани, когато намалението на съдържанието на органичните вещества по отношение на ХПК достига до 40%, с изключение на периодите с много малко натоварване с органични вещества.

4. Степента на отстраняване на органични вещества по отношение на ХПК е 50,8%, а по отношение на проба с метиленово синьо - 77%. Регенерирането на въглищата не оказва съществено влияние върху тези показатели.

5. През време на експлоатацията не се образуват отлагания от калциев карбонат. Средният диаметър на въглищните зърна се намалява от 1,69 на 1,44 *mm*.

6.6. Йонообменни методи за пречистване

6.6.1. Развитие на познанията за йонния обмен, йонообменните материали и тяхното приложение

Йонният обмен е вече с над 150 годишна история. Приложението на йонообменните процеси в промишлената практика е уникално както по мащабите си, така и по технологичните и технико-икономическите си последици. Йонообменните процеси успешно конкурират и изместват от традиционните им области на приложение класически методи като дестилация, екстракция, адсорбция и др.

Йонният обмен е процес на еквивалентна замяна на част от йоните на даден разтвор на електролит с част от подвижните йони на намиращия се в контакт с него йонит, при което се съхранява електронеутралността на контактуващите фази – йонит и електролитен разтвор, образуващи т.нар. йонообменна система.

Йонният обмен като физикохимично явление е описано за първи път през 1850 г. от английския агрохимик Томпсън. Публикуваната през 1867 г. разработка на Гулдберг и Вааге доказва обратимостта и стехиометричността на йонообменните процеси. През 1905 г. немският химик Ганс разработва първата технология за производство на т.нар. пермутити (пермута = обменям), които са синтетични неорганични йонити, използвани за решаване актуалния проблем за производството на омекотена вода. Ограничената механична и химична стабилност, както и неустойчивост в кисела среда на пермутитите е преодоляна през 1934 г. чрез създадения от Лайбкнехт нов тип катионит – т.нар. сулфовъглен. През 1935 г. Адамс и Холмс синтезират първите в света синтетични органични йонити, т.нар. йонообменни смоли, които се отличават с пълна неразтворимост във вода. През 50^{-те} години са създадени изопорьозните и макропорьозните йонообменни смоли. В периода 1948...1958 г. са синтезирани, изследвани и произведени в промишлени количества течните йонити. След 1950 г. е възроден интереса към процеса електролиза, т.к. стана възможно той да се реализира с помощта на йонообменни мембрани.

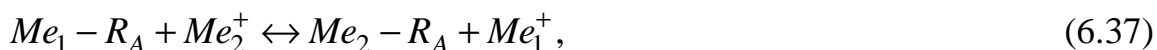
Благодарение на своята специфична особеност - процес на масопренасяне между две фази, съпроводен с химическа реакция, йонният обмен навлезе широко в съвременната промишлена практика. Предимството на йонообмена при пречистване на води пред останалите методи за пречистване е селективното извличане на онези йони, които трябва да се отстранят от отпадъчната вода, за да стане възможно повторното и технологично използване или заустването и във водоприемниците. Все по-широко е приложението на йонния обмен и за получаване на деминерализирана вода.

6.6.2. Йонообменни материали

1. Основни понятия и видове йонообменни материали

Йонитите са неразтворими във вода високомолекулни, органични или неорганични вещества, които съдържат функционални (йоногенни) групи. Те се дисоциират във вода на неподвижно фиксирани към пространствения скелет на йонита йони, зарядът на които се компенсира от подвижни йони с противоположен знак, наречени противойони. Следователно йонитите могат да се разглеждат като особен вид полиелектролити, които се дисоциират във воден разтвор на полианион (поликатион) и компенсиращи зарядите на полийоните подвижни противойони – катиони (аниони). Противойоните се ориентират около зарядите на полианиона, съответно – на поликатиона, осигурявайки електронеутралността на полиелектролита като цяло. Особеното, което отличава йоните от обикновените полиелектролити, е пространственият им скелет, образуван в резултат на съшиването на изграждащите го полимерни молекули с помощта на специален мостообразуващ агент.

Йонити, които във воден разтвор се дисоциират на неразтворим във водата полианион и компенсиращи зарядите му катиони, са наречени катионити. Йонообменният процес, осъществяван с катионитите, се нарича катионообмен:

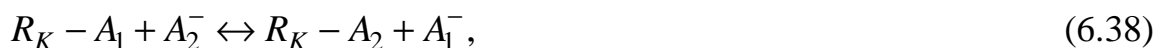


където R_A е полианионът на катионита;

Me_1^+ -противойонът (катион) във фазата на йонита;

Me_2^+ -катионът от електролита в контактния разтвор.

Йонити, които във воден разтвор се дисоциират на неразтворими във вода поликатион и компенсиращи зарядите му аниони, са наречени анионити. Йонообменният процес, осъществяван с анионитите, се нарича анионообмен:



където R_K е поликатионът на анионита;

A_1^- - противойонът (анион) във фазата на йонита;

A_2^- - анионът от електролита на контактния разтвор.

Йонообменната система се характеризира със следните особености:

а) състои се най-малко от две фази;

б) в системата има най-малко четири различни вида йони – два вида катиони и два вида аниони;

в) единият тип йони могат да се движат свободно в двете фази – във фазата на йонита и във фазата на контактния разтвор;

г) другият тип йони не напуска фазата на йонита и фазата на разтвора.

Тази особеност на йонообменния процес дава основание той да се разглежда и като случай на мембранно равновесие. Границата между фазите на набъбналия във водата йонит и намиращия се в контакт с него воден разтвор на електролит се третира като мембрана, която е:

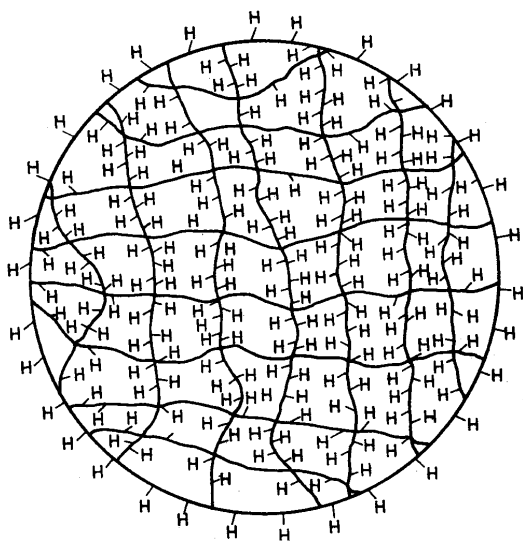
а) проницаема за йоните на електролита от контактния разтвор и за подвижните противойони, а също и за молекулите на разтворителя;

б) непроницаема за полийоните на йонита.

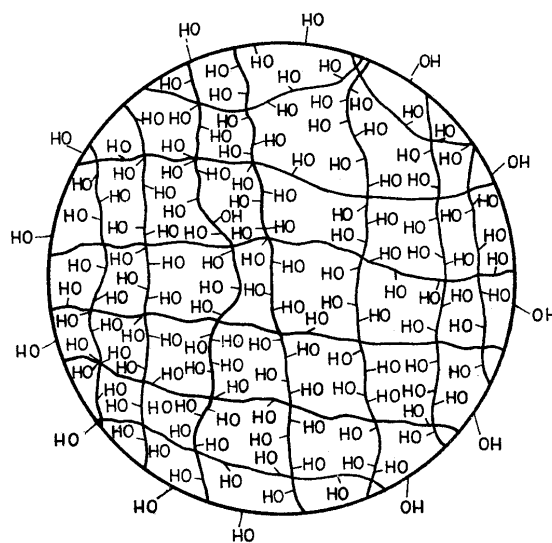
Следователно фазовата граница се третира като идеална полупроницаема мембрана.

За йонният обмен са напълно валидни етапите на явлениято масопренасяне с химична реакция, а именно:

1. Дифузия на един или няколко йона от обема на разтвора на електролита към границата, разделяща двете фази;
2. Дифузия на йоните през фазовата разделителна повърхност;
3. Химична реакция в йонита;
4. Дифузия на йоните, съдържащи се първоначално във фазата на йонита, и дифузия на продуктите на реакцията към границата, която разделя двете фази. Тази дифузия се обуславя от концентрационния градиент, който възниква за сметка на химична реакция във фазата на йонита.



Фиг. 6.37. Схема на катионитна йонитна гранула



Фиг. 6.38. Схема на анионитна йонитна гранула

На фиг. 6.37 и фиг. 6.38 са показани схеми на йонитни гранули от катионит и анионит [84].

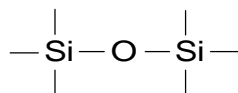
Йонообменните материали могат да бъдат класифицирани на база на различни критерии [85]:

- по произход – естествени (природни), изкуствени (синтетични) и модифицирани-природни;
- по характера на основните градивни елементи на пространствения скелет – органични (с въглероден скелет), неорганични;
- по типа на подвижните йони – катионити, анионити, амфолити;
- по типа и степента на дисоциация на функционалните групи – слабо електролитни, силно електролитни, смесен тип, амфолитни;
- по разположение на йоногенните групи – в целия обем на йонитната гранулка или върху нейната повърхност;
- по степента на омреженост на пространствения скелет – слабо, средно и плътно омрежени;
- по еднородността на порите на пространствения скелет – изопорьозни и хетеропорьозни;

- по типа на структурата на пространствения скелет – с кристална, аморфна или стъкловидна структура; с гелна или макропоретична (канална) структура;
- по агрегатното им състояние – твърди и течни;
- по формата на йонообменното тяло – гранули, прахообразни, фолиообразни (йонообменни мембрани) и влакнести;
- по типа и механизма на осъществяване на йонообменния процес – комплексообразуващи йонити, редоксийонити, конвенционални йонити;
- по степента на селективност – с нормална селективност, със специфична селективност (към отделни йони или група йони);
- по обхвата на приложението им – специални, универсални.

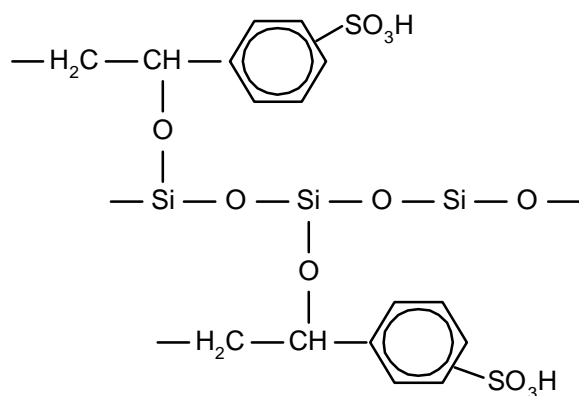
Към природните йонити спадат голям брой алумосиликатни минерали, някои видове въглища и торф, хумусните вещества в почвата и др. Синтетичните йонити са както неорганични, така и органични.

Неорганичните йонити се характеризират с пространствен скелет, формиран от атоми на силиция, алуминия и кислорода, а в по-редки случаи на циркония, молибдена, волфрама и др.



Характерно за неорганичните йонити е, че при пълно отделяне на влагата им те загубват обменната си способност.

Към органичните йонити се числят редица природни органични вещества – хумусът, някои видове въглища, целулоза и др., но промишлено значение имат тези от тях, които в резултат на целенасочена химическа модификация са придобили допълнителни йоногенни групи. Най-важният представител на тази група органични йонити е сулфовъглена (фиг. 6.39):



Фиг. 6.39. Пространствена структура на минерално-органичен йонит

Йоногенните групи на сулфовъглена са предимно $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$ групи.

Сулфовъгленът е типичен пример на полифункционален йонит, т.е. йонит с различни функционални йоногенни групи.

Най-важните представители на органичните йонити са синтетичните органични йонити, наречени още йонообменни смоли. Те се разделят на две големи групи:

- а) поликондензационни;
- б) полимеризационни.

Поликондензационните са главно продукти на поликондензация на формалдехид с различни видове фенолни производни, а полимеризационните са главно на основата на съполимеризация на стирола и дивинилбензола.

По-важните функционални йонообменни групи в съвременните промишлени видове катионити са [86]:

- сулфонова $-SO_3H$;
- карбоксидна $-COOH$;
- фенолна $-OH$;
- фосфорнокисела $-PO_3H_2$;
- сулфохидридна $-SH$ и др.

Степента на дисоциация на функционалните йоногенни групи определя дали йонообменната смола ще има отнасяния на силен или слаб полиелектролит.

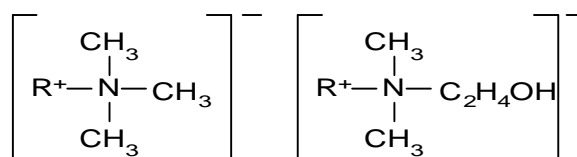
Над 95% от съвременните промишлено произвеждани силно електролитни катионити са със сулфонови йоногенни групи и носят названието силно кисели сулфокатионити.

Почти всички търговски марки слабо електролитни катионити имат карбоксидни $-COOH$ йоногенни групи и се наричат слабо кисели катионити.

Преобладаващите видове съвременни промишлени анионити са с аминни йоногенни групи. В зависимост от вида на тези групи анионитите се делят на:

- слабо основни;
- силно основни тип I;
- силно основни тип II.

Йоногенните групи в слабо основните анионити са първични, вторични и третични амини, а в силно основните – четвъртични амониеви соли.



Тип I

Тип II

Особено място сред йонообменните смоли, заемат групата на т.нар. хелатообразуващи йонообменни смоли, представители на т.нар. комплексообразуващи йонообменни смоли.

Към йонитите се отнасят и т.нар. редоксиобменници (електронообменници), с помощта на които е възможен обратим редоксипроцес, подобен на йонния обмен. Най-голямо основание за причисляване към йонообменните смоли имат групата редоксиобменници, наречени редоксийонити.

2. Основни свойства и характеристични показатели на йонообменните смоли

Йонообменните смоли могат да се разглеждат като неразтворими, ограничено набъбващи във вода полиелектролити, чиято пространствена структура е образувана от скелет на основата на ковалентно свързани въглеродни атоми. Фиксираните върху този пространствен полимерен скелет

йоногенни групи са носители на йонообменната способност на смолите. Характеристиката и особеностите на пространствения полимерен скелет, неговия тип и реален строеж оказват съществено, а в някои случаи и определящо влияние върху свойствата и отнасянията на йонообменните смоли, защото:

а) поведението на йоногенните групи в значителна степен се влияе от характеристиката на пространствения полимерен скелет – неговата поръзност, еластичност, конфигурация, конформация, дефекти и др.;

б) поведението на полимерния скелет е тясно свързано с вида, степента на дисоциация и количеството на йоногенните групи и на неутрализиращите зарядите им противойони.

Основните свойства на йонообменните смоли, техните технологични характеристики, могат да се разглеждат като непосредствено свързани както с количеството, качествата и свойствата на йоногенните групи, така и с типа на реалния им пространствен полимерен скелет. На основните механични, физични, физикохимични и химични свойства на йонообменните смоли съответстват определени характеристични показатели на йонообменните смоли, които могат да бъдат обединени в три основни групи [87]:

I група – за вида, количеството и свойствата на йоногенните групи;

II група – за пространствения скелет на йонообменните смоли и за физичното състояние и свойства на отделните йонитни гранулки;

III група – за отнасяне на йонообменните смоли в работни условия, най-често в условията на системата йонит – разтвор на електролит.

Най-съществените от първата група показатели са:

- йонообменният капацитет, количествено характеризиращ свойството йонообменна способност на йонит;

- кривите на потенциометрично титруване и pK -стойностите на йоногенните групи на йонита, отразяващи техните киселинно-основни характеристики ($pK = -\lg K$, където K е привидна дисоциационна константа на йонообменната смола);

- елементен състав на йонообменната смола, носещ информация за характерните елементи, изграждащи йоногенните групи на йонита.

Йонообменният капацитет е основен показател характеризиращ количеството йони, изразено в еквивалентни единици – eq , meq , което може да бъде обменено при дадени условия от единица количество (маса или обем) йонит.

Пълният обменен капацитет (ПОК) на дадена йонообменна смола е равен на концентрацията на йоногенните групи. Той отразява количеството йоногенни групи, което се пада на един грам абсолютно суха йонообменна смола. Има размерност meq/g .

Катионитите, които имат йоногенни групи с $pK \leq 1$, се означават като силно кисели, катионитите с йоногенни групи, имащи $pK = 1...4$, са средно кисели, а тези, които имат йоногенни групи с $pK > 4$, се наричат слабо кисели.

Анионитите с pK на йоногенните групи, по-малки от 1, са силно основни, с $pK = 3...5$ средно основни и с $pK \geq 5$ – слабо основни.

Едно от най-важните свойства на йонообменните смоли е тяхното набъбване. То се определя от физикохимичните свойства на йоногенните групи и от пространствения скелет на йонитите. Увеличаването на обема на йонитните гранулки е в резултат на поглъщането от тях на определено количество вода. Това явление се обуславя от стремежа на йоните към хидратация. Процесът на набъбване продължава дотогава, докато силите, предизвикващи набъбването, не се урівновесят от силите на свързване на звената, изграждащи въглеродния скелет на йонообменната смола. Следователно, колкото е по-голяма степента на омреженост на йонообменната смола, толкова набъбването на йонообменната гранулка е по-малко.

Набъбването на йонообменните смоли във вода е от изключително значение за осъществяване на йонообменните процеси, защото чрез водата, изпълнила порите на йонообменната гранулка, се осигурява транспортът на йони към и от йоногенните групи на йонита. Нещо повече, йонитните гранулки на класическите йонообменни смоли представляват гелни образувания, т.е. в абсолютно сухо състояние те практически не притежават пори. Те стават порьозни в процеса и в резултат на набъбването във вода.

В края на 50^{-те} години са синтезирани йонообменни смоли, които и при изсушаване запазват определена порьозност (макропорьозни йонообменни смоли). Макропорьозните йонити разширяват диапазона на технологично приложение на йонообменните смоли, т.к. те са по-малко податливи на йонообменно замърсяване от колоидни вещества, съдържащи се в обработваните с йонити водни потоци. Те са по-устойчиви на химични, физични и механични въздействия, което ги прави незаменими при работа в тежки условия.

Формата, размерите и състоянието на гранулките на йонообменните смоли са важен елемент за разхода на енергия и химикали при промишлена реализация на технологичните процеси и определят в значителна степен надеждността на работа на йонообменните инсталации.

Работната обменна способност (РОС) се дефинира като такава мярка на йонообменната способност, която отразява количеството йони изразени в еквивалентни единици, което обменя единица обем набъбнала във вода йонообменна смола в условията на филтрационен йонообмен при зададени условия на протичане и завършване на йонообменния процес.

Работната обменна способност зависи от:

- а) пълния обменен капацитет на йонита;
- б) типа на йоногенните групи;
- в) типа на пространствения полимерен скелет на йонита;
- г) вида и концентрацията на обменящите се йони;
- д) вида и концентрацията на *ко*-йоните в разтвора на контактния електролит (*ко*-йоните са с противоположен товар на йоните, участващи в йонообменната реакция);
- е) степента на регенерация на йонита, която се определя от условията на провеждане на регенерационния процес;
- ж) скоростта на протичане на разтвора на електролита през слоя йонит;
- з) гранулометричната характеристика на йонита;

и) температурата на йонообменната система.

Едно от основните свойства, по които се различават силно киселите от слабо киселите катионити и силно основните от слабо основните анионити, е тяхната способност, когато са в *H*-форма и съответно в *ОН*-форма, да осъществяват *H*-катионообмен, съответно *ОН*-анионообмен с разтворени във вода неутрални соли. Това свойство се означава като солеразцепваща способност на йонитите. Такава способност имат само силно киселите катионити и силно основните анионити.

Към важните показатели, характеризиращи отнасянията на йонообменните смоли в условията на системата йонит – разтвор на електролит, спадат тези, които дават информация за избиращостта и специфичността на йонитите спрямо определени йони или група от йони.

3. Устойчивост на йонообменните смоли спрямо химични, физични и механични въздействия

Често се установяват такива необратими химични и физични изменения в йонообменните смоли, които в крайна сметка водят до значително съкращаване на времето на тяхното промишлено използване, чувствително намаляват технико-икономическата активност, респективно конкурентноспособността на йонообменните процеси.

Измененията, които йонообменните смоли биха претърпели или претърпяват под влияние на дадено въздействие, могат да бъдат обединени в две основни групи: обратими и необратими изменения.

Устойчивостта на йонообменните смоли може да се дефинира като неподатливост на йонообменните смоли към необратими изменения под влияние на приложения към тях въздействия.

Неустойчивостта на йонообменните смоли може да се определи и класифицира на основата на два критерия:

- а) типът на настъпилите необратими изменения в йонообменните смоли;
- б) типът на приложените въздействия, предизвикали необратими изменения на йонообменните смоли.

При класификационният критерий за неустойчивостта, типа на приложеното въздействие, предизвикало необратими изменения в йонита, би трябвало да се употребят изразите спрямо химични, физични или механични въздействия.

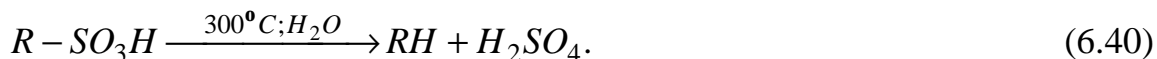
Необратимите изменения, които йоногенните групи на йонообменните смоли могат да претърпят, биха могли да се обединят в три основни групи:

1. Откъсване на йоногенната група от носещия я полимерен скелет, съпроводено с разрушаване на ковалентната връзка между централния атом на йоногенната група и полимерния скелет на йонита.

Например при температури над 200°C във водна среда карбоксидните катионити претърпяват процес на декарбоксилиране:



а при температура над 300°C във водна среда сулфокатионитите претърпяват термично разлагане:



2. Структурно изменение на йоногенната група, при което валентната връзка между нейния централен атом и полимерния скелет на йонита се запазва, но йоногенната група се модифицира в друг вид йоногенна група, или така се деструктира, че загубва способността си да дисоциира подвижни йони.

Например при повишаване на температурата над $50^\circ C$ силно основните аниони във водна среда намаляват силно основния си капацитет.

3. Химично или механично блокиране непосредствено на йоногенните групи или на достъпа към тях, което е неотстранимо при регенерационните процедури.

Например някои органични вещества, а също и малко разтворими неорганични вещества могат да запушат частично или напълно порите на йонообменното зърно и с това да ограничат достъпа до йоногенните групи, което води до намаляване на работната обменна способност на йонита.

Твърде често неустойчивостта на йонообменните смоли се проявява в появата на необратими изменения на техния пространствен полимерен скелет. Основните промени, които той може да претърпи, са два принципно различни типа – деструкция и структуриране.

При деструкцията настъпва разрушаване на междуатомните връзки, респективно на връзките между отделните структурни елементи, изграждащи пространствения полимерен скелет на йонообменната смола.

При структурирането се появяват нови връзки между структурните елементи на йонообменните смоли, респективно в техния пространствен полимерен скелет.

Най-важните необратими изменения на йонообменните смоли, засягащи техния пространствен полимерен скелет, са:

1. Изменение на плътността на опаковката му:
 - а) чрез разкъсване на основните полимерни вериги или възникване на съшиващи ги напречно вериги;
 - б) чрез създаване на нови връзки между структурните елементи, изграждащи пространствения скелет на йонообменната смола.
2. Образуване на микропукнатини в полимерния пространствен скелет.
3. Образуване на микропукнатини и разрушаване на гранулите на йонообменната смола.

Като най-съществени от вътрешните фактори могат да се посочат следните:

1. Типът на йонообменната група, определен на базата на вида на централния атом в нея, който е ковалентно свързан с полимерния скелет на йонита.
2. Химичната и структурна характеристика на йоногенната група.
3. Видът на противойоните на йоногенната група.
4. Звеното на пространствения полимерен скелет на йонита, с което е съединена йоногенната група, а също и локализацията и по отношение на съседните йоногенни групи.

5. Типът и структурата на пространствения скелет на йонообменната смола.

6. Конформационната характеристика на пространствения скелет.

7. Дефектите в пространствения полимерен скелет и евентуално в йонообменните групи, предизвикани от замърсявания на изходните продукти, от които се получава йонообменната смола, или от технологични нарушения, или от случайни фактори, повлияли на нормалния ход на процеса на произхода и.

Осмотичният шок (промяна на обема на йоните) е типично хемомеханично явление, т.е. явление, при което под влияние на химично въздействие настъпват механични деформации в полимерните тела.

Съществуват и химически промени под влияние на приложени върху тях механични въздействия, т.е. механохимични явления.

Вече е установено, че механохимичните процеси са един от най-съществените фактори, определящи механичната и химичната неустойчивост на йонообменните смоли. С механохимичните процеси могат да се обяснят неустойчивостта на йонообменните смоли при многократна смяна на йонната им форма и различията в устойчивостта на йоните спрямо въздействието на температурата, когато са в различна йонна форма.

4. Специални синтетични йонообменни материали

Йонообменни мембрани. Йонообменните мембрани могат да се разглеждат като синтетични органични йонити, имащи специфична, отличаваща ги от йонообменните смоли, макро- и микрофизична структура.

За разлика от йонообменните смоли, които имат формата на зърна (гранули) и представляват насипен материал, йонообменните мембрани са във вид на плоскости, листове или фолио.

Тази форма на йонообменните мембрани изисква те да притежават определени физико-механични качества – значителна механична якост и еластичност, ограничено набъбване във вода, минимална водопроницаемост и др.

Тези изисквания към пространствения скелет на йонообменните мембрани определят съществена и специфична роля, която играят в тяхното изграждане т.нар. инертни вещества.

В зависимост от функцията, която изпълняват, инертните вещества могат да се класифицират като:

- а) носители;
- б) свързващи вещества;
- в) филмообразуващи партньори.

Инертните вещества изпълняват ролята на носители при т.нар. хомогенни йонообменни мембрани, за разлика от хетерогенните йонообменни мембрани, които представляват нееднородна смес от прахообразна йонообменна смола и инертно вещество играещо ролята на материя, свързваща отделните части на йонообменната смола.

Като инертни свързващи вещества се използват синтетичен каучук, пластифициран полиизобутилен, бутилметакрилови смоли и др.

Съществуват и т.нар. интерполимерни йонообменни мембрани, които се синтезират от два линейни полимера, от които единият е полиелектролит – носител на йоногенна група, а другият е инертно филмообразуващо вещество.

В зависимост от типа на йоногенните групи йонообменните мембрани са катионитови и анионитови (катионитовите мембрани са проницаеми за катионите и непроницаеми за анионите, а анионитовите мембрани са проницаеми за анионите и непроницаеми за катионите).

Ако се слепят една катионитова и една анионитова мембрана, се получават т.нар. биполярна мембрана.

Ако в една и съща плоска хетерогенна мембрана отделни зони са катионови, а други са анионови, такива мембрани са от типа мозаични мембрани, които могат да се разглеждат като разновидност на хетерогенните мембрани, получени от смес от разни видове йони. Свойствата, на които трябва да отговарят йонообменните мембрани, се определят в значителна степен от основния промишлен процес, в който се прилагат тези мембрани – електродиализата на водни разтвори.

Специфични йони. Към групата на специфичните йони се причисляват тези, които извличат определени компоненти, съдържащи се в контактния разтвор, на базата на протичане на специфична реакция между тези компоненти и химически активните групи на съответния йонит. Например такива са реакциите, при които в резултат на взаимодействието на функционалните групи на йонита и определени йони от контактния разтвор се образуват стабилни комплексни съединения или съединения с малка разтворимост. В тези случаи йонитът обменя с по-голямо предпочитание онези йони, с които се получават комплексни съединения с по-голяма стабилитетна константа, респективно съединения с по-малко произведение на разтворимост.

Йонообменни смоли ядрен клас. В групата на специалните синтетични йонообменни материали се включват и йонообменните смоли ядрен клас. Тези йонообменни смоли трябва да отговарят на редица допълнителни изисквания, непредадени към обикновените йонообменните смоли. Йонообменните смоли ядрен клас трябва да имат следните качества:

- висока химична, физична и механична устойчивост спрямо действието на радиацията и термични въздействия;
- висока степен на чистота – много ниска степен на остатъчната концентрация на нежеланите йони в йонита;
- възможно максимална работна обменна способност;
- възможно най-добра кинетична характеристика на йонообмена, включително и при ниски концентрации на подлежащите на обмен йони;
- оптимален гранулометричен състав, за да се постигне най-благоприятната хидродинамична характеристика на йонитния филтруващ слой;

Съвременните анионити ядрен клас са практически устойчиви при дози на облъчване $5 \cdot 10^7 \dots 1 \cdot 10^8 \text{ rad}$, а катионитите ядрен клас могат да работят при дози на облъчване до $5 \cdot 10^8 \text{ rad}$.

Синтетични полимерни сорбенти. В последните 20 години в промишлената практика намери място една нова група сорбционни материали,

които по начина на производството си са родствени на полимеризационните макропорьозни йонообменни смоли.

Най-често употребяваните представители на тази група синтетични органични полимерни сорбенти са Амберлайт XAD-2, Вофатит Y-29 и Амберлайт XAD-4. Разглежданите синтетични сорбенти са полимерни тела с истинска порьозност и се отличават от макропорьозните йонити, че нямат йоногенни групи.

Разглежданите синтетични полимерни сорбенти се характеризират с определени размери на порите и със значителна специфична повърхност, които са важни параметри, определящи технологичното им приложение.

Основната област на приложение на синтетичните полимерни сорбенти е технологията на водата. Един от най-ефективните способности за отстраняване (извличане) на фенол и хлорфенол от водни среди е с помощта на Амберлайт XAD-4.

Синтетичните полимерни сорбенти с успех могат да се ползват за отстраняване от водите на багрила, детергенти, фулво- и хуминови киселини. Особено перспективно е тяхното приложение във фармацевтичната промишленост – за сорбционно концентриране на витамин В-12 и на тетрациклин.

6.6.3. Йонообменно обезсоляване на водата

Йонообменното обезсоляване на водата се основава на последователното протичане на процесите на водород катиониране (*H*-катиониране) и хидроксидно аниониране (*OH*-аниониране).

При *H*-катионирането всички катиони, съдържащи се във водата, се обменят еквивалентно с водородни катиони (H^+):



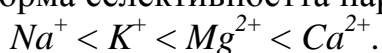
Получената при този процес *H*-катионирана вода се подлага на *OH*-аниониране, при което всички анионити се обменят с хидроксидни аниони. При това от всеки 1 *mgeq* водородни катиони се получава 1 *mol* вода по реакцията:



Много рядко йонообменното обезсоляване се провежда в обратен ред (обратна деминерализация), защото повишаването на рН по време на *OH*-анионирането на суровата вода може да създаде условия за образуване на твърда фаза от калциев карбонат ($CaCO_3$), която се отделя върху йонитните гранулки. При определени условия обаче обратната деминерализация на някои видове природни води има икономически предимства.

1. Водородно катиониране при йонообменното обезсоляване на водата

Всички видове катиони, съдържащи се във водите, могат да бъдат практически пълно обменени с водородни йони, ако процесът *H*-катиониране се реализира със силно кисел катионит в *H*-форма. За силно киселите катионити в *H*-форма селективността нараства в реда:



От реда на селективността следва, че при филтрационния водороден йонообмен на вода, съдържаща посочените йони, в *H*-катионираната вода най-напред ще се появят натриевите йони, след тях калиевите и магнезиевите и най-накрая – калциевите йони. За разлика от този проскок, определящ края на работния период на *H*-филтрите при йонообменното обезсоляване на вода, от особено значение е и т.нар. постоянен проскок на йони във водород катионираната вода. Този проскок определя дълбочината на *H*-катионирането, степента на обмен на катионите с водородни йони. Колкото по-голям е този проскок, толкова в по-малка степен се обезсолява водата.

В промишлената практика се различават няколко вида обезсолени води:

а) Частично обезсолена вода, в която концентрацията на йонно разтворените вещества е такава, че специфичната и електропроводимост е в границите от $10...50 \text{ mS.cm}^{-1}$. Съдържането на силикатни йони в този тип йонообменно обезсолена вода е практически равно на силикатните йони във водата преди йонообменното и обезсоляване.

б) Обезсолена и обезсилицена вода - специфична електропроводимост $1...2 \text{ mS.cm}^{-1}$, концентрация на силикатните йони под $0,1 \text{ mg/l}$.

в) Дълбоко обезсолена вода - специфична електропроводимост $0,1...1 \text{ mS.cm}^{-1}$, концентрация на силикатните йони под 20 mg/l .

г) Свръх дълбоко обезсолена (свръхчиста) вода, която има специфична електропроводимост под $0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$.

При правотокова регенерация на силно киселите катионити изискването за пълно регенериране на последните пластове йонит в *H*-катионитовите филтри е изпълнимо само чрез използването на киселини за регенерация, взети в неколккратно по-големи количества от стехиометрично необходимите.

Специфичният разход на киселина, осигуряващ необходимата степен на регенерация на йонита, зависи от относителния дял на натриевите йони и от относителния дял на анионите на силните киселини в обработваната вода.

Регенерацията на силно киселите катионити в *H*-форма може да се осъществи със солна, сярна и азотна киселини. Използването на азотна киселина като регенериращо средство е ограничено, т.к. в концентрация над 5% тя може да окаже оксидеструкционно въздействие върху йонитите. Когато обаче се работи с разрежена азотна киселина за регенерация на водород катионитите може да се окаже икономически целесъобразно. Използването на сярна киселина за регенерация на силно киселите катионити се ограничава от възможността да се образува малко разтворимият калциев сулфат (загипсоване на йонита), като резултат от взаимодействието на сулфатните йони на киселината и калциевите йони, измествани от подложения на регенерация катионит:



Съществуват следните възможности:

а) силно киселите катионити да се регенерират със сярна киселина с концентрация под 1,5%;

б) да се извърши предварителна частична регенерация на катионита с разтвор на натриев хлорид, при което част от задържаните калциеви йони в

йонита се обменят с натриеви и с това се създава възможност регенерацията да се проведе с повишена концентрация на сярна киселина (около 5%);

в) да се извърши многостепенна регенерация със сярна киселина с нарастваща концентрация.

2. Хидроксидно аниониране при йонообменното обезсоляване на водата

Всички видове аниони, съдържащи се във водите, могат практически да се обменят с хидроксидни аниони, ако се обработят със силно основен анионит в *ОН*-форма. Затова *ОН*-анионирането със силно основен анионит е необходимо при получаване на обезсолена и обезсилилена вода, на дълбоко обезсолена вода и на свръхчиста вода чрез йонообменна деминерализация на водите.

Частично обезсолената вода може да се получи както със силно основен анионит в хидроксидна форма, така и със слабо основен анионит в същата форма, ако на *ОН*-аниониране се подложи предварително *H*-катионирана вода.

Хидроксидно анионираната със слабо основен анионит вода е практически освободена от анионите на силните киселини, но концентрацията на анионите на силициевата киселина е останала непроменена. При *ОН*-анионирането със слабо основни анионити, имащи йоногенни групи първични и вторични амини, въглеродната киселина също практически остава с неизменена концентрация. Този тип слабо основни анионити не задържат въглеродна киселина.

В нашата страна се използват слабо основните анионити Вофатит AD-41, Амберлит IRA-93, Леватит MP-60, Леватит MP-62 и Имак А-20.

Макропорьозните слабо основни анионити практически се освобождават от задържаните през работния период органични вещества, ако регенерацията им се осъществи с повишен специфичен разход на натриева основа.

След като през 50-те години йонообменното обезсоляване бе широко внедрено във водоподготовката и след като бе потвърдено технологичното му предимство пред всички останали методи за обезсоляване на води със солесъдържание до 500 mg/l, опитът на промишлената експлоатация показва, че органичните вещества съдържащи се в обработваните природни води, често оказват следните симптоми на влошаване на технологичните характеристики на йонитите и влошаване качествата на произвежданата обезсолена вода:

а) намаляване на работната обменна способност на йонитите и преди всичко на анионитите;

б) намаляване дълбочината на йонообмен и преди всичко на дълбочината на *ОН*-анионирането със силно основни анионити;

в) увеличаване на разходите на водите за промиване на анионитите след обработването им с регенерационните агенти, особено при силно основните анионити;

г) увеличаване на специфичната електропроводимост на обезсолената вода, което се дължи на транзитното преминаване на някои органични вещества през йонита;

д) понижаване на рН на обезсолената вода от транзитното преминаване на органичните вещества;

е) потъмняване на цвета на анионитите в йонитните звена.

Замърсяването на анионите с органични вещества се отдава на съвкупност от физични и химични взаимодействия между йоните и органичните вещества. В природните води, които не са силно замърсени с отпадъци от промишлеността и бита, основните органични вещества са хуминовите киселини и фулвокиселините. Вредно влияние върху работата на йонитите оказват и други видове органични вещества, съдържащи се в обработваните води – детергенти, феноли, масла и други.

Замърсяването на йонитите с органични вещества се свързва и с размера на порите в йонитните гранули и се обяснява с промяната на размера на порите при дишането на йонита, която се проявява при прехода на йонита от една йонна форма в друга. Макропорьозните анионити и особено слабо основните макропорьозни анионити имат следните качества:

а) добре задържат органичните вещества, съдържащи се в обработваната вода. Едновременно с това изпълняват и йонообменни функции като слабо основни анионити в съответните звена;

б) при достатъчен специфичен разход на натриева основа за регенерация, без допълнителни операции, десорбират практически пълно задържаните органични вещества по време на работния период.

В настоящият момент в нашата страна се използват следните силно основни анионити тип I: Вофатит SBW, Амберлит IRA-402, Леватит MP-500, Дуолит A101D. В българските йонообменни инсталации почти не се използват силно основни анионити тип II. Силно основните анионити тип II имат определени технологични предимства при ОН-аниониране на водата в инсталациите за частично обезсолена вода особено когато трябва да бъде намалена концентрацията на силикатните йони.

Регенерацията на силно основните анионити тип I и тип II е най-ефективна, когато се провежда с 4%-ен разтвор на натриева основа. В промишлената практика за хидроксидното аниониране се прилагат противотоковата регенерация, методът на частично плуващия слой, противотоковите инсталации за непрекъснат йонообмен, методът на двуслойния йонитен филтър и др. Едно от най-ефективните средства обаче е конюгираната регенерация на силно основните ОН-филтри и слабо основните ОН-филтри.

6.6.4. Приложение на йонообменните процеси в промишлената практика

1. Техника (апарати) за промишлено осъществяване на йонообменни процеси

Съществуват два принципно различни варианта за практическо реализиране на йонообменните процеси: статичен и динамичен.

Статичният вариант се състои в поставянето на дадено количество йонит в контакт с разтвор на съответен електролит. След като е достигнато състоянието на равновесие в конкретната система, йонитът и разтворът на електролита се разделят.

При динамичния вариант йонообменните процеси се реализират чрез филтруване на разтвора на електролита през пласт на определено количество йонит дотогава, докато във филтъра концентрацията на подлежащите на обмен йони не достигне определена, предварително зададена стойност.

При осъществяване в статични условия на йонообменния процес:



в разтвора, намиращ се в контакт с йонита, се наблюдава намаляване на концентрацията на способните да участват в обмена йони B и повишаване на концентрацията на изместваните от йонита йони A . Този процес продължава до настъпване на равновесие в дадена йонообменна система.

При статичния вариант на осъществяване на йонообменните процеси обикновено не се достига пълното освобождаване на контактния разтвор на йона B , като освен това не се използва напълно капацитетът на йонита.

При осъществяването на йонообменния процес в динамични условия всяка елементарна порция от контактния разтвор, протичайки през даден слой от йонитния пласт в йонитния филтър, се среща със свежи (неизтощени) слоеве йонит и е в състояние напълно да се освободи от йоните B , като заместващите ги йони A , изместени от йонита, напускат йонообменния филтър.

Разликата в технологичните възможности на статичния и на динамичния вариант е главната причина, която обуславя изключително широкото приложение на йонообменните процеси в динамични условия и твърде ограничените сфери на приложение на статичния йонообмен в промишлената практика.

Като следствие от това най-широко приложение в промишлената практика са намерили апаратите за провеждане на йонообменните процеси в динамични условия – т.нар. йонообменни (йонитни) филтри.

Йонитният филтър представлява обикновено цилиндричен съд с диаметър от 600...3000 *mm*, към който са заварени или закрепени с помощта на фланци две сферични дъна (долно и горно). Най-често йонитните филтри се произвеждат за работно налягане 0,6 *MPa*, но има и за много по-високи налягания. В средата на горното и долното дъно са монтирани щуцери с фланци, през които се осъществява постъпването и отвеждането на течностите, филтрувани през филтъра.

Вътре във филтъра е монтирана дренажна система, която има за цел да осигури равномерното преминаване (отвеждане) на филтруваната течност и пълното задържане на филтрувания материал – йонообменните гранулки. Най-разпространените днес технически решения на дренажните системи на йонитните филтри са следните:

- основани на използването на т.нар. дренажно (лъжливо) дъно;
- колекторен тип.

Дренажните системи, основани на използването на лъжливо дъно, са реализирани чрез монтиране на плоско дъно на долния край на цилиндричната част на корпуса на филтъра. Върху това дъно, което е перфорирано с отвори с определен размер, разположени равномерно по цялата му повърхност, се монтират дренажни устройства, наречени дренажни дюзи. Тези дюзи са с различни конструкции и се изготвят от различни материали (пластмаса,

керамика, стъкло, неръждаема стомана), но всички те се характеризират с такава големина на отворите на повърхностите им, намиращи се в контакт с йонита, че да осигуряват пълното задържане на всички йонитни гранулки с едрина над $0,3\text{ mm}$.

Дренажните системи колекторен тип представляват система от перфорирани тръби, свързани с общ колектор. Системата е монтирана върху сферичното дъно на йонния филтър. Колекторът на тази система обикновено е непосредствено свързан с отводящия щуцер на дъното на филтъра.

Йонитният филтър има в горната си част монтирано разпределително устройство, което осигурява равномерното разпределение на течностите, постъпващи за филтруване през йонитния пласт.

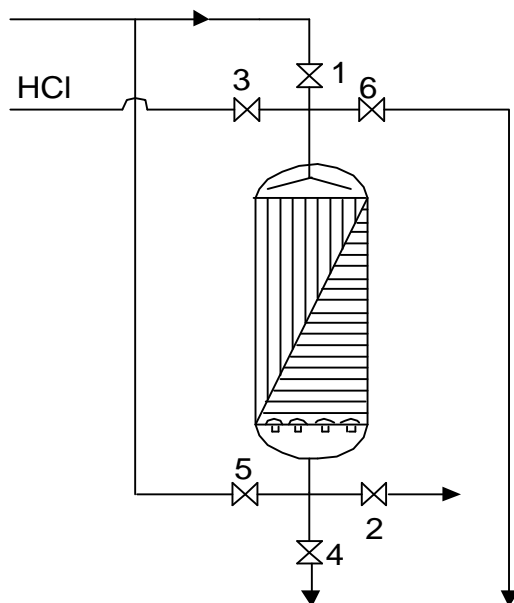
Самият йонитен пласт обикновено е с височина $800\text{...}1800\text{ mm}$.

Обменният капацитет на йонообменните смоли е ограничен. Следователно количеството вода, което даден йонообменен филтър може да обработи, не е безкрайно, т.е. неговият работен капацитет и работният му период са крайни. Необходимостта от многократното използване на скъпите йонообменни смоли налага работният период да бъде последван от период на регенерация на йонита, при което се възстановява неговата работна форма. Регенерационният период на йонообменните филтри се състои от следните три операции:

- а) разрохкване на филтруващия пласт чрез подаване на поток вода в посока, обратна на тази в която е текла обработваната вода в работния период;
- б) реагентна регенерация – обработване на йонитния пласт със съответни регенериращи агенти (водни разтвори на киселини, основи или соли);
- в) отмиване (промивка) на йонитния пласт от продуктите на реакцията и излишния регенерационен разтвор. Осъществява се с вода, подавана в същата посока, в която е протичал регенерационният разтвор.

При промишлено използване на йонитните филтри общата продължителност на работния и регенерационния период определя общата продължителност на цикъла на филтруване на йонообменния филтър.

Работният период се провежда при отворени вентили 1 и 2 (фиг. 6.40).



