

8.9. Фторирование и обесфторивание воды

Как показывают опыт использования для питьевых целей природных вод, содержащих фтор (F^-), а также многочисленные специальные исследования, содержание фтора в воде не должно выходить за определенные пределы. Недостаток фтора в используемой воде вызывает распространение среди населения кариеса зубов (разрушение зубной эмали и дентина). Избыток фтора вызывает флюороз зубов, а в определенных условиях — и флюороз скелета.

Для соблюдения установленных норм необходимо или добавлять в подаваемую воду фтор или искусственно снижать его содержание в воде. Первая операция получила название «фторирование», вторая — «обесфторивание». Обе они нашли достаточно широкое применение в современной практике очистки воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Фторирование воды

В условиях умеренного климата рекомендуемое содержание фтора в воде лежит в пределах 0,9—1 мг/л.

Фторирование воды осуществляется путем добавления к ней — в определенных дозах — различных фторсодержащих веществ. Практическое применение получили кремнефтористый натрий, кремнефтористый аммоний, фтористый натрий и др.

Доза используемого реагента, мг/л,

$$D_{\text{ф}} = \left(na - [F^-] \right) \frac{100}{k} \cdot \frac{100}{C_{\text{ф}}}$$

n – коэффициент, равный 1 при введении реагента в очищаемую воду и 1,1 при введении реагента перед фильтрами; a – требуемая концентрация фтора в питьевой воде, мг/л; $[F^-]$ – содержание фтора в природной воде, мг/л; k – содержание фтора в чистом веществе реагента, %; $C_{\text{ф}}$ – содержание чистого фторсодержащего вещества в техническом продукте, %.

Установка для фторирования обычно включает сооружения для приготовления раствора реагента, его дозирования и смешения с обрабатываемой водой. Для растворения реагента могут быть использованы различные конструкции растворных баков, а также сатураторы. Дозирование раствора реагента осуществляется при помощи дозирочных бачков, а также различными типами дозаторов. В зарубежной практике распространено также дозирование реагента в виде сухого порошка.

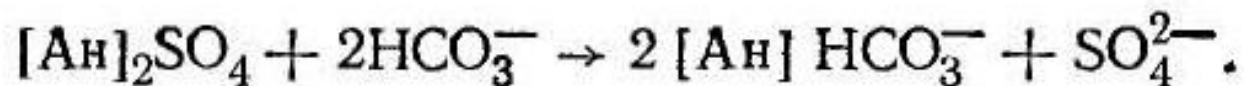
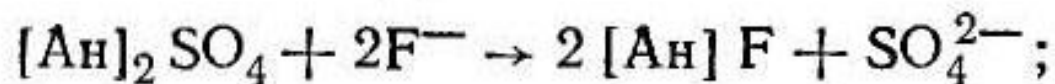
Обесфторивание воды

Обесфторивание воды может быть отнесено к достаточно сложным и дорогим процессам обработки воды.

Для обесфторивания применяются:

- 1) метод ионного обмена с использованием анионитов, селективных в отношении фтора (в частности, активированной окиси алюминия или гидроксилпатита);
- 2) метод сорбции с использованием свежевыделенных осадков (гидроокись алюминия или магния).

Ход процесса обесфторивания по первому методу при условии, что активированная окись алюминия при регенерации заряжена сульфатными ионами, может быть описан уравнениями:



Этот процесс имеет то преимущество, что не приводит к ухудшению остальных показателей качества воды.

При этом необходимо, что содержание в воде сульфатных ионов не превысило допустимой нормы (500 мг/л).

Обесфторивание воды по первому методу осуществляется на напорных или открытых ионообменных фильтрах с дренажем из щелевых колпачков. В качестве анионита используется активированная окись алюминия. Фильтрующий слой активированной окиси алюминия (крупность 1—3 мм) в напорных фильтрах должен иметь высоту 2 м (при содержании в воде не более 5 мг/л фтора) или 3 м (при содержании в воде 8—10 мг/л фтора). В открытых фильтрах соответствующая высота слоя фильтрующего материала будет 2 и 2,5 м.

Фильтрующая загрузка укладывается на слой кварцевого песка (крупностью 2—4 мм) толщиной 10—15 см, располагаемого непосредственно над дренажной системой.

Скорость фильтрования рекомендуется принимать равной 6 м/ч для нормальной работы и не более 8 м/ч при выключении части фильтров на регенерацию.