Фиг. 6.40. Схема на правотоков катионитен филтър

Обработваната вода протича през йонитния слой. В резултат на йонообменния процес всички катиони в обработваната вода (Me^+) се обменят с H^+ , като анионният състав (A^-) на обработваната вода остава непроменен:



Филтратът, наречен H -катионирана вода, се отвежда от филтъра през отворения вентил 2. Работният период завършва когато в H -катионираната вода концентрацията на металните йони достигне определена стойност. В този момент се затварят вентилите 1 и 2.

Разрохкването е важна технологична операция, с която се цели да се отстранят попадащите в йонитния материал механични примеси, носени от обработваната вода и задържани от йонитния пласт по време на работния период. Освен това с разрохкването се цели да се отстранят остатъците от разрушените йонитни гранулки. Йонитният слой се разрохква с възходящ поток вода (отворени вентили 5 и 6), като дебитът на водата е подбран така, че да се осигури най-малко 80%-но увеличаване на височината на йонитния слой във филтъра. Скоростта на протичане на водата за разрохкване на йонитния филтър, с която може да се осигури желаната степен на увеличаване на височината на йонитния слой, зависят от температурата на водата и са различни за отделните видове йонити.

При разрохкването на йонитния слой се осъществява и по-добро стратифициране на йонитните гранулки по височината на слоя, чрез което се осигурява неговата относителна еднородност. Разрохкването обикновено продължава 15...20 min, като се следи да не се изхвърлят цели йонитни зърна с промивната вода.

След завършването на разрохкването започва реагентната регенерация, с която се възстановява работната йонна форма на йонита. Реагентите, с които се провежда регенерацията, се подбират така, че един от техните йони да бъде йонът, който е характерен за работната форма на йонита.

Какъв ще бъде еквивалентния разход, зависи от вида на реагента за регенерация, от типа на йонита, от качествата на обработваната вода и от качествата, на които трябва да отговаря обработаната вода.

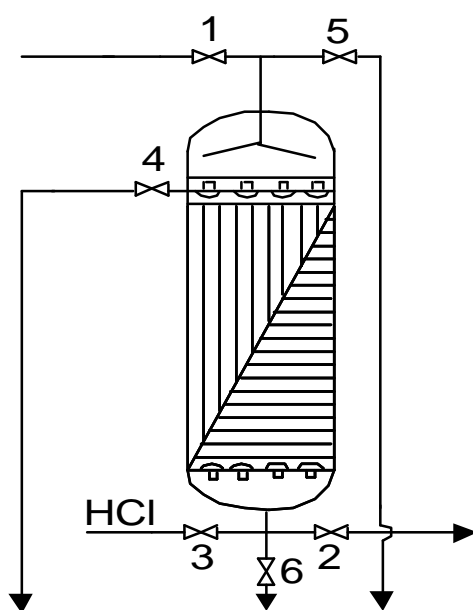
Реагентът за регенерация се пропуска да протече под формата на воден разтвор през йонитния слой на филтъра, като се отварят вентили 3 и 4. Изтичащите от филтъра регенерационни води се отвеждат в канализацията. Скоростта на протичане на регенерационните разтвори обикновено е в границите от 2...4 m/h. След изтичане на регенерационния разтвор започва последната операция от възстановителния период – промиването на йонитния слой. Нормално промиването се извършва с вода, която се подлага на обработване. При промиването йонитът се освобождава от продуктите на регенерацията и от излишъка на регенериращия реагент. Промиването се провежда първоначално със скорост, равна на скоростта на протичане на регенерационния разтвор, а основната част – със скорост на протичане на водата през филтъра 2...3 пъти по-голяма от скоростта на протичане на регенерационния разтвор. Количеството вода за промиване зависи от типа на йонита, от използвания реагент за регенерация, от състоянието на йонита и др. Нормално за промиване на катионитите се използват 4...8 относителни обема

вода, а за анионитите – 8...12 относителни обема вода. Под относителен обем се разбира обемът промивна вода, употребявана за промиване на 1 обем от йонита. В края на промивката, провеждана при отворен вентил 1 и 4, качеството на изтичащата през вентил 4 вода трябва да бъде равно на качеството на водата, която е предвидено да се получава по време на работния период.

Устойчивата работа на правоковия филтър в широк диапазон от скорости на протичане на водата през йонитния пласт, а също и достатъчно добрия контакт, създаван между йонитните гранулки и регенерационните разтвори, са съществени предимства, които в съчетание с простотата на обслужването са факторите, които определят най-масово използване на този тип йонитни апарати. Техният основен недостатък е, че обработваната вода и регенерационните разтвори протичат през йонитния пласт в една и съща посока. Изискването за пълно регенериране на последните по пътя на водата йонитни слоеве определя необходимостта от големите разходи на реагенти за регенерация на йонитите в йонитните филтри правоков тип.

В това изискване, което определя главния технологичен недостатък за правоковите йонитни филтри – големи разходи на реагенти за регенерация, се разкриват и принципните предимства на противотоковата регенерация. Неподвижността на йонитния слой най-често се осъществява чрез:

а) подаване на потока отгоре надолу едновременно с подаването на регенерационния разтвор отдолу нагоре. Двата потока се отвеждат от филтъра чрез средно дренажно устройство, монтирано в най-горния пласт на йонитния слой (фиг. 6.41);



Фиг. 6.41. Катионитен филтър за противотокова регенерация със среден дренаж

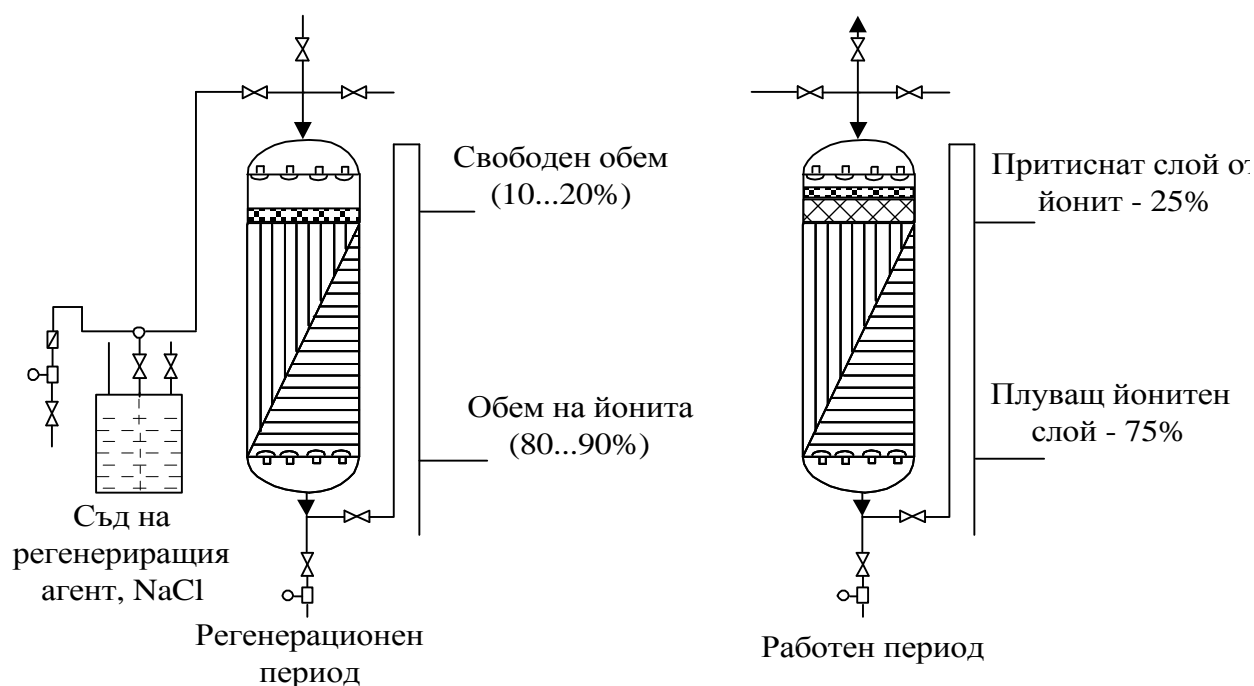
б) запълване на пространството над йонитния слой с инертен материал, който периодично трябва да се изважда, за да е възможно разрохкването на йонита във филтъра;

в) създаване на въздушна възглавница посредством напълване с въздух на монтиран във филтъра балон, който изпълва свободния обем на филтъра.

Начинът на работа на противотоковите йонитни филтри може да се илюстрира добре с фиг. 6.41. През работния период са отворени вентили 1 и 2. При провеждане на регенерацията са отворени 3, 4 и 1, с което се осигурява протичането на реагентния разтвор през йонитния пласт в посока отдолу нагоре и отвеждането му заедно с водата, притискаща йонитния слой, която постъпва през вентил 1. След приключване на промиването на първите порции обработена вода се дренират в канализацията през вентил 6. След като качеството на обработваната вода стане равно на изискваното, вентилът 6 се затваря и чрез отваряне на вентил 2 омекотената вода се изпраща към консуматора.

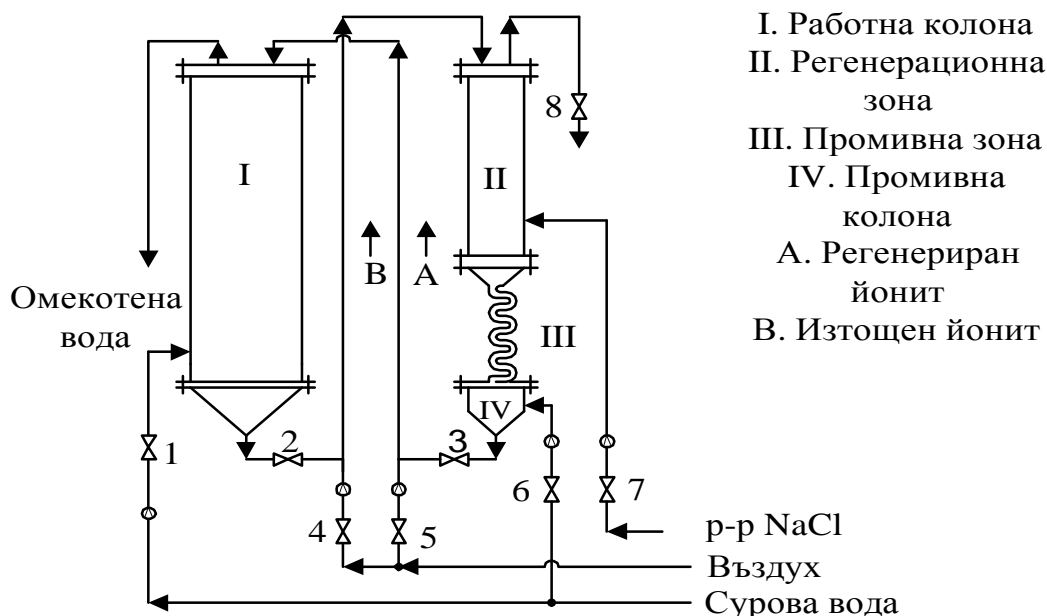
При друг противотоков вариант, наречен метод на частично плуващия слой (фиг. 6.42), регенерационният разтвор се подава от горния дренаж на филтъра, т.е. в посока отгоре надолу. Горният дренаж е лъжливо дъно, подобен на долния дренаж. При това скоростта на водата, протичаща отдолу нагоре, трябва да е такава, че минимум 25% от йонообменната смола във филтъра да бъде плътно притиснат към горния дренаж.

Противотоковият принцип на регенерация е намерил приложение и в йонитните инсталации с непрекъснато действие. Това са инсталации, при които възстановителният период се провежда едновременно с работния, като за разлика от досега разглежданите йонитни филтри двата процеса са разделени не по време, а по място. В тези инсталации има апарати, в които се осъществява работния период, и отделно – апарати или зони, в които се осъществяват операциите, характерни за възстановителния период.



Фиг. 6.42. Схема на работния и регенерационния период на противотоков филтър с частично плуващ слой

В инсталацията с непрекъснато действие за омекотена вода (*Na*-катиониране), показана на фиг. 6.43, суровата вода се подава в долната част на работната колона I. Тук тя се движи в посока отдолу нагоре със скорост 30...50 *m/h*, при което контактува с движеща се в посока отгоре надолу йонообменна смола. Омекотената вода напуска колоната от горната и част. В работната колона, както и при апаратите с неподвижен слой се оформят три зони: зона на изтощен слой (най-долна зона), обменна зона (средна зона) и зона на неизтощен йонит – бариерна зона, разположена в най-горната част на работната колона.



Фиг. 6.43. Схема на инсталация за непрекъснато *Na*-катиониране

Непрекъснатост на противотоковия йонообменен процес се постига чрез постоянно отвеждане на изтощения йонит от дъното на работната колона и подаване на съответното количество регенериран йонит в горната и част. Транспортът на йонообменната смола се осъществява с ерлифт (въздушен поток). Този начин на транспортиране осигурява плавно движение на йонита, поради което механичното износване на йонитните гранулки е незначително.

Изтощеният йонит от дъното на работната колона се транспортира в горната част на регенерационно-промивната колона – в нейната регенерационна зона II. Тук под действието на гравитацията йонообменната смола се движи в посока отгоре надолу и среща възходящия поток на регенерационния разтвор, йонообменната смола постъпва в промивната зона III и в промивната колона IV, където се среща с възходящ поток на промивна вода. Промивната вода доразрежда регенерационния разтвор и заедно с продуктите на регенерацията и излишъка от регенерата се отвежда от най-горната част на регенерационно-промивната колона през вентил 8.

Регенерираният и промит йонит от долната част на колоната IV се транспортира с ерлифт в горната част на работната колона.

Инсталацията с псевдонепрекъснато действие, работеща с притиснат йонитен пласт се състои от три звена – работна колона, колона за разрохкване на йонообменната смола преди регенерация и колона за регенерация и промиване на регенерираната йонообменна смола.

Работата на тази инсталация е псевдонепрекъсната, защото на всеки 1 h или друг период от време обработването на водата се прекъсва за 60...120 s. По време на прекъсването йонообменната смола се транспортира в работната колона, подава се регенерирана йонообменна смола от колоната за регенерация и промиване на регенерираната йонообменна смола в горната част на работната колона, и се отвежда изтощената йонообменна смола от долните пластове на йонитния слой на работната колона в събирателния и корпус.

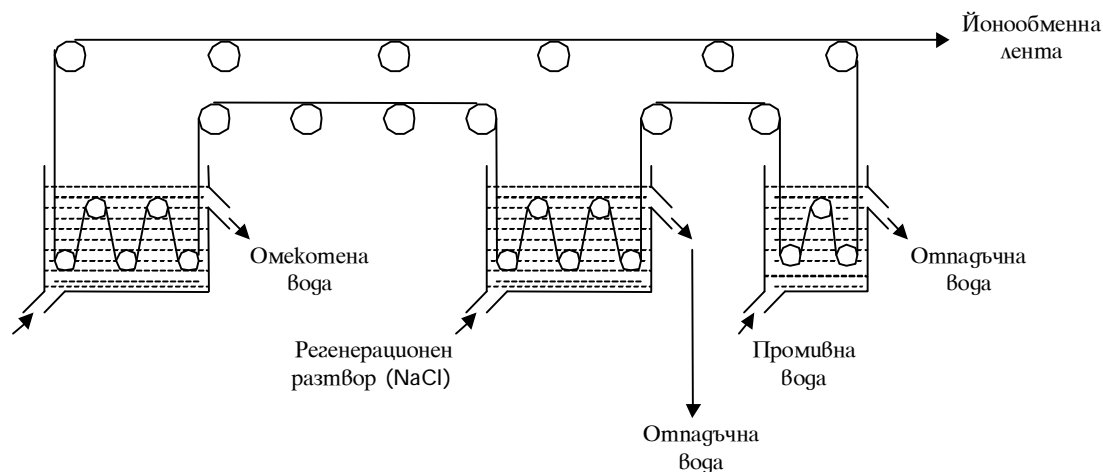
След това прекъсване производството на омекотена вода се възстановява и едновременно с това йонообменната смола от конуса на работната колона се прехвърля в колоната за разрохкване.

След това, без да се прекъсва работата на работната колона, йонообменната смола се прехвърля от колоната за разрохкване в колоната за регенерация и промиване.

След приключване на всяка от транспортните фази, засягаща даден апарат на инсталацията започва работния период на всяка от колоните (работна фаза):

- в работната колона водата в поток отдолу нагоре се омекотява от катионита в натриева форма;
- в колона за разрохкване изтощената йонообменна смола се разрохква с поток вода, подавана отдолу нагоре;
- в колоната за регенерация и промиване се извършва третирането на смолата с разтвор на регенериращ агент.

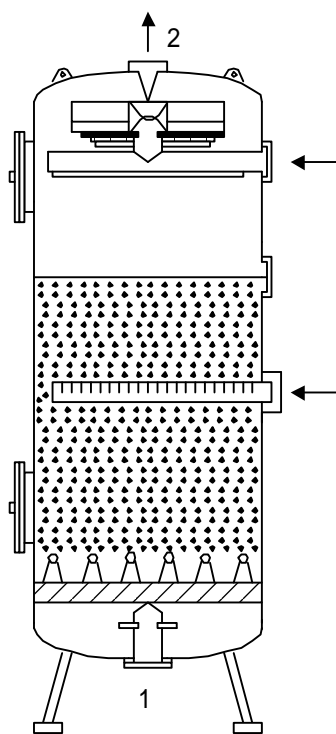
Едно друго технологично решение на псевдонепрекъснат йонообменен процес е т.нар. многокошова система. При нея йонообменната смола се поставя в мрежовидни кошове, които се потапят последователно в регенерационния разтвор, в промивната и в обработваната вода. С близък технологичен замисъл е и псевдонепрекъснатият йонообменен процес, реализиран с безкрайна йонообменна лента (фиг. 6.44), с която последователно се потопява в работната, в регенерационната и в промивната колона. Последните две системи намират по-широко приложение при третиране на разтвори на електролити, в които има суспендирани и твърди частици, т.к. тези частици биха затруднили осъществяването на филтрационен йонообмен. Тези случаи се срещат най-често в хидрометалургичните процеси.



Фиг. 6.44. Инсталация с безкрайна йонообменна лента

Освен разглежданите апарати, които са заредени с йонообменна смола само от един тип (само катионит или анионит), съществуват и такива, в които анионитът и катионитът са смесени. Това са т.нар. филтри със смесено действие. Основното предназначение на тези филтри е производството на дълбоко и свръх дълбоко обезсолена вода, което е възможно в резултат на многократното повтаряне на процесите на *H*-катиониране, *OH*-аниониране, осъществявани съответно във всяка отделна гранулка катионит и анионит.

Регенерацията на двата вида йонити във филтъра е възможна само след тяхното разделяне. Това обикновено се осъществява с подходящ по скорост поток вода, подаван отдолу нагоре във филтъра със смесено действие, при което по-лекият йонит се отделя в пласт над пласта от катионит. Изтощените катионит и анионит се регенерират във филтъра със смесено действие, която дава възможност за отделно регенериране на двата йонита. Основен елемент в тази конструкция е средният дренаж, който е подобен на средния дренаж на противотоковите филтри. Той е фиксиран на границата между катионитния и анионитния пласт (фиг. 6.45).



Фиг. 6.45. Филтър със смесено действие

Тези филтри се наричат филтри със смесено действие с вътрешна регенерация, за разлика от филтрите с външна регенерация, при които катионитът и анионитът се транспортират в специални съдове за регенерация. В този случай филтърът има съответните устройства за хидротранспорт на изтощените и на регенерираните йонити до и от специалните съдове за регенерация.

Регенерацията на филтър със смесено действие с вътрешна регенерация се осъществява по няколко начина:

1. Натриевата основа се подава в посока отгоре надолу през пласта анионит. Едновременно с това в посока отдолу нагоре през пласта катионит се подава солна или сярна киселина за регенерация.

2. Натриевата основа се подава в посока отгоре надолу през пласта анионит. Катионитният пласт се регенерира след завършване на регенерацията на анионита. Киселината се подава отгоре надолу през катионитния пласт.

3. Натриевата основа се подава в посока отгоре надолу през пласта катионит. След регенерацията и основното промиване на анионитния пласт започва регенерацията на катионитния пласт. Киселината се подава в посока отгоре надолу през катионитния пласт. За да не попадне киселина в анионитния пласт едновременно с подаването на киселината се подава вода, която протича през анионитния пласт и частично го промива. Тази вода е в такова количество, че обикновено предизвиква двукратно намаляване на концентрацията на киселината.

Досега все още няма единна система за класификация на йонообменната апаратура. Това затруднява както избора на оптимална конструкция на йонообменни апарати, така и разработването на нови модели апарати.

Сега промишленото йонообменно кондициониране на водите се осъществява в над 99% от случаите под формата на т.нар. филтрационен йонообмен, при който зърнестият йонообменен материал е насипан в корпуса на йонообменния филтър.

2. Основни йонообменни процеси използвани в промишлената практика

В промишлената практика йонният обмен намира най-широко приложение при процесите на водоподготовката. Чрез процесите на *Na*-катионитово омекотяване и последователно *H*-катиониране и *OH*-аниониране на природните води се осигурява вода за хранене на всички парогенератори в промишлеността и енергетиката.

Йонообменните процеси са намерили приложение и в много други сфери на промишлеността. Йонообменните процеси предлагат принципно нови възможности за осъществяване на редица химически процеси или създават условия за опростяване и повишаване на ефективността на утвърдени в промишлената практика процеси. Йонообменните процеси намират приложение още в препаративната и аналитичната химия, предлагайки нова техника на експеримента или нови методи:

Йонообменните процеси намират широко приложение и при пречистването на промишлени отпадъчни води.

Способността на слабо основните анионити в сулфатна форма да сорбират избирателно водни разтвори на електролити съдържащи сярна киселина:



и да я десорбират при следващо промиване на йонитния филтър с обезсолена вода:



предлага технологичната възможност за безрегентна неутрализация на отпадъчните води от регенерираните със сярна киселина катионити, като отстранените количества сярна киселина се възвръщат под формата на 3...5%-ни разтвори на сярна киселина, годни за регенерация на силно киселите катионити.

3. Използване на йонообменни процеси за пречистване на отпадъчни води

Възможността за отстраняване на съдържащите се във воднодисперсните системи йонно разтворени вещества чрез последователно *H*-катиониране и *OH*-аниониране може да се използва за пречистване на отпадъчни води. В промишлеността този метод за пречистване на отпадъчните води се прилага сравнително ограничено, т.к. икономически е оправдан само когато общото солесъдържание не е много високо (максимално 500 mg/l) и когато с получената деминерализирана вода могат да се задоволят технологичните нужди от обезсолена вода. Допълнително съображение в полза на избора на йонообменната деминерализация като начин за пречистване на промишлени отпадъчни води може да бъде необходимостта да се отстранят и нежелани примеси, които се намират под формата на катиони и аниони.

Йонообменното пречистване на промишлени отпадъчни води е с определени предимства пред останалите методи на пречистване, т.к. се използват за селективно извличане само на онези йони, които трябва да се отстранят от отпадъчната вода, за да стане възможно повторното и технологично използване или заустването и във водоприемниците. Това се основава на факта, че йонообменните смоли притежават различна селективност спрямо различните йони, които се намират в конкретната воднодисперсна система.

Разликата в селективността при различните йонити зависи от степента на съшитост на самия йонит. Най-висока селективност има сулфокатионита съшит с 16% дивенилбензол. Неговата избирателност спрямо сребърните йони е 19,4 пъти по-голяма от тази спрямо литиевите.

Все още няма изцяло завършена теория на йонния обмен, която без противоречие да интерпретира и предсказва процеса селективност при йонообменните процеси.

От практиката могат да се посочат следните основни факти и общи положения, които засягат избирателността на йонообменните смоли:

а. Редовете на селективност, като например $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$, или $Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$ са валидни при ниски концентрации на йоните в контактния разтвор при отсъствие на комплексообразуващи йони в разтвора, при обикновена температура.

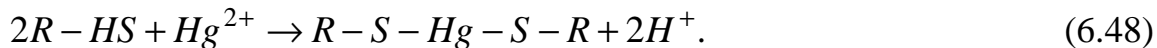
б. Намаляване на степента на съшитост води до намаляване на разликите в избирателността на йонообменните смоли спрямо различните йони.

в. Йонообменните смоли показват много висока избирателност спрямо анионите на металните йони и спрямо органичните йони с голяма молекулна маса.

г. рН на контактния разтвор в редица случаи има определяща роля по отношение на избирателността на йонита към съответните йони.

Между природните и синтетичните йони има обаче такива, които притежават изключително висока селективност спрямо някои йони или група йони. Тези йонити е прието да се определят като специфични спрямо съответните йони.

Като пример на йонит, който проявява специфичност на базата на образуването на съединение с малко произведение на разтворимост може да се посочи йонообменната смола Имак TMR. Тази йонообменна смола може да извлича специфично практически пълно йоните на живака от водни разтвори, които съдържат и други разтворени електролити в концентрации до 150 000 mg/l. Причината за тази висока селективност е реакцията, която протича във фазата на йонита



Продуктът на реакцията, съединението между йоногенните групи и меркури-йоните, има произведение на разтворимост практически равно на произведението на разтворимост на живачния сулфид (HgS).

Имак TMR специфично извлича от водни разтвори и йоните на медта, оловото и кадмия (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}), които образуват със сулфохидридните групи на йонита съединения с малки произведения на разтворимост. Когато в дадена воднодисперсна система присъстват живачни, медни, оловни или кадмиеви йони, Имак TMR проявява най-висока специфична избирателност спрямо живачните йони, с които йони функционалните му групи образуват съединения с най-малко произведение на разтворимост.

Като пример на йонит, специфичността на който се определя от образуването на стабилни вътрешно комплексни съединения между функционалните групи на йонита и съответния йон, може да се посочи Дауекс А-1. Той принадлежи към групата на хелатообразуващите йонити и по-специално подгрупата на хелонове йонити, характеризиращи се с фиксирани към полимерния скелет на йонита функционални групи. Пример на специфична избирателност на основата на образуване на стабилно комплексно съединение между функционалните групи на Дауекс А-1 и съответния йон е случаят със сребърните йони.

Някои видове конвенционални йонообменни смоли с карбоксидни йоногенни групи и с функционални групи – първични, вторични и третични амини, а също така и фосфорно киселинните катионити, които не се включват в групата на хелатообразуващите йонити, също могат при определени условия и с определени йони да образуват комплексни съединения. Ето защо посочените конвенционални йонити показват повишена селективност спрямо някои йони. Могат да бъдат посочени следните примери:

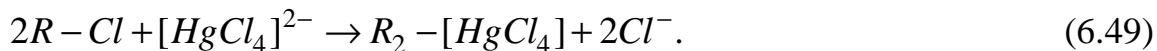
а. Много силно изразена селективност спрямо йоните на оловото и цинка на силно киселите катионити с фосфорно кисели йоногенни групи се обяснява с образуването на комплексни съединения между тези йони и фосфорно киселите групи;

б. Редица слабо основни анионити показват повишена избирателност спрямо йоните на среброто, медта, никела и кобалта, която се обяснява с образуването на съответни комплексни съединения.

3.1. Йонообменно пречистване на отпадъчни води съдържащи живак

Отпадъчните води от производството на натриева основа по живачния метод на хлоралкална електролиза съдържат до 150 g/l натриев хлорид, а концентрацията на живачните замърсители в тях достигат 20...30 mg/l. Живакът в тези води поради високата концентрация на хлоридите е предимно под формата на аниони $[HgCl_4]^{2-}$.

Силно основните анионите под хлорна форма йонообменно сорбират 30...190 g Hg/l йонит съгласно реакцията



Сериозни затруднения има при възстановяването на сорбционния капацитет на анионите – регенерацията им, която става с разтвори на солна киселина, се оказва недостатъчно ефективна и с всеки следващ цикъл сорбционният капацитет на анионите става все по-малък.

За сравнително по-пълното регенериране на натоварените с $[HgCl_4]^{2-}$ анионите се предлага да се работи при твърде тежки условия с концентрирана солна киселина, при повишена температура на регенерационните разтвори, които имат значителни относителни обеми.

Проблемът за достигането на екстремно ниски концентрации на живак (0,001 mg/l) в пречистените отпадъчни води може да бъде решен с помощта на Имак TMR по реакцията



Реакцията е възможна поради изтегляне на равновесието наляво след извличането на меркурийоните от водата под формата на малко разтворимо съединение, образувано от тях и сулфохидридните групи на Имак TMR.

Регенерирането на йонита се извършва с концентрирана солна киселина (35%) при разход 6...7 m³ концентрирана солна киселина за 1 m³ йонит.

При тези тежки условия на провеждане на регенерационния процес йонитните гранулки на Имак TMR са устойчиви около 5 работни цикъла, след което те се разрушават. Отпадъчната вода, която се пречиства с Имак TMR, трябва да бъде предварително освободена от съдържащите се в нея окислителни, предимно активен хлор, защото те водят до химична деструкция на функционалните групи на йонита.

Трудната регенерируемост на Имак TMR и ограничената му устойчивост правят този метод скъп и ограничават използването му само за допречистване на съдържащи живак води, в които с други методи съдържанието на живак е редуцирано до 0,05...0,10 mg/l.

Разработен е метод за йонообменно отстраняване на живак от отпадъчни води с високо солесъдържание чрез слабо основен макропорест анионит в хлорна форма. Регенерацията на йонита става чрез последователно третиране с разтвори на натриев сулфид Na_2S и солна киселина HCl . Условията на регенерацията позволяват многократно провеждане на цикъла сорбция – десорбция на живака. Реагентно модифицираният след сулфидната регенерация йонит се характеризира с висока селективност спрямо йонните форми на живака, което позволява да бъдат удовлетворени изискванията за заустване на третираните води във водоприемници от II категория.

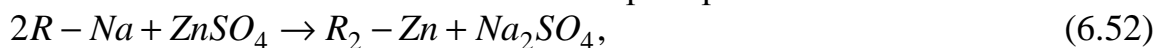
3.2. Йонообменно пречистване на отпадъчните води от предилния процес при производството на синтетично влакно "Рейон"

При производството на синтетично влакно "Рейон" се образуват кисели отпадъчни води, които съдържат 1...35 g/l сярна киселина, 5...7,5 g/l натриев сулфат и 0,5...5 g/l цинков сулфат.

За пречистването на тези отпадъчни води (за подобен тип отпадъчни води обикновено се прилагат реагентни неутрализационни и утаечни процеси) и за връщането им в производствения процес на основната част от посочените химични вещества е създадена инсталация за йонообменно кондициониране. Отпадъчните води постъпват в йонитни филтри, заредени със слабо основен микропорест анионит Дуолит А 368 в сулфатна форма. Свободната сярна киселина, съдържаща се в отпадъчните води, се сорбира от този йонит в резултат на реакцията



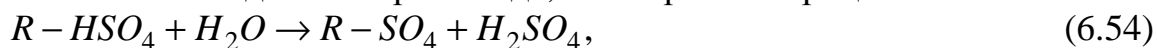
След това отпадъчните води, съдържащи натриев сулфат и цинков сулфат, постъпват в йонитни филтри, където протича тяхното натрий-катиониране. Съществуват два варианта за осъществяване на този процес – със силно кисел катионит или със слабо кисел катионит макропорест тип:



По този начин отпадъчната вода се оказва практически свободна от основните количества сярна киселина и цинкови йони.

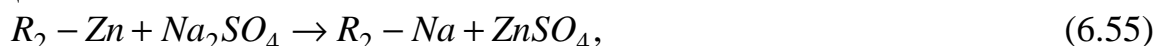
Регенерацията на йонитите става, както следва:

а) слабо основният анионит Дуолит А-368 се регенерира с 3...4 относителни обема дейонизирана вода, като протича процесът



т.е. отпадъчните води от регенерацията на йонитния филтър съдържат сярна киселина;

б) регенериране на силно киселия катионит Дуолит С-20 съгласно реакцията



се провежда с 15% разтвор на натриев сулфат;

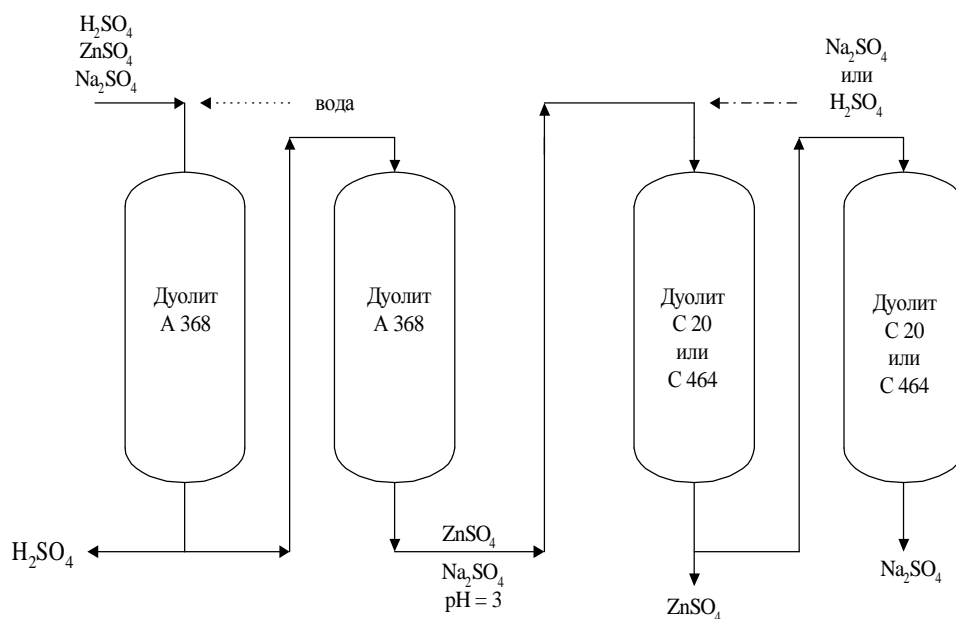
в) регенериране на макропорестия слабо кисел катионит Дуолит С-464 се провежда двустепенно – първа степен със сярна киселина:



втора степен – с натриева основа:



Отпадъчните води от регенерацията на Дуолит А-368, които представляват разтвори на сярна киселина, се използват направо за регенерацията на слабо киселия катионит или чрез концентриране могат да се върнат в технологичния процес като сярнокисел разтвор. Разтворите на цинков сулфат, получени при регенерирането на катионитните звена, след концентриране се връщат в основното производство като разтвори на $ZnSO_4$.



Фиг. 6.46. Технологична схема на йонообменно пречистване на отпадъчни води от предилния цех на производството на синтетично влакно Рейон

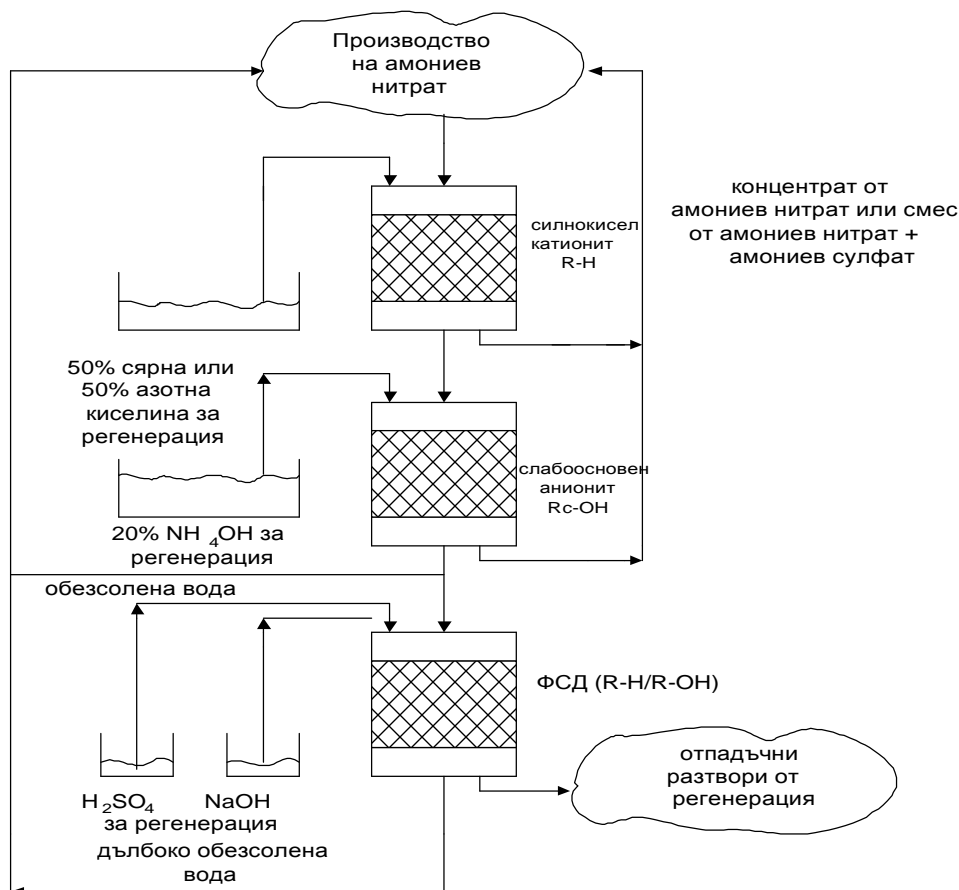
За да се намали опасността от необратимо замърсяване на използваните анионити с органични вещества, се предлага да се използват макропорести анионити, като освен това се предвижда периодично промиване на анионитите с метанолови разтвори на натриева основа.

3.3. Възможности за рецикулация на амоняка, нитратите и водата от отпадъчните води в азотноторовата промишленост чрез йонообменното им третиране

Отпадъчните води от производството на амониев нитрат, съдържащи 500...3000 mg/l амониев йони и 400...3500 mg/l нитратни йони могат да се пречистят по технологичната схема от фиг. 6.47.

Отпадъчните води преди йонообменното им пречистване чрез механична филтрация се освобождават от суспендираните в тях механични примеси и се подлагат на *H*-катиониране чрез макропорестия силно кисел катионит Амберлит IR-200. В този катионит се задържат амониевите йони. Образувалата се азотна киселина се задържа йонообменно от слабо основния макропорест анионит Амберлит IRA-94 S, който работи в *OH*-форма. След това отпадъчните води се превръщат в частично обезсолена вода със специфична електропроводимост около 20 mS.cm⁻¹. Тя може да се върне в основния процес или чрез следващо филтруване, или чрез последователно включени силно кисел катионит в *H*-форма и слабо основен анионит в *OH*-форма, които да дадат дълбоко обезсолена вода със специфична електропроводимост 1...1,5 mS.cm⁻¹, подходяща за хранване на парогенератори с високи работни параметри.

При регенериране на катионитовото звено с 50%^{на} азотна киселина или с 50%^{на} сярна киселина отпадъчните разтвори от регенерацията са 25...30%^{на} разтвори на амониев нитрат, съответно амониев сулфат. Тези разтвори се връщат в основния производствен цикъл и с това напълно се оползотворяват.



Фиг. 6.47. Технологична схема на йонообменно пречистване на отпадъчни води от производството на амониев нитрат

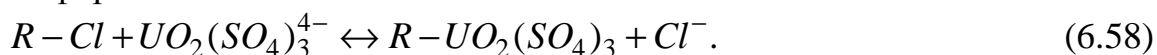
При регенерирането на анионита с 20%^{-ен} воден разтвор на амоняк се получават отпадъчни разтвори, които съдържат 10...15% амониев нитрат и също могат да се върнат в производствения цикъл.

При разглежданите технологии е възможно да се оползотворяват както химическите вещества, които се съдържат в отпадъчните води, така и самата вода.

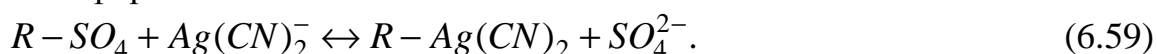
Главният технологичен проблем е продължителността на експлоатационния живот на използваните йонити, т.к. те работят при условие на многократни и силни осмотични шокове, предизвикани от високите концентрации на йоните в обработваните води и особено в регенерационните разтвори.

Йонообменните процеси намират приложение още в следните случаи:

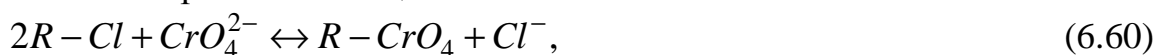
- извличането на урана от сернокисели или содови разтвори се осъществява чрез йонообменен процес с помощта на силно основен анионит в хлорна форма:



- извличането на сребро от отпадъчните води на фотолабораториите и кинокопиращите предприятия става с помощта на силно основен анионит в сулфатна форма:



- извличането на хрома от отпадъчните води на промишлените галванотехнически предприятия се осъществява с възможност за повторно използване на хрома с помощта на силно основен анионит:



Йонообменните процеси намират все по-широко приложение в биотехнологиите. Например млякото от животински произход, освободено от йоните на твърдостта чрез процеса *Na*-катиониране, се доближава по качествата си до майчиното мляко, като съществено се увеличава устойчивостта му срещу пресичане.

Извличането на тетрациклин от разтворите, в които той се съдържа, става изключително успешно с помощта на сулфокатионит.

Получаването на пеницилин, който е калиева сол на пеницилиновата киселина, от съответната натриева сол, става с помощта на процес на калий катиониране, осъществяван със слабо кисели катионити.

През последните 20 години йонообменните смоли намериха широко приложение като катализатори при почти всички каталитични процеси, които се ускоряват в присъствието на киселини и основи. Причината за това е, че йонообменните смоли имат голяма повърхностна локализация на каталитично действащите йони, т.к. това са съответните противойони компенсиращи зарядите на катионита, съответно на анионита. Основно предимство от технологичен характер е обстоятелството, че катализаторът йонит се отделя лесно от реакционната смес. Освен това продуктите на реакцията не се замърсяват от каталитично действащото вещество. Йонитните катализатори се поддават лесно на регенерация, което създава предпоставки за тяхната многократна употреба.

Каталитичното действие на йонитите по своя механизъм не се отличава от механизма на хомогенния киселинно-основен катализ, но то има и своите особености: кинетиката на реакциите, катализирани с йони, в значителна степен зависи от характеристиката на използвания йонит.

Едно от съществените ограничения при използването на йонообменните смоли като катализатори е тяхната неустойчивост при повишени температури, както и сравнително лесното им абразивно износване.

Един вариант на използването на йонообменните смоли в каталитичните процеси е, когато върху йонитите се закрепват каталитично действащи вещества. Този тип катализатори са намерили приложение в реакциите на хидриране, на окисление, олигомеризация и др.

Йонообменните процеси и материали се използват за отстраняване на някои компоненти от газови смеси (пречистване на газове). Това е една нова сфера на приложение на йонния обмен. Процесът на поглъщане на определени газове от йонитите се състои от няколко етапа:

а) разтваряне на молекулите на съответния газ във вода, съдържаща се в йонита:

б) дифузия на йоногенните групи на йонита на разтворените молекули на газа или на образувалите се при процеса на разтваряне техни йонни производни;

в) химични реакции с функционалните групи;

г) извеждане на продуктите на реакцията от реакционната зона.

В тази нова област на йонния обмен като най-перспективни йонообменни материали се оказват йонообменните влакна. Те могат да се третират като аналози на конвенционалните йонити по отношение на хемосорбционните си свойства, но специфичната им форма определя в разглежданата област на приложение съществени технологични предимства: от самите влакна или от произведени на тяхна база тъкани могат да се произведат тъканни филтри. Сорбционните апарати с йонообменни тъканни филтри са с висока пречиствателна способност, постигната при сравнително ограничени енергийни разходи.

В областта на пречистването на газовете с йонити се разработват и технологии, използващи и йонообменни материали под формата на мембрани, тръбни модули и др.

Йонообменните процеси и материали имат и важно приложение в промишлената практика чрез разработване на тяхна основа химико-аналитични методи. С помощта на йонообменната хроматография стана възможно да бъдат определени нищожни концентрации от йони на алкални метали, а също от хлориди, сулфати и нитрати в свръхчистите води, предназначени за нуждите на полупроводниковата промишленост.

Йонообменните процеси са без алтернатива при отстраняването на нуклиди от реакторната вода на атомните електрически централи и при редица случаи на дезактивация на радиоактивни отпадъчни води.

Експлоатацията на ядрените реактори с кипяща вода е немислима без дълбокото йонообменно обезсоляване на турбинния кондензат, който е основен компонент на водата, която ги захранва.

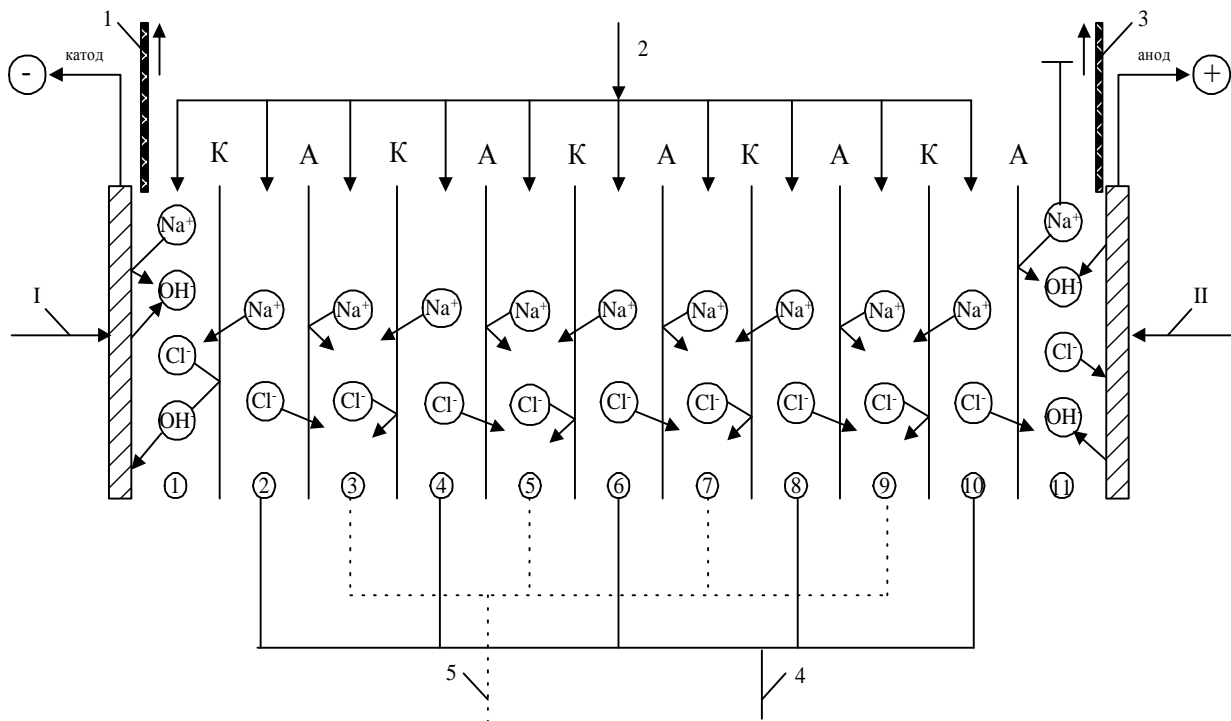
Редица от операциите, свързани със съхраняването и преработването на отработените топлоотделящи елементи, се осъществяват с помощта на йонообменни процеси.

Чрез йонен обмен в хидрометалургията на урана се осъществява неговото производство при приемливи за ядрената енергетика експлоатационни разходи. Развитието на съвременната ядрена енергетика е неделимо обвързано с използването на йонообменните технологии и материали.

6.7. Мембранны методи за пречистване

6.7.1. Електродиализа

Електродиализата е процес, при който под действието на постоянен електрически ток в многокамерен мембранен апарат, наречен електродиализатор, се осъществява извличане на йоните на солите от разредени водни разтвори и отпадъчни води. Този метод се прилага основно за опресняване на високо минерализирани отпадъчни води, като извлечените ценни примеси от водата се използват повторно в производството. Електродиализаторът е апарат, който се състои от редуващи се концентриращи (разсолни) и обезсоляващи (дилюатни) камери, разделени от катионообменни и анионообменни мембрани. През така създадената система се пропуска постоянен ток, под въздействието на който катионите се придвижват към катода, преминават през катионообменните мембрани, но се задържат от анионообменните. Анионите се придвижват в направление на анода, като преминават през анионообменните мембрани, но се задържат от катионообменните. В резултат на това от нечетните камери (фиг. 6.48) в съседните камери не преминават нито катиони, нито аниони, защото те срещат по пътя си полупроницаемите мембрани. Затова в четните камери водата се обезсолява (пречиства), а в нечетните камери се концентрират веществата. Пречистената вода и концентрираният разтвор се отвеждат по предназначени за целта тръбопроводи.



Фиг. 6.48. Схема на електродиализатор
(цифрите в кръгчетата са номера на камерите)

I – катод, *II* – анод; *A* – анионитови мембрани; *K* – катионитови мембрани;
1 – изход на водород; *2* – подаване на отпадъчната вода; *3* – изход на кислород и хлор;
4 – изход на обезсолена вода; *5* – изпускане на концентрирания разсол

Мембраните за електродиализатора представляват гъвкави листове с правоъгълна форма от прахообразни йонообменни смоли като КУ–2-8, ЭДЭ-10П и термопластично полимерно свързващо вещество от полиетилен, полипропилен и др.

Йонитните мембрани, които се произвеждат са различни марки, като анионообменната мембрана МА–40, катообменната МК–40 и др.

Продължителността на работа на мембраните е от 3...5 години, която зависи от условията на експлоатацията и преди всичко от качеството на обработваната вода.

Конструкциите на електродиализните апарати са най-различни. Производителността им е в границите $1...25 \text{ m}^3/h$. Оптималната област на приложение е при концентрация на солите в отпадъчната вода $3...8 \text{ g/dm}^3$. Във всички видове конструкции на електродиализаторите се използват електроди, изготвени от платиниран титан. Един апарат със 100...200 камери притежава само едни катод и един анод. Разходът на електроенергия зависи твърде много от разстоянието между мембраните, което достига до $0,1...0,2 \text{ mm}$. Например при обработване на отпадъчна вода от галваничното производство, съдържащо до 500 mg/dm^3 разтворими соли, при плътност на тока $0,25 \text{ A/dm}^3$ остатъчна концентрация на солите достига $5...10 \text{ mg/dm}^3$.

За ефективна работа на електродиализаторите голямо значение има редовното промиване на приелектродните камери.

Технологичните схеми за електродиализно обработване на водата са различни, но всички имат следните основни възли: 1) апарати за предварителна подготовка на изходните води; 2) електродиализна инсталация; 3) стопанство за киселини и системи за въздух под налягане; 4) филтри с пълнеж от активен въглен; 5) бактерицидни инсталации.

6.7.2. Мембранни процеси при налягане

1. Видове баромембранни процеси

Днес най-широка реализация в промишлеността имат мембранните процеси при налягане. Това са мембранните процеси, при които движеща сила е разликата в налягането от двете страни на селективно пропусклива мембрана. Към тях спадат обратната осмоза (ОО), нанофилтрацията (НФ), ултрафилтрацията (УФ), микрофилтрацията (МФ) и мембранното газоразпределяне (МГ) [88, 89]. В таблица 6.8 е направено сравнение между баромембранните процеси [88, 90, 91].

Общите характерни черти на тези мембранни процеси са следните:

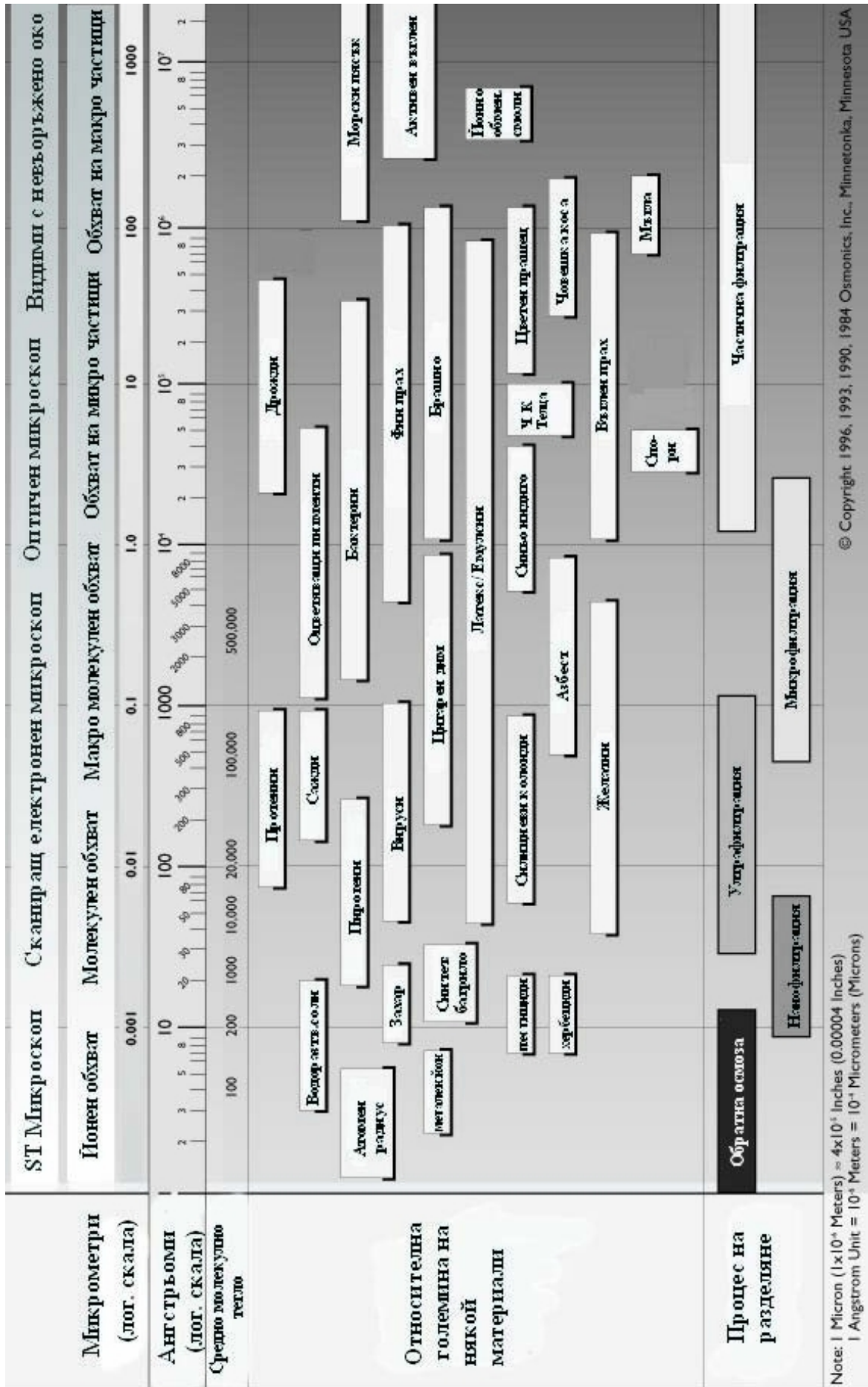
- ◆ осъществяват се под налягане;
- ◆ основен елемент при протичането им е мембраната.

Основните разлики са:

- ОО и УФ се провеждат в условия на кръстосан поток, докато МФ – с перпендикулярен поток независимо от факта, че в последно време кръстосания поток се използва за интензификация на МФ;

Сравнение на различни баромембранни процеси

Характеристика	Процес		
	микрофилтрация	ултрафилтрация	обратна осмоза
1. Обекти на разделяне	Частици (бактерии, дрожди)	Макромолекули (белтъци)	Нискомолекулярни разтворени в-ва (соли, захар и др.)
2. Молекулна маса на задържаните вещества	_____	> 500	< 150
3. Размери на задържаните вещества, <i>nm</i>	> 0,1	0,1...20	_____
4. Осмотично налягане	Много ниско	Много ниско	Високо (0,5...2,5 <i>MPa</i>)
5. Работно налягане, <i>MPa</i>	0,01...0,2	0,1...1	1...10
6. Морфология на мембраната	Пориста хомогенна (най-често)	Пориста асиметрична	Асиметрични или композиционни
7. Материал на мембраната (работния слой)	Хидрофобни и хидрофилни полимери, керамика (Al_2O_3 ; ZrO_2)	От органични и неорганични материали ПС; ПАН; ЦА; Al_2O_3 ; ZrO_2	Триацетатна целулоза, ароматни полиамиди, полиуретанови естери
8. Дебелина на работния слой, <i>nm</i>	10...150	0,1...1	0,1...1
9. Дебелина на подложката, <i>nm</i>	_____	50...150	50...150
10. Размер на порите на мембраната, <i>nm</i>	0,05...10	1...10	_____
11. Критерий за разделяне	По размера на частиците	По размера на частиците	Различието в коеф. на разтворимост и дифузия
12. Принцип на разделяне	Ситов механизъм	Ситов механизъм	Разтваряне – дифузия
13. Поток на компонента през мембраната, $m^3/(m^2 \cdot h)$	> 0,5	0,1...0,5	< 0,5
14. Приложение	За аналитични цели; стерилизация; ултрачиста вода за електрониката; биотехнология (концентриране на клетки); медицина (плазмафореза).	Млечна пром.; металургия (извличане на пигментни багрила); текстилна пром. (извличане на индиго); фармацевтична пром. (извличане на ферменти и антибиотици).	Обезсоляване на води; производство на ултрачиста вода; хранително-вкусова пром. (концентриране на хранителни сокове, концентриране на мляко).



Фиг. 6.49. Мембранни процеси като функция от големината на порите на мембраната

- работното налягане при УФ и МФ има по-ниски стойности (0,1...1,0 МРа), докато при ОО е по-голямо (1,5... 8,0 МРа);
- търсеният продукт при провеждане на МФ и ОО обикновено е пермиеята, а при УФ – ритентейта (понякога при ОО и УФ може да бъде обратно);
- мембраните за отделните процеси се различават по своите характеристики и свойства, по отношение на възможностите им да задържат различните компоненти (фиг. 6.49);
- механизмите за осъществяване на тези процеси са различни;
- видът и конструкциите на инсталациите за реализация на ОО и УФ се различават от тези на МФ [90].

За да бъде интензифициран мембранният процес, е необходимо:

- ✓ да се изберат мембрани с възможно най-голям размер на порите;
- ✓ да се работи при максимално възможни налягания и температури, без да се допуска образуването на гел;
- ✓ да се разбърква интензивно обработвания разтвор (да се създаде турбулентен режим), за да се избегне концентрационната поляризация;
- ✓ да се изберат стойности на рН и йонна сила на разтвора, съответстващи на максималната разтворимост на компонентите [92].

Най-широко разпространение имат мембранните процеси, при които движеща сила е разликата в налягането (барометричната разлика) от двете страни на мембраните. Принципът на действие на полупропускливите прегради в този случай е основан на явлението осмоза, което се състои в следното:

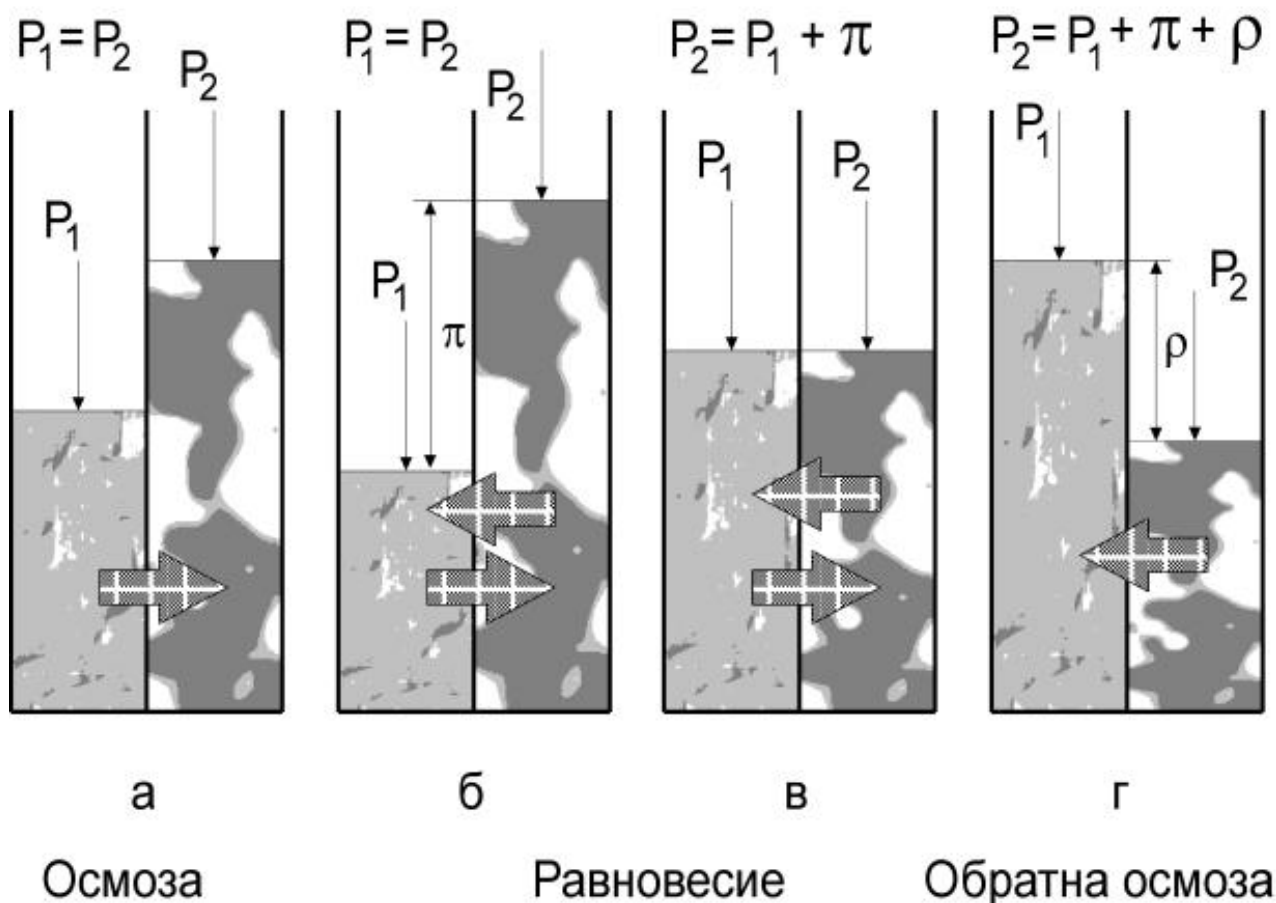
Ако чист разтворител и разтвор на същия разтворител или два разтвора с различна концентрация при един и същ разтворител са разделени помежду си от полупропусклива преграда (мембрана), благодарение на спонтанното протичане на процесите към физико-химично равновесие, разтворителят ще започне необратимо да преминава през мембраната в разтвора или от по-разредения разтвор в по-концентрирания, като го разрежда.

Този масообмен се нарича осмотичен, а явлението осмоза (фиг. 6.50а). Преминавайки в разтвора или в по-концентрирания разтвор, разтворителят предизвиква издигане на нивото и повишаване на налягането. Той ще продължи да преминава, докато концентрациите или по-точно химичните потенциали от двете страни на мембраната се изравнят, т.е. до установяване на равновесно състояние (фиг. 6.50б). В това състояние на разтвора хидростатичното налягане от увеличаването на дълбочината h на страната на разтвора или по-концентрирания разтвор ще се уравни с налягането, с което разтворителя преминава към разтвора или към по-концентрирания разтвор ($P_2 = P_1$). Силата на единица площ, предизвикваща преминаването на разтворителя през полупропускливите мембрани, се нарича осмотично налягане π и се измерва с противоположно насоченото хидростатично налягане, което преустановява проникването на разтворителя.

Равновесие ще настъпи също, ако над разтвора изкуствено се създаде налягане, равно на осмотичното – $P_2 = P_1 + p$ (фиг. 6.50в).

1.1. Обратна осмоза

При допълнително повишаване с p на налягането на разтвора над осмотичното ($P_2 = P_1 + p + \pi$) процесът ще започне да протича в обратна посока, т.е. разтворителя ще започне да преминава от разтвора през мембраната към чистия разтворител (фиг. 6.50г). Мембраната разделя разтворителя и разтвора, като концентрацията на разтвора се повишава. Този процес се нарича обратна осмоза.



Фиг. 6.50. Схема на процеса осмоза и обратна осмоза [90]

1.2. Нанофилтрация

Нанофилтрацията е процес на мембранно разделяне на напречно преминаващия поток, като отстранява частици с молекулна маса 250...1000 (органични съединения и някои соли, например дивалентните) [93].

1.3. Ультрафилтрация

Понятието УФ е въведено в мембраната технология през 1907 г. от Vechhold [94].

УФ е процес на мембранно разделяне, който се използва за разделяне на водни или други системи, в които молекулната маса на разтворените вещества е значително по-голяма (над 500) от тази на разтворителя (водата) [95].

Движещата сила на УФ е разликата ΔP между приложеното над обработваната вода налягане P_2 и налягането на средата, в която постъпва ултрафилтратата P_1 . Обикновено УФ се провежда при ниски работни налягания 0,3...1 МРа.

1.4. Микрофилтрация

МФ е мембранен процес за отстраняване на частици от колоидни разтвори. Класическата МФ, реализирана с трансмембранен поток напълно съвпада с процеса на филтруване през филтруваща преграда (с образуването на филтрационен кек). При реализирането на процеса на МФ чрез кръстосан поток, механизма на провеждане на процеса става еднакъв с този на процеса реализиран чрез УФ.

2. Видове мембрани

Животът на организмите зависи от преноса на вещества в тях през много видове мембрани. Заимстването от природата на такъв съвършен механизъм на разделяне е нещо съвсем естествено [96].

Мембраната е междинна фаза, която разделя две фази и/или действа като активна или пасивна бариера за транспорта на вещества между двете фази. Обикновено към термина мембрана могат да се прилагат и определенията изкуствена и селективно пропусклива. Ролята на мембраната е да бъде селективна преграда, която извършва:

- ◆ промяна на състава на разтвора посредством относителните скорости, с които се извършва преминаването през мембраната (процеси на разделяне);
- ◆ физично или химично модифициране на преминаващите през мембраната вещества (йонообменни или биофункционални мембрани);
- ◆ предотвратяване на преминаването на вещества в една посока (опакровка и покрития);
- ◆ регулиране на скоростите на преминаване на веществата (контрол и обзавеждане) [90].

Преносът на вещества през мембраната се осъществява в резултат на следните основни движещи сили:

- градиент на налягането и температурата;
- химичен потенциал;
- електрическо напрежение;
- концентрационен градиент [97].

От последователните стадии на преминаването на всеки компонент през мембраната: сорбция на едната страна на мембраната \Rightarrow разтваряне и дифузия в тялото на мембраната \Rightarrow десорбция на другата страна на мембраната [98], дифузията е най-бавния процес и тя определя общата скорост на процеса. Ето защо разделянето на компонентите ще се определя от техните разтворимости и дифузионни коефициенти [99].

За осъществяване на мембранните процеси се използват модули и инсталации:

– мембранен модул – най-малкото устройство, съдържащо един или повече мембранни елемента и комплекс от детайли (входно-изходни тръбопроводи и др.), които могат да осигурят самостоятелна работа на модула (ако е необходимо), независимо от останалата част на инсталацията;

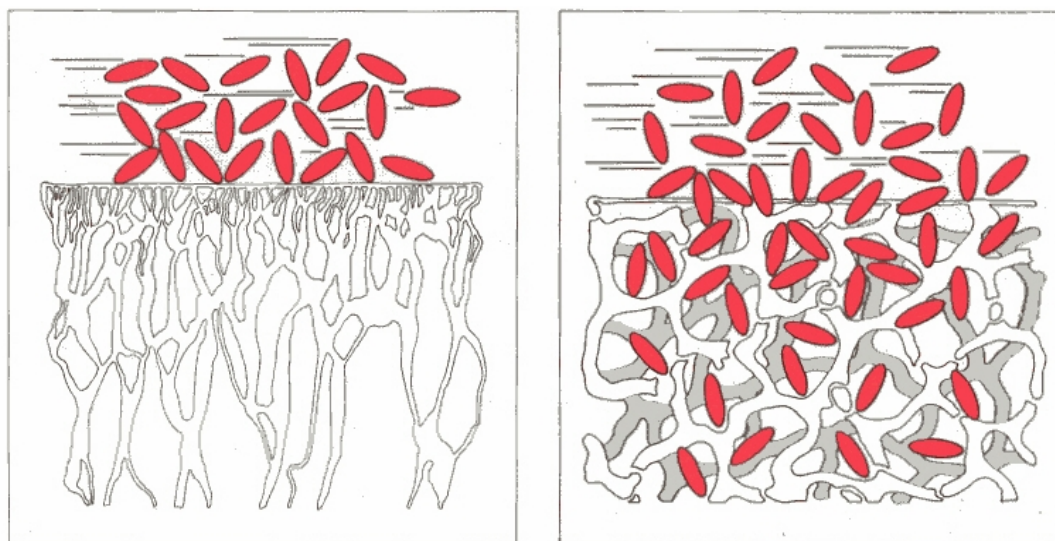
– мембранна инсталация – комплекс от устройства и технически средства, осигуряващи процеса мембранно разделяне. В този комплекс се включват мембранните модули и помощни съоръжения (помпи, компресори, топлообменници, филтри, тръбопроводи, резервоари, системи за контрол и автоматизация и др.).

При процеса мембранно разделяне потокът от вещество, който преминава през селективно пропускливата мембрана се нарича пермиейт (филтрат), а ретентейт (концентрат) е поток от вещество, който не преминава през селективно пропускливата мембрана в процеса на мембранно разделяне [90]. В [91] те се наричат съответно пермеат и ретентат.

2.1. Класификация на мембраните

Съществуват множество класификации на мембраните, в основата на които са едни или други свойства и признаци. Като основна характеристика при отнасянето на мембраните към една или друга група се приема тяхната структура и механизма, по който работят.

Една от най-старите класификации разделя мембраните според техния произход на природни и изкуствени. Към природните мембрани се отнасят биологичните мембрани в живите организми и тези, изградени от естествени модифицирани или немодифицирани вещества. Групата на изкуствените мембрани е обширна – от естествени материали, в това число и неорганични (метални, керамични или стъклени) мембрани, както и мембрани, получени на основата на полимери (синтетични мембрани) [100].



а) Анизотропна мембрана

б) Микропорест филтър

Фиг. 6.51. Разрез на анизотропна мембрана и микропорест филтър [88]

Мембраните могат да се класифицират и според процесите, за които се прилагат, и според типа на разделяните смеси. Така се оформят няколко класа мембрани, използвани за:

- газофазови системи – това са т.нар. газоразпределителни мембрани, които според структурата са дифузионни или порести;
- системи газ-течност – най-често мембраните, разделящи система газ-течност са полимерни и се използват за пренасяне на газ в или от течна фаза;

– системи течност-течност – мембраните, използвани за разделяне на течни смеси се разделят на микрофилтрационни, ултрафилтрационни, обратно осмотични и диализни. Първите три групи мембрани обикновено имат асиметрична структура (анизотропни мембрани), т.к. се прилагат за мембранни процеси при налягане. За микрофилтрация се използват и микропорести мембрани, показани на фиг. 6.51б.

Според конфигурацията си, т.е. пространственото си разположение, мембраните биват:

- § плоска мембрана – във вид на лист с различна конфигурация;
- § тръбна мембрана – във вид на тръба с вътрешен диаметър над 5 mm със селективно пропусклив активен слой от вътрешната и външната страна;
- § спираловидна мембрана – плоска правоъгълна мембрана във вид на спирала;
- § мембрана тип кухо влакно – във вид на кухо влакно с активен слой от външната страна.

Според [90, 101] най-често използваните полимери за производство на ултрафилтрационни мембрани са: полиетилен; полипропилен; целулозен ацетат (ЦА); целулозен триацетат; полиакрилонитрил (ПАН); поливинилхлорид; полистирол; поликарбонат; полиамид; полисулфон (ПС); полиимид; поливинилиденфлуорид (ВФ).

Фирма “Osmonics” произвежда мембрани В-тип, които имат тънък слой смола TLC®, която формира анионна повърхност върху мембраната (формална отрицателна плоча) [38].

Произведени са [102] отрицателно заредени ултрафилтрационни мембрани от полиакрилонитрил, имащи амфифилни амониеви противойони, при които разделянето на смесите се подобрява с увеличаване зарядите на мембраните.

Предварителните изследвания и съобщения [103, 104] показват, че за получаване на мембраните обикновено се използват полимерни разтвори с концентрации 11...20%. При изследването на системата ПАН 1 и ПВХ, са използвани 11...18% ПАН 1 и 0,1...1,5% емулсионен ПВХ.

При получаването на мембрани от ПАН 2 и ПВХ, концентрацията на ПАН 2 е 17...19%, а концентрацията на ПВХ - 0,5...1,5%.

Действието на радиацията върху ПАН е изучено от [105], и е установено, че от общия добив на газ водорода е 24%, 68% са на цианидите и останалото количество е на амоняка. При облъчване във вакуум настъпва омрежване като гел-точката се достига при 10^7 R \ddot{o} . След това започва деструкция заедно с омрежването. От друга страна, при облъчване във въздушна среда настъпва окислителна деструкция и тя доминира над реакциите на омрежване. Съшиването на ПАН влакна под радиация е доказано и от [106].

2.2. Характеристики на мембраните

Основните промишлени характеристики на мембраните са селективност и пропускливост (относителна производителност).

Селективността на мембраните – Ψ_i , т.е. тяхната способност да задържат молекулите, размерите на които са по-големи от определената големина на порите, и свободно да пропускат молекулите с размери по-малки от размерите на порите, се определя по формулата:

$$\Psi_i = \frac{C_{iF} - C_{iP}}{C_{iF}} = 1 - \frac{C_{iP}}{C_{iF}}, \quad (6.63)$$

където Ψ_i е селективността по отношение на компонента i ;

C_{iF} и C_{iP} са концентрациите на i съответно в ОВ и в пермиейта, определя се като маса на компонентата за единица маса от разтвора.

При изчисляване на наблюдаваната селективност често се използва процентната концентрация на разтворените вещества, като селективността се изразява в части от единицата или в проценти. В този случай селективността на полупропускливите мембрани се определя по формулата:

$$\Psi_i \% = \frac{C_{iF} - C_{iP}}{C_{iF}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{C_{iP}}{C_{iF}} \right) 100, \% \quad (6.64)$$

където $\Psi_i \%$ е селективността на мембраните към дадено вещество в %;

C_{iF} и C_{iP} са съответните процентни концентрации.

Селективността на мембраната в някои литературни източници се представя като задържаща способност на мембраната (R) [91] или коефициент на задържане (j) [90], съответстващи на Ψ_i и $\Psi_i \%$, споменати по горе.

Пропускливостта (относителната производителност) J_v се характеризира с количеството филтрат V , получен за единица време t от работната площ F на мембраната.

$$J_v = \frac{V}{F \cdot t}, \text{ l/(m}^2 \cdot \text{h)}. \quad (6.65)$$

Работната повърхност на мембраната е тази част от повърхността на мембраната, която участва в процеса на мембранно разделяне, т.е. ефективната повърхност на мембраната.

Коефициент на разделяне – за даден компонент това е отношението между концентрациите на компонента съответно отвътре (C_{in}) и отвън (C_{out}), или от страна на входния поток и на пермиейта. Означава се с K_i , а математически се представя с формула (6.66).

$$K_i = \frac{C_{in}}{C_{out}}. \quad (6.66)$$

3. Съпътстващи явления, влияещи върху мембранните процеси

3.1. Натрупване на потоци - влияние между потоци с различни количества енергия и маса;

3.2. Уплътняване на мембраната - свиване на мембранната структура под действието на разликата в налягането, което води до намаляване на коефициента на пропускливост на мембраната;

3.3. Колматация - натрупване на отлагания върху мембранната повърхност и/или в нейните пори, водещо до промяна в характеристиката на мембраната;

3.4. Концентрационна поляризация

Основен проблем на всички мембранни методи при налягане, използвани за разделяне на течни и газови смеси, е наличието на концентрационна поляризация (КП). Тя има отрицателно влияние върху характеристиките на мембранните процеси, т.к. увеличаването на концентрацията в непосредствена

близост до мембранната повърхност влошава нейната задържаща способност и намалява относителната ѝ производителност [22].

Явлението КП за първи път е предсказано и изследвано от Merten през 1963 г. [107].

КП има следните отрицателни ефекти върху мембраните процеси при налягане [108]:

- увеличава се вероятността за физикохимични изменения в структурата и води до намаляване на движещата сила на процеса на мембранно разделяне;
- възникват условия за образуване на накип, утайки и гел, които повишават хидравличното съпротивление на мембраните и намаляват тяхната ефективна работна повърхност;
- увеличава се вероятността за физикохимични изменения в структурата на мембраните, които съкращават срока на нормалната им експлоатация.

За правилното проектиране и експлоатация на мембранните инсталации е необходимо да се изследва влиянието на концентрационната поляризация върху параметрите на процеса във всеки конкретен случай и да се определят възможните методи и средства за намаляване ефекта от това въздействие.

Методите за намаляване на КП в процесите на мембранно разделяне при налягане могат условно да се разделят на две основни групи:

- интензифициране на процеса на масопренасяне от повърхността на мембраната към обема на потока на ритентейта;
- поддържане на сравнително ниска относителна производителност на мембраната, при която КП не достига критични стойности (фиг. 6.52).



Фиг. 6.52. Методи за намаляване на концентрационната поляризация [109]

За намаляване влиянието на концентрационната поляризация са предложени и други методи, свързани с приложението на мембрани с различни характеристики и магнитни, ултразвукови и електрически полета. Практическата им реализация засега се ограничава в рамките на лабораторни изследвания.

4. Външни фактори влияещи върху мембранните процеси

Стойностите на основните характеристики на мембранните процеси при налягане – коефициента на задържане (j) и относителната производителност на мембраните (J_v) в голяма степен зависят от следните външни фактори:

4.1. Вид на разтворените вещества

При осигуряване на подходящи работни условия на входния поток, видът на разтворените вещества, при една и съща концентрация, оказва по-силно влияние върху задържащата способност на мембраните, отколкото върху относителната им производителност;

4.2. Концентрация на разтворените вещества във входния поток

При увеличаване на концентрацията на разтворените вещества във входния поток, намаляват стойностите на работните характеристики на мембраните (j и J_v). При ниски концентрации това явление не е силно изразено.

Отрицателният ефект от увеличаването на концентрацията на входния поток води до промяна на структурата на мембраната. Тези последствия водят до нарушаване на нормалната експлоатация и съкращаване експлоатационния живот на мембраните.

4.3. Работно налягане

Работното налягане има определящо значение за реализирането на ОО, УФ и МФ. С увеличаването на работното налягане се увеличава движещата сила на процеса.

Наблюдават се два вида промени в характеристиката на мембраните за ОО, УФ и МФ, при постоянно и при променливо налягане, свързани с деформации в структурата им. Хидродинамичното свиване води до по-малки загуби на производителността, отколкото статичното [110]. При постоянно налягане има определено време до постигане на стабилни стойности за J_v и j , като минималното време е 5...6 часа от започването на работата на мембраните според [90] и 10 часа според [93, 111]. Дори умереното предварително уплътняване на мембраната (до 0,4 МРа) води до съществено намаляване на производителността и, която не се възстановява [110]. Едновременно с това, продължаващо уплътняване на структурата на мембраните се наблюдава и по време на целия им експлоатационен живот.

При променливо налягане се определят т.нар. хистерезисни криви на мембраните, които показват възможността на мембраните да се уплътняват и наличието на остатъчни или еластични деформации в тях.

4.4. рН на средата

Изборът на рН на входния поток зависи от вида на използваните мембрани. Според тези изисквания, при работа е необходимо да се поддържа определена стойност на интервала на рН, за да се предотврати хидролизата на мембраните. В регламентирания интервал на рН на мембраните, промяната на рН влияе

повече върху стойностите на коефициента на задържане, и то на определени компоненти.

4.5. Температура на входния поток

Всеки вид мембрани, в зависимост от материала, от който са изработени, има определена температурна граница на работа, в която не се наблюдават явления, свързани с промяната на тяхната структура. В тези температурни граници с увеличаването на температурата се увеличава относителната производителност на мембраните и по-малко влияние се оказва върху коефициента на задържане.

4.6. Магнитни полета

При постоянно, дори и при хомогенно магнитно поле се създават колебателни процеси в молекулите. Тези явления са по-съществени за течностите, където атомите, радикалите и молекулите не са с толкова силни връзки помежду си, както при твърдото тяло. Особено важни са тези явления за полярните течности, т.к. колебателните процеси създават условия за нови колебания на диполите, в резултат на което отслабват потенциалните връзки, с което се изменя вискозитета и се оказва влияние върху състоянието на асоциатите в течността [112].

Магнитното поле създава следните основни ефекти:

- ускорява колебанията (нараства кинетичната енергия) на частиците;
- създава известен порядък (насоченост, ориентираност) на микроново в системата по отношение на движението на частиците в определено направление;
- в резултат на повишаване на порядъка (на насочеността) ентропията намалява.

Освен това следва да се отчете и влиянието върху асоциатите и комплексите в течностите:

Първо. Следва да се очаква, че те получават допълнителни колебания;

Второ. Може да се смята за достоверно, че подвижността им нараства вследствие на допълнителните колебания и се получава известна ориентираност във формата им, а заедно с това и нарастване, т.к. част от границите им се разрушават;

Трето. Следва хидратациите на молекулите на места да се усилят, а на места да отслабват - в зависимост от йоните, които се хидратират.

4.7. Ултразвукови полета

Мембранните процеси по своята същност са физико-химични процеси и спадат към химичните техники и технологии за пречистване на отпадъчни води [90]. Поради използването на ултразвуково поле за обработка на течната система този процес може да се нарече още звукохимичен.

Ако флуид премине през пространство, в което е създадено ултразвуково поле или се въздейства върху определен обем с ултразвуково поле, може да настъпят промени в: относителното тегло - до +2%; рН до -0,4%; разтворимостта на материалите; повърхностното напрежение (да се повиши или понижи); брауновото движение (да се ускори); топлопроводимостта - с $\pm 1...2\%$; електропроводимостта - с $\pm 1...2\%$; химичната активност (да се повиши); диспергирането (да се засили); могат да се създадат условия за

коагулация или стабилизиране на дисперсните системи; намаляване коефициента на съпротивление (вискозитета) до +0,3%; активирането на кристализационните процеси; активизирането на пропускателната способност на филтри; могат да се получат силни разреждания (разкъсване на течността), които да доведат до изменение на агрегатното състояние (кавитация) [113].

За възникване на различни химични и физико-химични ефекти в дадена среда (най-често в течности) е необходимо въздействие с акустични вълни с достатъчна мощност. При това в течността се образуват и нарастват парогазови мехурчета, които се колебаят (осцилират), пулсират и се спукват (бързо се свиват) и могат да се разтворят. Образоването и движението на такъв род мехурчета се нарича кавитация - нарушение хомогенността на течността [114].

Едновременно с това се наблюдават и други физико-химични ефекти: сонолуминесценция (светене на течността); диспергиране на твърди тела; ерозия на повърхността на твърдите тела; емулгиране (образуване на емулсия от несмесващи се течности).

При отсъствие от разтвора на вещества с високо налягане на наситените пари вътре в кавитационните мехурчета се намират само два компонента: водни пари и разтворен газ. Затова въздействието на ултразвуковите колебания върху водния разтвор се свежда до разпадане на молекулите само на водата.

Според Н. Хавски при едновременно въздействие с ултразвукови вълни с две различни честоти (22...44 kHz и 1 MHz) се наблюдава значително повишаване ефективността на кавитацията, много повече, отколкото при линейно сумиране действието на всяко от полетата с различна честота [115]. При периодично включване на пиезоелектрически преобразувател с мощност 40 W се увеличава производителността на ултрафилтрационното устройство с 20...90% [116].

4.8. Други фактори Върху стойностите на основните характеристики на мембранните процеси при налягане оказват влияние и други външни фактори: *електрически полета; дебит на входния поток; пулсации на входния поток* и т.н. Наблюдаваните ефекти зависят от вида на разтворите, тяхната температура [117], структурата на мембраните и др. [90].

5. Почистване (регенериране) и консервиране на мембраните

При необходимост от почистване се използват следните методи:

- Ø механично почистване;
- Ø хидравлично почистване;
- Ø химично почистване.

Механичното почистване се осъществява с топчета от подходящ материал и се използва при тръбните мембрани [118].

Хидравличното почистване се реализира чрез декомпресия (освобождаване на налягането от инсталациите) и промиване с вода с голяма скорост или чрез обратна промивка със смес от вода и въздух [119].

В зависимост от състава на веществата, които са колматирани мембраните се подбира видът на химичните реагенти за почистване [120]:

- Ø NaOH (pH = 11);

Ø 0,5 мас.% детергент Biz (с фосфати) + NaOH (pH = 11) (Procter and Gamble, САЩ);

Ø 1 мас.% Na-хексаметафосфат;

Ø HNO_3 – 5 g/l;

Ø NaH_2PO_4 – 5 g/l;

Ø Na_2HPO_4 – 5 g/l;

Ø ОП-10 – 2 g/l.

За консервиране на мембраните обикновено се използва разтвор от 0,25 мас.% натриев метабисулфит и 18 мас.% глицерин [121]. Този консервиращ разтвор е необходим, за да се запази тяхната биостабилност. За консервиране може освен това да се използва 0,25 мас.%-ен разтвор на формалдехид.

6. Мембранни модули и инсталации

Мембранныят модул е практически най-малкото устройство, съдържащо един или повече мембранни елементи и комплекс от детайли (входно изходни тръбопроводи и др.), които могат да осигурят самостоятелна работа на модула независимо от останалата част на инсталацията.

Според конфигурацията на мембраните модулите за обратна осмоза, ултра-и микрофилтрация са мембранни модули с плоски, тръбни, спирално навити, нагънати (само за микрофилтрация) и тип кухо влакно мембрани.

6.1. Мембранни модули с плоски мембрани

При една от първите конструкции на мембранен модул с плоски мембрани е използван апарат тип филтър-преса [122]. Плоската мембрана има различни конфигурации – квадрат, правоъгълник, кръг и елипса. Модулите са корпусни и безкорпусни, с централно и периферно отвеждане на пермиеята, с общо отделяне на пермиеята или поотделно от всеки елемент.

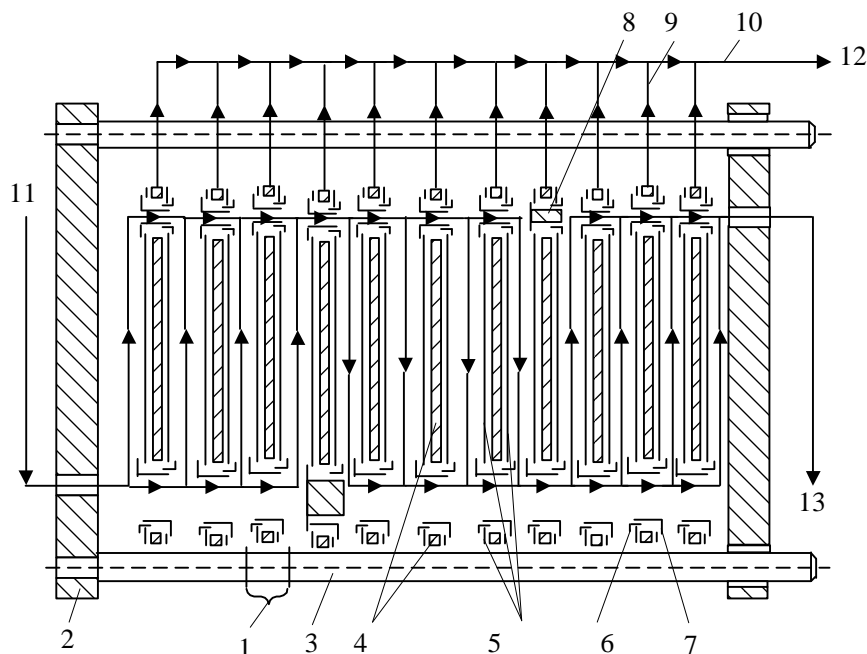
Предимството на мембранните модули с плоски мембрани е опростената им конструкция. Освен това при откриване на дефекти в някои от мембранните елементи той лесно се изолира от общата система.