Регенерация фильтра производится раствором сернокислого глинозема крепостью 1—1,5% [по $Al_2(SO_4)_3$]. Перед регенерацией фильтр выключается из работы и производится взрыхление его фильтрующей загрузки [путем подачи обратного тока воды с интенсивностью 4—5 л/(с·м²) в течение 15 мин].

Рекомендуется заготавливать 10—17%-ный раствор $Al_2(SO_4)_3$ и подавать его на фильтр эжектором, где он будет разбавляться рабочей водой до требуемой крепости.

После регенерации проводится отмывка водой загрузки фильтра от раствора и оставшегося в ее толще фтора [снизу вверх с интенсивностью 4—5 л/(с·м²)].

8.10. Умягчение воды

Умягчение воды — процесс понижения ее жесткости, обусловленной наличием солей кальция и магния.

Существует несколько методов снижения жесткости воды, выбор которых производится исходя из требований к качеству умягчаемой воды (глубины умягчения) и технико-экономических обоснований.

В практике водоподготовки наибольшее распространение получили следующие методы умягчения воды:

а) реагентный, сущность которого заключается в связывании ионов кальция и магния химическими веществами в малорастворимые и легко удаляемые соединения — карбонат кальция и гидроксид магния (часто реагентный метод умягчения воды называют методом осаждения); в зависимости от применяемого реагента различают известковый, содовый, едконатриевый и фосфатный способы реагентного умягчения воды;

б) катионитный, основанный на способности ионообменных материалов (в данном случае катионитов) обменивать присутствующие в воде катионы кальция и магния на обменные катионы натрия или водорода (не придающие воде свойства жесткости), которыми предварительно заряжается катионит; обмен ионов натрия называется Na-катионированием, а ионов водорода — H-катионированием;

в) термохимический, при котором реагентное умягчение осуществляют обычно с применением извести и соды или реже едкого натра и соды при температуре воды более 100°C (до 165°C). Термохимический метод умягчения применяется в основном при подготовке воды для питания котлов. Только в этом случае утилизируется почти все тепло, затраченное на подогрев воды.

Глубина умягчения известкованием определяется растворимостью карбоната кальция и гидроксида магния:

- при совместном присутствии в воде кальция и магния теоретически глубина умягчения при температуре 0°C составляет $0,55$ мг-экв/л;
- при температуре 80°C — $0,23$ мг-экв/л.

Практически вода, умягченная известковым или известково-содовым способом, имеет остаточную жесткость не менее $0,5$ — 1 мг-экв/л из-за способности карбоната кальция и гидрата окиси магния образовывать пересыщенные растворы.

Реагентное умягчение воды

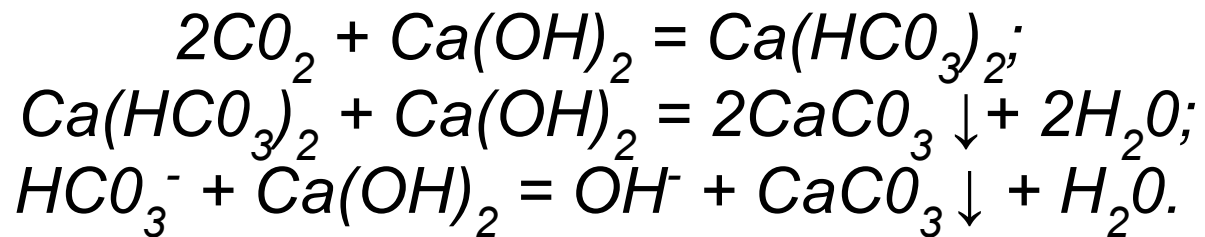
Способы реагентного умягчения воды

Способ реагентного умягчения	Применяемый реагент
Известковый	CaO или Ca(OH) ₂
Едконатриевый	NaOH
Известково-содовый	CaO + Na ₂ CO ₃
Содо-едконатриевый	Na ₂ CO ₃ + NaOH
Известково-едконатриевый	CaO + NaOH
Фосфатный ¹	Na ₃ PO ₄
Бариевый ²	BaCO ₃ или Ba(OH) ₂