Основен недостатък на този тип модули са използването на голям обем ръчни операции при монтажа и демонтажа, ниската относителна повърхност на мембраните в единица обем на мембранныя модул ($60...300 m^2/m^3$), сложно херметизиране на отделните елементи. Изработването на дренажните поддържащи плочи изисква сложни матрици и специални пластмаси като полисулфон, поликарбонат, полипропилен и др.

На фиг. 6.53 е дадена схема на хоризонтален мембранен модул с плоски мембрани на фирмата DDS със схематично изобразяване на разпределението на потоците [123]. Мембранныят модул представлява пакет от мембранни елементи с елипсовидна форма, притиснати от кръгли фланци. Съсността се гарантира от две направляващи шанги. Всеки мембранен елемент се състои от дренажна поддържаща плоча, от двете страни на която са поставени мембрани. Отворите на мембраната и дренажната плоча трябва съвсем точно да съвпадат, за да се херметизират с два защитващи се пластмасови пръстена.

Конструкцията на такава дренажна плоча от този модул е сравнително сложна [90]. Тя се състои от два залепени пластмасови диска с разклонена мрежа от вътрешни канали, имащи различно сечение, чието предназначение е

да събират пермиейт. По краищата на цялата плоча преминава затворен кръгов канал, предназначен да събира пермиеята. С този канал са свързани и разположените паралелно един над друг по-малки канали, които от своя страна са свързани с намиращите се на повърхността на плочата отвори. Последните са много тесни, за да не нарушават лежащата върху дренажната плоча мембрана и са разположени много нагъсто, за да осигурят ниско хидравлично съпротивление. Уплътняването по краищата на всяка двойка мембрани се осъществява от двойноизпъкнал кант, опасващ всяка дренажна плоча.



Фиг. 6.53. Схема на мембранен модул с плоски мембрани на фирма DDS [123]

- 1 - мембранен елемент; 2 – фланец; 3 – направляваща щанга; 4 – дренажна плоча;
 5 – мембрана; 6 – пропускателен пръстен; 7 – затварящ пръстен; 8 – запущалка;
 9 – еластична тръба; 10 – колектор за пермиейт; 11 – входен поток; 12 – пермиейт;
 13 – ритенейт

Междумембранните канали, по които преминава работния разтвор, се фиксират от ребра, които започват от единия отвор и завършват до другия. Разположението на тези ребра е различно при различни дренажни плочи и има за цел по-добро разпределение и турбулизация на потока над мембраната. Обикновено максималната височина на тези ребра е $0,7\text{ m}$ и намалява до нула към двата отвора.

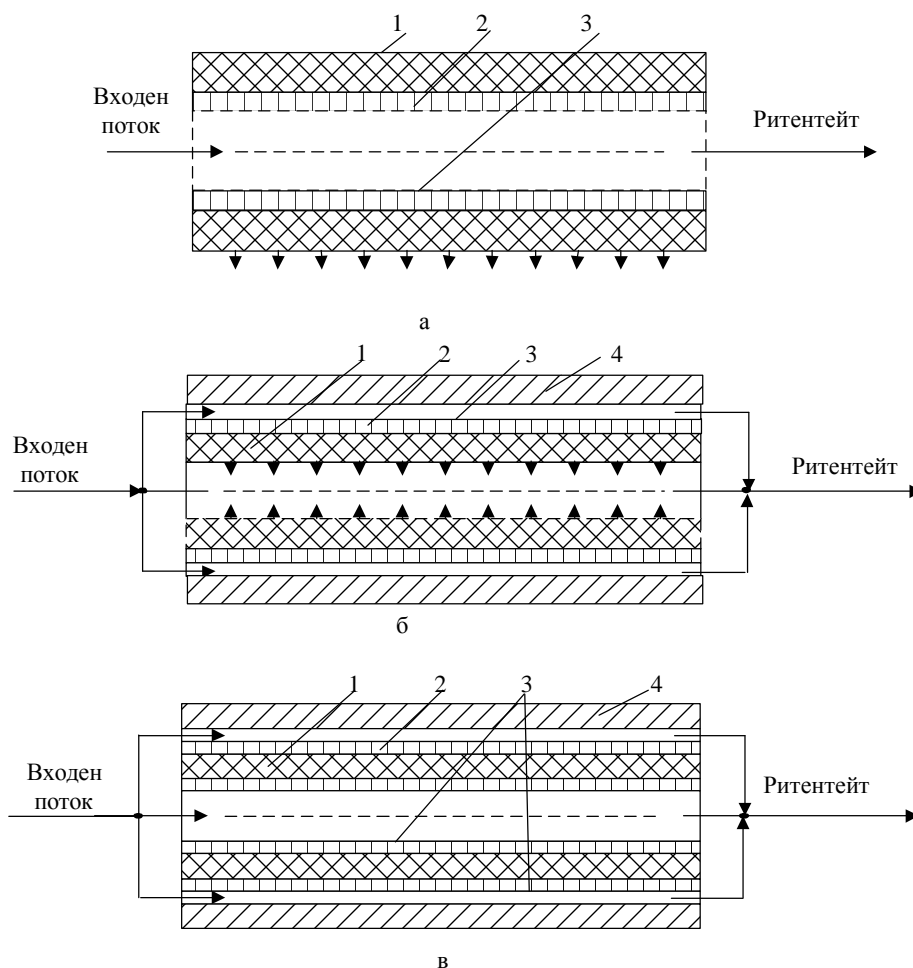
6.2. Мембранни модули с тръбни мембрани

Основните предимства на инсталациите с мембранни модули с тръбни мембрани е възможността да бъдат използвани за разделяне на разтворите, съдържащи суспендирани и колоидни вещества. Натрупването на отлаганията върху мембранната повърхност е по-рядко, а отстраняването им – по-лесно.

Тръбният мембранен елемент се състои от три части:

- мембрана;
- микропореста дренажна подложка;
- дренажна тръба или каркас.

На фиг. 6.54 са представени три основни типа мембранни модули с тръбни мембрани - с подаване на разтвора в тръбата, от външната страна на тръбата и комбинирано подаване. Тези мембранни модули се характеризират с малка материалопоглъщаемост и с добър хидродинамичен режим. Механичното им почистване става в неразглобен вид. Недостатък на този вид модули са малката относителна повърхност на мембраните за единица обем на мембранныя модул ($60...300 \text{ m}^2/\text{m}^3$).



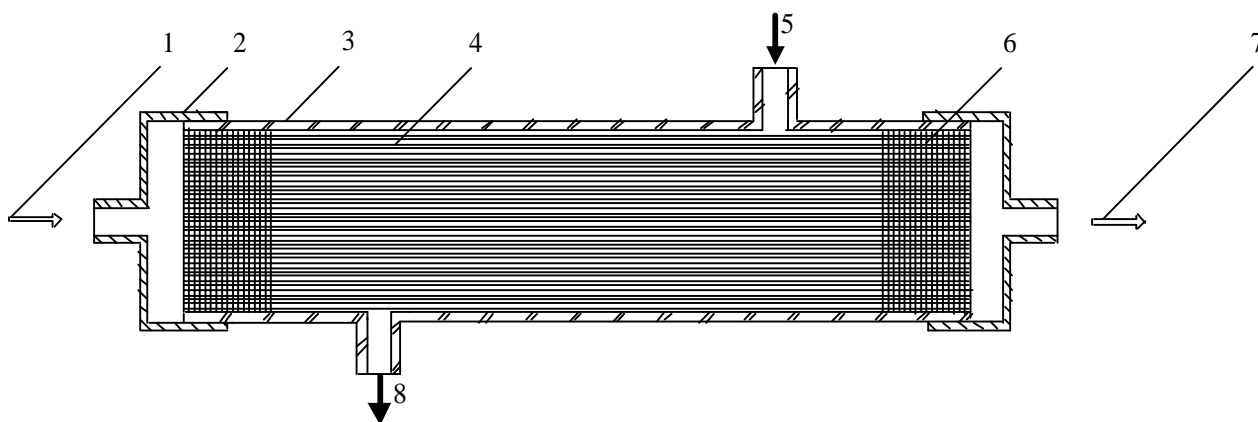
Фиг. 6.54. Видове мембранни модули с тръбни мембрани
 а – с мембрана вътре в тръбата; б – с мембрана от външната страна на тръбата;
 в – комбинирана конструкция; 1 – тръба; 2 – мембрани; 3 – подложка; 4 – тяло

6.3. Мембранни модули с мембрана тип кухо влакно

Мембранните модули с мембрани тип кухо влакно намират широко приложение в обратната осмоза, ултрафилтрацията и хемодиализата. Техните предимства са високата им относителна производителност, липсата на дренажни системи и просто обслужване. Те имат по-ниски енергийни разходи спрямо другите видове мембранни модули, защото работят стабилно при $Re = 20...30$ (обикновено за мембранните модули с плоски мембрани $Re = 180...200$, а за мембранните модули с тръбни мембрани $Re = 2500...3500$). Относителната повърхност на мембранныя модул е значително по-голяма ($5000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) от тази в другите мембранни модули.

За да се избегнат хидродинамичните съпротивления при малки стойности на диаметъра на кухите влакна, модулите са с дължина $200...1000 \text{ mm}$.

На фиг. 6.55 е показана схема на мембранен модул с мембрани тип кухи влакна за изкуствен бъбрек. Изработването на мембранните модули става на въртящ се стенд с бобини от влакното мембрана. Всички процеси, включително полагането на компаунд в краищата, са механизирани.

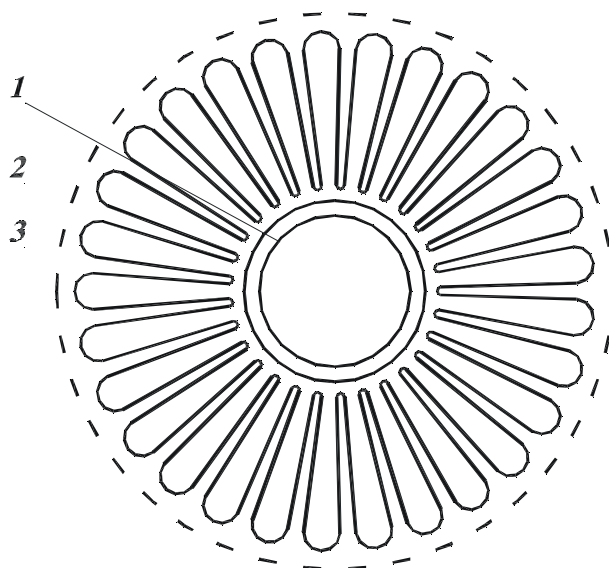


Фиг. 6.55 Схема на мембранен модул с мембрани тип кухо влакно
 1 – входен поток; 2 – капак на модула; 3 – тяло на модула; 4 – кухи влакна;
 5 – физиологичен разтвор; 6 – блок-колектор; 7 – пермиейт; 8 – ритенейт

6.4. Мембранни модули с нагънати мембрани

Обикновено микрофилтрационните мембрани във формата на кръгли дискове се използват за аналитични и промишлени цели. Дисковете са с диаметри 13, 25, 37, 47, 90, 142, 293 *mm* и размер на порите 0,1...10 μm .

Дисковете с малък диаметър се използват за аналитични цели, а с големите размери – за промишлени процеси на филтруване на обеми до 400 *l*. За микрофилтрацията на по-големи промишлени количества се използват мембранни модули, с нагънати мембрани [122, 123] (фиг. 6.56).



Фиг. 6.56. Напречен разрез на микрофилтрационен елемент с нагънати мембрани

1 – вътрешен перфориран цилиндър; 2 – мембрана; 3 – външен перфориран цилиндър

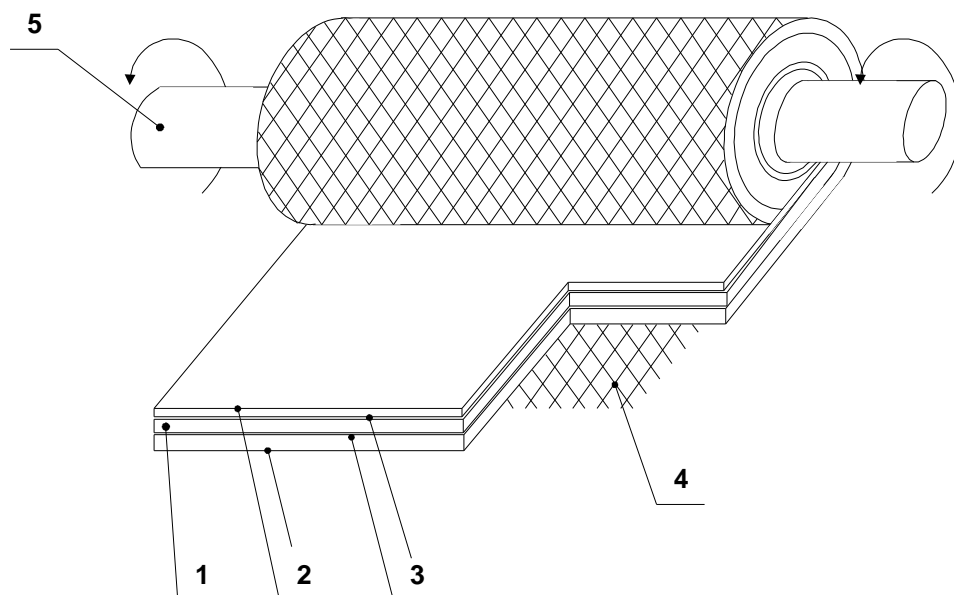
За придобиване на по-добра еластичност и за улесняване на нагъването мембраната предварително се пропива с глицерин. Получената нагъната мембрана обвива пластмасов цилиндър с кухи прорези по него и в двата края се залепват. Върху тази система се поставя външен защитен каркас - също полимерен цилиндър с кухи прорези. От двата края на пластмасовите цилиндри с нагъната мембрана между тях се поставят две капачки от същия полимерен материал. Цялата система се херметизира с лепилна композиция, обикновено епоксидна смола.

Ефективната мембранна площ на един капсулиран мембранен елемент е еквивалентна на мембранен диск с диаметър 293 mm.

6.5. Мембранни модули със спиралнонавити мембрани

Основните предимства на мембранните модули със спиралнонавити мембрани са високата относителна повърхност на мембраните, удобен монтаж и демонтаж, опростена конструкция на кожуха, в който се поставят спиралните елементи, малка загуба на налягането, използването на малка мембрана при изработването на мембрания елемент, което дава възможност да се контролира предварително качеството и.

Мембраният модул със спиралнонавити мембрани има събирателна, метална или пластмасова перфорирана тръба, с която се отвежда пермиейтът. На тръбата се залепва сгъната на две мембрана с дренажна тъкан (мрежа) между двата листа. Над мембраната се поставя турбулизираща мрежа, гарантираща определено разстояние между мембраните и турбулизиране на обработвания разтвор. Двата мембранни листа с дренажната тъкан се залепват по краищата. Така оформения пакет се навива около събирателната тръба (фиг. 6.57).



Фиг. 6.57. Схема на мембранен модул със спиралнонавити мембрани
1 – дренажна тъкан (мрежа) за отвеждане на пермиейта; 2 – мембрана;
3 – мембранна подложка; 4 – турбулизираща мрежа; 5 – събирателна тръба

Входният поток се подава под налягане в мембранния модул успоредно на оста на събирателната тръба, като се движи в канала, образуван от използваната турбулизираща мрежа. Тази мрежа има и за цел да намали или предотврати концентрационната поляризация. Полученият пермиейт се отвежда чрез дренажната мрежа по спирала към събирателната тръба. Операциите по навиването на мембраните и на дренажната мрежа и едновременното залепване могат да се механизират. В повечето случаи остава ръчна операцията по закрепване на мембранния пакет към събирателната тръба. Дължината по спиралата на мембранния елемент (мембрани, дренажна мрежа и турбулизираща мрежа) се ограничава от хидродинамичните загуби в дренажния канал и обикновено не надвишава 3 m. Мембранната повърхност на един мембранен елемент със спиралнонавити мембрани е 2...7,5 m², а дължината 30...150 mm. Обикновено в едно тяло (кожух) се поместват 1...4 спирални елемента, като се постига относителна повърхност на мембраните на единица обем от мембранния модул 300...800 m²/m³.

7. Приложение на мембранните процеси при налягане

Мембранните процеси ОО, НФ, УФ и МФ намират най-широко приложение самостоятелно или в комбинация с други методи за обработване на ниско и високо солени (морски и океански) природни води с цел получаване на:

- питейна вода;
- техническа вода за нуждите на промишлеността, ТЕЦ и АЕЦ;
- свръхчиста вода за електрониката и др.

УФ и МФ се използват за отстраняване на органични вещества, вируси и бактерии от обработваната вода [99], или като система за предварително пречистване преди инсталацията за ОО, или като самостоятелна бариерна система след конвенционалните методи за водоподготовка, според изискванията за качество на обработваната вода.

ОО и УФ се прилагат за пречистване на отпадъчни води с цел удовлетворяване на изискванията за заустване във водоприемниците, тяхното повторно използване и извличане на съдържащите се в тях ценни компоненти.

ОО и УФ се прилагат за допречистване на биологично пречистени битови отпадъчни води.

Съществуват и се прилагат технологии за пречистване на отпадъчни води чрез ОО и УФ от:

- целулозно-хартиената промишленост [124];
- химическата и нефто-химическата промишленост [125...127];
- металообработващата промишленост (регенериране на 90...98% от замърсената със смазочно-охлаждащи течности вода) [128];
- млечната промишленост [129];
- хранително-вкусовата промишленост [130];
- текстилната промишленост (степената на обезцветяване надхвърля 95%) [131...134].
- радиоактивни производства [135] и др.

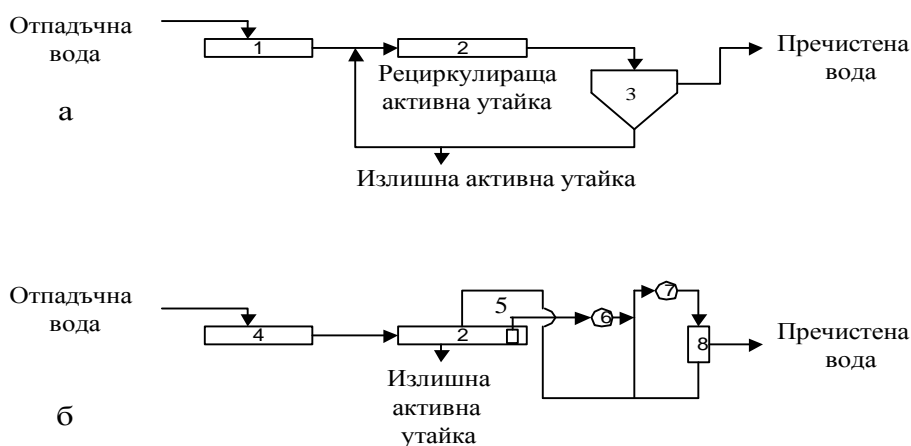
Предварително обработване на пречистваните води

За поддържане на нормален технологичен режим на работа на мембраните за обратна осмоза и ултрафилтрация, и за продължаване на техния експлоатационен живот е необходимо в обработваните води да се контролира съдържанието на някои химически съединения, които предизвикват отлагания върху мембраните. Такива са калциевите, железните, мангановите, бариевите, стронциевите и цинковите сулфити, хидроксиди, карбонати, фосфати и други [136].

Съдържанието на тези съединения се поддържа в допустимите граници чрез подходящо третиране на отпадъчните води (рН, корекция, химическо утаяване, филтруване, дозиране на инхибитори, киселини и др.) или чрез периодична регенерация на мембраните. Количеството на органичните отлагания и бактериите може да бъде поддържано в допустимите концентрации чрез филтруване, адсорбция с активен въглен и хлориране. Маслата и мазнините също трябва да бъдат предварително отстранени, за да се предотврати колматацията на мембраните.

7.1. Пречистване на битови отпадъчни води с ултрафилтрация

През последните години нараства използването на ултрафилтрацията за пречистване на битовите отпадъчни води, например алтернативната схема на класическия метод на пречистване (система AS-UF на фирмата Дор Оливър – САЩ (фиг. 6.58) и пречистването на малки количества отпадъчни води.



Фиг. 6.58. Сравнителна схема за пречистване на отпадъчните води [137]

а – с конвенционално биологично пречистване в биобасейни; б – система активна утайка-ултрафилтрация (AS-UI); 1 – първичен утаител; 2 – биобасейн; 3 – вторичен утаител; 4 – резервоар; 5 – решетка; 6 – работна помпа; 7 – рециркулираща помпа; 8 – инсталация за ултрафилтрация

Чрез ултрафилтрация се постига следната степен на отстраняване: суспендирани вещества - 95...100%; общ органичен въглерод - 45...52%; БПК - до 99%, при работно налягане 0,15...0,4 МРа и производителност 70...230 $l/(m^2 \cdot d)$.

7.2. Пречистване на отпадъчни води от текстилната промишленост с ултрафилтрация

Патентован е метод за ултрафилтрационно пречистване на отпадъчни води замърсени с багрила [138]. Изобретението се отнася към методите за пречистване на отпадъчни води и може да бъде използвано за пречистване на води замърсени с багрила. За достигане на поставената цел е предложен метод за пречистване на отпадъчни води от багрила, състоящ се в обработка на пречистваната вода с магнитно поле с интензитет ($72 \cdot 10^3 \dots 159 \cdot 10^3 \text{ A/m}$) в продължение на $20 \dots 30 \text{ min}$ и последваща ултрафилтрация през едропореста мембрана при налягане $0,05 \dots 0,3 \text{ MPa}$.

Опитно е установено [90], че използването на пулсиращ поток в магнитното поле увеличава производителността на процеса с 20%, като най-малки запушвания на мембраните има при работно налягане $0,35 \dots 0,52 \text{ MPa}$ и скорост на потока $400 \text{ l/(m}^2 \cdot \text{h)}$.

Използването на мембранните методи за разделяне на багрилата от разтворите изисква щателно да се подберат условията на процеса, т.к. задържащите свойства на мембраните се определят не само от първоначалните им характеристики, но и от химичната природа на багрилата и от конкретните условия на разделяне.

Ефективността на метода се доказва чрез измерване на разтвореното вещество в пермиеята спектрофотометрично или чрез рефракторен индекс за органични разтвори и чрез кондуктивност (електропроводимост) за соли [101].

Основният проблем е избора на мембрана [139] и конструиране на установки. В днешно време отсъстват надеждни методи за технологичен разчет, не изискващ предварителни експерименти [140, 141].

Получените експериментални данни свидетелстват, че задържането на багрила чрез ултрафилтрация зависи основно от количествените характеристики на молекулите (молекулна маса, брой на азогрупите на багрилата) [142].

Ефективното задържане се обяснява с адсорбционния механизъм, който се определя от наличието на нитрогрупи в молекулите на багрилата. Селективността се намалява с увеличение на разтворимостта на веществата, което за азобагрилата зависи от количеството на сулфогрупите.

Значително влияние върху селективността на мембраните оказва агрегацията на молекулите на багрилата, която силно зависи от наличието на неподелени електронни двойки в amino-, хидрокси-, карбоксидните, амидните и други групи, а също и от количествата двойни връзки [143].

Селективността се увеличава при увеличение на тангенциалния поток и се намалява при увеличение на трансмембрания поток, което се обяснява с ориентация на багрилата спрямо мембраната. На задържащата способност на мембраната влияят структурните фактори, от които зависи сродството на багрилото към материала на мембраната, съответно асоциацията на багрилото в разтвора [144].

Когато сулфогрупа се намира в пара-положение спрямо азогрупа, явявайки се слаб електроакцептор, помага за обогатяването с *p*-електрони на спрегнатата

система, което води до увеличение на вандерваалсовите сили и на сродството на багрилото към материала на мембраната [145].

На задържането с ултрафилтрационни мембрани на багрила силно влияние оказват структурните особености на молекулите (разположението на сулфогрупите, хетероциклите в спрегнатата система). Тъй като факторите подпомагачи обогатяването на спрегнатата система с *p*-електрони, и съответно увеличение на сродството и асоциацията на багрилата, силно влияят на цвета на багрилото, се стига до извода, че задържането на багрила с близки молекулни маси се увеличава с потъмняване цвета на багрилото [146].

7.3. Пречистване на отпадъчни води от целулозно-хартиената промишленост с ултрафилтрация

Пречистването на отпадъчните води от промиването и избелването на целулозата представлява един от най-сериозните проблеми в повечето целулозно-хартиени заводи. Независимо от начина на получаване на целулозата - сулфатен, сулфитен, неутралносулфитен и бисулфитен, съществуват общо 20...30 различни видове отпадъчни води от различните технологични операции, които по принцип могат да бъдат обработени с мембранните методи - обратна осмоза и ултрафилтрация. Използването на тези процеси е икономически изгодно при следните случаи:

- а) отделяне на ценните органични и неорганични вещества;
- б) концентриране на замърсителите, при което се реализира по-икономичното им унищожение;
- в) получаване на вода, подходяща за повторно използване.

Проведените лабораторни полупромишлени опити и полученият промишлен опит показват, че обратната осмоза е подходяща в този случай, когато разредените отпадъчни води ($\cong 1\%$ суспендирани вещества) се концентрират до 10%. По-нататъшното концентриране трябва да се осъществява чрез изпаряване.

Ултрафилтрацията също така е подходящ метод за отстраняване на оцветяването от отпадъчните води, получени при избелване (алкално-екстракционния етап). Едновременно с това се отстранява и високомолекулният лигнин. При начално съдържание 140...150 kg оцветеност за тон пулп и 5...6 kg БПК₅/t чрез ултрафилтрация се отстраняват 90% от оцветеността, 80% - ХПК и 25...50% - БПК₅. Производителността на ултрафилтрационните мембрани е около 3,6 m³/(m².d).

7.4. Пречистване на отпадъчни води от галваничните производства

Баромембранните процеси ултрафилтрация и обратна осмоза, намират приложение при обработване на отработения обезмасляващ разтвор и на промивните води от първата (икономичната) и втората (каскадната) промивка след електрохимичното нанасяне на покрития.

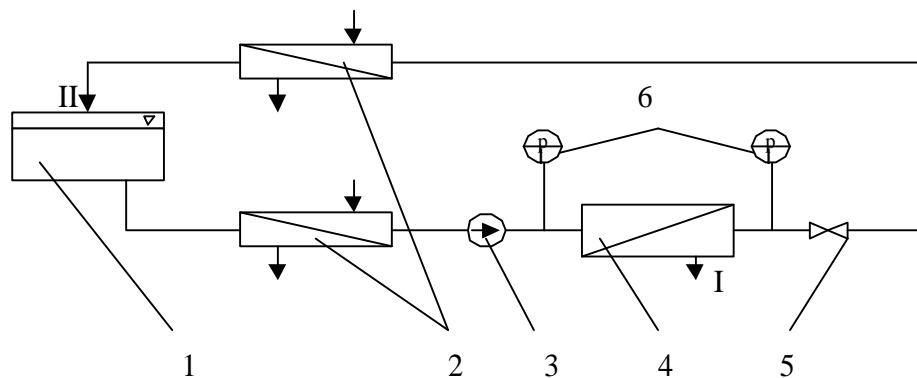
Досега отработения обезмасляващ разтвор се изхвърля в седмичен цикъл и се подлага на реагентно обработване. Съществуват редица проблеми за неговото пълно обезвреждане поради високото съдържание на масла (над 10 g/l) и на повърхностноактивни вещества [123], температура на обезмасляване

60...90°C и рН на разтвора 9,5...12, което повишава експлоатационните разходи.

За решаването на този проблем е подходящо прилагането на ултрафилтрацията за байпасно обработване на обезмасляващия разтвор [123, 147], при което се постигат постоянно по-ниско съдържание на маслата в обезмасляващия разтвор (под 10 g/l) и по-ниска температура на обезмасляване при по-ниско рН.

Въз основа на проведените опити в инсталация за ултрафилтрация (фиг. 6.59), с използване на ултрафилтрационни мембрани тип УФ-25-ПАН, са получени следните резултати (за обезмасляващ разтвор, съдържащ обезмасляващи добавки Елхор 75 g/l и деемулгатор Вулканол 1...5 g/l) при коефициент на извличане по обем 30...50%; работно налягане 0,5 MPa и температура 50°C:

- относителна производителност на мембрани - 24...49 l/(m².h);
- концентрация на масла в пермиеята - под 10 mg/l;



Фиг. 6.59. Технологична схема на експериментална инсталация за ултрафилтрация за обработване на обезмасляващи разтвори [123]

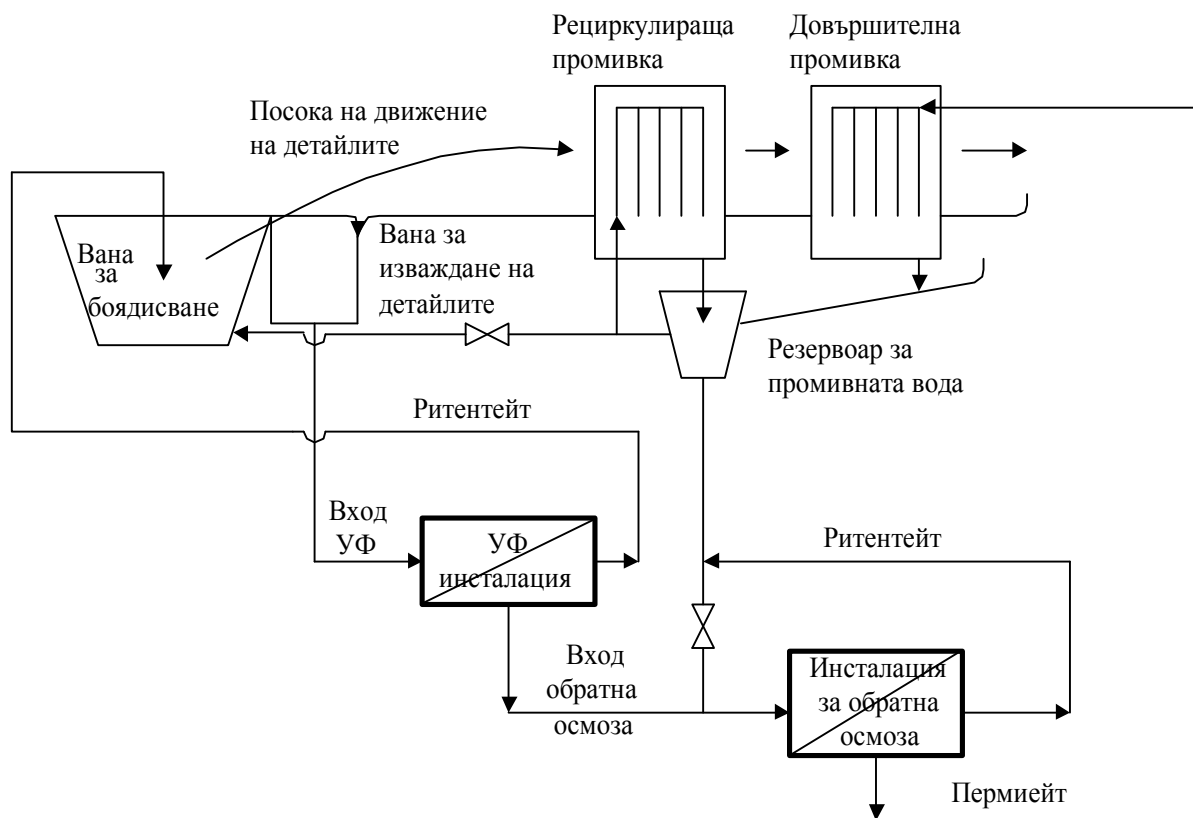
1 - резервоар; 2 – топлообменник; 3 – помпа; 4 – модул за ултрафилтрация;
5 – редуцирвентил; 6 – манометри; I – пермиейт; II – ритентейт

При по-малка степен на колматиране на мембраните за възстановяване на първоначалната им относителна производителност се прилага промиване с гореща частично обезсолена вода (50°C) в продължение на 1 h.

Получените резултати [123] дадоха възможност да бъде разработена и създадена от ЦМИ – гр. Варна и ВХТИ – гр. Бургас, ултрафилтрационна инсталация за регенериране на обезмасляващи разтвори, съдържащи спиралнонавити модули (два или четири броя) с работна площ на един модул около 4 m².

7.5. Пречистване на отпадъчни води от електрофорезното нанасяне на покрития

Принципната схема на обработване на отпадъчните води от електрофорезното боядисване с ултрафилтрация и обратна осмоза е дадена на фиг. 6.60.



Фиг. 6.60. Схема на пречистване на отпадъчни води при електрофорезното боядисване с ултрафилтрация и обратна осмоза [148]

Установено е следното [149, 150]:

- Водата не може да се използва като регенериращ агент, въпреки че отговаря на изискванията, т.к. притежава диполни свойства. Вследствие на хидрофилността на мембраната се образува свързан воден слой върху повърхността на мембраните и вътре, при което водата губи свойството да бъде разтворител на лака, колматирал мембраните.

- Натриевата основа при концентрация над 0,5% започва да действа разграждащо на материала на мембраната (полиакрилонитрил), а при такава ниска концентрация не проявява и регенериращи свойства.

- Метиловият и изопропиловият алкохол също са неприложими поради това, че разслояват лака и агломерират частиците му върху мембраната, в резултат на което още повече се блокира работната им повърхност.

- Амонячната вода може да се използва като регенериращ агент, т.к. разтваря лака и не действа разграждащо на материала на мембраните (полиакрилонитрил).

Проведените експерименти за регенерация на колматирани мембрани с амонячен разтвор с концентрации 3, 5, 10, 15, 20 и 25% доказват, че най-целесъобразно (с достатъчна степен на регенерация при минимален разход) е използването на 5%^{ен} амонячен разтвор при време на регенерация 1,5 h и работно налягане 0,05 MPa. След регенерирането мембраните се промиват с обезсолена вода до рН на пермиеята и ритентейта 7...7,5.

Получените резултати показват, че колматирани мембрани възстановяват до определена степен своите свойства, но с постепенна

тенденция за намаляване на относителната им производителност (средно с около $0,016...0,040 \text{ m}^3/(\text{m}^2.d)$ след всяка регенерация). Едновременно с това обаче предложеният начин за регенериране не нарушава свойствата на повърхностния активен слой на мембраните.

В нашата страна за първи път процеса ултрафилтрация за пречистване на отпадъчни води от електрофорезното боядисване е приложен в завода за метални конструкции - гр. Благоевград. Инсталацията е производство на Полша, като са използвани тръбни мембрани на фирмата Abcor – САЩ.

6.8. Изпарение. Кристализация

Изпарението на ОВ се прилага за увеличаване концентрацията на солите, които се съдържат в ОВ и за ускоряване на кристализацията. Прилага се също така за обезвреждане на малки количества висококонцентрирани ОВ, в случай че е невъзможно използването на др. методи.

Изпарението може да бъде няколко вида: обикновено (просто), едностъпално и многостъпално под вакуум, при което се използва изкуствено изгаряне на отпадъчната вода и изпарение, което протича при естествени температурни условия.

Простото изпарение се осъществява в открити резервоари, в които ОВ се нагрява до 100°C с помощта на пара при ниско налягане. В този случай разходът на топлина е твърде голям.

Количеството на водата, подлежаща на изпарение, се изчислява по формулата

$$G = q \left(1 - \frac{C_o}{C_k} \right), \text{kg} / \text{h} \quad (6.67)$$

където q е количеството на ОВ за изпарение kg/h ;

C_o – началната концентрация на разтворените вещества, g/dm^3 ;

C_k – крайната (зададената) концентрация на разтворените вещества, g/dm^3 .

Количеството на парата, необходима за загряване на един корпус, се определя по формулата:

$$D = G \cdot q_n, \text{kg} / \text{h}, \quad (6.68)$$

където q_n е относителния разход на пари, kg/kg , който зависи от броя на стъпалата (броя на корпусите);

Загубата на топлина Q_3 в атмосферата през стените на изпарителните апарати и тръбопроводи се определя по формулата:

$$Q_3 = F \cdot t \cdot b \cdot (t_c - t_g), \quad (6.69)$$

където F е сумарната площ, m^2 ;

t - времето на топлоотдаване, h ;

b - коефициент на топлоотдаване kJ/m^2 ;

t_c – температурата на стените на корпуса, излъчващи топлина, $^\circ\text{C}$;

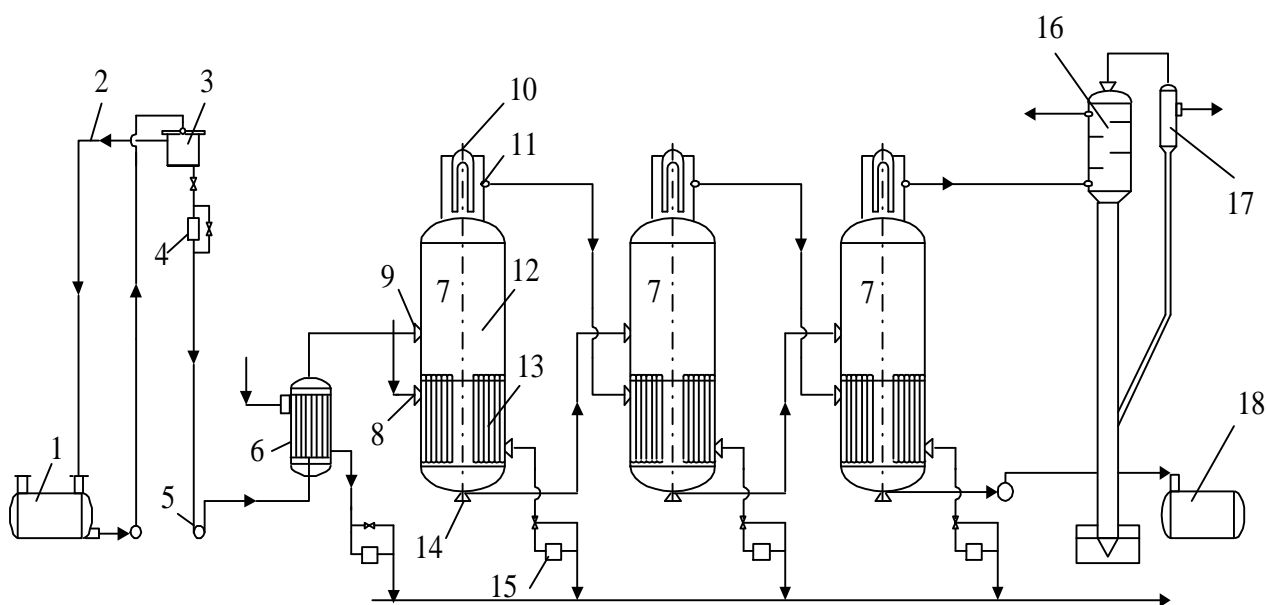
t_g – температурата на въздуха, $^\circ\text{C}$.

Загубата на топлина може да се сведе до минимум, ако стените на корпуса се покрият добре с топлоизолационни материали.

Изпарение под вакуум се провежда най-често в многокорпусни (многостъпални) апарати. По този начин се понижава значително температурата на кипене на разтвора и като източник на топлина се използва обработената пара. Вакуумните изпарителни апарати имат сложно оборудване и експлоатация.

При многокорпусното изпарение се използва вторичната пара, образувана се от изпарението на ОВ в един корпус, за изпарение на разтвора във втория корпус и т.н. Така относителният разход на парата q_n на един kg изпарена вода намалява с увеличаване броя на корпусите за изпаряване.

Видовете изпарителни инсталации които са намерили приложение в практиката са следните: правоточни многокорпусни, противоточни и с паралелно захранване (фиг. 6.61).



Фиг. 6.61. Правоточни многокорпусни изпарителни инсталации:

- 1 – съд за изпаряемия разтвор; 2 – преливник; 3 – напорен съд; 4 – разходомер;
- 5 – центробежна помпа; 6 – нагревател на разтвора; 7 – изпарителни апарати;
- 8 – вход на загряващата пара; 9 – вход за изпаряемия разтвор; 10 – кондензатор (капкоуловител); 11 – изход на вторичната пара; 12 – парово пространство;
- 13 – нагревателна камера; 14 – изход за изпарения разтвор; 15 – кондензационно гърне;
- 16 – барометричен кондензатор; 17 – уловител; 18 – съд за изпарения разтвор

Първият тип вакуумни инсталации се прилага най-често.

Производителността на многокорпусните инсталации се определя също както на еднокорпусните по формула (6.67). Горещата пара се подава само в първия корпус на инсталацията, а останалите корпуси се подгряват с вторичната пара. Количеството на загряващата пара D , kg/h се определя по формула (6.68).

Естественото изпаряване е метод, който протича при различни температури в естествени условия, без изкуствено загряване. Той се провежда в открити резервоари и обеми – предимно в изпарителни езера.

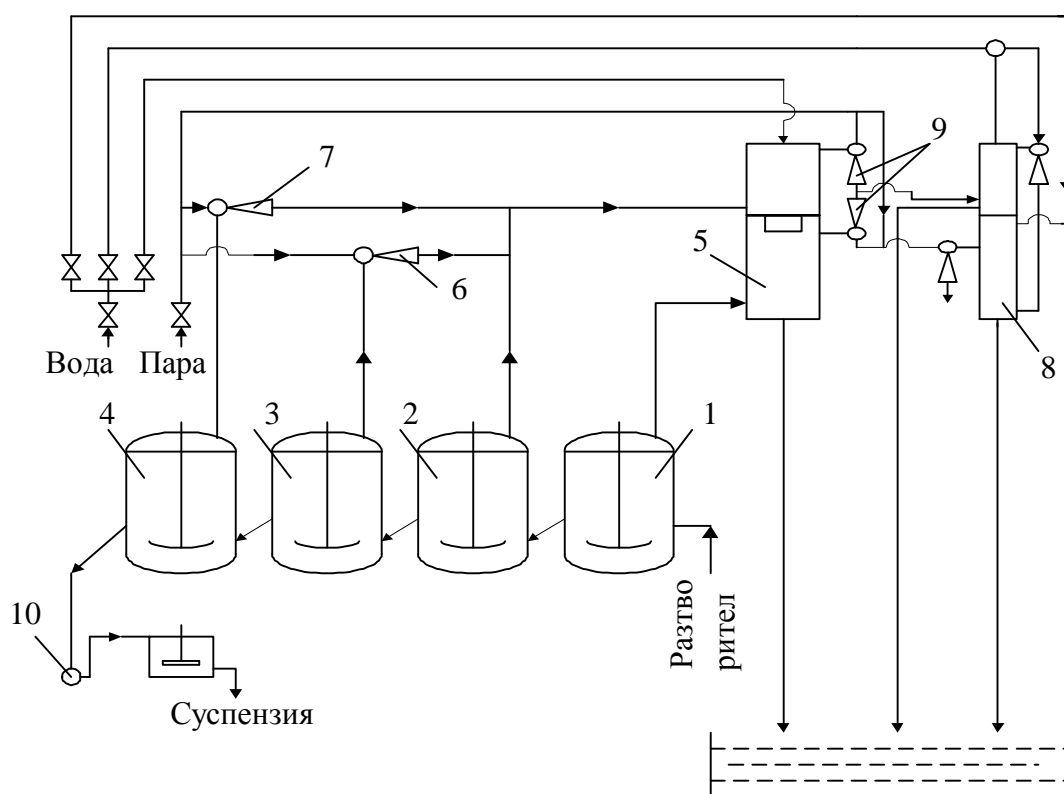
Кристализацията на разтворените вещества се постига по два начина:

а) чрез изпарение на разтвора за повишаване на концентрацията му;

б) чрез охлаждане на разтвора за снижаване разтворимостта на солите, в резултат на което се получава пресищане на разтвора и солите кристализират.

Кристализаторите в които се провежда процеса биват два вида: кристализатори с периодично действие и естествено изпарение на течността; кристализатори с непрекъснато действие, които се прилагат за обработване на по-големи количества вода (фиг. 6.62). Непрекъснато действащите инсталации са по-икономични, като имат един или няколко изпарителни корпуса. Най-интензивно процесът протича в кристализатори, представляващи вакуумни изпарителни апарати.