¹ Применяется обычно после известково содового умягчения

² Применение ограничивается дефицитностью и высокой стоимостью бариевых солей

Известковый способ (декарбонизацию воды) применяют, когда необходимо снизить щелочность исходной воды. При этом происходит эквивалентное снижение жесткости. При введении в воду гидрата окиси кальция сначала происходит связывание растворенной в воде углекислоты с образованием бикарбонатных ионов. Затем бикарбонатные ионы переходят в карбонатные, которые, реагируя с присутствующими в растворе катионами кальция, выпадают в осадок (при превышении растворимости). Параллельно магний осаждается в виде гидроокиси магния. Процессы могут быть описаны следующими уравнениями:



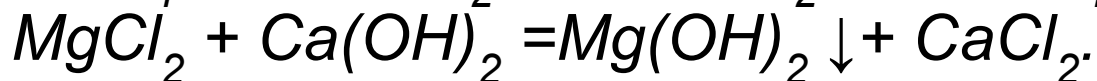
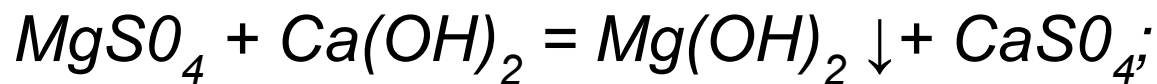
Обычно одновременно с известкованием воды проводят и ее коагулирование. В качестве коагулянта, как правило, используют закисное сернокислое железо — железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Хлорное железо $FeCl_3$ применяют в качестве коагулянта реже из-за трудностей обращения с ним. Сернокислый алюминий при известковании воды с большим значением pH образует хорошо растворимые в воде соединения — алюминаты.

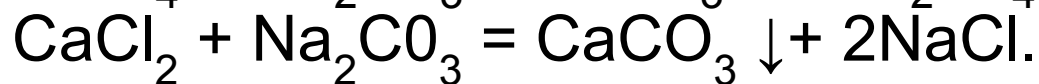
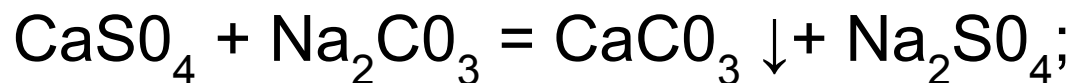
Расход извести для проведения процесса декарбонизации воды определяется приведенными выше уравнениями; кроме того, необходим дополнительный расход извести на реакцию с коагулянтом и некоторый ее избыток (0,5 мг-экв/л) для ускорения процесса декарбонизации.

Из способов реагентного умягчения воды наибольшее распространение получил известково-содовый благодаря более широким границам его применимости.

Дозирование в воду извести вызывает осаждение магния в виде $Mg(OH)_2$, но жесткость воды при этом не уменьшается, так как происходит лишь замена магниевой жесткости кальциевой в соответствии с реакциями:



Жесткость некарбонатная, обусловленная в основном наличием соединений кальция, устраняется реагентом, содержащим анионы CO_3^{2-} , обычно кальцинированной содой Na_2CO_3 :



Доза извести (в пересчете на СаО) при известково-содовом способе умягчения воды может быть определена по формуле (в мг/л)

$$D_u = 28 \left(\frac{CO_2}{22} + Ж_K + Ж_M + D_K + I_B \right)$$

где, 28 — эквивалентная масса СаО; CO_2 — содержание в воде свободной углекислоты в мг/л; $Ж_K$ — жесткость карбонатная в мг-экв/л; $Ж_M$ — жесткость магниевая в мг-экв/л; D_K — доза коагулянта в мг-экв/л; I_B — избыток извести, принимаемый равным 0,5 мг-экв/л.

Доза соды (в пересчете на 100% Na_2CO_3) составляет (в мг/л)

$$D_c = 53(J_{HK} + D_K + I_c)$$

53 —эквивалентная масса соды; J_{HK} —жесткость некарбонатная в мг-эquiv/л; I_c —избыток соды против теоретического количества, принимаемый равным 1 мг-эquiv/л.

В результате обработки воды известью или известью с содой происходит некоторое снижение солесодержания исходной воды.

Фосфатирование обычно применяется с целью более глубокого умягчения воды (до 0,04—0,05 мг-экв/л), предварительно обработанной другими способами, при температуре воды выше 100° С.