Изборът на метода на кристализация зависи единствено от икономичността му и качеството на получаваната продукция.



Фиг. 6.62. Схема на многокорпусна вакуумкристализационна инсталация
1, 2, 3, 4 – кристализатори; 5 – основен кондензатор; 6, 7, 9 – струести помпи;
8 – кондензатор; 10 - помпа

ГЛАВА 7. ХИМИЧНИ МЕТОДИ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ

Отпадъчните води отделяни от различни видове производства съдържат разнообразни замърсители – киселини, основи, соли и др., които не могат да се заустват във водоприемниците без да бъдат пречистени. Включването им в градската канализация може да разруши канализационната мрежа и съоръженията или да наруши биологичните процеси на пречистване. От различните химични методи за тяхното пречистване най-широко приложение намират неутрализацията и окислението.

Химичното пречистване може да бъде приложено преди биологичното или физико-химичното, а като самостоятелен метод – при подаване на пречистената отпадъчна вода за обратно водоснабдяване, при локално пречистване преди включване в приемника или в градската канализация. Химичните методи все по-често се използват за допречистване на отпадъчните води, за извличане на ценни компоненти, за обезцветяване или за дезинфекция.

7.1. Неутрализация

Неутрализацията е химична реакция между вещества с киселинни и основни свойства. Тя протича между водородни и хидроксидни йони, съдържащи се в силните киселини и основи с образуване на вода.

Когато промишлените отпадъчни води са с рН извън интервала 6,5...8,5, те се подлагат на неутрализация. За тази цел се използват следните методи:

Непосредствено смесване на кисели и основни отпадъчни води преди включването им в приемника, градската канализационна мрежа или пречиствателната станция;

Неутрализация чрез прибавяне на реагенти – киселинни разтвори, негасена вар CaO , гасена вар $Ca(OH)_2$, калцинирана сода Na_2CO_3 , сода каустик $NaOH$, разтвор на амоняк NH_4OH и др.

Филтруване на водата през неутрализиращи материали. Употребяват се най-често: негасена вар CaO , варовик $CaCO_3$, доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), магнезит ($MgCO_3$) и др.

Подбирането на метода на неутрализацията зависи от:

- вида и концентрацията на киселините в отпадъчните води;
- количеството и режима на постъпването на отпадъчните води за неутрализация;
- наличието на реагенти;
- характера на местните условия (табл. 7.1).

За неутрализиране на отпадъчни води с алкален характер се използват димни газове съдържащи CO_2 , SO_2 , NO_2 и др. Така се подпомага неутрализацията на отпадъчните води и едновременно с това газовете се пречистват от вредни примеси.

Избор на метод за неутрализация

Вид на киселината в ОВ	Концентрация, g/dm^3	Режим на притока	Метод на неутрализация					
			С основни води	С разтвор (реагент)		Филтруване през		
				вар	варовик	варовик	доломит	креда
Сярна киселина	<1,5	равномерен	+	+	0	-	+	+
	>1,5	-	+	+	-	-	-	-
	<1,5	неравномерен	+	0	0	-	+	+
	>1,5	-	+	0	-	-	-	-
Солна и сярна кис.	-	равномерен	+	+	+	+	+	+
		неравномерен	-	0	0	+	+	+
Въглеродна и др. слаби кис.	-	равномерен	+	+	-	-	-	-
		неравномерен	+	0	-	-	-	-

Условни означения: “+”- прилагането на метода се препоръчва; “0”- прилагането на метода се допуска; “-”- методът не се препоръчва.

7.1.1. Неутрализация чрез непосредствено смесване на кисели и алкални отпадъчни води

Методът е приложим в предприятията на химическата, нефтохимическата и други промишлености. Киселите отпадъчни води се оттичат в канализацията равномерно и с постоянна концентрация. Основните води поради начина си на формиране се оттичат неравномерно, затова се налага изграждане на регулиращи резервоари. Водите задържани в тях се изпускат равномерно в реагентната камера, където в резултат на смесването и контакта им се осъществява взаимната неутрализация между киселите и алкалните отпадъчни води.

7.1.2. Неутрализация на отпадъчни води чрез добавяне на реагенти

Реагентната неутрализация се прилага при наличие само на кисели или алкални отпадъчни води и когато е невъзможно да се осъществи взаимна неутрализация. Основното приложение на метода е за неутрализиране на кисели отпадъчни води, които могат да бъдат разделени на 3 основни групи:

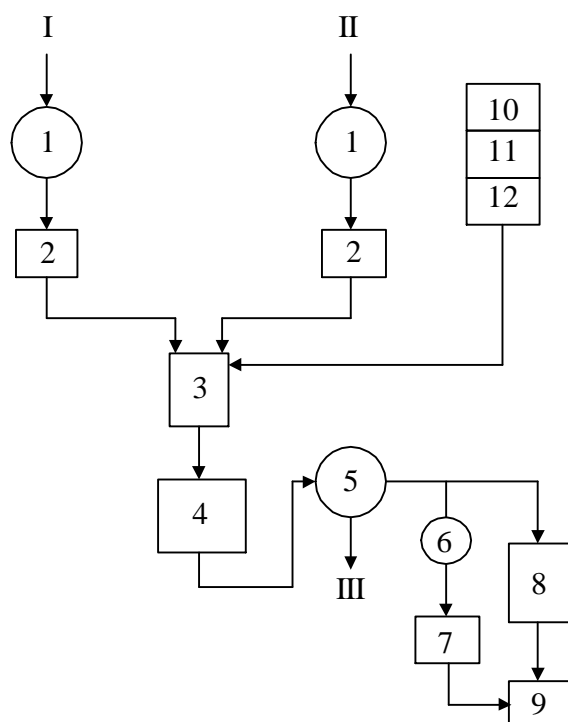
- Отпадъчни води съдържащи силни киселини (HCl , HNO_3), калциевите соли на които се разтварят добре във водата;
- Води, които съдържат силни киселини (H_2SO_4 , H_2SO_3), калциевите соли на които се разтварят трудно във водата;
- Води замърсени със слаби киселини (H_2CO_3 , CH_3COOH).

Изборът на реагент за неутрализация зависи от вида на киселините, концентрацията им и от разтворимостта на солите.

За неутрализация на силните киселини от 1 група могат да се използват всякакъв вид алкални реагенти, съдържащи варно мляко $Ca(OH)_2$, магнезит $MgCO_3$, калцинирана сода Na_2CO_3 , сода каустик $NaOH$ и др.

За неутрализиране на минералните киселини от 2 група се използват същите реагенти, но се образува голямо количество утайка, част от която се отлага върху повърхността на неутрализиращия реагент, което забавя протичането на реакцията. При този вид неутрализация реагентното стопанство е по-сложно и експлоатацията е по-скъпа. В технологичната схема задължително се предвижда усреднител, след който има неутрализационна камера и утайтел.

Принципната технологична схема на станция за реагентна неутрализация е показана на фиг. 7.1.



Фиг. 7.1. Принципна схема на станция за реагентна неутрализация
 I, II – подаване на кисели и алкални отпадъчни води; III – отвеждане на неутрализирани отпадъчни води; 1 – пясъкозадържател; 2 – усреднител; 3 – смесител; 4 – контактен резервоар; 5 – утайтел; 6 – уплатнител на утайка; 7 – механично обезводняване; 8 – изсушителни полета; 9 – събирателно депо за обезводнената утайка; 10 – склад за реагенти; 11 – съдове за подготовка на разтвори; 12 – дозаторни съдове за реагента

7.1.3. Неутрализация на отпадъчни води чрез филтруване

Неутрализацията на кисели отпадъчни води, съдържащи солна, азотна и/или сярна киселина, когато концентрацията на киселината е до $1,5 \text{ g/dm}^3$, се осъществява чрез филтруване през постоянно действащи филтри, заредени с неутрализиращи материали като доломит, варовик, магнезит, мрамор и др. Диаметърът на частиците е $3...8 \text{ cm}$, скоростта през филтриращия пълнеж се приема до 5 m/h за да се осигури продължителност на контакта на водата с материала над 10 min . Този вид филтри се използват ако във водата няма разтворени метални соли, т.к. при $pH > 7$ те попадат в утайката във вид на

трудно разтворими съединения, които задръстват порите на филтъра. При концентрация на H_2SO_4 над $1,5 \text{ g/dm}^3$ се образува $CaSO_4$, който се отлага като утайка върху повърхността на неутрализиращия материал и неутрализацията се прекъсва.

Филтрите за неутрализация се изпълняват с вертикално движение на киселите отпадъчни води. Широчината на филтъра е в определено съотношение с височината му и се определя в зависимост от конкретните условия.

Неутрализационните станции за кисели отпадъчни води се изграждат от киселинно устойчиви материали или се предвижда сигурна изолация на всички резервоари, тръбопроводи, канали и други апарати и механизми.

Неутрализационната станция в зависимост от качеството на отпадъчните води включва следните съоръжения: пясъкозадържатели; усреднители; реагентно стопанство; смесители; камери за реакция; утаители или флотатори; филтри и др.

7.2. Окисляване

За пречистване на отпадъчни води от органични вещества, за обезвреждане на токсични субстанции и за унищожаване на патогенни микроорганизми се използва окисляване. Според Imhoff след механичното стъпало на пречистване общото микробно число се намалява 25...75%, след много натоварено биологично стъпало – 70...90%, а след натоварено биологично стъпало – 90...95% [151]. Изборът на метод (химично, електрохимично или термично окисляване) зависи от състава и дебита на отпадъчните води, вида на замърсителите и изискванията за качеството на пречистената вода.

7.2.1. Химично окисляване

Химичното окисляване се използва за разграждане на неорганични и органични съединения и биологично неокисляеми токсични вещества.

Като окислител за пречистване и обезвреждане на отпадъчните води се използват хлор и някои негови съединения, озон, кислород (въздух), калиев перманганат и водороден прекис.

1. Окисляване с хлор или негови съединения

Хлорирането е най-разпространеният процес за пречистване чрез химично окисляване и обеззаразяване на отпадъчни води съдържащи цианиди, серни съединения, фенол, нефтопродукти, канцерогенни вещества и други. Хлорирането е най-често прилаганият метод за дезинфекция на питейни и отпадъчни води.

Хлорсъдържащите съединения използвани най-масово са газообразният хлор, хипохлоритите, хлорната вар и хлорният диоксид.

Хлорът при нормални условия е тъмнозелен газ, добре разтворим във вода. В присъствие на влага активността му се повишава значително. При пропускане на хлор през вода се получава т.нар. хлорна вода по реакцията:



Хипохлористата киселина е неустойчива на светлина или нагряване. Хипохлоритите (солите на хипохлористата киселина) са значително по-устойчиви и често се използват за пречистване на отпадъчни води.

Натриевият хипохлорит $NaClO$ е кристално вещество, което в отсъствие на въглероден диоксид се разлага бавно и преминава в течно състояние.

Калциевият хипохлорит $Ca(OCl)_2$ също е кристално вещество с разтворимост 25% при 20°C, затова практическото му приложение е ограничено.

Хлорната вар представлява смес от основни соли на калция и неговия хипохлорит. Представлява бял прах със съдържание 50% $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$; 30% $Ca(ClO)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ и 20% $Ca(ClO)_2$. Техническата хлорна вар съдържа и много примеси. Тъй като калциевият хипохлорит е по-устойчив, хидролизата на хлорната вар протича по-бавно от тази на хлора, който е придобил най-масово приложение.

Хлорният диоксид се получава непосредствено преди употреба:



Хлорният диоксид притежава следните предимства в сравнение с хлора:

- по-силно бактерицидно действие;
- не образува токсични и неприятно миришещи продукти.

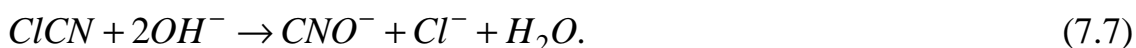
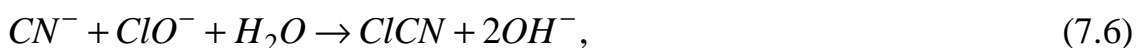
Хлорът взаимодейства с амоняка и неговите производни като образува моно- и дихлорамини;



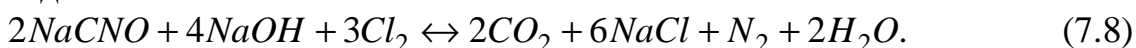
Хлорът и неговите съединения лесно взаимодействат със сероводорода и други сяросъдържащи вещества:



Цианидите се окисляват до хлорциан на първи стадий и до нетоксичен цианат:



При голям излишък на окислител цианатите се разлагат до въглероден диоксид и азот:

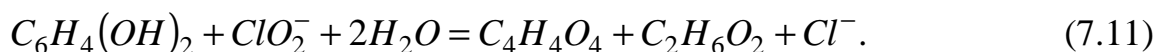
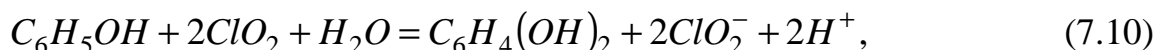


Окислението на роданидите от отпадъчните води на обогатителните и металообработващите заводи протича по уравнението:



Хлорът окислява и голям брой органични вещества като алкохоли, алдехиди, окси- и аминокиселини, като ги превръща в карбонови и кетокарбонови киселини.

Фенолите в отпадъчните води на коксохимическите заводи, нефтохимическата промишленост, производството на фотоленти, пластмаси и др. се окисляват лесно от хлорния диоксид до хидрохинон, малеинова киселина и етилен гликол:



Пестицидите и замърсените води от автомивки могат да се обработват с активен хлор. Той е най-разпространеният реагент за обезвреждане на водите, т.к. нарушава обмяната на веществата чрез окисляване на ферментите, влизащи в състава на протоплазмата на бактерицидните клетки. Бактерицидният ефект на хлора зависи от началната му концентрация и времето на контакт с водата (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Дози на хлора в зависимост от вида на отпадъчните води

Отпадъчни води	Доза, mg/l
Непречистени	12...20
Механично пречистени	5...15
Биологично пречистени (с биофилтри)	3...10
Биологично пречистени (в биобасейни)	2...8
Допречистени с пясъчни филтри	1...5

Съдържанието на свободен хлор в питейната вода не трябва да превишава $0,3 \text{ mg/dm}^3$. При предозиране на хлора се налага неговото редуциране до хлорни йони с H_2O_2 , $Na_2S_2O_3$ или Na_2SO_3 , известни като “антихлор”.

Приготвянето на воден разтвор на хлор-газ (т.н. хлорна вода) и на разтвор на хлорна вар и калциев хипохлорид (хлорен разтвор), и дозирането им в отпадъчната вода се извършва в хлораторни апарати.

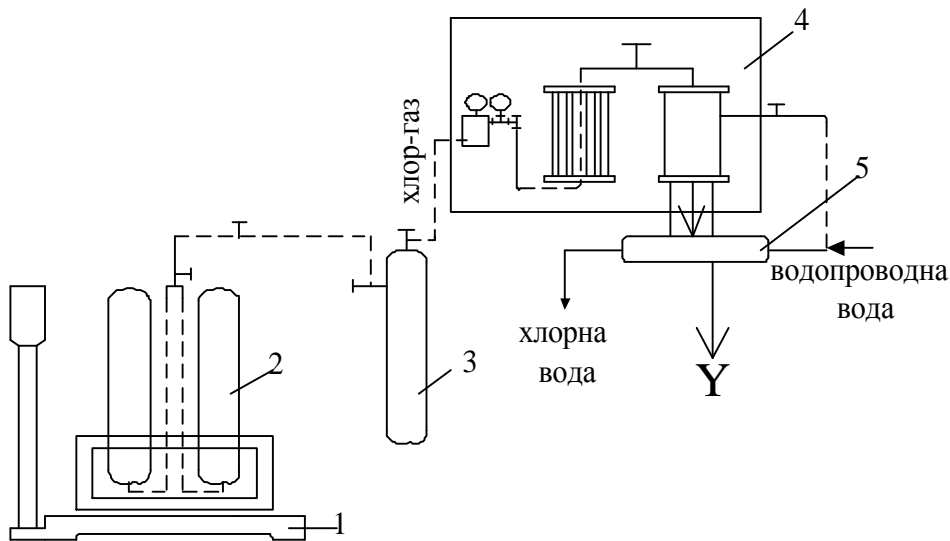
Хлораторите за хлорна вар се състоят от съдове за разтваряне до концентрация 15% активен хлор, работни съдове до концентрация 2...3% и дозиращи съдове.

На фиг. 7.2 е показана принципната технологична схема на хлораторна инсталация. При използването на хлор-газ той се доставя в течно състояние в балони 2 за течен хлор. След преминаване през изпарител 3, полученият хлор-газ постъпва в хлораторен апарат 4, където се получава хлорна вода с концентрация 0,1...0,2%. У нас се произвеждат два вида хлоратори – вакуумни и напорни. За смесване на отпадъчната вода с хлорния разтвор или хлорната вода се използват смесители тип Ершов, тип Паршал и др.

Необходимото време за контакт на хлора с отпадъчната вода (минимум 30 min) се осигурява в контактни резервоари (хоризонтални или вертикални утаители).

Предимствата на хлорирането са:

- ◆ простота на съоръженията;
- ◆ сравнително ниска строителна и експлоатационна стойност;
- ◆ висока ефективност при правилна експлоатация.



Фиг. 7.2. Принципна технологична схема на хлораторна инсталация
 1 – теглilка; 2 – балони за течен хлор; 3 – изпарител; 4 – хлоратор; 5 – ежектор

Недостатъците на хлорирането са:

- необходимо е точно дозиране на хлора;
- при предозиране водата придобива хлор-фенолен вкус, т.к. хлорът не е характерен примес;
- за да не се получи хлор-фенолна миризма на водата, прибегва се до амонизация, с което се увеличават експлоатационните разходи;
- продължителността на процеса е минимум 30 min;
- за обезвреждане на спорообразуващите микроорганизми са необходими по-големи дози и по-продължителен контакт;
- необходими са складови помещения за хлора и другите реагенти;
- отровността на хлора налага особено внимание при транспортирането, съхраняването и дозирането му;
- при съмнения за замърсяване, консуматорите не могат да извършат повторно хлориране, защото се изискват специални съоръжения.

2. Окисляване с озон

Предимствата на озона пред другите използвани окислителни средства са високата му окислителна способност, високата скорост на окислително-редукционните процеси и получаване на продукти от окислението, които не предизвикват вторично замърсяване. Опитът натрупан още от края на 19 век при обработката на питейни води позволява интензивно проучване на възможностите за използване на озон и при пречистване на отпадъчни води. Доказана е ефективността от използването на озона като окислител на феноли, нефтопродукти, ПАВ, канцерогенни вещества и други замърсители. На озониране се подлагат отпадъчни води след биологично пречистване, а в някои случаи и преди постъпването им в биологичното стъпало.

Озонът представлява алотропна модификация на кислорода, състояща се от 3 кислородни атома. При нормални условия е светлосин газ, а при -112°C се кондензира в тъмносиня течност. В кисели и неутрални разтвори озонът е относително устойчив, т.к. се образува комплекс от HO_3^+ , чиято хидратна обвивка забавя реакцията:



В алкална среда се разлага каталитично от хидроксидните йони [152].

Във вода разлагането на озона се ускорява от присъствието на активен въглен, манган, кобалт, желязо, някои оксиди и прекиси. Озонът се разтваря във вода и някои органични разтворители. Той е силно токсичен и предизвиква главоболие дори при разреждане $1/500000$. Санитарната норма за работните помещения е $0,1 \text{ mg O}_3/\text{m}^3$ [153].

При окисляване с озон на неорганични вещества в процеса взема участие само един атом кислород, а другите два се отделят като молекула кислород. В резултат на реакцията се образуват съединения, в които елементите са в по-висшите си степени на окисление.

При окисляване на органични вещества механизмът и скоростта на озониране зависят от тяхната природа. Съществуват 3 начина за окисляване на органичните вещества от озона [154]:

- Непосредствено окисление със загуба на атомен кислород;
- Присъединяване на молекула озон към окисляваното вещество;
- Каталитично въздействие, усилващо окислителната роля на кислорода.

Редът за последователност на окисляването на органичните съединения в смес според скоростните константи на реакциите е: *олефини > амини > феноли > полициклични ароматни въглеводороди > алкохоли > алдехиди > парафинови въглеводороди*.

При озониране на нефтопродуктите не се окисляват напълно всички въглеводороди. Например нискомолекулните въглеводороди се окисляват бързо, но моноциклените нафтени, циклопентанът и циклохексанът, както и междинните им продукти на окисление се разграждат при изключително високи концентрации на озон (35 mg/mg). Същите трудно разградими въглеводороди присъстват в биологически пречистените отпадъчни води. Повърхностноактивните вещества (ПАВ) в отпадъчните води не се задържат от процесите коагулация, утаяване, филтруване, устойчиви са на биологично пречистване и влошават работата на биологичното стъпало поради силно пенообразуване на повърхността на биобасейните, изнасяне на активната утайка и забавяне на окислителния процес. При използване на озон за окисляване на ПАВ се образуват биологично лесно разградими продукти.

Обезцветяване на отпадъчни води чрез озониране може да се извърши ако съдържанието на багрила в тях е до 25 mg/l [155].

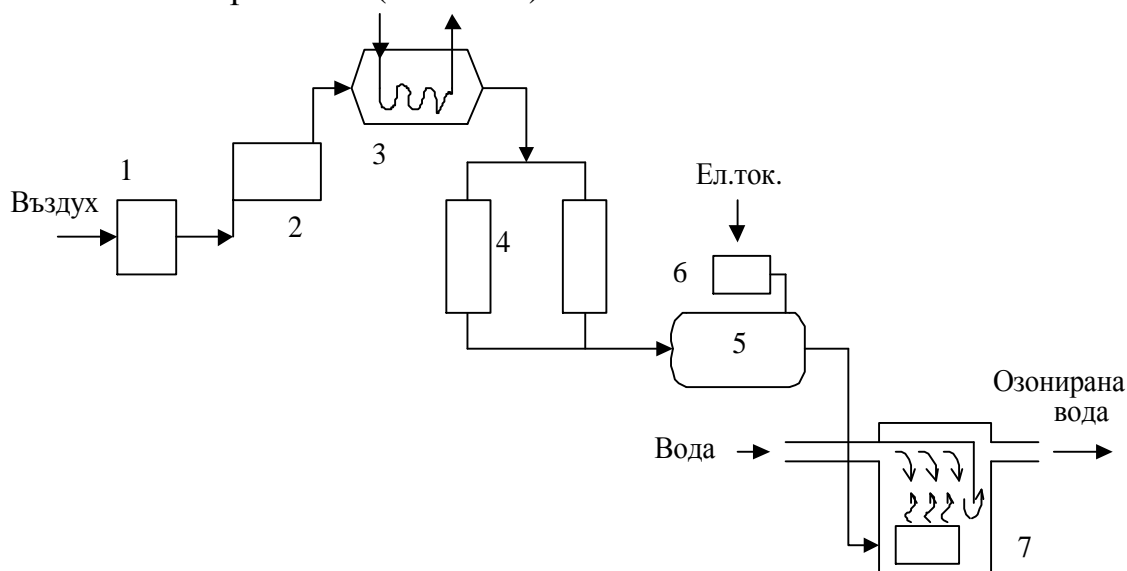
Озонирането е ефективно при пречистване на отпадъчни води съдържащи акролеин, ацеталдехид, алифатни алкохоли и отпадъчни води от производство на изопрен, динитронафталин и алкилолово [11].

Приложението на озона за обработка на питейни и промишлени води става все по-широко и поради факта, че при предозирането му не е необходимо

неговото отстраняване. Озонът се разпада с образуване на молекулен кислород, който е необходима съставка на водата.

Озонът притежава по-висок бактерициден ефект от хлора, т.к. разрушава окислително-редукционната система на бактериите и вирусите. Обеззаразяващото действие на озона се проявява 10...15 пъти по-бързо от хлора. Установено е, че вирусът причинител на детския паралич се унищожава под действието на 0,45 mg/l озон след 2 min, докато при хлориране с 1 mg/l хлор са необходими 3 часа. Максимално бактерицидно действие (99,99%) се постига при доза 0,4...0,5 mg/l в продължение на 4 min [154].

Озонаторните инсталации (фиг. 7.3) се състоят от отделения за компресия на въздух 2, кондициониране на въздуха 3 и 4, синтез на озона 5, хемосорбция на озона от водните разтвори 7. Озонът се получава в генератора 5 след разцепване на молекулен кислород под действие на електрически разряди. Между двата електрода на генератора запълнен с кислород или въздух се подава високо напрежение (6...15 kV).



Фиг. 7.3. Принципна технологична схема на озонаторна инсталация
1 – въздушен филтър; 2 – компресор; 3 – охладител; 4 – изсушаване; 5 – генератор на озон;
6 – трансформатор; 7 – контактен резервоар

За смесване на пречистената вода с озонно-въздушната смес се използват различни конструкции смесители с порести тръби, ежектори и други разпределителни системи.

При пречистване на силно замърсени отпадъчни води смесването им с озон става в реактори (абсорбери) с непрекъснато и периодично действие. Използват се противотокови абсорбери с пълнеж при озониране на циансъдържащи отпадъчни води и биологично пречистени води; правотокови абсорбери (с конусообразни тарелки) и абсорбери с механично разбъркване.

Резултатите показват, че е възможно реализиране на озонирането на отпадъчните води от техническа и стопанска гледна точка. Инвестиционните разходи за построяване на инсталация за озониране са 15...20% от разходите, необходими за изграждане на биологично стъпало. Експлоатационните разходи са сравнително високи (13...15 пфенига за 1 m³ озонирана вода) [156].

Предимствата на озонирането в сравнение с хлорирането са:

- ◆ Не се внасят във водата химични вещества отвън;
- ◆ Унищожават се неприятния вкус или неприятната миризма, без да се предизвикват други;
- ◆ Излишъкът от озон се превръща във водата в кислород, поради което дозирането може да не бъде съвсем точно;
- ◆ Озонът се добива на място и не са необходими транспортни средства и складови помещения.

Недостатъците на озонирането са:

- Основен недостатък на озонирането за сега е големия разход на електроенергия при получаването на озона;
- Апаратурата за получаване на озона е сложна и скъпа;
- Бактерицидното действие на озона се отнася само за вегетативните клетки на микроорганизмите.

3. Окисляване с манганови съединения

Калиевият перманганат и мангановият диоксид са най-масово използваните манганови съединения при пречистване на отпадъчните води от органични съединения.

Калиевият перманганат ($KMnO_4$) е тъмновиолетово кристално вещество, чиято разтворимост силно зависи от температурата. Разтворите му трябва да се съхраняват на тъмно, т.к. под действие на светлина калиевият перманганат се разлага.

С органичните вещества кристалният калиев перманганат взаимодейства активно. Във водна среда реакцията протича в зависимост от средата [157]. Калиевият перманганат участва в следните основни реакции:

1. Редукция в кисела среда с присъединяване на $5 e^-$;
2. Редукция в слабо кисела и неутрална среда с присъединяване на $3 e^-$;
3. Редукция в силно алкална среда с присъединяване на $1 e^-$;
4. Цианидите се окисляват от калиевия перманганат в алкална среда до цианат.

Органичните съединения взаимодействат с калиевия перманганат в зависимост от природата на окисляваното вещество – директно действие на перманганата спрямо окисляваното вещество, когато съединенията са ненаситени и действие само след натрупването в разтвора на междинни съединения, които ускоряват реакцията (автокаталитичен процес). Ненаситените органични съединения в разреждени неутрални и алкални разтвори се окисляват много бързо. Алкохолите се окисляват в алкални или кисели разтвори при излишък на $KMnO_4$.

Друго съединение на мангана, което се използва при пречистването на отпадъчни води е мангановият диоксид (MnO_2) който бива безводен *g*- MnO_2 и *b*- MnO_2 (пиролузит). Пиролузитът се използва за пречистване на отпадъчни води от дифенилпропан, алкилфеноли и фенол-формалдехидни смоли, като ефекта на пречистване е 98,6...99,6% [18].

Мангановият диоксид се използва и като катализатор на процеса на окисление на редица вещества с водороден прекис, кислород или озон.

При нагриване мангановият диоксид окислява фенолите до въглена киселина и вода:



Реакцията се ускорява в присъствието на HCl.

Мангановите съединения се използват и за подобряване органолептичните показатели на водите.

4. Окисляване с водороден прекис

Окисляването с водороден прекис (H_2O_2) се прилага за пречистване на отпадъчни води поради големия му окислителен потенциал. Въпреки че той е неустойчив и образува токсични междинни продукти, приложението му е значително, т.к. се явява отпадъчен продукт от редица производства.

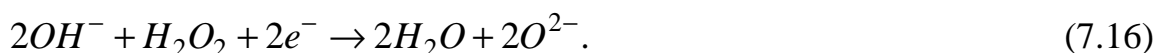
Водородният прекис е безцветна течност със скорост на разлагане 0,5% в година при 30°C. Той се образува при взаимодействие между разтворен във вода молекулен кислород и активен водород, а също и при бавно окисление от кислорода на въздуха на различни органични и неорганични вещества.

Концентрираният разтвор на водороден прекис, съдържащ до 30% H_2O_2 се нарича перхидрол, а 3%-ен разтвор – кислородна вода.

Чистият H_2O_2 и перхидролът се разлагат с взрив:



Водородният прекис реагира в кисела и алкална среда по следния начин.

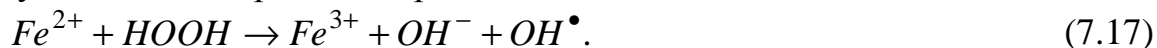


Неорганичните съединения се окисляват силно от водородния прекис в кисела среда. Например солите на двувалентното желязо – в тривалентно, азотистата киселина – в азотна, серистата – в сярна и т.н.

Цианидите се окисляват от водородния прекис в алкална среда до цианати.

Органичните вещества се окисляват бурно от концентрирания водороден прекис до въглена киселина и вода. За катализиране на процеса се използват йоните на преходните метали (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+).

Каталитичното действие на двувалентното желязо се дължи на образуването на хидроксидни радикали [158].

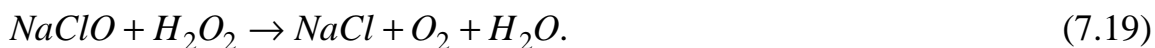


Хидроксидните радикали са силни окисляващи агенти, способни да разрушават органичните вещества.

Алкохолите и алдехидите се окисляват от водородния прекис в присъствието на Fe^{2+} до карбонилни и карбоксилни съединения.

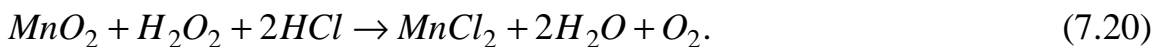
Формалдехидът се окислява лесно от водородния прекис в алкална среда до калиев формиат и водород.

Водородният прекис се използва в практиката и като редутор. В неутрална и слабокисела среда взаимодейства лесно с хлора и хипохлоритите до хлориди:



Това взаимодействие се използва за дехлориране на водите.

Излишъкът от водороден прекис може да бъде отстранен чрез обработка с манганов диоксид:



Водородният прекис редуцира калиевия перманганат в кисела среда при слабо нагряване:



Водородният прекис притежава обеззаразващ ефект при концентрации 3...10 mg/l и антивирусно действие при 6...10 mg/l. За ускоряване на бактерицидното действие водородният прекис може да се използва съвместно с меден хидроксид или още по-добре със соли на среброто.

5. Окисляване с кислород от въздуха

Молекулният кислород притежава висок окислителен потенциал и се използва за окисляване на примеси от сярородород и неговите соли, меркаптани и други неприятно миришещи съединения. Фенолите, които се съдържат в отпадъчните води, се разграждат от кислорода на въздуха до хинони, оксихинони, карбонови и хуминови киселини и прекисни съединения. Понататъчното окисляване води до получаване на въглероден диоксид и вода.

Нефтопродуктите в отпадъчните води се окисляват чрез молекулен кислород в окислителни кули [159]. Отпадъчната вода се подава в горната част на кулата, а в долната и част – въздух и водна пара. Газообразните продукти се отделят от върха на кулата. Органичните вещества се разграждат основно в резултат на химично окисление. Малка част от тях се окисляват от микроорганизмите, които се развиват по вътрешната повърхност на кулата. Степента на пречистване в окислителна кула е 41...75% по ХПК, а по БПК 12...15% на 4...7 mg/l органични вещества.

7.2.2. Термично окисляване на водите

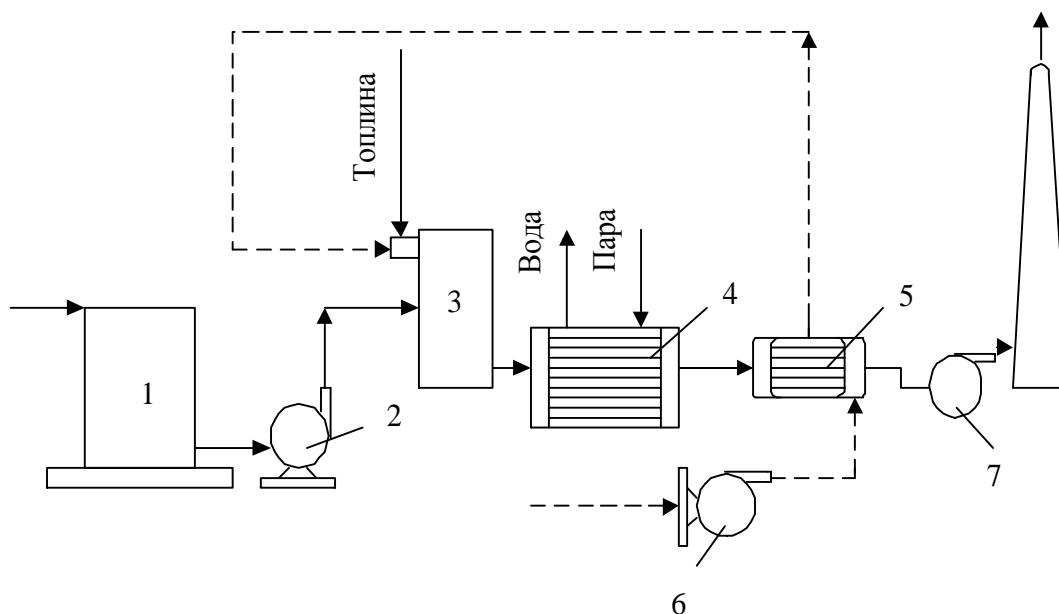
Термичното окисляване е процес на окисляване на примесите, съдържащи се в отпадъчните води, от кислорода на въздуха при висока температура.

Прилага се за обезвреждане на силно токсични вещества в отпадъчни води.

Видовете термично окисляване в зависимост от условията на провеждане на процеса са: парофазно окисляване; течнофазно окисляване и парофазно каталитично окисляване.

При парофазното окисляване във високо температурна зона (900...1000°C) се въвежда финодиспергирана отпадъчна вода в присъствие на въздух. Органичните вещества се разграждат до продукти на пълно окисление. Минералните примеси образуват твърди частици, които се отлагат в работната камера или се отнасят от димните газове. Недостатък на метода е високият разход на гориво.

Технологичната схема за парофазно окисляване на отпадъчни води зависи от количеството на пречистваните води, природата и концентрацията на замърсителите, методите за регенериране на горивото и начините за пречистване на получените газове. На фиг. 7.4 е показана принципна технологична схема за пречистване на отпадъчни води замърсени с органични вещества.



Фиг. 7.4. Принципна технологична схема на инсталация за парофазно окисляване на органични вещества с регенериране на топлината
 1 – резервоар за отпадъчна вода; 2 – помпа; 3 – пещ; 4 – котел-утилизатор;
 5 – въздухонагревател; 6 – вентилатор за димни газове; 7 – димоотвод

При пречистване на неголеми количества отпадъчни води топлината може да не се регенерира.

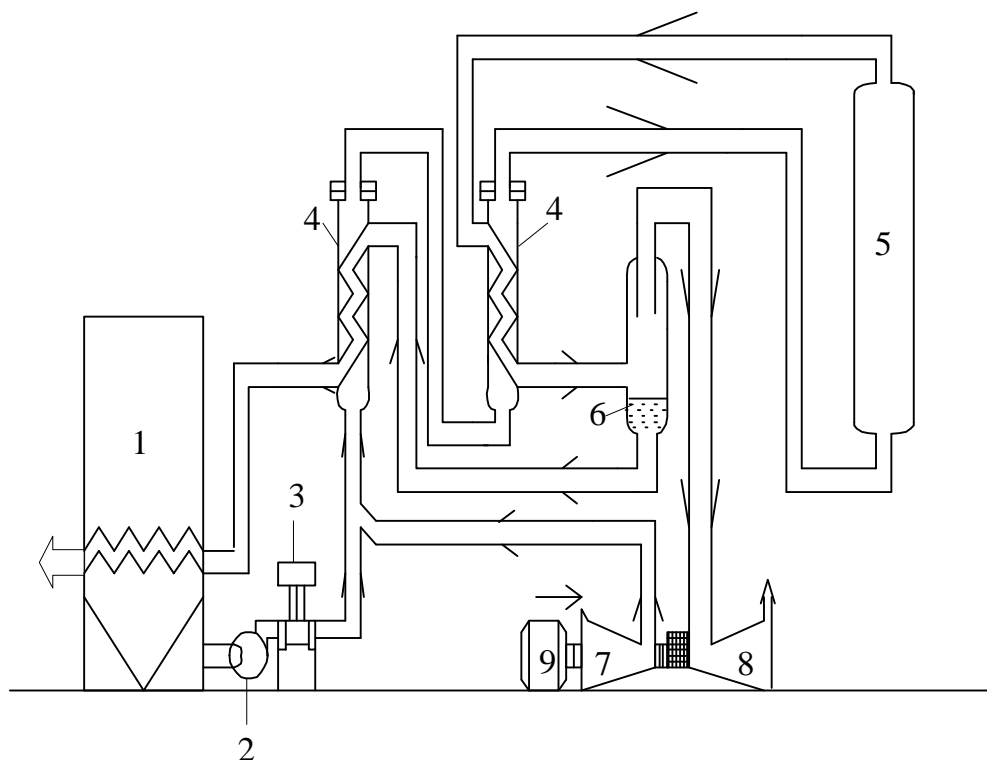
Предварителна обработка на водите с димни газове може да се прилага за отпадъчни води съдържащи значителни количества минерални примеси и неголямо количество нелетливи органични вещества (например при производството на анилин). Когато имаме летливи органични примеси те се отделят предварително чрез дестилация в изпарителен апарат.

Парофазното окисляване се използва основно за пречистване на отпадъчни води съдържащи хлорорганични съединения.

Течнофазното окисляване (т.нар. мокро изгаряне) на отпадъчните води представлява процес на окисляване на органичните вещества от кислорода на въздуха при повишена температура (до 350°C) и налягане. Температурата на процеса не трябва да надвишава критичната температура на водата (374°C).

Органичните примеси се окисляват напълно или чатично до карбонови киселини или други междинни продукти в зависимост от температурата и продължителността на контакта. Предимство на метода е по-малката загуба на топлина в сравнение с парофазното окисляване, където се извършва изпаряване на водата и нагряване на водата до високи температури.

На фиг. 7.5 е показана принципна технологична схема на инсталация за течнофазно окисляване.



Фиг. 7.5. Принципна технологична схема на инсталация за течнофазно окисляване на органични вещества с регенериране на топлината
1 – резервоар за отпадъчна вода; 2 – помпа; 3 – помпа за високо налягане;
4 – топлообменник; 5 – реактор; 6 – сепаратор; 7 – въздушен компресор;
8 – газова турбина; 9 – генератор

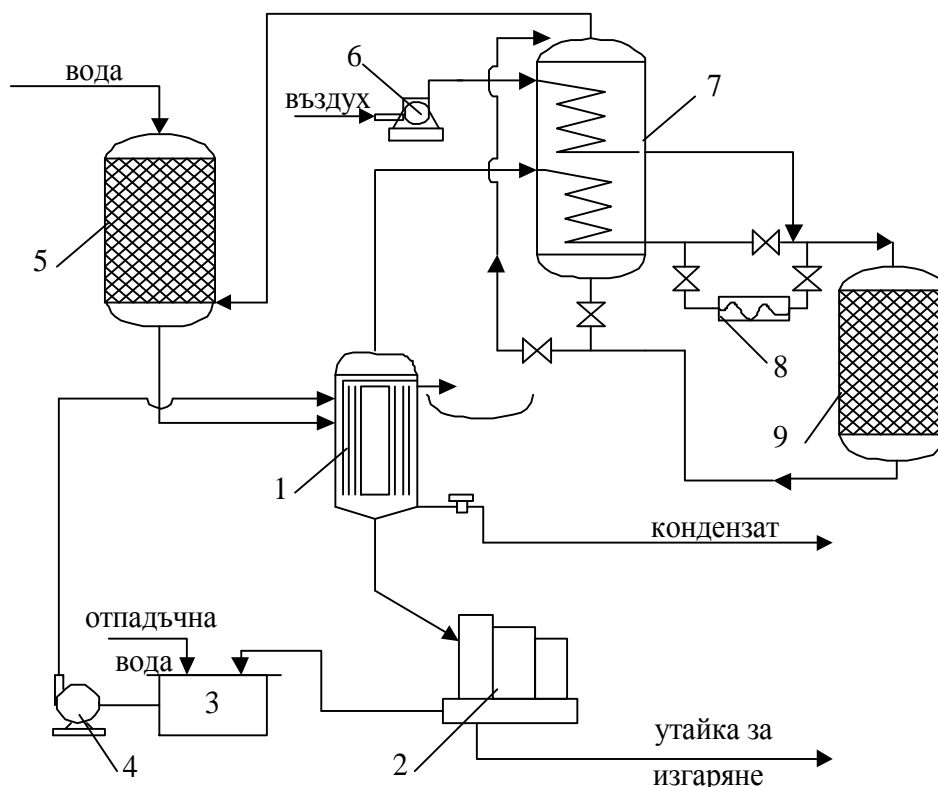
Отпадъчните води от резервоара 1 с помощта на центробежна помпа 2 и помпа за високо налягане 3 се подават през топлообменник 4 (I и II степен) в реактора 5. Отпадъчната вода се нагрява от пречистената вода в топлообменника 4. От компресор 7 се подава под налягане въздух в тръбопровода преди топлообменника I степен, където започва окислителния процес, който продължава в реактора. Продуктите на окисление постъпват от реактора през топлообменника II степен в сепаратора 6 за разделяне на течностите от газовата фаза. Последната постъпва в блок за утилизиране на енергията, състоящ се от въздушен компресор 7, газова турбина 8 и генератор 9.

Ефективността на течнофазното окисляване, както и скоростта му зависят право пропорционално от температурата на процеса.

Течнофазното окисляване се използва и за обработване на утайки, получени при пречистване на промишлени отпадъчни води.

Термокаталитичното окисляване в парова фаза на отпадъчните води представлява процес на окисляване на органичните вещества от кислорода на въздуха при повишена температура. Методът е подходящ за пречистване на отпадъчни води от летливи органични вещества.

На фиг. 7.6 е показана принципната технологична схема за термokatалитично окисляване на отпадъчните води от производството на поливинилхлорид и някои негови съполимери.



Фиг. 7.6. Принципна технологична схема на инсталация за термokatалитично окисляване на отпадъчни води от производството на поливинилхлорид

- 1 – изпарителен апарат; 2 – центрофуга; 3 – резервоар за отпадъчна вода;
4, 6 – помпи; 5 – скрубера; 7 – нагревател на паровъздушна смес;
8 – пусков нагревател; 9 – контактен апарат

Отпадъчната вода от резервоар 3 се подава в изпарителен апарат 1. Получените утайки се обезводняват в центрофуга 2 и се подават за изгаряне. Водните пари и органичните вещества се нагреват в нагревател 7 и след смесване с въздух нагрят до 300°C постъпват в контактния апарат 9. Обезвредената паро-газова смес преминава през нагревателя 7 и скрубера 5, след което постъпва в нагряващата камера на изпарителя. Кондензатът от нагряващата камера се използва обратно.