При введении в обрабатываемую воду тринатрийфосфата или динатрийфосфата протекают реакции образования труднорастворимых фосфорнокислых солей кальция $Ca_3(PO_4)_2$ и магния $Mg_3(PO_4)_2$

Реагентные водоумягчительные установки обычно состоят из следующих основных элементов:

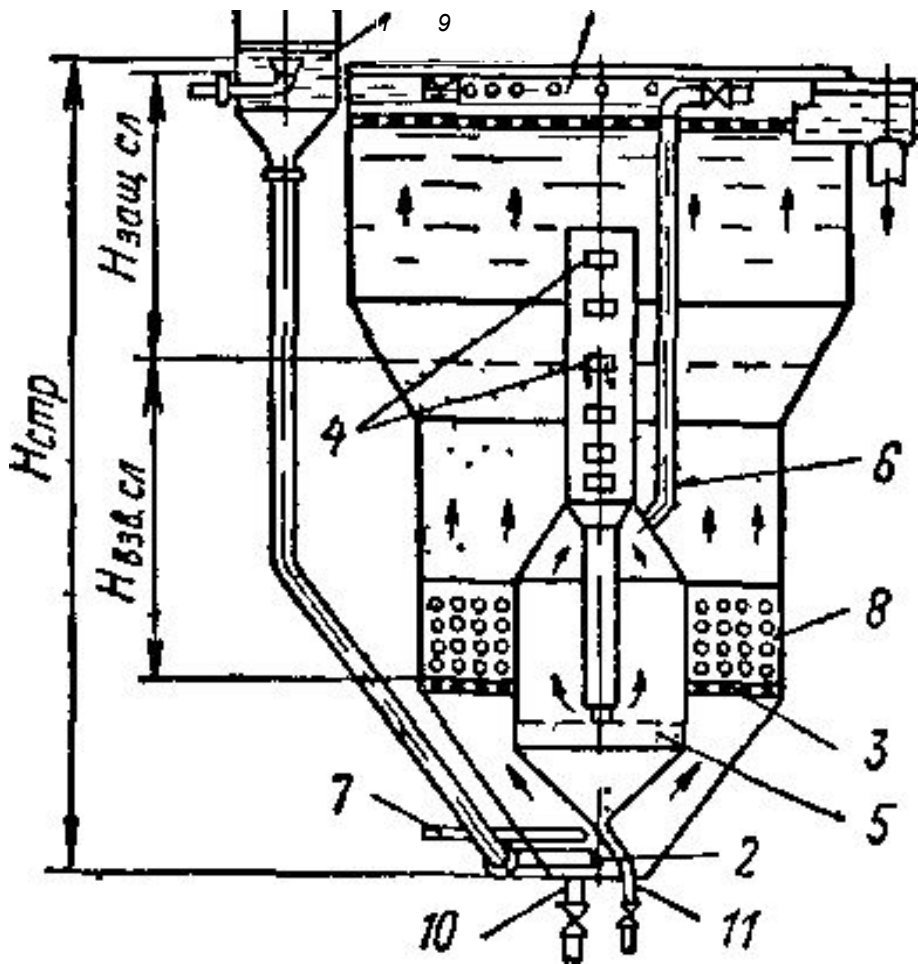
- 1) устройств для приготовления растворов, водораспределителей, дозаторов, реагентов;
- 2) смесителей;
- 3) камер хлопьеобразования;
- 4) аппаратов, в которых завершается умягчение воды и происходит частичное ее осветление (вихревые реакторы, термоумягчители, напорные и безнапорные осветлители);
- 5) осветлительных фильтров.

Точное дозирование реагентов при обработке воды с целью ее умягчения имеет важное значение для успешного осуществления технологического процесса. Обычно критерием правильности подбора доз реагентов и завершения процесса умягчения служит показатель стабильности воды.

Известь обычно дозируют в виде известкового раствора или молока. Для приготовления осветленного насыщенного раствора извести на установках малой производительности (до 100 м³/ч) применяют сатураторы. Сатуратор — это непрерывно действующий аппарат (до перезарядки, которая производится обычно раз в сутки), выполняющий также роль дозатора известкового раствора. Применение осветленного насыщенного раствора извести позволяет осуществлять простую и точную его дозировку.

Однако на крупных установках по экономическим соображениям от применения сатураторов отказываются и готовят не насыщенный раствор извести, а известковое молоко с концентрацией 5%. Для приготовления молока используют баки со специальными устройствами, предотвращающими расслоение известковой взвеси и раствора. Такими устройствами являются лопастные или гидравлические мешалки и система дырчатых труб для подачи сжатого воздуха. Для подачи известкового молока к смесителям необходимо выбирать кратчайшее расстояние.