Термokatалитичното окисляване в парова фаза е намерило успешно приложение и при пречистване на отпадъчни води от производството на акрилова киселина. Постигната е степен на пречистване 99,84% при 300°C и катализатор меден хромат. Висока ефективност е постигната и при пречистването на отпадъчни води от производството на полиформалдехид, които съдържат формалдехид, метилов спирт, мравчена киселина и уротропин [11].

7.2.3. Електрохимично окисляване

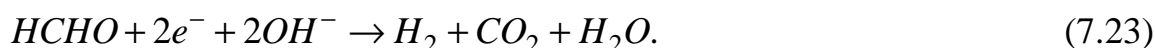
Електрохимичното (электролизното) окисляване с цел пречистване на отпадъчни води от органични и неорганични вещества се основава на процесите на електрохимична редукция и окисляване, които протичат на катода и анода, както и на реакциите на окислително хлориране.

Катодните процеси се обуславят от присъединяването на водород и заместването на електроотрицателните функционални групи с водород [11].

Анодните процеси протичат под действието на атомен кислород отделен на анода, и на водороден прекис от димеризация на свободни хидроксидни групи. Някои органични молекули се окисляват вследствие хемосорбцията им върху кислородсъдържащите съединения и от непосредственото отдаване върху анода на електрони от съответните органични молекули [160]. Получават се междинни и крайни продукти на окислението като органични киселини, CO_2 , H_2O и др. Например възможните степени на окисляване на алкохолите са:

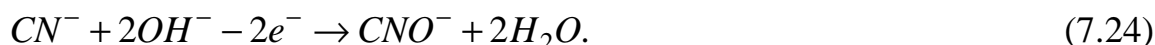


Формалдехидът се окислява до въглена киселина:



Окисляването на органичните киселини може да протече в различни посоки. Например мравчената киселина при платинов анод се окислява до CO_2 .

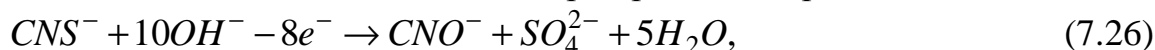
Цианидите се окисляват електрохимично по реакцията:



Получените цианатни йони се хидролизират:



Роданидите в отпадъчните води се разграждат по реакциите:



Хлорът и съединенията му, които се получават при електролизата на отпадъчни води съдържащи хлориди, също оказват окислителен ефект. На анода протича реакцията:



Отделеният хлор образува хопохлориста и солна киселина:



На катода протича реакцията:



Водородът след рекомбинацията на атома се отделя като газ, а хидроксидните аниони образуват с натриевия катион натриева основа. В резултат на неутрализационния процес се получава натриев хипохлорид:



Когато към отпадъчните води се прибавя $NaCl$ добива на ток при електролизното и пречистване се увеличава до 80% [11].

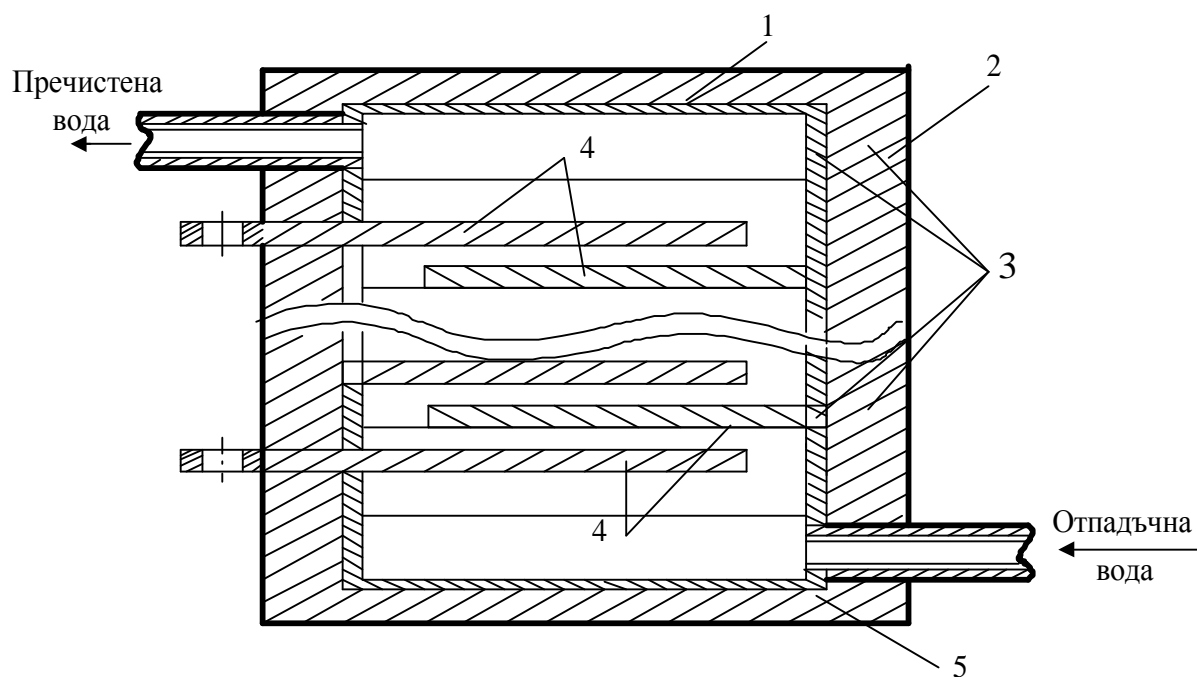
Най-изгодни са технологичните схеми при които се използват морски или подземни минерални води за внасяне на солеви разтвори [161].

Факторите от които зависи окислителния процес са: материала на електрода; плътността на тока; канцентрацията на разгражданите вещества; солесъдържанието; рН и др.

Като аноди се използват електропроводими, корозионно устойчиви материали: метални – стомана, никел, олово, платина; неметални – графит, магнезит (Fe_3O_4), оловен диоксид и др. Платиновите аноди се изработват от титан върху който се нанася 2...3 μm платина. За катоди се използват същите материали, като изборът зависи от химичната им активност, устойчивостта и цената.

Електролизьорът (фиг. 7.7) се състои от електропроводими пластини 4 поместени в диелектричен корпус 2.

Електрохимичното окисляване се прилага най-често за пречистване на отпадъчни води съдържащи цианиди и роданиди от галваничните производства, води съдържащи фенол, сяра, фосфор, органометални и различни органични съединения.



Фиг. 7.7. Схема на електролизьор

1, 5 – таван и дъно на камерата; 2 – корпус; 3 – непроводими държатели; 4 – електроди

7.3. Химично утаяване

Процесите на химично утаяване се описват с обменното взаимодействие между водни разтвори на соли от типа MA :



където M е метален катион;

A - съответният му анион.

Когато се извършва химично утаяване се наблюдават следните периоди [162]:

- индукционен;
- образуване и начало на стареене на системата;
- стареене на системата;
- разлагане на системата с отделяне на утайката от изходния разтвор.

Индукционен се нарича периода, когато при контакта на изходните разтвори в началото на процеса молекулите на новото вещество не формират утайка. Продължителността зависи от природата на образуващите се съединения, от концентрациите на разтворите, от метода за утаяване и от условията за масопренасянето.

По време на индукционния период се увеличава нестабилността на разтвора и се образуват комплекси от агрегирани молекули, които представляват своеобразни активни центрове. В края на индукционния период активните центрове с критични размери са способни да нарастват произволно и да образуват агрегати, които дават началото на зародишообразуването на новата твърда фаза. Преходът между състоянието на разтворимост и образуването на първичните частици е определящият стадий в процеса на химично утаяване.

Стареенето на утайките се разглежда като физичен процес, който води към подобряване на кристалната решетка, окрупняване на частиците и намаляване на обема на утайката. Свойствата и структурата на утайката зависят от процеса на нейното образуване и стареене, както и от условията при които са се намирали изходните вещества преди химичното взаимодействие.

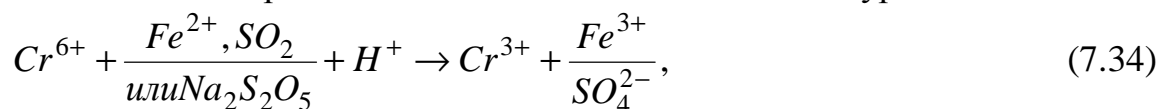
Химичното утаяване се използва за пречистване на отпадъчните води от йоните на тежките метали, арсена, флуора, фосфора и радиоактивните елементи. Тежките метали се утаяват под формата на малко разтворими хидроксида или сулфида, с помощта на варно мляко или основите на другите алкални метали.

Ефективността на процеса на пречистване на отпадъчните води е най-висока при киселинност на средата, при която се получават минимално разтворими хидроксида.

Необходимо е от водата да бъдат отстранени компонентите, които намаляват ефекта на утаяване. Например цианидите и амониевите йони образуват комплекси с много метали, което ограничава използването на химично утаяване за тяхното отстраняване.

Характерен пример за отстраняване на тежки метали е утаяването на хрома от отпадъчните води на галваничните цехове. Шествалентният хром се редуцира до тривалентен, след което се утаява с варно мляко. Редукцията на хрома е най-ефективна в кисела среда. Като редуциращи агенти се използват $FeSO_4$, $Na_2S_2O_5$ и SO_2 .

Утаяването на хрома може да се опише със следните уравнения:



При използването на железен сулфат йоните на Fe^{2+} се окисляват до Fe^{3+} , а в случай на използване на метабисулфит или SO_2 - до SO_4^{2-} . За предпочитане е използването на сулфитните реагенти, т.к. при използването на $FeSO_4$ утайката се замърсява с $Fe(OH)_3$ от алкално действащи добавки.

Тежките метали при обработка на водите с алкални карбонати (Na_2CO_3 , $CaCO_3$ и доломит $CaCO_3.MgCO_3$) се утаяват като малко разтворими хидрооксикарбонати $ZnCO_3.Zn(OH)_2.H_2O$; $PbCO_3.Pb(OH)_2$; $Cu_2(OH)_2.CuCO_3$ [163].

Флуорът, който се намира под формата на флуороводородна (HF) и силициево-флуороводородна (H_2SiF_6) киселини и техни соли се утаява чрез обработване на водите с $CaCO_3$ или $Ca(OH)_2$.

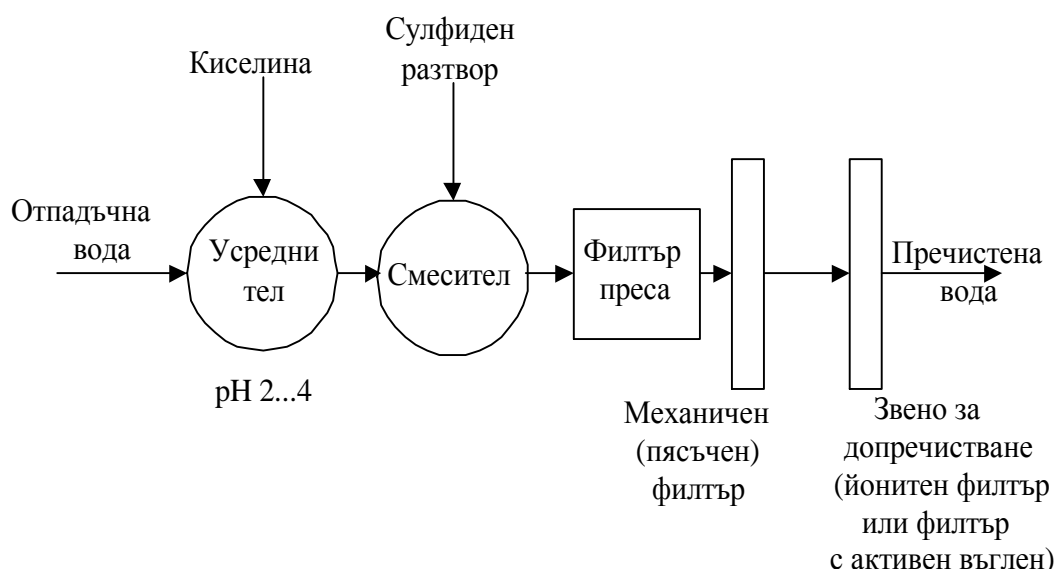
Арсенът присъства в състава на анионите на тиосоли и кислородсъдържащи аниони. Утаяването на солите на арсенистата и арсеновата киселина се извършва с варно мляко до образуването на трудно разтворимите соли на калция $Ca_3(AsO_4)_2$ или $Ca_3(AsO_3)_2$. Според [164] при тристадийно противотоково пречистване се получава остатъчна концентрация на As 0,05 mg/l.

Живакът се утаява под формата на малко разтворим меркурисулфид:



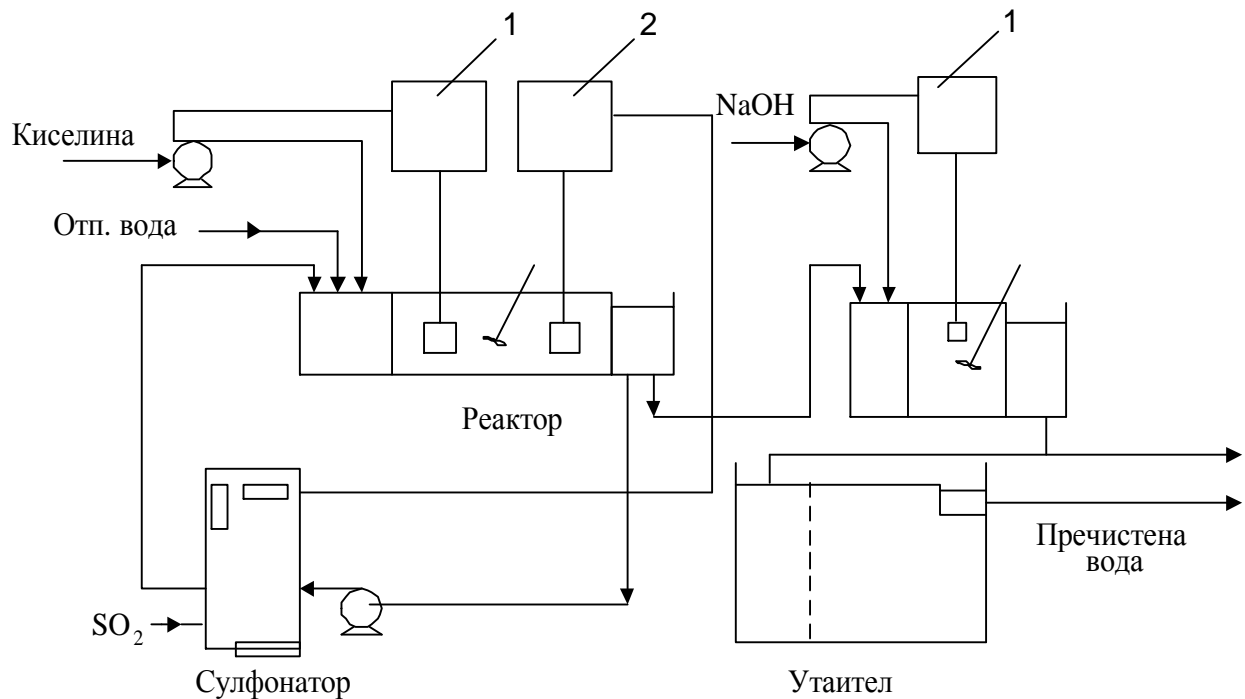
Утаителният процес протича при $pH = 2...4$ [164] в присъствието на натриев сулфид, хидросулфид или сероводород. Получената утайка се обезводнява на филтърпреси. За пълното отстраняване на фино дисперсията HgS водата се пропуска през механични (пясъчни) филтри и се достига остатъчна концентрация живак в пречистената вода 0,05 mg/l.

На фиг. 7.8 е показана принципната технологична схема на инсталацията за химично утаяване на живак от отпадъчни води.



Фиг. 7.8. Принципна технологична схема на инсталацията за химично утаяване на живак от отпадъчни води

Химичното утаяване се провежда в реактори с периодично или непрекъснато действие. За инсталации с производителност над $100 \text{ m}^3/d$ е икономически по изгодно да се използват реактори с непрекъснато действие. На фиг. 7.9 е представена технологичната схема на инсталация с непрекъснато действие за утаяване на хром от отпадъчни води.



Фиг. 7.9. Принципна технологична схема на инсталация с непрекъснато действие за утаяване на хром от отпадъчни води
1 – контрол на рН; 2 – контрол на окислително-редукционния потенциал

ГЛАВА 8. ПРЕЧИСТВАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ ОТ РАЗЛИЧНИ ВИДОВЕ ПРОИЗВОДСТВА

8.1. Пречистване на отпадъчни води от каменовъглената промишленост

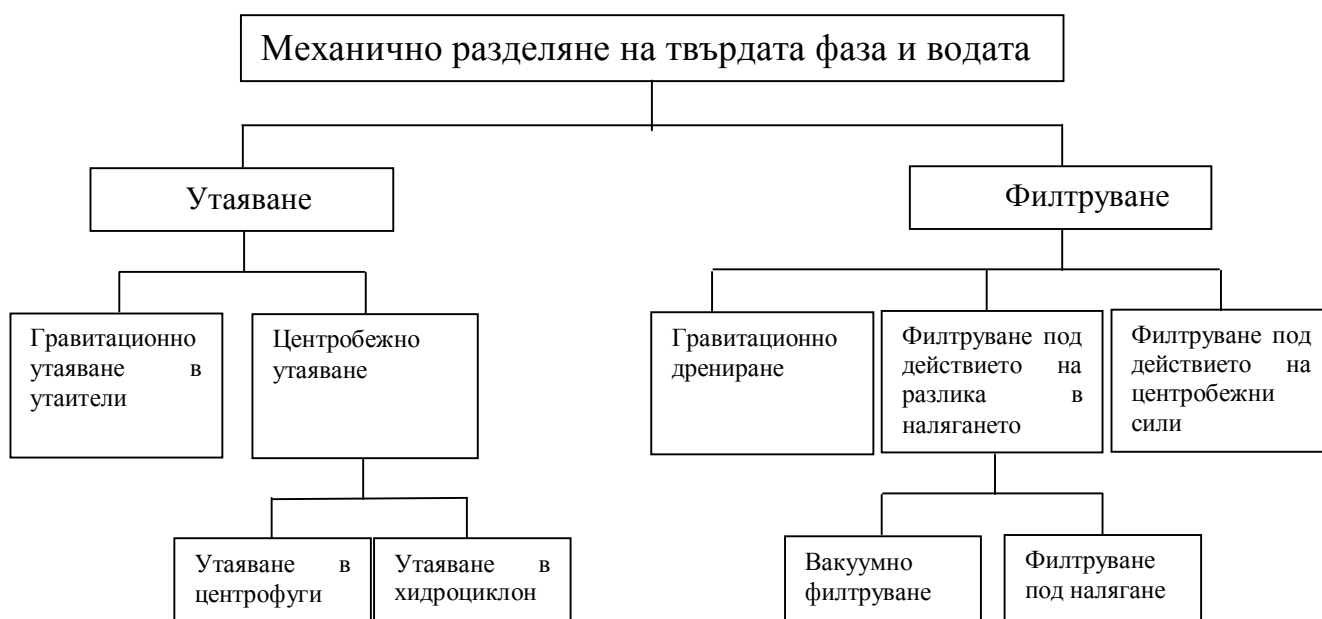
Отпадъчни води от каменовъглената промишленост се образуват при обогатяване на въглищата, което се състои в отстраняване на минералните примеси от добиването на въглища и увеличаване по този начин на тяхната калоричност.

Водите от обогатителните фабрики са замърсени с механични примеси и суспендирани вещества. Ето защо методите за тяхното пречистване имат за цел разделянето на твърдата фаза от течната.

За пречистването на водите от каменовъглената промишленост и обогатителните фабрики е необходимо решаването на два въпроса – избистряне на ОВ и обезводняване на отпадъчните шламове. Избистрянето се извършва в различни видове утаители, а обезводняването на шламовете чрез някои от следните методи:

- ◆ утаяване на шламовете в шламохранирища;
- ◆ обезводняване с филтърпреси и складиране на шлама заедно с едрия остатък (скална маса);
- ◆ обезводняване на шламовете с вакуум-филтри или центрофуги и складиране на шлама заедно с едрия остатък (скална маса);
- ◆ прибавяне направо към едрия остатък на сгъстени, но не обезводнени отпадъчни шламове.

Различните методи, посредством които се разделя твърдата фаза от водата във въгледобивните фабрики, са класифицирани на фиг. 8.1:



Фиг. 8.1. Класификация на процесите за разделяне на твърдата фаза от водата във въгледобивните фабрики

Относно различните методи за обезводняване на отпадъчни шламове и тяхното приложение у нас Н. Колев и В. Тъпанаров правят следните изводи:

- Най-евтин метод е утаяването в шламохранилища;
- Обезводняването с вакуум-филтри се ограничава от зърнометричния и минераложкия състав на шлама;
- Използването на флотационни-центробежни методи не е перспективно;
- Обезводняване с филтър-преси, т.к. почти не зависи от зърнометричния и минераложкия състав на шлама;
- Смесването на необезводнен шлам с едра скална маса не може да намери приложение поради физико-химичните свойства на скалната маса и големия процент добив на отпадъчни шламове;
- Използването на флокуланти “Престол-2850”, “Престол-2900” и “Сепаран АР-30” рязко подобряват избистрянето на ОВ от каменовъглената промишленост и съгъстяването на отпадъчните шламове [165, 166].

8.2. Пречистване на отпадъчни води от топлоелектрически централи

Основни суровини на топлоелектрически централи (ТЕЦ) са горивата и водата.

Като горива се използват въглища, мазут или природен газ, в зависимост от което се различават ТЕЦ на твърдо, на течно или газово гориво.

Отпадъчните води от ТЕЦ се образуват от:

- а) станциите за пречистване и обезсоляване (омекотяване) на водата;
- б) хидравлично транспортиране на сгурията и пепелта при ТЕЦ с твърдо гориво;
- в) мазутно-маслено стопанство на ТЕЦ на течно гориво;
- г) промиване на котлите;
- д) охлаждане на кондензаторите, генераторите, лагерите на турбините, скарите и др.;
- е) оттичането на дъждовните води по замърсени площи.

Отпадъчните води от варовата декарбонизация и от промиването на пясъчните филтри най-често се подлагат на съвместно механично пречистване в утайтели с продължителност на утаяване 2...6 h.

Образуваните при регенерацията H^+ и $ОН$ -филтри отпадъчни води се обработват съвместно с цел да се получи взимна неутрализация и да се сведе до минимум употребата на допълнителни реагенти. За целта смесените ОВ се изпращат в усреднителни или усреднител-изравнител с пневматична или механична аерация, където престояват 8...24 h в зависимост от режима на оттичането и състава им. След това водите се подават към смесител, в който се дозира автоматично основа или киселина. В резултат на неутрализацията се получават предимно разтворени неутрални соли и твърде малки количества утайки.

Нутрализираните ОВ могат да се използват за хидравлично транспортиране на сгурията и пепелта.

ОВ от хидротранспорта на сгурията и пепелта на практика се пречистват само по механичен начин. Много рядко може да се наложи използването на коагулиращи средства за подобряване ефективността на пречистването.

ОВ от мазутно-масленото стопанство се пречистват с нефтоуловители или различни флотационни инсталации, изборът на които се определя в зависимост от степента на дисперсност и концентрацията на нефтопродуктите. За увеличаване на ефективността на пречистването могат да се използват коагулиращи средства. При високи концентрации на нефтопродуктите обикновено се прибегва към двустепенна флотация.

По данни на [167] при флотация с подаване на въздух чрез филтроси с размери на порите около $4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$, количеството на въздуха $70,4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, налягането $0,2 \text{ MPa}$ и време за престой на водите $90 \dots 120 \text{ min}$ е получено намаляване на нефтопродуктите от 224 mg/l на $2 \dots 8 \text{ mg/l}$.

За пречистване на ОВ от мазутно-масленото стопанство може да се приложи електрофлотация. При едностепенно пречистване по този начин с използването на железни електроди е получено снижение на нефтопродуктите от 376 на 23 mg/l при разход на електроенергия $0,6 \dots 0,9 \text{ kW.h/m}^3$ [167].

Задържаните нефтопродукти в нефтоуловителите и флотационните инсталации обикновено се отвеждат в резервоарите-сепаратори, където престояват по-продължително време – $3 \dots 5$ дни (понякога се предвижда и подгряване), за да се получи и концентриране на нефтопродуктите с оглед по-удобното им третиране.

ОВ от промиване на котлите се отвеждат и обработват заедно с водите от регенерацията на H^+ и OH^- филтри.

8.3. Пречистване на радиоактивно замърсени води

Радиоактивните вещества се получават при деление на атомното ядро на някои елементи. На практика ядрените реакции се осъществяват чрез бомбандиране с неутрони ядрото на тежки елементи (с масово число над 230).

Радиоактивните замърсяващи вещества представляват голяма опасност за хората и животните. Алфа- и бета-частиците имат по-малка енергия и по-слаба способност да проникват и се абсорбират на повърхността, докато гама-лъчите и неутроните проникват в организма и нанасят непоправими последици.

ОВ, замърсени с радиоактивни вещества се получават главно:

- а) при получаване и обработка на урановата руда;
- б) при производството на ядрено гориво и преработката на използваните горивни елементи;
- в) от реакторите;
- г) в научноизследователските институти и научноизследователските лаборатории;
- д) в болници;
- е) в перални за обеззаразяване на облекло и предмети.

ОВ имат различна радиоактивност и разнообразен химичен състав. Радиоактивността се изразява в кюри (Ci), което представлява количеството радиоактивно вещество, даващо $3,7 \cdot 10^{10}$ разпадания на секунда. В зависимост от степента на радиоактивност ОВ се делят на 3 групи:

- Слабордиоактивни – $10^{-5} \dots 10^{-6} Ci/l$;
- Среднорадиоактивни - $10^{-5} \dots 10^{-4} Ci/l$;
- Високорадиоактивни – 100 и повече Ci/l .

При добива на уранови руди се получават малко количество радиоактивни води. Дренажните води, които понякога се отделят, обиковено са с достатъчно ниска радиоактивност и могат да бъдат изпратени във водоприемниците без пречистване.

При обработката на руди се отделят ОВ с високо съдържание на механични примеси (шлам), съдържащи уран, който отделя радон. Тези води съдържат елементи с голям период на полуразпадане и ниска радиоактивност. Обикновено те се утаяват в земни утайтели и при правилно избиране на утайтелните басейни не представляват опасност за околната среда.

Течните отпадъци получени при производството на горивни елементи от естествен уран, се състоят от разредени разтвори на киселини, използвани за почистване на метала и байцване. Те имат ниска радиоактивност и в някои страни се изхвърлят във водоприемниците без предварителна обработка [158].

В атомните реактори се извършва освобождаване на топлина, поради което те се нуждаят от охлаждане. Охлаждането може да се извърши с въздух, вода, с течни вещества или по др. начин. При водното охлаждане се прилагат две системи:

а) първа – представлява затворена система, в която водата циркулира през реакторите под налягане 100 и повече атмосфери. Водата е силно радиоактивна и за да се намали повишаването на радиоактивността на водата тя се обезсолява много добре; използва се също и периодично пречистване от радиоактивните изотопи, след което наново се връща в основния поток;

б) втора – чрез топлообменник, който приема топлоносителя на първата система. Водата по принцип не съдържа радиоактивни вещества, но има повишена температура. Тя се изпраща във водоприемници най-много след съответно охлаждане.

ОВ от научноизследователските институти за ядрени изследвания могат да съдържат най-различни радиоактивни замърсяващи вещества. Слабо радиоактивните ОВ след известна обработка могат да бъдат пуснати във водоприемниците, а концентрираните трябва да бъдат съхранени на подходящо място, докато се понижи радиоактивността им.

В болниците и научноизследователските лаборатории ОВ се получават в резултат на използването на радиоизотопи за различни цели: за лечение в болници; за определяне и проверка качеството на различни материали и др.

От пералните за облекло, замърсено с радиоактивни вещества, се отделят значителни количества ОВ, предимно с ниска радиоактивност. Водата от първото изпиране обикновено се нуждае от пречистване.

8.3.1. Методи за пречистване

Подходът при пречистване на ОВ, съдържащи радиоактивни вещества, се отличава принципно от този при пречистването на др. видове ОВ. Той се определя от свойствата на радиоактивните вещества – невъзможността да се отстрани радиоактивността им чрез обикновени методи на обработка. Радиоактивността им намалява и изчезва само в резултат на естествено саморазпадане, което не може нито да се задържи, нито да се ускори от каквото и да е външно въздействие. Поради тази причина се прилагат два основни начина за третиране на радиоактивните отпадъчни води:

а) разреждане до необходимата степен и заустване във водоприемник или градска канализация;

б) събиране и обработка с цел да се намали обемът на радиоактивните отпадъци и съхраняване в специални хранилища, където няма да представляват опасност за хората.

Изборът на метод за пречистване на ОВ зависи от следните фактори: съставът и количеството на ОВ, видът на съдържащите се в тях радиоактивни изотопи, общата им радиоактивност и др.

За обезвреждане на ОВ, съдържащи радиоактивни вещества, се прилагат главно следните методи: химично пречистване, йонообмен, изпаряване, сорбция, биологично пречистване и др.

Химично пречистване. При химичното пречистване се прилага обработка с реагенти и превръщане на разтворимите съединения на даден елемент в нерастворими или коагулация. Коагулантите и др. химични реагенти имат различен ефект върху радиоактивните вещества, поради което се подбират според свойствата на радиоизотопите. Например при употребата на коагуланти алуминиев сулфид или железен хлорид ефектът по отношение на фосфор 32 е 68...99%, докато по отношение на стронций 60 той достига едва 15%.

За отстраняване на някои радиоактивни изотопи се прилага и комбинирана обработка едновременно или последователно с няколко различни реагенти.

Химичното пречистване е сравнително просто, евтино и се поддава на автоматизация. То е подходящо за третиране на вода със средна и ниска радиоактивност.

Йонообмен. За пречистване на ОВ от радиоактивни вещества много често се прилагат йонообменни филтри. За тази цел се използват както катионактивни, така и анионактивни йонообменни смоли, но се прилагат и неорганични – вермикулит и др.

В йонообменните инсталации се използват по-често катионактивни смоли, т.к. в повечето случаи радиоактивността е катионогенна. Може да се използват и последователно работещи катионогенни и анионогенни филтри.

Йонообменът може да се използва и като самостоятелен метод както и в комбинация с др. методи за пречистване на радиоактивни отпадъчни води. Йонообменните филтри с изкуствени смоли дават висок пречиствателен ефект – нормално факторът на разделяне (обеззаразяване) е $3 \cdot 10^2$, но в някои случаи той може да достигне 10^5 . Той се прилага главно за обезвреждане на слаборадиоактивни отпадъчни води.

Изпаряване. В научните центрове за ядрени изследвания и реакторите често се прилага концентриране на ОВ със средна и висока радиоактивност чрез изпаряване. Този метод е високоефективен, но е скъпоструващ. Изпаряемата вода се алканизира, за да бъдат задържани летливите радиоактивни изотопи, които пресъстват в незначителни количества. За да се избегне образуването на пяна, се използват химични антипенители и корегирание на рН на водата. При тази инсталация могат да възникнат накипи.

Факторът на обеззаразяване достига 10^5 . Обемът на изпаряваната радиоактивна течност се намалява няколко десетки пъти.

Биохимично пречистване. При биохимичното пречистване на ОВ от перални и отделения за опитни животни снижаването на радиоактивността не е висока. Радиоактивните изотопи в биобасейните намаляват с 50%, а в биофилтрите – с 30%. Окислителните езера дават добър ефект при пречистване на ОВ с ниска радиоактивност. Тяхната ефективност се дължи на способността на флората и фауната да акумулира радиоактивни изотопи.

Изгаряне. Изгарянето се прилага главно за твърди големи радиоактивни отпадъци. Чрез него се постига намаляване обема им с 95%, с което рязко се намалява и обемът на съоръженията за съхраняване на радиоактивните отпадъци. В някои случаи в такива инсталации се изгарят и замърсените течни разтворители. Този метод е скъп, освен това създава опасност за замърсяване на въздуха.

Свързване в твърди блокове. Свързването на радиоактивни отпадъци в твърди блокове от стабилни строителни материали се прилага за отстраняване на високорадиоактивни отпадъчни води.

Понякога течни радиоактивни отпадъци се използват за приготвяне на бетон, обаче той е механически слаб и след известно време се наблюдава извличане на радиоактивните вещества. По-добър ефект се получава при добавяне на радиоактивни отпадъчни води към смес (1:1) от цимент и експандиран вермикулит, който абсорбира стабилно радиоактивните вещества. Много добри резултати се получават и при свързване на високорадиоактивни отпадъчни води в стъклени блокове [169].

Нагнетяване в земни пластове. За отстраняването на радиоактивни отпадъчни води се прилага и нагнетяването им чрез тръбни кладенци в дълбоките земни пластове. Такова решение се предшества от специални геоложки проучвания и съгласува със съответните органи.

8.4. Пречистване на отпадъчни води от рудодобивни и рудообогатителни предприятия

Съставът на отпадъчните води от рудниците зависи непосредствено от състава и структурата на земните пластове, през които те преминават. Отпадъчните води са замърсени с голямо количество суспендирани вещества и грубо диспергирани примеси, като скална маса, частици от руда, парчета от дървен материал, глина и др. Освен това водите съдържат твърде много

хлориди, сулфати и силикати, както и катиони на различни тежки метали, като желязо, мед, цинк, олово, кобалт и др., видът и концентрацията на които зависят от състава на рудните породи.

При обогатяването на рудите за черни и цветни метали се образуват значително количество силно замърсени ОВ. Обогатителните фабрики имат голям относителен дял в замърсяването на водните басейни.

ОВ от обогатителните фабрики съдържат големи количества диспергирани в различна степен минерални частици от нерудоносна скална порода, йони на различни тежки метали, както и част от използваните при обогатяването на рудата флотореагенти.

8.4.1. Пречистване на ОВ от рудодобивни предприятия

Киселите ОВ от рудниците се обработват чрез неутрализация, при което се използват: вар (хидратна вар), натриева основа, варовик или доломит на прах, отпадъчни луги и др. В процеса на неутрализацията съдържащите се в ОВ тежки метали се отделят най-често като утаими метални хидроксици или карбонати, образуването на които зависи от рН на водната среда.

За химично пречистване чрез коагулация на кисели отпадъчни води, съдържащи двувалентно желязо, в САЩ се използва вар, която се размесва посредством турбогенератор. Внесения чрез въздуха кислород окислява двувалентното желязо в тривалентно, при което се получава ферихидроксид и се създават по-добри условия за коагулация. След това отпадъчните води се подават към утаители тип Dog. Получената утайка се подава на центрофуги или филтър-преси и се изпраща за обработка с цел извличане на желязото.

ОВ от добиването на руди по водоструен начин, както и от промиване на получената руда обикновено се пречиства по механичен начин. При наличието на подходящи терени се изграждат два броя басейни-утаители, като единият от басейните е работен, а другият – резервен и се използва през периода на почистване на първия.

8.4.2. Пречистване на ОВ от обогатителните фабрики

Основните замърсяващи компоненти на ОВ от обогатяването на различните видове руда са извънредно голямото количество грубо диспергирани примеси. За отстраняването на тези замърсители се изграждат езера-утаители или т.нар. хвостохранилища. В тези съоръжения се извършва не само пречистване на ОВ, но и натрупване (складиране) на получените отпадъци.

Едновременно с механичното пречистване на ОВ в хвостохранилищата се намалява и концентрацията на някои замърсители в разтворено състояние по физико-химичен път (коагулация и сорбция) и чрез настъпило химично взаимодействие.

Пречистените в хвостохранилища ОВ обикновено се изпращат за обратно използване.

Пречистването на ОВ от обогатителните фабрики трябва да се свързва винаги със задачата за обратно използване на пречистените води, като по този начин ще се постигне намаляване разхода на вода за фабриките и техния относителен дял в замърсяването на водоприемниците.

8.5. Пречистване на отпадъчни води от черната и цветната металургии

8.5.1. Пречистване на отпадъчни води от производството на черни метали

В металургичните заводи за черни метали се използва огромно количество вода за производствени нужди, основната част от които (около 75%) служи за охлаждане на металургични и доменни пещи, различни машини, а също и за кондензация на обработена пара в ТЕЦ.

Около 22% от общия разход на водата при производство на черни метали представляват замърсени ОВ, образувани при непосредствен контакт на водата с продукти на технологичния процес – охлаждане на прокатни станове, пречистване на различни газове, ОВ от байцващи отделения, хидротранспорт на механични примеси и др. [170]. За тези води е характерно, че са замърсени с механични примеси, масла и химични замърсявания от неорганичен характер (водите от пречистване на газове) в не много високи концентрации.

Най-силно замърсени ОВ в комбинатите от черната металургия се получават в коксохимическите заводи.

За всяко промишлено предприятие като основен критерий за рационалния разход на вода се явява коефициентът на използване на водата (И). Този коефициент се определя по следната формула [170]:

$$И = \frac{Q_{\text{водоизт.}} - Q_{\text{изхв.отп.вода}}}{Q_{\text{водоизт.}}}, \quad (8.1)$$

където $Q_{\text{водоизт}}$ е количеството на използващата се от водоизточника вода за единица време;

$Q_{\text{изхв.отп.вода}}$ - количеството на изхвърлената във водоема за единица време.

В зависимост от производството ОВ се подразделят на следните видове:

- ОВ от доменни цехове;
- ОВ от гранулиране на доменния шлак;
- ОВ от машините за разливане на чугун;
- ОВ от пречистване на доменен газ;
- ОВ от пречистване на конверторен газ;
- ОВ от прокатни цехове;
- ОВ от киселинна обработка на черни метали;
- ОВ от коксохимичните заводи;
- ОВ от бензолно-ректификационни цехове;
- ОВ от преработката на катрани;

- ОВ от получаване на нафталин;
- ОВ от улавяне на амоняка и фенола.

1. Пречистване на отпадъчни води от производството, валицването и изтеглянето на черни метали

За тези води е характерно това, че са замърсени с химични примеси, които лесно се отстраняват при просто утаяване или след коагулация.

Отстраняването на съдържащите се във водите масла се извършва в маслозадържащи устройства, като те могат да се използват и за отделяне на емулсии след предварителното им разрушаване чрез подкиселяване най-често с кисели отпадъчни разтвори от байцващите отделения.

Когато на киселинна обработка преминават големи количества черни метали и разходът на сярна киселина е над 1 t/d, отработените киселинни разтвори се подават във вакуумизпарителни инсталации за отделяне на кристалите от феросулфата и оползотворяване на сярната киселина.

При по-малък разход на сярна киселина концентрираните разтвори заедно с промивните води постъпват за неутрализация с варно мляко.

За намаляване на количеството на отпадъчните промивни води в байцващите отделения се прилага противоточна промивка на изделията, а също така се използва непроточна промивна вана като първа вана в промивния цикъл. В нея се задържа основното количество киселина и след достигане на определена концентрация разтворът се използва за приготвяне на нов концентриран разтвор за работните (байцващи) вани.

2. Пречистване на отпадъчни води от коксохимични заводи

Пречистване на отпадъчни води от коксохимични заводи (КХЗ) се улеснява чрез прилагането на мероприятия, чрез които се намалява количеството на отпадъчните фенолни води. Основно мероприятие за тази цел е използването на част от фенолните води за гасене на кокса.

Гасенето се извършва след отстраняване на амоняка и фенолите от висококонцентрираните надсмолни води и смесване на тези води с по-разредените фенолни води от различни цехове и поделения.

Друго важно мероприятие за намаляване количеството на фенолните ОВ е използването им в обратни цикли и по-пълно предварително сушене на въглищата, както и методи за извличане на фенола. Тези методи са:

- Пароциркуляционен метод за обезфенолване на ОВ. Обезфенолването се основава на отдестилиране с циркулираща водна пара на летливите феноли и превръщането им във фенолати чрез поглъщане в натриева основа.

- Обезсоляващите инсталации, работещи по пароциркуляционния метод, отстраняват фенола до 85% при остатъчно фенолно съдържание във водата около 0,2 g/l. В някои инсталации с подобен режим на обезфенолване ефектът на извличане на фенолите по този метод достига 90% при остатъчна концентрация на фенола в пречистената вода 0,1...0,15 g/l.

- Екстракционен метод за обезфенолване на ОВ. Този метод се основава на екстракция на фенолите с различни разтворители, от които най-подходящ екстрагент е бензолът.

За обезфенолване н ОВ се използват различни типове екстракционни котли (с пълнеж, с перфорирани тарелки, с разпръскващи колони, роторни дискови колони и др.)

Напоследък се използват екстрактори, при които разделянето на фазите се извършва под действието на центробежни сили.

Бензол-фенолният екстракционен метод включва следните технологични операции:

- Отстраняване на смолите от фенолната вода чрез: утаяване, филтруване и промивка на водата с циркулиращ бензол, който след това се регенерира чрез дестилация;

- Екстракция на фенолите с бензол в подходяща екстракционна апаратура;

- Отделяне на разтворените кисели газове от бензола чрез предварителна промивка с алкално-фенолатен разтвор;

- Извличане на фенолите от бензола с разтвор;

- Отделяне на разтворения бензол от пречистена вода.

Обезфенолните ОВ от коксохимичните заводи посредством пароциркуляционния или екстракционния метод се отправят за гасене на кокса, като излишната част от тях постъпва за биохимично пречистване [171].

8.5.2. Пречистване на отпадъчни води от производството на цветни метали

Производството на цветни метали най-общо обхваща следните основни процеси: получаване на рудни концентрати (флотационни фабрики), получаване на метали от руди и концентрати, рафиниране до получаване на отливки и обработка на металните отливки. В зависимост от производството се получават следните ОВ:

- ОВ от оловно-цинкови заводи;

- ОВ от рафинация на мед и от някои съпътстващи производства;

- ОВ от обработката на цветни метали.

Основни компоненти на ОВ от производството на цветни метали са киселини, тежки метали, предимно цинк, олово, мед, никел и в някои случаи в по-малки количества кадмий, кобалт, манган и др. Освен това ОВ съдържат наднормени концентрации на арсен и флуориди. Характерни замърсяващи компоненти в ОВ от флотационните фабрики са цианиди, роданиди, ксантогенати, фенол, крезол и др. флотореагенти.

Според химичния си състав и различните производствени процеси ОВ могат да се разделят на следните групи:

- 1 група – Води, съдържащи прости и сложни цианиди, а също и роданиди;

- 2 група – Води, съдържащи тежки метали от шламохранилища или от утаители в металопреобладаващи заводи;

- 3 група – ОВ с повишена киселинност;

- 4 група – Води замърсени с механични примеси и суспендирани вещества;

- 5 група – Оборотни води с повишено съдържание на разтворени алкални и алкалоземни соли.

Посочените характерни замърсявания в ОВ се отстраняват по различни методи.

Киселите промивни води от байцващите отделения се неутрализират обикновено по реагентен метод с варно мляко чрез автоматично му дозиране по рН.

Като най-перспективен и хигиенно издържан пречиствателен метод за отстраняване на ксантогенати от ОВ е тяхното окисление с активен хлор или озон, при което се получават сулфити и елементарна сяра. При този метод едновременно с ксантогенатите се отстраняват често съпътстващите ги цианови съединения, включително и роданидите.

Отстраняването на тежките метали в ОВ зависи от стойностите на рН на водата. При рН около 9 почти всички тежки метали напълно се утаяват като хидроксида.

Медните катиони започват да се утаяват при $pH = 5,3$, при което остатъчната концентрация в разтвора е около $0,32 \text{ mg/l}$, а практически пълното им утаяване се извършва при $pH = 8$ с остатъчна концентрация $0,0032 \text{ ml/l}$ [172].

Отстраняването на медни катиони от ОВ се извършва главно по два метода:

1 метод – “циментация”;

2 метод – утаяване.

Отстраняването на никелови катиони се извършва по реакции, аналогични на тези, чрез които се утаяват медните катиони.

Отстраняването на катионите на цинка се извършва също чрез тяхното утаяване – в случая като труднорастворими хидроксида. При $pH < 8$ утаяването на цинковите катиони е непълно, а при $pH > 9$ започва разтваряне на утайката от цинков хидроксид с образуване на цинкати.

Отстраняването на оловни катиони се извършва също както при медта, никела и цинка чрез утаяване под формата на труднорастворими съединения $Pb(OH)_2$, $Pb_2(OH)_2CO_3$ или $PbCO_3$.

За пречистването на ОВ от производството на цветни метали напоследък се разработват различни химични и физикохимични методи, позволяващи дълбоко пречистване на ОВ, често свързано с оползотворяване на замърсяващите компоненти.

8.6. Пречистване на отпадъчни води от машиностроителната и електротехническата промишленост

Машиностроителната и електротехническата промишленост обхващат предприятията за производство на машини за обработка на метали и дърво, двигатели, трактори, автомобили, вагони, различни електродомакински уреди и др. Те се различават твърде много по капацитет и вид на произвежданата продукция, но технологичните операции, в резултат на които се образуват ОВ, са еднотипни. Поради това са аналогични и методите за пречистването им.

В предприятията от машиностроителната промишленост ОВ се образуват главно от:

- а) декапиране на черни и цветни метали и металопокрития на различни детайли (галванизация);
- б) термично закаляване на някой детайли;
- в) охлаждане на различни машини и инсталации – компресорни станции, електропечи, заваръчни машини и др.

8.6.1. Пречистване на отпадъчни води от декапирането на черни и цветни метали

Отпадъчните води от декапирането на черни метали са замърсени главно с железни соли, киселини и суспендирани вещества (ръжда и окалина). Тези води се пречистват главно по два начина:

- а) чрез обработка на всички отпадъчни води с основа (калиев хидроксид) и последващо утаяване за отделяне на получените утайки;
- б) използване на отпадъчните разтвори от декапирането за производство на железен сулфат или сярна киселина.

За ОВ от декапиране на цветни метали замърсени главно с киселина, мед и цинк се прилагат следните методи:

- а) обработка с основа и превръщането им в хидроксида, които се утаяват;
- б) йонообмен с използването на *H*- и *Na*-катионитови филтри.

За отстраняването на медта освен горните два метода се прилагат циментация и електролиза.

8.6.2. Пречистване на отпадъчни води от галванични отделения

ОВ от галваничните отделения са замърсени главно с прости и комплексни цианиди, киселини и основи, а така също със соли на различни тежки метали – мед, хром, цинк, никел, кобалт и др.

1. Пречистване на цианови отпадъчни води

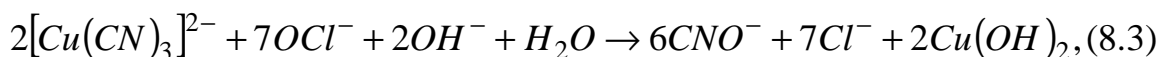
Циановите отпадъчни води се обработват за да бъдат отстранени цианидите, а след това се освобождават от тежките метали. Цианидите могат да бъдат отстранени чрез:

- а) обработка с хлор или хлорни препарати в алкална среда;
- б) обработка с железен сулфат;
- в) електролиза;
- г) йонообмен;
- д) др. методи.

1.1. Обработка с хлор и хлорни препарати

При обработването на циановите води с хлор и хлорни препарати протичат следните реакции:





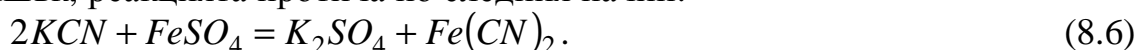
Най-напред се образува цианат, който не е токсичен. Той лесно се хидролизира и дава свършено безвредни карбонат и амоний:



Вместо хлор може да се използва течен хлор, като реакцията протича най-добре при pH = 10...11.

1.2. Обработка с железен сулфат

При използването на железен сулфат с едновременно алкализиране се получават нетоксични комплексни соли. Когато железният сулфат е с голям излишък, реакцията протича по следния начин:

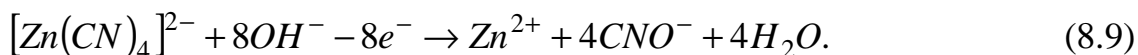
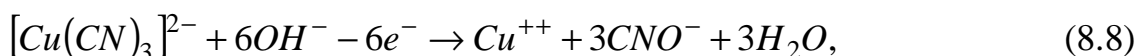
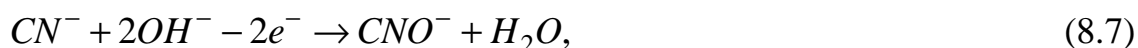


Образуваният се фероцианид пада като утайка.

Установено е, че фероцианидът при попадането му в реките под действието на слънчевите лъчи и водата отделя циановодород.

1.3. Електролиза

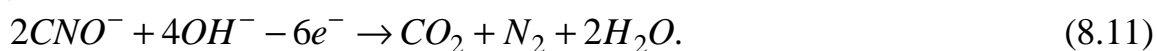
Установено е [173], че при електролиза на ОВ, съдържащи цианови съединения, на анода се извършва електрохимично окисление на циановия йон (CN) и комплексите $[Cu(CN)_3]^{2-}$ и $[Zn(CN)_3]^{2-}$ йони и се образуват цианатни йони съгласно следните уравнения:



Цианатните йони бавно хидролизират и дават нетоксични продукти:



При натрупване на цианатни йони в ОВ протича понататъшно електрохимично окисляване, при което се получават напълно безвредни продукти:



Инсталацията за третиране на циановите води в този случай се състои от електролизна вана с катод от неръждаема стомана и анод от графит или магнетит, монтирани на разстояние един от друг 0,03...0,05 m.

1.4. Йонообмен

Този метод все още много рядко се използва за пречистване на цианови отпадъчни води. Той обикновено се допълва със съоръжения за обезвреждане на филтратата от регенериране на филтрите с хлорни препарати.

1.5. Други методи

Към тях могат да се причислят обработката със сярна киселина с последващо изгаряне на циановодорода, окисляване с калциев перманганат, водороден перексид, озон и др., които не са намерили разпространение.

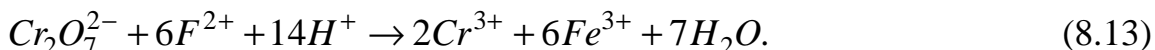
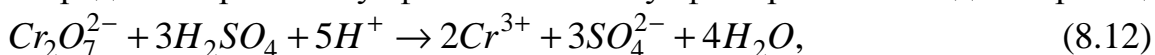
2. Пречистване на хромови отпадъчни води

Хромовите ОВ могат да бъдат пречистени чрез химична обработка, електролиза или йонообмен.

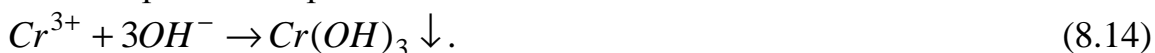
2.1. Химична обработка

Хромът се намира главно в шествалентна форма и не може да бъде утаен чрез коагулация. Затова първо се редуцира в тривалентен, след което се обработва с основа и се утаява като хидроксид.

За редуциране на шествалентния хром се използва главно натриев бисулфат и по-рядко серен диоксид. При обработката на шествалентния хром в кисела среда с натриев бисулфат и железен сулфат протичат следните реакции:



Шествалентният хром се редуцира в тривалентен, който при обработка с основа дава хромов хидроксид.



Последният е слабо разтворим и се утаява.

Инсталацията за пречистване на хромови ОВ трябва да обхваща следните операции:

- а) подкиселяване на ОВ до $\text{pH} = 2 \dots 4$ със сярна киселина;
- б) внасяне на редуктор и разбъркване $3 \dots 5 \text{ min}$;
- в) неутрализация с основа до $\text{pH} = 9 \dots 9,5$;
- г) утаяване в утаител най-малко 2 h .

Неутрализирането и утаяването обикновено се извършва съвместно с останалите ОВ на галваничното отделение.

2.2. Електролиза

Разработени са няколко метода за електрохимично пречистване и регенериране на изтощените хромови електролитни разтвори. При електрохимична обработка от разтвора се отделят тривалентният хром, железото, медта и цинкът и пречистеният разтвор наново се връща в производството. При това се постига $90 \dots 95\%$ регенерация на хромовия анхидрид. Процесът трае $8 \dots 15 \text{ h}$ [163].

2.3. Йонообмен

Йонообменните инсталации се прилагат както за пречистване на ОВ, така и за пречистване на промивни води [173]. За целта се използват йонообменни смоли (АВ-17).

За хромсъдържащи промивни ОВ е препоръчително да се използват слабоосновни анионити.

3. Пречистване на отпадъчни води, замърсени с тежки метали, основи и киселини

Тези води могат да бъдат пречистени по няколко начина:

- а) химична обработка (неутрализация);
- б) йонообмен;
- в) обратна осмоза.

3.1. Химична обработка

ОВ се третират с основа, която взаимодейства с катионите на тежките метали и се получават хидроксиди. При $pH = 8,5 \dots 9,5$ те са слабо разтворими и се утаяват. Обикновено тези води се смесват с останалите води на отделението за галванични продукти – циановите и хромовите, след отделянето на цианидите и шествалентния хром, съвместно се обработват с основа до $pH = 8,5 \dots 9,5$ и се утаяват.

3.2. Йонообмен

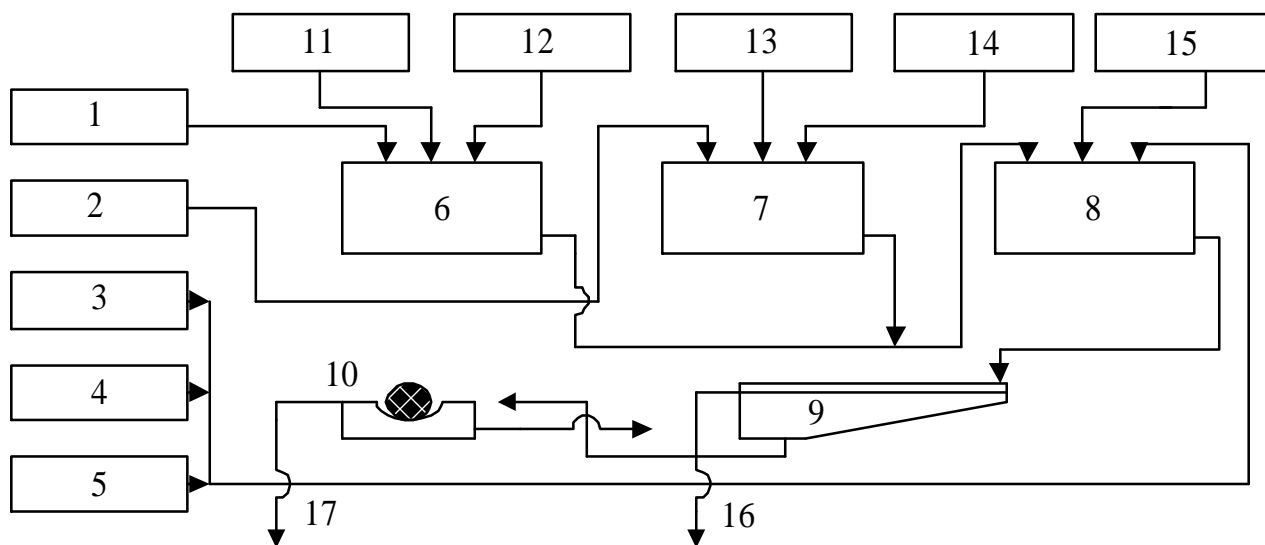
В редица страни ОВ, замърсени с тежки метали, се пречистват с йонообменни филтри.

За извличане на никела се използва йонообменна смола КУ-2, която има йонообменен капацитет $6,2 \dots 6,7\%$. Йонообменният филтър се регенерира с $20 \dots 30\%$ сярна киселина. Полученият продукт се връща в производството.

3.3. Обратна осмоза

Чрез обратната осмоза може да се постигне $96 \dots 98\%$ извличане на различни (мед, цинк, никел и хром) тежки метали. Филтруваната вода може да се върне в производството [174].

На фиг. 8.2 е показана общата схема за канализиране и пречистване на ОВ от галваничните отделения, където обикновено се отвеждат с три самостоятелни канализационни системи: първа – за цианови, втора – за хромови и трета – за кисели, алкални и съдържащи тежки метали ОВ.



Фиг. 8.2. Обща схема за канализиране и реагентно пречистване на отпадъчните води от галванични цехове

- 1 – цианови отпадъчни води; 2 – хромови отпадъчни води; 3 – кисели отпадъчни води; 4 – алкални отпадъчни води; 5 – отпадъчни води, съдържащи катиони на тежките метали; 6 – пречистване на отпадъчните води от цианиди; 7 – пречистване на отпадъчните води от шествалентен хром; 8 – неутрализация на отпадъчните води; 9 – утайтел; 10 – вакуум-филтър; 11 – основа; 12 – хлор; 13 – киселина; 14 – реагент за редуциране на шествалентния хром; 15 – варно мляко; 16 – пречистена отпадъчна вода; 17 – обезводнена утайка

8.6.3. Пречистване на отпадъчни води от термични отделения

Термичните отделения отделят два вида ОВ – отпадъчни разтвори и промивни води. Отпадъчните разтвори от ваните за закаляване в някои случаи съдържат натриев цианид и бариев хлорид. Със същите соли и натриева основа са замърсени и промивните води.

При пречистването на ОВ трябва да бъдат отстранени цианидите и бария. Цианидите се отстраняват, както при отпадъчните води от галваничните отделения с хлор и хлорни препарати.

Барият се отстранява чрез обработка с натриев сулфат:



Получава се натриев хлорид и бариев сулфат, който е трудно разтворим и пада във вид на утайка.

Отпадъчни води, замърсени с масла се отделят при закаляване и при обработване на металите на металорежещи машини, т.к. се използват маслени емулсии. В процеса на работа емулсията се замърсява със суспендирани вещества, част от маслото, влизащо в нейния състав, се окислява и емулсията придобива неприятен мирис.

Отпадъчната емулсия постъпва с рН = 8...9,8 в утайтеля, където престоява 6...7 h. Изплуващото масло преминава в специален резервоар, а падналата утайка – във втори резервоар, откъдето се изпраща на депото. Утаената емулсия се обработва със сярна киселина до рН = 7 и се подава на цетрофугиране, където се отделя допълнително количество масло. В камерата за реакция и утаяване емулсията се коагулира (с около $0,2 \text{ kg/m}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и се разбърква със стъстен въздух, след което се утаява. Коригира се рН на водата (с калциев хидроксид) до 7...8 и се изпраща в канализацията.

8.7. Пречистване на отпадъчни води от текстилните предприятия

Текстилната промишленост се отличава с голямо разнообразие на произвежданата продукция. Като суровина при производството се използват вълна, памук, синтетични влакна, коприна, лен и коноп. Най-голям относителен дял както по отношение на общата текстилна продукция, така и по количеството на образуваните отпадъчни води имат памукотекстилните и вълнотекстилните предприятия.

8.7.1. Отпадъчни води от вълнотекстилните предприятия

Вълната, постъпваща за преработване във фабриките, е замърсена с голямо количество мазнини, пот, пръст, пясък, твърди екскременти, растителни примеси и др., които се отстраняват в перилните за вълна. Получените при изпирането отпадъчни води се отличават с много висока замърсеност. За отделянето на голямото количество мазнини, съдържащи се в отпадъчните

води, както и минерални примеси и влакна, се използват механични, химични и физикохимични методи като подкиселяване, коагулация, сепарационен метод, флотационно-сепарационен метод и др.

Коагулацията се извършва чрез добавяне на калциев хлорид и вар в отпадъчните води при дози 12...20 mg/l. При пречистване на отпадъчни води от перилни за вълна в САЩ също се прилага коагулация и електрофлотация [10]. Като коагулант се използва алуминиев сулфат, при което рН на водата се понижава от 10,5 на 7. Плътността на тока е 3 A/m², а напрежението – 6 V.

8.7.2. Отпадъчни води от памукотекстилните предприятия

В памукотекстилните предприятия основните технологични процеси, които са свързани с образуване на отпадъчни води, се извършват в апретурния и багрилния цехове.

В апретурния цех се извършват следните технологични операции: скробване, обезскробване, изварка, подкиселяване, избелване и мерсеризация.

Отпадъчните води от багрилните цехове се формират при изпускането на отработените разтвори от багренето и при изпирането на текстила. Те съдържат различни по вид и концентрации багрила, химикали, ПАВ, влакна и др.

Отпадъчните води от памукотекстилните предприятия обикновено се пречистват по механичен и физикохимичен начин. За задържане на по-едрите плаващи и влачени материали се предвиждат решетки, а съдържащите се в отпадъчните води влакна се отделят на влакноуловители.

Механичното пречистване води до твърде слабо подобряване на качествата на водите, поради което трябва да се прилага в редки случаи.

Пречистването на отпадъчните води чрез коагулация се прилага широко в практиката, т.к. по този начин се осигурява почти пълно обезцветяване на водите.

Като коагуланти се използват ферихлорид, феросулфат и алуминиев сулфат в дози от 100...500 mg/l. За корегирание на рН в най-подходящите за всеки коагулант граници се използва обикновено вар.

При пречистването на отпадъчните води чрез коагулация по наши и чуждестранни данни се постига пречиствателен ефект в следните граници: обезцветяване – 80...100%, по суспендирани вещества – 70 ...99%, по ХПК и БПК – 55...85%.

8.8. Пречистване на отпадъчни води от кожарски предприятия

Отпадъчните води от кожарските предприятия могат да бъдат разделени главно на две групи - замърсени и условно чисти. Към замърсените ОВ се отнасят водите от основните и спомагателните производства, а към условно чистите - водите от вентилационните инсталации и хладилното оборудване.

Основните замърсяващи компоненти на смесените ОВ от кожарските предприятия са голямото количество трудно загниваеми неразтворени вещества и високото съдържание на замърсителите в разтворено и колоидно състояние – хлориди, танини, белтъчини, кръвен серум, сулфати, органични киселини, багрила, калциева основа, сулфиди, хром и др.

За пречистването на отпадъчните води се налага да се предвидят съоръжения за механично пречистване, което може да бъде последвано от физикохимично или биохимично обработване на водата.

Основните съоръжения, които се използват при механично пречистване са: решетки, сита, маслозадържатели, усреднителни и утайтели.

Коагулацията се използва за да се отстрани основната част от суспендираните вещества, хрома и сулфидите и да се намали БКП и ХПК от порядъка на 60...80%. Като основни коагуланти могат да се използват железни и алуминиеви соли в дози обикновено 300...1200 mg/l [10].

Пречистването на отпадъчните води от кожарските предприятия протича много успешно при прилагане на метода електрокоагулация в съчетание с електрофлотация. Също така за пречистване може да се използва димен газ. Този метод се прилага в редица страни. Същността му се заключава в използването на съдържащите се в димните газове CO_2 и SO_2 за неутрализация на силно алкалните води и отстраняването на съдържащите се в тях сулфиди.

За биохимичното пречистване на отпадъчните води от кожарските заводи се използват биофилтри, биобасейни с различно натоварване на утайката, а така също окислителни ровове, биологични езера и др.

8.9. Пречистване на отпадъчни води от целулозно-хартиената промишленост

Целулозно-хартиената промишленост обхваща предприятията за производство на хартия и продукти – дървесна маса, полуцелулоза и целулоза. Като суровина за производството на полупродукти се използват иглолистна и някои видове широколистна дървесина, а така също и слама.

Производствата от които се образуват ОВ са следните:

- а) производство на дървесна маса;
- б) производство на полуцелулоза;
- в) производство на сулфатна целулоза;
- г) производство на сулфитна целулоза;
- д) производство на целулоза от слама;
- е) производство на хартия;
- ж) производство на картон.

ОВ от производство на целулоза и хартия според характера на замърсяването им и прилаганите методи за пречистване могат да бъдат разделени на няколко групи:

1 група – Лугосъдържащи ОВ. Те съдържат големи количества разтворени органични и неорганични вещества, които се получават в резултат на варене и

промиване на целулозата и полуцелулозата и отделенията за избелване на целулозата.

2 група – ОВ, замърсени главно със суспендирани вещества (целулозно влакно и пълнители) и малко количество разтворени вещества, постъпващи от отделенията за сортиране и обезводняване на целулозата и от фабриките за производство на хартия и картон.

3 група – Лошомиришещи ОВ. Те съдържат различни серни съединения и др. органични и неорганични замърсяващи вещества. Лошомиришещи ОВ постъпват от варилните цехове за производство на сулфатна целулоза и от отделенията за регенериране на черна луга.

4 група – Коросъдържащи, които са замърсени с парчета от кората, суспендирани и известни количества разтворени органични вещества. Те постъпват от отделенията за обелване на дървесината.

5 група – Хлоросъдържащи ОВ, които се образуват при приготвяне на разтвори за избелване на целулозата. Те са замърсени със свободен и свързан хлор, продукти, получени при хлорирането на целулоза, солна или сярна киселина и др.

6 група – ОВ, съдържащи утайки от регенериране на лугата и сгурия. Първите се образуват при утаяване на зелената луга в отделението за регенериране на черната луга, а сгурията – от ТЕЦ с твърдо гориво.

7 група – Условно чисти води, които се отделят от охлаждане на различни машини. Те имат само повишена температура.

8.9.1. Пречистване на коросъдържащи отпадъчни води

Тези води са замърсени с кори, суспендирани вещества, пясък и влакна и разтворени вещества и затова се пречистват на локална пречиствателна станция. Едрите парчета кора се отделят на водоотделителни барабани или дрениращи транспортъри, след което се обезводняват на преса и се изгарят. Водата, замърсена с дребни парчета от кора и др. суспендирани вещества, се обезводняват на барабанни филтри от типа "Вако". Добър пречиствателен ефект се постига при пречистването на тези ОВ и с радиални утаители, но се изисква голяма площ (извън цеха).

8.9.2. Пречистване на влакносъдържащи отпадъчни води

За хващане на целулозните влакна и пълнителите в предприятията се използват различни инсталации, работещи на принципа на филтрация (различни филтри), флотация и утаяване.

Използват се два типа филтри – "Вако" и "Кинцле", при които филтрацията се извършва през непрекъснато движеща се мрежа с предварително създаден слой от целулозно влакно.

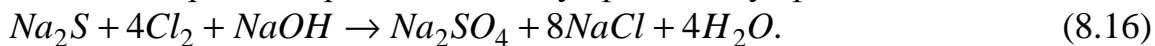
Използваните флотационни влакноуловители в целулозно-хартиената промишленост са напорни и вакуумни.

8.9.3. Пречистване на лошомиришещи отпадъчни води

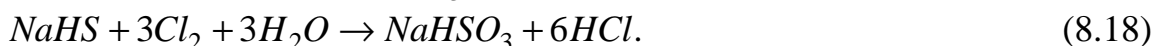
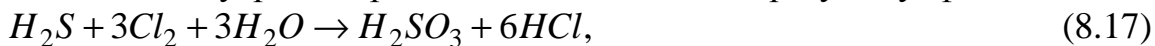
За пречистване на ОВ, съдържащи серни съединения в практиката се използват следните методи: аерация с въздух, обработка с пара и окисление с хлор.

В производствени условия се прилага пречистване на ОВ чрез хлориране. Той се базира на окислението на серните съединения от хлора.

В алкална среда хлорът окислява сулфида до сулфат :



В кисела и неутрална среда е възможно да се образува сулфит:



Тъй като този метод не позволява връщане на сярата в производството се препоръчва да се използва за допречистване на пречистената чрез аерация ОВ.

8.9.4. Пречистване на лугосъдържащи отпадъчни води

Дори и след пречистване на локални инсталации отделните потоци съдържат известно количество суспендирани вещества, поради което обикновено разделно или общо се подлагат на механично пречистване и то главно в радиални утайтели.

ОВ от целулозно-хартиената промишленост, макар и трудно (поради наличие на трудно окисляващи се и токсични вещества), се поддават на биохимично пречистване.

Установено е, че те могат да бъдат пречистени успешно както чрез изкуствено (аеробно и анаеробно), така и чрез естествено биохимично пречистване.

Химичното пречистване най-често се прилага за отстраняване на колоидните и разтворени вещества в ОВ от производството на целулоза. В някои случаи се прилага като самостоятелен метод за цялостно пречистване, а в др. като допълнителен метод главно за обезцветяване на биохимично пречистените ОВ.

При химичното пречистване се използва сярна киселина, алуминиев сулфат, железен хлорид, железен сулфат и калциев хидроксид, а така също и различни флокуланти. Установено е, че чрез коагулация могат да бъдат пречистени и обезцветени както предварително биохимично пречистени ОВ, така и непречистени ОВ.

8.10. Пречистване на отпадъчни води от химическата промишленост

Отпадъчните води от химическата промишленост имат сложен състав, т.к. съдържат разнообразни органични и неорганични съединения. Това разнообразие е свързано с използваните суровини, с технологичния процес, със

степената на неговото усвояване и не на последно място с комбинацията от цехове с различни производства, разположени върху заводската територия, чиято канализация поема всички ОВ.

8.10.1. Източници на отпадъчни води

Основните производства от които се образуват ОВ са:

- а) производство на амоняк;
- б) производство на HNO_3 ;
- в) производство на карбамид;
- г) производство на сярна киселина;
- д) производство на фосфорна киселина и суперфосфат;
- е) производство на синтетични алкохоли;
- ж) производство на капролактам.

8.10.2. Методи за пречистване на отпадъчни води

1. Методи за отстраняване на флуор

При висока концентрация на флуорните йони се прилага варовият метод, основаващ се на утаяване на тези йони под формата на малко разтворимия CaF_2 . Допустимата санитарно-хигиенна норма за флуора във водоемите е $1...1,5\text{ mg/l}$.

Степента на обезфлуоряването зависи от началната концентрация на флуорните йони, от излишъка на калциеви йони (рН на средата), от времето на утаяване, вида на флуорсъдържащите съединения, а също така и от солевия състав на ОВ.

При пречистването се извършват следните химични реакции:



Когато е необходимо по-дълбоко обезфлуоряване на ОВ, варовият метод може да се комбинира с други методи за обезфлуоряване, представляващи второ допълнително допречистване.

Допълнително допречистване се прилага за отстраняване на флуора от води в концентрации до 40 mg/l и се основава на извличане на флуорните йони чрез йонообменни смоли (анионити), чрез сорбция върху активиран алуминиев оксид или чрез химично утаяване на флуора с използване на фосфатни реагенти.

2. Методи за отстраняване на арсен

Отстраняването на арсена от отпадъчните промишлени води се извършва чрез дестилация (под формата на AsH_3), екстракция, утаяване и съутаяване, сорбция и йонообмен. Първите два метода се използват рядко, обикновено при малки водни количества.

3. Методи за отстраняване на амоняк и амониеви съединения

За отстраняване на азотни съединения от ОВ се разработват физични, химични и биохимични пречиствателни методи, които очертават следните направления за пречистване:

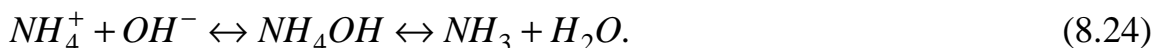
- Отдухване на амоняка при високи стойности на рН;
- Отстраняване на нитратния и амонячния азот с подходящи йонообменни смоли;
- Биологична нитрификация и денитрификация на нитратите до азот-газ;
- Други методи (хлориране, обратна осмоза, електролиза и др.).

Интерес представлява отдухването на амоняка с въздух. Процесът се основава на равновесието



което при рН над 7 се измества надясно.

При повишена стойност на рН между 10 и 11 излишъкът от хидроксидни йони образува амониев хидроксид и горното уравнение по-пълно може да се представи чрез равновесието



Отстраняването на амоняка изтегля равновесието на дясно. Това се постига чрез продухване на въздух през алкалния разтвор на амониевите соли, при което образувания при висока рН-стойност амоняк се отдухва, т.е. извършва се газоотделяне. В случая газоотделянето като пречиствателен метод представлява отстраняване от водите на замърсявания, в частност амониеви соли, чрез превръщането им в летлив продукт (амоняк) в резултат на горепосочената химична реакция.

Основен недостатък на този метод е високата разтворимост на амоняка във водата, т.е. силно намаляване на летливостта на амоняка при температурни понижения. Това особено ясно е изразено при отстраняването му чрез охладителни кули през зимния период на тяхната работа.

8.11. Пречистване на отпадъчни води от нефтодобивната и нефтопреработвателната промишленост

Нефтодобивната промишленост обхваща предприятията за добиване и подготовка на суровия нефт. Нефтопреработвателната промишленост обхваща предприятията, които преработват суровия нефт и получават различни деривати. И двата вида предприятия – нефтодобивните и нефтопреработвателните, използват вода за различни цели и отделят известни количества ОВ, които са замърсени с нефт, нефтопродукти и др. замърсяващи вещества.

За пречистване на производствените отпадъчни води се използват механични, физикохимични и биохимични методи.

Механичните методи се прилагат за отстраняване на грубите твърди и течни (нефт и нефтопродукти) примеси. За задържане на грубите примеси се

използва утаяване в различни съоръжения, а за случайно попаднали груби примеси – решетка.

Минералните частици се отделят в пясъкозадържатели. В тях изплуват и се отделят и най-едрите капки нефт и нефтопродукти, а по-малките се отделят в нефтоуловители и резервоари за допълнително утаяване.

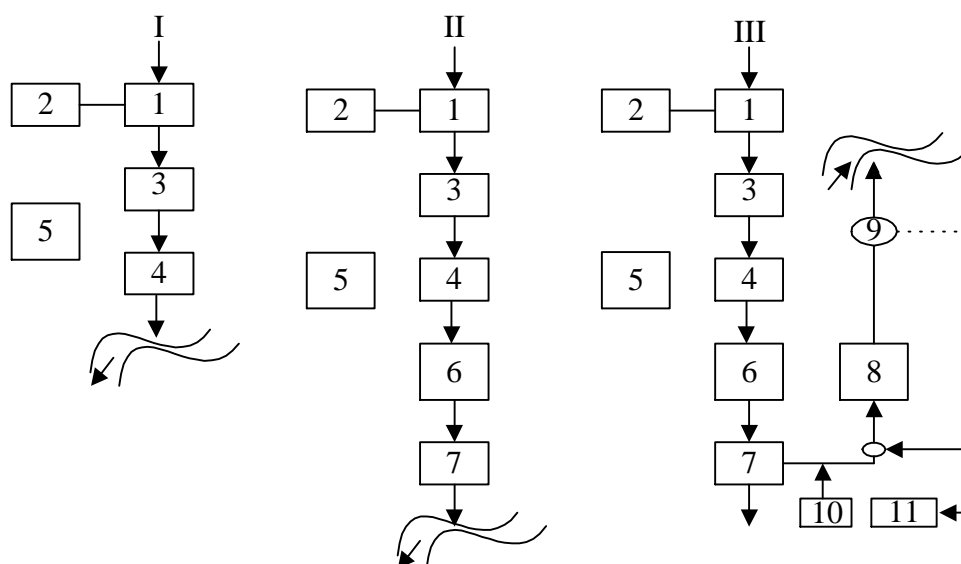
Финодиспергираните нефтени частици обикновено се отстраняват чрез напорна флотация при добавка на известно количество коагулант (алуминиев сулфат, железен хлорид съвместно с калциев хидроксид). За същата цел се използват и пясъчни филтри.

Киселите и алкалните ОВ и водите, съдържащи серни съединения, се подлагат на физикохимично пречистване (неутрализиране на киселите и алкалните води и окисляване на серните съединения). Преминалата механично и физикохимично пречистване отпадъчна вода съдържа значително количество разтворени нефтопродукти и др. органични вещества, поради което обикновено се нуждае от допълнително пречистване.

Разтворените органични вещества се отстраняват чрез биохимично пречистване. То се извършва в различни конструкции биобасейни, окислителни езера и по-рядко в биофилтри, но в повечето случаи ОВ се пречистват биохимично самостоятелно.

При особено високи санитарни изисквания се налага биохимично пречистените ОВ да бъдат допречистени. За тази цел се прилага обработка с озон или филтрация през микросита.

На фиг. 8.3 са показани схеми за пречистване на ОВ от нефтодобивни предприятия, като първата схема се прилага при заустване на ОВ в мощен водоприемник, а третата – при изискване за много висока степен на пречистване.



Фиг. 8.3. Схеми за пречистване на отпадъчни води от нефтодобивни предприятия

- 1 – дъждопреливник; 2 – аварийен резервоар; 3 – пясъкозадържател; 4 – нефтоуловител;
 5 – басейн за утайки, замърсени с нефт; 6 – резервоар за допълнително утаяване;
 7 – пясъчни филтри или флотационна инсталация; 8 – биобасейн; 9 – вторичен утайител;
 10 – реагентно отделение; 11 – изсушителна площадка за излишна активна утайка

8.12. Пречистване на отпадъчни води от фармацевтичната промишленост

Производството на лекарствени препарати може да се раздели на две основни групи:

а) производство на биосинтетични антибиотици (пеницилин, стрептомицин, тетрациклин и др.);

б) производство на различни химико-фармацевтични (синтетични и полусинтетични, органични и неорганични) препарати.

При производството на химико-фармацевтични препарати водата се използва главно за миене на оборудването и помещенията, а също за охлаждане на редица технологични инсталации. Разходът на вода зависи от вида на производството, вида на използваната суровина и схемата на водоснабдяване.

Заводите за производство на биосинтетични антибиотици отделят два вида производствени отпадъчни води: замърсени и условно чисти. Замърсени ОВ се отделят от цеховете за ферментация, филтрация, отделяне и химично печистване, а така също от цехове за оформяне на готовата продукция. Условно чисти (незамърсени) ОВ се отделят от компресорите и хладилните инсталации.

Химико-фармацевтичните предприятия отделят също два вида производствени отпадъчни води: замърсени – от операциите филтруване, утаяване и др., и незамърсени – от компресорните и хладилните станции и охлаждане на технологичното оборудване.

Отпадъчните води от производството на лекарствени препарати са силно замърсени и обикновено се нуждаят от третиране както при заустването им във водоприемник, така и в градска канализация. Като крайна степен на третиране се прилага биохимичното пречистване. Тъй като рН и съставът на ОВ силно варира, същите предварително се усредняват. При ниско рН водите предварително се неутрализират и утаяват.

При усредняването и неутрализирането на отпадъчните води БПК се снижава с около 15%. След това обикновено ОВ се подават на биохимично пречистване – самостоятелно или съвместно с градските ОВ. Пречистването им се извършва в биобасейни, биофилтри и окислителни езера.

Когато замърсените ОВ се изпращат в градската канализация, обикновено се пречистват частично на локалната пречиствателна станция.

8.13. Пречистване на отпадъчни води от животновъдството

В животновъдството водата се използва главно за:

а) приготвяне на храна във фуражната кухня;

б) водопой на животните, който се извършва чрез коритата или автопоилки;

в) измиване на подовете на помещенията;

г) промиване на каналите в производствените сгради.

Отпадъчните води се образуват от смесване на отделяните екскременти с водата, използвана за миене на помещенията и хидравличния транспорт, заедно с водата от неизправните автопоилки и неизползваната храна. Те се характеризират с много високо замърсяване със суспендиращи, колоидни и разтворени вещества и големи количества биогенни елементи - азот, фосфор, калий и имат ценни напоителни качества (отпадъчните води от кравеферми и телчарници).

Суспендираните вещества могат да бъдат отстранени чрез различни съоръжения за механично пречистване: утайтели, сита и центрофуги. Колоидните и разтворени вещества от своя страна се отстраняват чрез прилагане на различни методи за биохимично пречистване: естествени и изкуствени - аеробно и анаеробно. Част от същите могат да бъдат отстранени и чрез физикохимично преобразуване - коагулация и електрокоагулация.

От механичното пречистване пречиствателния ефект по суспендиращи вещества е 75%, а по БПК – 40%, а от биофилтрите - пречиствателния ефект по БПК достига до около 90%, но средно е 75%, а по ХПК – 70% [175].

Резултатите от проведените у нас изследвания показват, че основната част от замърсяващите вещества могат да бъдат отстранени чрез коагулация. Като коагуланти могат да бъдат използвани железен хлорид, алуминиев сулфат, калциев хидроксид.

Електрокоагулацията отделя много добре суспендираните и разтворените вещества и почти напълно обеззаразява водата.

8.14. Пречистване на отпадъчни води от млекопреработващи предприятия

Млекопреработващите предприятия произвеждат различни млечни продукти като пастьоризирано прясно мляко, кисело мляко, различни видове сирене, масло, кашкавал и др.

Производствената дейност на млекопреработващите предприятия е свързана с образуването на замърсени и условно чисти води.

Замърсени ОВ се получават при измиване на технологичното оборудване, съдовете за транспортиране на млякото (бидони и цистерни) и подовете на производствени помещения, от пералните към предприятията и др.

Отпадъчните води от млекопреработващите предприятия са замърсени предимно с остатъци от мляко и млечни продукти, повърхностноактивни вещества (ПАВ), използвани за измиване на съдовете и технологичното оборудване, както и с неголямо количество минерални частици, получени от измиване на бидоните и подовете. Голямата концентрация на замърсителите от органичен произход определя високата стойност на биологична потребност на кислород (БПК) на отпадъчните води. Условно чисти отпадъчни води се образуват от охлаждането на млякото, кондензаторите на хладилните и

силовите инсталации, както и на вакуум-апаратите. Те се пречистват по механичен, физикохимичен и биохимичен път.

При механичното пречистване на отпадъчните води освен решетки може да се наложи използването на пясъкозадържатели, маслозадържатели, утайтели и избистрители-изгниватели.

От физикохимичните методи се използва коагулацията. Чрез нея се получава много добро пречистване на протеините и мазнините, но намаляването на млечната захар е незначително. Дозите на коагулиращите вещества се определят по експериментален път. Те могат да се приемат в границите 100...1000 *mg/l* химична потребност от кислород (ХПК) [10]. Пречиствателният ефект по суспендирани вещества се изменя 70...85% при доза на основните коагуланти - алуминиев сулфат или ферихлорид 100...700 *mg/l* и вар - 150...1000 *mg/l*.

Биохимичното пречистване на отпадъчните води от млекопреработващите предприятия има широко приложение в практиката. За целта се използват биофилтри, биодискове, окислителни ровове, окислителни езера и др. Пречиствателният ефект на рововете по отношение на БПК варира 95...99% [10].

8.15. Пречистване на отпадъчни води от месокомбинати

Отпадъчните води от месокомбинатите се отличават с висока замърсеност. Те се образуват от следните места, производствени цехове или технологични операции:

- а) оборите, където пребивават постъпилите за клане животни;
- б) помещенията за къпане на животните преди клането им;
- в) кланичните зали;
- г) цеховете за колбаси;
- д) отделенията за карантина;
- е) миячните отделения;
- ж) хладилните камери.

По характер на замърсеност ОВ могат да се разделят на води, съдържащи мазнини (от цеховете за колбаси и отделенията за карантина), несъдържащи мазнини (от оборите, помещенията за къпане на животните, кланичните зали, битовите отпадъчни води и др.) и условно чисти. При определени условия с оглед тяхното пречистване може да се окаже целесъобразно самостоятелното отвеждане на първите два вида ОВ.

Най-често месокомбинатите се намират в чертите на населените места, затова като първа възможност винаги трябва да се разглежда локалното третиране на ОВ с оглед включването им в градската канализация и съвместното им обработване с битовите отпадъчни води на обща пречиствателна станция.

Съобразно конкретните условия ОВ от месокомбинатите могат да бъдат подложени на механично, физико-химично или биохимично третиране.

Механичното пречистване е наложително във всички случаи. Чрез него се извличат ценни технически продукти и се намаляват концентрациите на замърсителите, които затрудняват по-нататъшното пречистване на ОВ.

Една съществена част от замърсителите на ОВ от месокомбинатите се намират в колоидно състояние, поради което се отстраняват добре чрез коагулация. При използване на железни и алуминиеви соли в дози 100...200 *mg/l* и вар 300...800 *mg/l* може да се постигне отстраняване на суспендираните вещества 65...99% и намаляване на БПК 50...96%. За по-интензивно протичане на пречиствателните процеси могат да се използват полиелектролити (флокуланти) в дози 0,5...2% от дозите на основните коагуланти, с което се постига подобряване ефекта на пречистване.

При биохимичното пречистване на ОВ могат да се прилагат всички известни методи, като те се определят в зависимост от количеството на ОВ.

8.16. Пречистване на отпадъчни води от екарисажи

Екарисажите са предприятия за преработка на животински трупове, конфискати и отпадъци от животински произход, получени в кланици, месокомбинати, люпилни и др.

ОВ от екарисажите биват два вида: с нечиста и чиста фаза. Първият вид се получава от трупната зала, склада за кожи, миенето на колите пренасящи суровината и битовите помещения към тази част на производството.

Вторият вид ОВ се получават от кондензаторите, от измиване на производствените помещения и от санитарните прибори към чистата фаза на производството.

Съставът на ОВ от екарисажи показва, че те трябва да бъдат подложени на пречистване преди изпускането им във водоприемниците. Степента на това пречистване зависи от характера на водоприемника. Най-често прилаганите методи за пречистване са механичните и биохимичните методи.

Съоръженията, които се използват при механичното пречистване са: маслозадържател, двуетажни и хоризонтални утайтели. За маслозадържателите трябва да се предвидят аерируеми не само с оглед увеличаване ефекта от маслозадържането, но и да бъде предотвратено отлагането на утайки по дъното им.

При биохимичните методи за пречистване в естествени условия, могат да се използват окислителни езера, когато се разполага с достатъчно вода за разреждане и езера за зарибяване. По-често намират приложение биохимичните методи на пречистване при изкуствени условия, които се осъществяват посредством биобасейни, биоровове, биофилтри с пластмасов пълнеж и др.

8.17. Пречистване на отпадъчни води от предприятията за плодови и зеленчукови консерви

Отпадъчните води от консервните предприятия са много променливи по количество и режим на отичане и състав в зависимост от продукцията, която се изменя през различните сезони. Те се образуват при следните технологични операции:

- хидравлично транспортиране на плодовете и зеленчуците;
- почистване, обелване или нарязване на суровината;
- термична обработка;
- заливане на консервите със сокове и сиропи;
- пастьоризация на консерви;
- измиване на бутилки, буркани и други съдове, както и на подовете на помещенията.

Основни замърсяващи вещества на отпадъчните води от консервните комбинати са пръст, пясък, отпадъци от плодове и зеленчуци, както и твърде голямо количество замърсители от органичен произход в разтворено и колоидно състояние. Замърсеността на отпадъчните води зависи в най-голяма степен от вида и количественото съотношение на преработваната суровина и получаваната продукция, както и от възприетата технология за обработка на изразходваното водно количество, но при всички видове отпадъчните води имат тенденция за загниване.

За пречистване на отпадъчните води се прилагат механични, физикохимични и биохимични методи:

При механичното пречистване на отпадъчните води се задържат и отстраняват съдържащите се в тях растителни отпадъци, като корени, стебла, листа, люспи, семки, пясък, пръст и др. За целта се използват различни конструкции решетки, сита, пясъкозадържатели и утаители.

От физикохимичните методи най-често използвани са коагулацията и флотацията. Коагулацията се прилага, когато е необходима по-висока степен на пречистване. Дозите на коагулиращите средства са 50...900 mg/l.

Биохимичното пречистване на този вид отпадъчни води е свързано с редица затруднения, обусловени от сезонния характер на предприятията и променливия режим на отичане на водите. При прекъсване работата на предприятията и спиране на притока на отпадъчна вода, създадената в съоръженията микрофлора загива. Когато предприятията и съоръженията започнат производствена дейност, съоръженията за биохимично пречистване трябва отново да преминат през пусков период, за да се въведат в нормална експлоатация. През това време предприятията фактически изпускат непречистени води [10].

8.18. Пречистване на отпадъчни води от захарни заводи

В зависимост от своя произход и степен на замърсяване производствените отпадъчни води от захарните предприятия обикновено се делят на три категории.

Към първата се отнасят слабо замърсените води от изпарителите, вакуум-изпарителите, вакуум-филтрите и т.н. Тези отпадъчни води съдържат следи от захар, известно количество амоняк, летливи органични вещества и имат температура около 44°C.

Втората категория включва отпадъчни води от хидротранспорта и измиването на цвеклото. Те съдържат пръст, парчета корени, цвеклови отломки и др.

В третата категория са включени киселите отпадъчни води от дифузьорите, от измиване на реакторите, филтърните платна на филтър-пресите и др.

Барометричните отпадъчни води (от I категория), които се отличават със слабо замърсяване и висока температура, затова се изпращат за охлаждане на охладителните кули или басейни. Охладените води се хлорират с около 3 mg/l хлор, след което се подават за обратно използване.

Отпадъчните води от хидротранспорта (II категория) обикновено се подлагат на механично пречистване, след което се хлорират и се изпращат за обратното използване. Най-често се използват следните съоръжения: решетка, камъкозадържатели, пясъкозадържатели, задържатели за цвеклови корени и отломки, и утаители или хидроциклони.

Дифузните отпадъчни води (от III категория) имат високо органично замърсяване, което лесно може да се отстрани по биохимичен път.

8.19. Пречистване на отпадъчни води от винарските заводи

Към винарската промишленост се отнасят предприятията за производство на вина, ракия и различни видове силно концентрирани спиртни напитки.

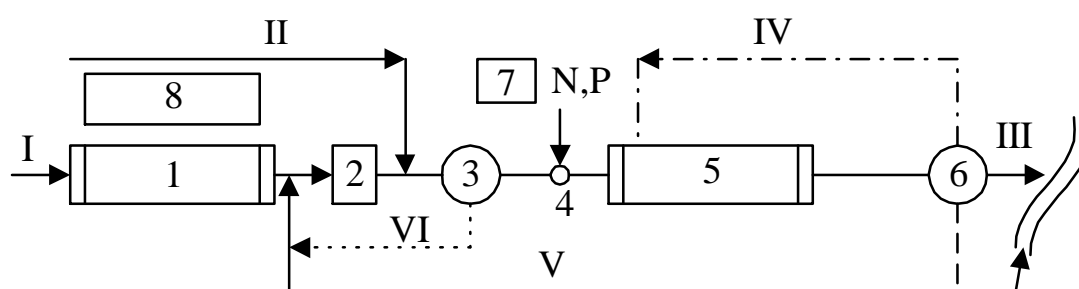
Винарните предприятия се състоят от следните производствени отделения: отделение за ферментация, спиртоварна, отделение за производство, миячно отделение, отделение за бутилиране, склад за готовата продукция, изба и котелно.

В заводите се отделят два вида ОВ: производствени, които са замърсени, и условно чисти (изпускат се от хладилниците, охлаждането и спиртоварните отделения) и битови.

ОВ от предприятията на винарската промишленост са замърсени главно с органични разтворени и суспендирани вещества. Те могат да се пречистват биохимически както при естествени условия (на напоителни или филтрационни полета, в окислителни езера или акумулиращи резервоари с последващо използване на водите за наторяване), така и при изкуствени условия (в

биобасейни и биофилтри). Тези ОВ са сравнително бедни на биогенни елементи и затова при тяхното изкуствено биохимично пречистване трябва да бъдат внасяни азот и фосфор до достигане на съотношението $BPK_5:N:P = 100:5:1$. Овен това те имат и слабо кисела реакция, което налага да се алкализират предварително до рН около 7. Това може да се извърши с калциев хидроксид или др. основа. При съвместно пречистване с достатъчно количество градски ОВ не е необходимо изкуствено внасяне на биогенни елементи.

На фиг. 8.4 е показана схема в случаите когато липсва градска канализация и площи за напояване. Тази схема е сравнително най-скъпа и към нея трябва да се прибегва само когато няма друга възможност. При включването на БОВ схемата трябва да се допълни и със съоръжения за обеззаразяване на водата.



Фиг. 8.4. Схема за механично и биохимично пречистване на отпадъчни води от предприятия за производство на ракии от плодова каша

1 – изравнителен резервоар за отпадъчна вода от дестилационното отделение;

2 – центрофуга; 3 – първичен утайтел; 4 – смесителна шахта; 5 – биобасейн;

6 – вторичен утайтел; 7 – реагентно отделение; 8 – площадка за обезводняване на утайка

I – отпадъчна каша от дестилационното отделение; II – други отпадъчни води;

III – пречистена отпадъчна вода; IV – рециркулираща активна утайка;

V – излишна активна утайка; VI – утайка от първичния утайтел.

8.20. Пречистване на отпадъчни води от бирени фабрики

Отпадъчните води от бирените фабрики (със собствено производство на малц) се образуват при:

- а) измиване, накисване и кълнене на ечемика;
- б) измиване на технологичното оборудване – котлите за варене на пивната мъст, резервоарите за ферментация, бъчвите, бутилките и др.;
- в) разливане и бутилиране на бирата;
- г) охлаждане на пивната мъст;
- д) измиване на подовите помещения.

Постъпилите в неголеми водоприемници непречистена ОВ от бирените фабрики имат неблагоприятни последици, които се изразяват в изчерпване на разтворения кислород, образуването на сероводород, бързото размножаване на гъбички и образуването на утайка.

Замърсеността на ОВ е от такова естество, че е възможно прилагането на всички известни методи за биохимично пречистване както при естествени, така и при изкуствено създадени условия. Включването на ОВ в градската канализация и съвместното им пречистване с битовите води е възможно след подходящо локално третиране с оглед да не нарушат предявяваните в такива случаи изисквания. Промислените ОВ, изпращани в градската канализация, не трябва да съдържат едри неразтворени вещества, поради което във всички случаи е наложително на площадката на предприятието да се предвиждат решетки или сита. Задържаните отпадъци в прясно състояние се използват за храна на животни.

При самостоятелно пречистване на ОВ от бирени фабрики най-често се прилагат съоръжения за механично и биохимично пречистване.

Механичното пречистване на ОВ се осъществява посредством решетки, сита, песъкозадържатели и утаители.

Когато са налице подходящи почвени и хидрогеоложки условия, е целесъобразно пречистването на ОВ да се извършва чрез използването на напоителни и филтрационни полета.

За пречистване на неголеми количества ОВ могат да се прилагат и окислителни ровове при спазване на необходимите технологични изисквания за тяхната нормална работа.

РЕЧНИК

на използваните термини и определения във втори раздел

1. **Абсорбция** (*Absorption*) – Процес на избирателно поглъщане на един или няколко компоненти на газови смеси с течен поглъстител, наречен абсорбент.
2. **Адсорбция** (*Adsorption*) – Спонтанно преразпределяне на компонентите на една система между граничната повърхност на две фази и техния обем.
3. **Адхезия** (*Adhesion*) - Спонтанен необратим процес на взаимодействие между две фази (от които едната е течна), в резултат на което настъпва намаляване на повърхностната енергия (конкретно повърхностно напрежение).
4. **Барботиране** (*Bubbling*) – Пропускане на газови и парни мехурчета през слой течност.
5. **Газопречистване** (*Gas cleaning*) - Разделяне на газови нееднородни системи на съставни части с цел отстраняването на твърди, течни или газообразни (пречещи) примеси.
6. **Газопречистване – мокро** (*Wet gascleanig*) – Пречистване на газа от газо- и паро-образни примеси с използване на течни поглъщатели или дребни частици с помощта на течност.
7. **Градиент** (*Gradient*) - Диференциално изменение на дадена величина при приета начална стойност за единица друга зададена величина.
8. **Дебит** (*Flow intensity*) - Количество флуид, преминаващо през дадено сечение на потока за единица време.
9. **Десорбция** (*Desorption*) – Процес на отделяне на разтворената компонента (компоненти) от отработения сорбент.
10. **Дестилация** (*Distillation*) – Разделяне на кипящи течни смеси чрез частичното им изпарение с последваща кондензация на образуваните пари.
11. **Диализа** (*Dialysis*) – Разделяне на колоидно и истински разтворени частици в разтвор с помощта на полупроницаема мембрана.
12. **Диспергиране** (*Dispersion*) – Процес на разпределяне на една фаза в друга с образуване на нееднородна система.
13. **Дифузия** (*Molecular diffusion*) - Пренасяне на маси вещество под действието на концентрационен градиент частица по частица.
14. **Добив** (*Yield*) - Отношение на количеството продукт, практически получен в резултат на реакцията, към теоретически възможно.
15. **Екстракция** (*Extraction*) – Процес на извличане на един или няколко компонента от техните течни или твърди смеси с помощта на течност (разтворител).
16. **Електродиализа** (*Electrodialyse*) – Аналитично разделяне на две или повече вещества в разтвор, колоидна система или суспензия под действието на електрическо поле.
17. **Емулсия** (*Emulsion*) - Дисперсна система, състояща се от две или повече несмесващи се течности, едната от които е разделена (емулгирана) в другата във вид на по-големи или по-малки капки.

18. **Енергия** (*Energy*) - Обща количествена мярка на взаимодействието и движението.

19. **Енергия вътрешна** (*Internal energy*) - Сума от потенциалната енергия на взаимодействието на всички частици, които изграждат една система, и от кинетичната енергия на тяхното движение, която зависи от термодинамичното състояние на системата.

20. **Енергия кинетична** (*Kinetic energy*) - Енергията, свързана с движението на дадена система като цяло, определяща изменението и спрямо някаква външна координационна система.

21. **Енергия потенциална** (*Potential energy*) – Енергията, свързана с взаимодействието на дадена система като цяло с външни силови полета.

22. **Енталпия** (*Enthalpy*) – Величина характеризираща състоянието на дадена система, изразяваща сумата от вътрешната и потенциалната енергия на налягането.

23. **Ентропия** (*Entropy*) – Термодинамична функция на състоянието, която показва как се разделя енергията при преминаването на системата от едно състояние в друго.

24. **Избистряне** (*Clarification*) – Пречистяване на течност вследствие разликата в специфичните тегла на дисперсната фаза и дисперсната среда.

25. **Изпаряване** (*Evaporating*) – Процес на преминаване на разтворителя от течно в парообразно състояние при налягане на парите му, еднакво с външното.

26. **Изпарение** (*Evaporating*) – Преминаване на веществото от течно в газообразно състояние в резултат на парообразуване от свободната му повърхност.

27. **Йонообмен** (*Ion exchange*) – Процес на обмяна на йони между разтворител и йонообменник (течно или твърдо вещество, което е неразтворимо в средата), съдържащ йони, и със способност за обмен с други йони със същия знак на заряда в разтвора.

28. **Катализатор** (*Catalyst*) – Веществото (или композиция от вещества), ускоряващо протичането на един или друг елементарен стадий на химичен процес, като излиза всеки път непроменено от него.

29. **Кипене** (*Boiling*) – Преминаване на веществото от течно състояние в парообразно в резултат на парообразуване в целия обем при температура на кипене.

30. **Класификация** (*Classification*) – Утаителен процес, при който разделянето на нееднородни системи се дължи на различна утаителна скорост на частиците.

31. **Коагулация** (*Coagulation*) – Процес на нарушаване стабилността на колоидната система, при който настъпва непосредствено сливане на частиците при удари между тях.

32. **Коалиценция** (*Coalescence*) – Смесване на отделни капчици в дадена система в агрегати до микрофаза, при която емулсията се пресича.

33. **Колоиди** (*Colloids*) – Системи, които съдържат молекули и полимолекулни частици, чийто размер е между 2 nm и $2\text{ }\mu\text{m}$.

34. **Компримиране** (*Compression*) – Сгъстяване на въздух, газ или парогазови смеси под действието на механични сили.
35. **Конверсия** (*Conversion*) – Процес на преработка на газови смеси с цел изменение на състава на изходната смес.
36. **Конвекция** (*Convection*) – Процес, характеризиращ се с движение на частици, определено от преместването и взаимното разместване на отделните части на материала.
37. **Кондензация** /втечняване на газовете/ (*Gas liquefaction*) – Преминаване на веществото от парообразно в течно състояние чрез отвеждане на топлина от системата.
38. **Концентрация** (*Concentration*) – Величина, отразяваща съдържанието на дадена съставна част в определено количество смес или разтвор.
39. **Кристализация** (*Crystallization*) – Образуване и растеж на кристали от стопилка, разтвор или газова фаза.
40. **Мъгла** (*Fog*) – Нееднородна газова система, в която са диспергирани частици с размери $0,3...3 \mu m$ от течна или твърда фаза в резултат на химично, топлинно или физично взаимодействие.
41. **Обезводняване** (*Denaturing*) – Отстраняване на водата, съдържаща се във веществото в свободно, несвързано състояние, а също кристализационната вода от кристалохидратите.
42. **Омокряне** (*Wetting*) – Спонтанно намаляване на повърхностното напрежение, което характеризира взаимодействието на различни фази, но те да са поне три и да няма условия за кондензиране.
43. **Параметър технологичен** (*Parameter of technology*) – Величина, характеризираща даден процес или апарат.
44. **Пенообразуване** (*Foaming*) – Образуване на нееднородна система, състояща се от течна среда и газови мехурчета.
45. **Повърхностно напрежение** (*Surface*) – Сила, действаща на граничната повърхност между течна и газообразна фаза, насочена към максимално съкращение на повърхността на течна фаза, за преодоляване на което при увеличаване на повърхността е необходимо да се изразходва работа.
46. **Потенциал химичен** (*Chemical potential*) – Изменението на дадена характеристична функция на един компонент от дадена система в резултат на прибавяне (появяване) в системата на един мол от този компонент (към по-голям обем от системата) при постоянство в състава и останалите съответни параметри.
47. **Поток** (*Flow*) – Насочено движение на вещество или енергия.
48. **Поток стационарен** (*Steady flow*) – Такава линия, на която посоката и големината на скоростите на частиците по дължината и са постоянни.
49. **Поток течен** (*Liquid flow*) – Съвкупност от насочено движение на елементарни струйки.
50. **Правоток** (*Co-current*) – Еднопосочно паралелно движение на два потока.
51. **Промиване барботажно** (*Bubble washing*) – Отделяне на твърди частици от газ при барботиране на газов поток през слой на течност или пяна.

52. **Промиване капково** (*Drop washing*) – Отделяне на ситно надробени твърди частици от газ под действието на силата на тежестта при праволинейно движение на газа през разпръсната течност.

53. **Промиване ципесто** (*Film washing*) – Отделяне на твърди частици от газ под действието на центробежните сили при ципесто оттичане на течността.

54. **Противоток** (*Counter-current*) – Противоположно паралелно движение на два потока.

55. **Процес** (*Process*) – Съвкупност от изменения, ставащи в дадена система с придаването и на нови свойства.

56. **Процес непрекъснат** (*Continuous process*) – Процес, всички стадии на който протичат едновременно в установен порядък с постоянно подаване и извеждане на материали.

57. **Процес каталитичен** (*Catalytic process*) – Процес, който протича с образуване на активен комплекс, в състава на който влиза вещество (катализатор), което не участва в стехиометричното уравнение на сумарния процес, но изменя кинетичните свойства на системата.

58. **Процес периодичен** (*Batch process*) – Процес, при който крайния продукт напълно или частично се извежда през определени промеждутъци от време, равни на продължителността на цикъла.

59. **Процес хомогенен** (*Homogeneous process*) – Процес, при който реагиращи компоненти се намират в една фаза – газова, течна или твърда.

60. **Процес хетерогенен** (*Heterogeneous process*) – Процес, който изисква наличие най-малко на две фази и протича на границата, разделяща фазите.

61. **Процес топлинен** (*Thermal process*) – Процес, протичащ при подаване, възпроизводство или отнемане на топлина.

62. **Процес термодинамичен** (*Thermodynamic process*) – Процес, при който настъпва изменение на термодинамичното състояние на една система от едно начало (равновесно) в друго (крайно) също равновесно в резултат на взаимодействие с окръжаващата я среда.

63. **Псевдокипене** (*Fluid bed*) – Образуване на суспензия от дребни твърди частици в газоносител, притежаваща основните реологични признаци на движеща се течност (течен поток).

64. **Пяна** (*Foam*) – дисперсна система, която се състои от течна дисперсна среда и разпределен в нея газ {газове}.

65. **Равновесие фазово** (*Phase equilibrium*) – Равновесие в многофазна (хетерогенна) система, при която в течение на времето не настъпва качествено и количествено изменение на (броя) на фазите.

66. **Равновесие химическо** (*Chemical equilibrium*) – Състояние на системата при дадени условия, при които образуващите я вещества се запазват непроменени във времето по количество и качество, а след изменение на условията между тях протича взаимодействие в права и обратна посока.

67. **Разбъркване** (*Mixing*) – Образуване на хомогенна или хетерогенна система с равномерно разпределение на фазите.

68. **Разделяне** (*Separation*) – Въздействие върху дадена система с оглед извличане от нея на една или повече еднородни (или групи) фази, характеризирани по някакъв признак.

69. **Разреждане /вакуум/ (*Underpressure*)** – Разлика между атмосферно (барометрично) налягане и абсолютно налягане на газа, ако то е по-ниско от атмосферното налягане.

70. **Разтваряне (*Dissolving*)** – Образуване на еднофазна еднородна система с променлив състав от два или повече компонента.

71. **Разслояване (*Delimitation*)** – Разделяне на течна система на два или повече слоя под действието на гравитационни сили.

72. **Разтвор (*Solution*)** – Хомагенна система с променлив състав от два или повече компонента в течно или твърдо агрегатно състояние.

73. **Разтвор колоиден (*Colloidal solution*)** – Хетерогенна система с определена висока дисперсност.

74. **Разтворимост (*Solubility*)** – Величина, характеризираща способността на веществата да образуват еднородна система с други вещества.

75. **Реакция химическа (*Chemical reaction*)** – Процес, при който става превръщане на веществата, участващи в дадена система, при което чрез прегрупиране (или чрез преразпределяне на атоми) се образуват качествено нови молекули.

76. **Ректификация (*Rectification*)** – Разделяне на течни смеси по компоненти чрез противоточно взаимодействие на потоците пара и течност.

77. **Система хетерогенна (*Heterogeneous system*)** – Система, която се състои от отделни хомогенни участъци, наречени фази, свойствата на които в определени граници се изменят скокообразно.

78. **Система хомогенна /еднородна/ (*Homogeneous system*)** – Система, при която свойствата във всичките и части са еднакви или се променят непрекъснато.

79. **Скорост на процеса (*Process velocity*)** – Промяна в количеството на едно от участващите в процеса компоненти за единица време и в единица обем.

80. **Смесване (*Mixing*)** – Процес на равномерно разпределяне на частиците на вещества с еднакви или различни фази с цел да се получи хомогенна смес, емулсия или суспензия. Осъществява се по механичен или пневматичен начин.

81. **Смес азеотропна (*Azeotrope*)** – Смес, при която намиращите се в равновесие пара и течност за дадените условия имат еднакъв състав.

82. **Среда дисперсна (*Dispersion medium*)** – Непрекъснатата фаза в дисперсна система.

83. **Сорбция (*Sorption*)** – Избирателен процес, при който поглъщането на веществото (газ, пара или разтворени вещества) с твърди или течни компоненти става на разделителната повърхност между двете фази независимо от механизма на поглъщането.

84. **Сублимация (*Sublimation*)** – Преминаване на веществото от твърдо в газообразно състояние, без да се минава през течна фаза.

85. **Суспензия (*Suspension*)** – Дисперсна система, в която частите на твърдата дисперсна фаза са разпределени в течна дисперсна среда.

86. **Температура (*Temperature*)** – Термодинамична величина, характеризираща степента на нагрятоост на тяло или система.

87. **Технология химическа** (*Chemical technology*) – Съвкупност от научни и технически сведения и най-икономични методи за практическо осъществяване на процесите на химическата преработка на суровината в предмети за потребление и средства за производство.

88. **Течение ламинарно** (*Laminar flow*) – Течение на течност (газ), при което всички частици на течността (газа) се движат паралелно.

89. **Течение турбулентно** (*Turbulent flow*) – Течение на течност (газ), при което частиците на течността (газа) извършват безпорядъчно движение по сложни траектории, което довежда до интензивно разбъркване на слоевете.

90. **Утаяване** (*Precipitation*) – Разделяне на нееднородни системи под действие на различни сили - тегло, инерционни сили и електрическо поле.

91. **Утаяване в гравитационно поле** (*Gravity precipitation*) – Разделяне на нееднородни газови системи под действие на гравитационни сили.

92. **Утаяване в инерционно поле** (*Impingement precipitation*) – Отделяне на твърди частици от газов поток чрез рязко изменение на направлението на движение и едновременно намаляване на потока.

93. **Утаяване в центробежно поле** (*Centrifugal force precipitation*) – Утаяване на твърди частици от газ под действието на центробежните сили.

94. **Фаза** (*Phase*) – Всяка хомогенна част на разглежданата хетерогенна система, отделена от останалите хомогенни части на системата с добре дефинирана гранична повърхност.

95. **Фаза дисперсна** (*Dispersion phase*) – Вещество, разпределено във вид на отделни малки твърди частици, капки течност или газови мехурчета в дисперсната среда.

96. **Флуид** (*Fluid*) – Непрекъснат поток от газ, течност или пара.

97. **Филтруване** (*Filtration*) – Разделяне на нееднородни системи с твърда дисперсна фаза чрез помощта на порести или филтруващи прегради, които задържат дисперсната фаза, но пропускат дисперсната среда.

98. **Филтруване на газове** (*Gas filtration*) – Пречистване на газа от прах чрез пропускането му през проницаема за него среда.

99. **Фракция** (*Fraction*) – Част от система с близки или еднакви свойства – температура на кипене, големина на частиците и т.н.

100. **Фракциониране** (*Fractionation*) – Дестилация на течности със сложен състав с отделяне на фракции, кипящи в зададен температурен интервал.

101. **Центрофугиране** (*Centrifugation*) – Разделяне на течна нееднородна система под действието на центробежни сили.

ПРИЕТИ СЪКРАЩЕНИЯ

БОВ	- битови отпадъчни води
БПК	- биологично потребен кислород
ДВГ	- двигатели с вътрешно горене
ДП	- дзета потенциал
КП	- концентрационна поляризация
МГ	- мембранно газоразделяне
МФ	- микрофилтрация
НВ	- неразтворени вещества
НСКР	- неселективна каталитична редукция
НФ	- нанофилтрация
ОВ	- отпадъчни води
ОО	- обратна осмоза
ООВ	- общ органичен въглерод
ОСО	- общ сух остатък
ПАВ	- повърхностноактивни вещества
ПОВ	- промишлени отпадъчни води
ПОК	- пълен обменен капацитет
РОВ	- разтворен органичен въглерод
РОС	- работна обменна способност
СКР	- селективна каталитична редукция
СПАВ	- синтетични повърхностноактивни вещества
УФ	- ултрафилтрация
ХПК	- химична потребност от кислород

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатова, Н. Опазване чистотата на водите. София, Техника, 1984.
2. Игнатов, П., Т. Гочев. Пречистване на води за питейно и промишлено водоснабдяване. София, Техника, 1982.
3. Макаров, В. М., Ю. П. Беличенко, В. С. Галустов, А. И. Чуфаровский. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. Москва, Машиностроение, 1988.
4. Добревски, И. и др. Ръководство за упражнения по технология на водата. Бургас, ВХТИ Проф. Ас. Златаров, 1984.
5. Förstner, U. Umweltschutz technik. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
6. Бойчев, С., Ц. Цанков, П. Калинков, С. Игнатова. Ръководство по пречистване на природни води. София, Техника, 1993.
7. Water Treatment Plan. City of Edmond. 14.02.2001.
www.ci.edmond.ok.us/city_services/wtp_diagram.html
8. Табаков, Д. Замърсяване на водите и въздействие върху екосистемите. Пловдив, 2000.
9. Цачев, Ц. Пречистване на отпадъчни води - част I. София, Мартилен, 1992.
10. Папазов, И., Т. Гиргинов. Комбинирани съоръжения за пречистване на отпадъчни води. София, Техника, 1984.
11. Проскуряков, В. А., Л. И. Шмидт. Очистка сточных вод в химической промышленности. Ленинград, Химия, 1977.
12. Йовчев, М. Обработване на водата за промишлени топлоенергийни обекти и охладителни системи. София, Техника, 1982.
13. Лефевре, Е. Определение содержания органических веществ в питьевой воде. Москва, Стройиздат, 1983.
14. Папазов, И., Т. Гиргинов. Комбинирани съоръжения за пречистване на отпадъчни води. София, Техника, 1984.
15. Бабенков, Е. Д. Очистка воды коагулянтами. Москва, Наука, 1990.
16. Sundstrom, D. W., H. E. Klei. Wastewater Treatment. Prentice – Hall, Inc. Engewood Cliffs, N.Y. 07632, 1999.
17. Яковлев, С. В., Я. А. Карелин, Ю. М. Лясков, Ю. В. Воронов. Очистка производственных сточных вод. Москва, Стройиздат, 1989.
18. Димовски, Х., Д. Драганов. Допречистване на отпадъчните води. София, Техника, 1980.
19. Вучков, И. Н., С. К. Стоянов. Математическо моделиране и оптимизиране на технологичните обекти. София, Техника, 1986.
20. Иванов, И., П. Стоянов, Т. Гочев, С. Съев. София, Техника, 1982.
21. Кожанов, В. А., Н. А. Клименко. Химия и технология воды, 1983, №3.
22. Добревски, И. Технология на водата - I част. София, Техника, 1991.
23. Olthof, M. G., W. W. Eckelfelder. Color removal from pulp and paper waste waters by coagulation. Water Research, 1975.
24. Клячко, В. А., И. Апельцин. Очистка природных вод. Москва, Издательство литературы по строительству, 1971.
25. Kunz, P. Behandlung von Abwasser. Vogel Buchverlag Würzburg, 1990.
26. Winkler, F., E. Worch. Verfahrenscheme und Umweltschutz. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin, 1986.
27. Добревски, И. Технология на водата - II част. София, Техника, 1993.
28. Шарп, Д. У. А. и др. Химически енциклопедичен речник. София, Наука и изкуство, 1993.
29. Попов, Х. Флокуланти. София, Техника, 1986.
30. Некрасов, Б. В. Курс общей химии – т. 13. Москва, Гостхимиздат, 1960.

31. Вейцер, Ю. И., Д. М. Минц. Високомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. Москва, Стройиздат, 1984.
32. Кинтишева-Димитрова, Р., Ст. Стоев. Селективна флокуляция. София, Техника, 1976.
33. Реми, Г. Курс неорганической химии, т. I и II. Москва, Мир. 1966.
34. Кузькин, С. С., В. П. Небера. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания. Москва, Госгортехиздат, 1965.
35. Савицкая, М. Н., Ю. Д. Холодова. Полиакриламид. Киев, Техника, 1969.
36. Muller, M., G. Smets. J. Polymer Sci., 1957.
37. Schubert, H. Uber die Wirkungsweise von Fleckungsmitteln im wasserigen Truben. Aufbereitungstechnik, №4, 1969.
38. А. с. №РБ 14391, 1970.
39. Физер, Л., М. Физер. Органическая химия - углубленный курс, т. I и II. Москва, Химия, 1966.
40. Патент, Япония №2111, 1954.
41. Ахмедов, К. С. и др. Водорастворимые полимеры их взаимодействие с дисперсными системами. Ташкент, изд. ФАН, 1969.
42. Попов, Хр. Синтез на нови флокуланти чрез съкондензация на полиетиленов окис-олигомер с моноетаноламин. ДНИ при НИППИ "Водоканалпроект", Трудове, т. XII, кн. 2. София, Техника, 1978.
43. Алекин, О. А. Основы гидрохимии. Москва, Гидрометиздат, 1953.
44. Кульский, Л. А. Серебряная вода. Киев, Наукова думка, 1971.
45. Голубев, А. И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. Москва, АН, 1961.
46. Дерагин, Б. В. Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипачна разнородных частиц в растворах элетролитов. Коллоидны журнал, 1954, №6.
47. Изгарышев, Н. А., С. В. Горгачев. Курс теоретической электрохимии. Москва, Гозхимиздат, 1954.
48. Цачев, Ц. Пречистване на отпадъчни води - част II, София, Мартилен, 1992.
49. Глембоцкий, В. А. Основы флотационных процессов. Москва, Недра, 1980.
50. Когановский, А. М. и кол. Очистка промышленных сточных вод в химической промышленности. Москва, Техника, 1974.
51. Классен, В. И. Вопросы теории аерации и флотации. Москва, Госхимиздат, 1949.
52. Мацнев, А. И. Очистка сточных вод флотацией. Киев, Будивельник, 1976.
53. Перевалов, В. Г. Новый способ очистки промысловых вод от нефти. Кн. Борьба с загрязнением водоемов. Москва, Гостоптехимиздат, 1958.
54. Перевалов, В. Г. Очистка от нефти методом флотации промысловой сточной воды. Сб. Очистка промышленных сточных вод. Москва, Гостройиздат, 1957.
55. Перевалов, В. Г. Новый способ очистки промысловых вод от нефти. Москва, Гостоптехимиздат, 1958.
56. Перевалов, В. Г., В. А. Алексеева. Очистка сточных вод нефти промыслов. Москва, Наука, 1969.
57. Taylor, R. W. Pollut. Eng. 1973, v.5, №1.
58. Матов, Б. М. Электрофлотация. Новое в очистке жидкостей. Кишинев, Химия, 1971.
59. Вендеревский, А. Д, Т. П. Першина, В. Н. Сыроватко. Реф. информ. Целлюлоза, бумага, картон, №23, 1973.
60. Скориллети, В. В. Теоритическая электрохимия. Ленинград, Гостхимиздат, 1963.
61. Мамаков, А. А., Л. Б. Файнштейн, Т. Д. Кубрицкая. Изд. АН. Молд. 1973.
62. Матов, Б. М., И. В. Романчук, В. И. Кречетов. Осветление сточных вод мясокомбината электрофлоттационным способом с применением реагентов. Научно-техническая информация. Мясная и птицеперерабатывающая промышленность, вып. 4, ЦИНТИПИЩЕПРОМ, 1967.

63. Матов, Б. М., И. В. Романчук. Электрофлотация жира сточных вод мясокомбината. Научно-техническая информация. Мясная и птицеперерабатывающая промышленность, вып. 18, ЦИНТИПИЩЕПРОМ, 1967.
64. Когановский, А. М., Н. А. Клименко. Физикохимические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностноактивных веществ. Киев. Наукова думка, 1974.
65. Лукиных, Н. А., Э. С. Разумовский, Г. И. Гецина. Научн. труды АКХ, вып. 63. Москва, Изд. Министерство коммун. хозяйства, 1970.
66. Лукиных, Н. А. Очистка сточных вод, содержащих синтетические поверхностноактивные вещества. Москва, Стройиздат, 1972.
67. Еленков, Д. Процеси и апарати в химическата промишленост. София, Техника, 1970.
68. Тасев, Ж., Д. Митев. Записки по процеси и апарати в химическата промишленост - част II. Бургас, Печатна база ВХТИ, 1982.
69. Кореман, Я. И. Экстракция фенолов. Горький, Волго-Вятское изд., 1973.
70. Андриевская, Е. А. Обзорный по отдельным производства химической промышленности. Изд. НИИТЕЭХИМ, вып. 12, Москва, 1974.
71. Турски, Ю. И., И. В. Филипов. Очистка производственных сточных вод. Ленинград, Химия, 1967.
72. Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Под ред. В. Н. Самохим. Москва, Стройиздат, 1981.
73. Дирихс, Д. III международна конференция по пречистване на фенол съдържащи води, Либице, 1954.
74. De Boer, J. H., J. H. Linzen, B. L. VanderPlas, G. J. Lonvan. J. Catalysis. 1965.
75. Дубинин, М. М. Успехи химии. 1955.
76. Дубинин, М. М., В. А. Онусатес. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности, часть I. Пермь, 1969.
77. Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды. Ленинград, Химия, 1982.
78. Helmer, R., I. Sekoulov. Weitergehende Adwasserreinigung, Mainz-Wiestbaden, Deutscher Fachschriften-Verlag, Braun&So. KG, 1977.
79. Helmer, R. Lehrbuch für Abwassertechnik und Gewässerschutz, A. I. 6. und A. II. 6. Mainz-Wiestbaden, Deutscher Fachschriften-Verlag, 1975/76.
80. Hanisch, B. u.a. Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung, Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik - Bd. 2. Berlin, München-Düsseldorf, Verlag von Wilhelm. Ernst & Sohn, 1974.
81. Parkhurst, J. D. et al. Pomona Activated Carbon Pilot Plant. JWPCF, Vol. 39, 1967, №10, Part 2, p. R-70.
82. Орловский, З. А. Очистка сточных вод за рубежом. Москва, Стройиздат, 1974.
83. Когановский, А. М., В. Д. Семенюк. Обратное водоснабжение химических предприятий. Киев, Будівельник, 1975.
84. Добревски, И. Йонообменни процеси и материали. София, Техника, 1989.
85. Аширов, А. Ионообменная очистка. Ленинград, Химия, 1983.
86. Волдман, А. И. Основы экстракционных и ионообменных процессов. Гидрометалургии. Москва, Металургия, 1982.
87. Кокотов, Ю. А., П. П. Золотарев, Г. Э. Елькин. Теоритические основы ионного обмена. Ленинград, Химия, 1986.
88. Laboratory ultrafiltration selection guide. AMICON, Division of W. R. Grace & Co.
89. How is Wastewater Treated to Remove Pollutants? 12.09.1999.
90. Мавров, В., А. Добревски, А. Димов. Мембрани и мембранни процеси при налягане. София, Техника, 1994.
91. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию. Москва, Мир, 1999.
92. Нецов, С., Н. Василева, М. Манджиев. Процеси и апарати в биотехнологията и химическата технология - I част. Разград, 1989.

93. Rudie, B. J., Tim A. Torgrimson, Dean D. Spatz. Reverse Osmosis and Ultrafiltration Membrane Compaction and Fouling Studies Using Ultrafiltra Pretreatment. Date presented: 01.Feb.1985.
94. Bisconer, Inge. Explore the capabilities of nano- and ultrafiltration. Filters have similar looks, different applications. Presented at: Water Technology. Date presented: 01.03.1998.
95. Начинкин, О. И. Полимерные микрофильтры. Москва, Химия, 1985.
96. Лейси, Р., С. Лоеб. Технологические процессы с применением мембран. Москва, Мир, 1976.
97. Loeb, S., S. Sourjrajan. Adv.In=Chem., vol. 38, №9, 1968.
98. Хванг, С. Т. Мембранные процессы разделения. Москва, Химия, 1981.
99. Jacangelo, J. G., N. L. Patania, J. M. Laine. Low Pressure Membrane Filtration for Particle Removal. AWWA Research Foundation, Denver, CO., 1992.
100. Карнауж, Г. С., В. И. Костюк. Утилизация сточных вод методом обратного осмоса. Киев, Науковая думка, 1982.
101. Osmonics. Pure Water Handbook. Osmonics Inc., 1997.
102. Kobayashi Takaomi, Miyamoto Takuro, Nagai Toshihiko, Fujii Nobuyuki. Negatively charged ultrafiltration membranes of polyacrylonitrile having amphiphilic quaternary ammonium counter ions. J. Membr. Sci., 1994, -90.
103. Godjevargova, Z., A. Dimov, St. Petrov. Chemical Modification of dialysis membrane based on poly (acrylonitrile-methylmethacrylate-sodium vinyl-sulphonate). J. Appl. Polym. Sci., 1992, -44.
104. Petrov, St. Zustand und entwicklung der Membrantechnologien im Forschungs- und Produktionszentrum fur Membrantechnik und -technologie und im Problemlabor fur Membrantechnologie in Burgas/Bulgarien. Filtrieren und separieren, 4, 1990, 5.
105. Петров Ил., В. Карпов. Труды всесоюз. Сов. Радиационной хим., АН Россия, Москва, 1958.
106. Teszler O., P. Rutherford. 2 Inter. Conf. Reaugul Uses Atomic Energy, Geneva 29, 1958.
107. Merten, V. Ing. End. Chem. Fundamentals - vol. 2, 1969.
108. Дытнерский, Ю. И., Е. Димитров, И. Щерев. Концентрационная поляризация при распределении слабо растворимых солей обратным осмосом. Массообмен в химической технологии. Рига, 1986.
109. Дытнерский, Ю. И., Р. Кочаров. Журнал всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева, т. 6, 1987.
110. Persson Kenneth M., Gekas Visilis, Tragardi Gun. J. Membr. Sci., 1995.
111. Lacey, R. E., S. Loeb. Industrial Processing with Membranes. Wiley-Interscience, New York, 1972.
112. Классен, В. И. Вода и магнит. Москва, Наука, 1973.
113. Пенчев, П. Электротехнология. София, Техника, 1983.
114. Маргулис, М. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). Москва, Высшая школа, 1984.
115. Гершгал, Д., В. Фридман. Ультразвуковая технологическая аппаратура. Москва, Энергия, 1976.
116. Almer N., D. Gotchlich. Separ. Sci. and Technol. 1993.
117. Сатурновые красители. Хемапол, Чехословакия (перспективни материали), Прага, Vychodočeske papírny, 1986.
118. Hwang, S., K. Kammermayer. Membranes in Separation. New York, J. Waley and Sons, 1975.
119. Souryrajan, S., T. Matsuura. Reverse Osmosis (Ultrafiltration. Process Principles). Ottawa, National Research Council, Division of Chemistry, 1985.
120. Christensen, E., K. Plaimann. Journal WPCF, 1981, v. 53, №7, p. 1206.
121. Du Pont Permasep Engineering Manual. Wilmington, E. I. du Pont de Nemours Co., 1982.

122. Киприянова, Е. А., О. Н. Корнюшенко. Действие красителей и антибиотических веществ на бактерии рода *Pseudomonas*. Микробиологический журнал, 1978, -40, №6.
123. Тимофеева, С. С. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод красильно-отделочных производств. Химия и технология воды, 1991, т. 13, №6.
124. Уайли, А. Дж., А. С. Ф. Амерлан, Г. А. Дьюби. Применение метода обратного осмоса в целлюлозно-бумажной промышленности. Технологические процессы с применением мембран. Москва, Мир, 1976.
125. Hart, O. et al. *Desalination*, 1987, v. 67, p. 395.
126. Jing-Wen Xu. *Desalination*, 1987, v. 67, p. 299.
127. Koga, S., K. Ushokoshi. *Proceed. Int. Congress on Desalination and Water Reuse*, Tokyo, 1977, v. 2, p. 105; p. 133.
128. Мавров, В. М. и др. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. Москва, Машиностроение, 1988.
129. Иванов, И., М. Мирчев. Мембранни процеси в млечната промишленост. София, Земиздат, 1987.
130. Ушева, В. Приложение на мембранните методи в хранителната промишленост (обзор). София, НАПС-ЦНТИИ, 1986.
131. Brandon, C., J. Gaddisi. *Proceed. Int. Congress on Desalination and Water Reuse*, Tokyo, 1977, v. 2, p.19.
132. Kojima, Y., M. Tatsumi. *Proceed. Int. Congress on Desalination and Water Reuse*, Tokyo 1977, v. 2, p. 87.
133. McKarty, P., M. Reinhard. et al. *Advanced Treatment for Waste Reclamation on Water Factory 21*. Los Angeles, Technical Report N267, Stanford University, 1982.
134. Saito, J., S. Fujii. *Proceed of the Int. Congress on Desalination and Water Reuse*. Tokyo, Japan, 1977.
135. Patra, R. et al. *Desalination*, 1987, v. 67, p. 507.
136. Eckenfelder, W. W. *Principles of Water Quality Management*. Boston, Massachusetts, CSI Publishing Co., 1980.
137. Тимофеева, С. С., Н. Ф. Кашина, О. А. Шиверновская. Прямые азокрасители и их влиянии на процессы самоочищения воды. Иркутск, 1983.
138. А. с. №1662649, СССР; С 02 F 1/48: Брык, М. Т., А. А. Бесценный, Е. А. Цаполук. Способ ультрафильтрационной очистки сточных вод красителей.
139. Спартак - АД, гр. Бургас, (перспективни материали), 1995.
140. Kamanurtly P., R. Poole, J. G. Dorica. [CPPA] *Environ. Conf.*, Thunder Bay, 26...28 Oct. 1993, Montreal.
141. Шарикова, Т. Г., Л. Ф. Комарова, М. В. Андрухова. Возможности использования метода диффузионного испарения через мембрану для разделения водных смесей спиртов. 14.07.1997.
142. Брык, М. Т., Е. А. Цапук. Ультрафильтрация. Киев, Наук. думка, 1989.
143. Кукушкина, Л. Я. и др. Ультрафильтрационное выделение красителей из водных растворов. Журн. прикл. химии, 1977, -40, №8.
144. Цоллингер, Г. Химия азокрасителей. Ленинград, Госхимиздат, 1960.
145. Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. Москва, Химия, 1981.
146. Кашеев, А. Е., Д. В. Можаровский, Г. А. Волошин. Влияние химической природы азокрасителей на ультрафильтрацию их водных растворов. Химия и технология воды, 1990, т. 12, №6.
147. Клименко, А. Н. и др. Очистка сточных вод красительного производства трикотажной фабрики. 1985, т. 7, №4.
148. Menwei, F., et al. *Water Sci. Techno.* 1982.
149. Forbes, F. *Chemistry and Industry*. 1977.
150. Мавров, В., И. Добревски, Б. Бонев. Регенерация на ПАН ультрафильтрационни мембрани, колматирани при пречистване на електрофорезен лак. Юбил. научна сесия ВХТИ, Бургас, 1988.

151. Inhoff, Karl und Klaus. Taschenbuch der Stadtentwässerung, 24. verbesserte Auflage, München-Wien, Verlag R. Oldenbourg, 1976.
152. Горбенко-Германов, Д. С., И. В. Козлова. Докл. АН СССР, 1973.
153. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде, Ленинград, Химия, 1969.
154. Commella, C. Tribune du CEBEDEAU. 1967.
155. Яковлев, С. В., Ю. М. Ласков. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. Москва, Стройиздат. 1972.
156. Ruf, M., K. Scherb. Neue Anlagen der Abwassertechnik, Jg. 27, 1976.
157. Терни, Т. Механизм реакции окисления. Москва, Мир, 1968.
158. Fenton, H. J. J. Chem. Soc. 1984.
159. Prather, V. B. J. Water Pollut. Control Fed., 1970.
160. Томилов, А. П. и сотр. Электрохимия органических соединений. Ленинград, Химия, 1968.
161. Медриш, Г. Л., А. А. Тейшева, Д. Л. Басин. Обеззараживание природных и сточных вод с использованием электролиза. Москва, Стройиздат, 1971.
162. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов. Ленинград, Химия, 1980.
163. Фишман, Г. И., А. А. Литвак. Водоснабжение и очистка сточных вод продуктов химических волокон. Москва, Химия, 1974.
164. Милованов, Л. Г., Б. П. Красков. Методы химической очистки сточных вод горно-рудных предприятий цветной металлургии. Москва, Недра, 1967.
165. Каминский, А. В. И др. Очистка оборотных вод углеобогатительных фабрик. Водные ресурсы, кн. 2, 1974.
166. Формин, В. А., Ю. К. Трещев. Новый способ осветления шахтных вод угольной промышленности. Водные ресурсы, № 2, 1975.
167. Мацнев, А. И. Применение флотации для очистки сточных вод. Киев, Будивельник, 1965.
168. Кузнецов, Ю. В. и др. Основы очистки воды от радиоактивных изотопов. Москва, М-во ком. хозяйства РСФСР, 1961.
169. Elliasen, R. Disposal of high-level radioactive wastes. – JWPCF 36, №2, 1964.
170. Шабалин, А. Ф. Очистка и использование сточных вод на предприятиях черной металлургии. Москва, Металлургия, 1967.
171. Привалов, В. Е. С. Н. Лазарин, В. М. Корнижко. Современное состояние обезвреживания сточных вод. Кокс и химия, № 9, 1969.
172. Милованов, Л. В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. Москва, Металлургия, 1971.
173. Доклад по теме № 10. О способах очистки и обработки сточных вод различных видов производства (I и II этап). Москва, СЭВ, 1966.
174. Гурбатов, А. М. Очистка сточных вод гальванических цехов гиперфилтраций. Водоснабжение и санитарная техника, 1973, кн. 3.
175. Богоев, С. и др. Пречистване на промишлени отпадъчни води. София, Техника, 1978.