Важным элементом дозирующих устройств на водоумягчительных установках является водораспределитель, на котором обрабатываемая вода делится водосливами с постоянной или регулируемой шириной порога на несколько потоков (в подогреватель, в сатуратор, в дозатор). Соотношение между расходами (потоками) сохраняется при изменении величины общего расхода воды. Отделенные таким образом в распределителе потоки используются для автоматического дозирования (управления дозаторами, например сатуратором). Водораспределители выбирают по каталогу водоподготовительного оборудования на заданную пропускную способность.



Осветлитель является основным аппаратом водоумягчительной реагентной установки. Расчет осветлителя производится так же, как и расчет осветлителя, применяемого для обычного осветления воды. В практике реагентного умягчения воды широкое распространение получили осветлители ЦНИИ МПС.

1 — воздухоотделитель; 2 — ввод воды в осветлитель (тангенциально расположенное сопло); 3 — нижняя распределительная решетка; 4 — окна для удаления избытка шлама; 5 — шламоуплотнитель; 6 — принудительный отсос; 7 — ввод реагентов; 8 — стабилизатор взвешенного слоя; 9 — сбросной желоб; 10 и 11 — выпуски осадка

Взвешенный хлопьевидный осадок в основном состоит из соединений *Ca* и *Mg*, естественной взвеси и продуктов коагуляции.

Осветлители со взвешенным осадком практически могут быть использованы для известкования, а также для известково-содовой обработки воды любого качества. Однако они хорошо работают только при поступлении в них воды с постоянной температурой. Резкое изменение температуры (на 1—2°) вызывает появление конвективных токов, взмучивание слоя взвешенного осадка и вынос его из осветлителя на фильтры.

Для окончательного осветления умягченной воды применяют обычные скорые фильтры.

Катионитное умягчение воды

Умягчение воды по методу ионного обмена основано на свойстве катионитов обменивать катионы, которыми предварительно «заряжены» его активные группы, на содержащиеся в умягчаемой воде катионы кальция и магния. В результате реакции катионит отдает в воду взамен поглощенных обменные катионы. В зависимости от того, каким обменным ионом «заряжен» катионит: натрием, водородом или аммонием — различают процессы Na -, H - и NH_4 -катионирования.

Процесс обмена ионов между катионитами и раствором, содержащим соли жесткости, зависит от многих факторов. Главными из них являются свойства катионитов, состав исходной воды и условия происходящего процесса. Все эти факторы тесно связаны между собой и прежде всего определяют скорость прохождения ионообменных реакций. Реакция обмена между катионитом и ионами исходной воды, являющейся раствором солей, обуславливается диффузией ионов из раствора внутрь катионита и из катионита в исходную воду. Процесс управляется законами диффузии и действия масс.

При умягчении воды, содержащей ионы кальция и магния, Na-катионированием кальций и магний будут диффундировать в катионит; в свою очередь натрий из катионита диффундирует в воду. В результате обменной реакции кальций и магний займут место вытесненного натрия в катеоните, а натрий займет место магния и кальция в умягченной воде. Обмен ионов между катионитом и растворами (водой) происходит эквивалентно: из катионита ионы Na^+ вытесняются в количестве, эквивалентном количеству ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , поглощаемых из раствора. Обмен ионов является не только эквивалентным, но и обратимым процессом. Обратимость обмена ионов заключается в том, что скорость обмена иона, вытесненного из катионита, и иона, поглощенного из раствора, при условии равновесия практически равна. Эквивалентность и обратимость обмена ионов нарушаются в том случае, если наряду с обменом ионов в воде протекают другие реакции, например окислительно-восстановительные, физическая сорбция молекул и др.

При ведении процесса Na-катионирования (как и других процессов) для практических целей главной задачей является максимальное использование ионообменной способности (емкости) катионита, ибо от нее и степени ионизации активных групп катионита зависит эффективность применения ионообменного процесса. Большое влияние на обменную способность катионита оказывает природа поглощаемых катионов. Любой катион может поглощаться катионитом полностью, однако величина рабочей емкости поглощения при этом будет зависеть от того, какой именно катион поглощается. Интенсивность поглощения подчиняется определенной закономерности:



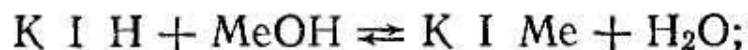
Здесь каждый последующий катион поглощается катионитом более интенсивно, чем предыдущий.

В качестве катионитов в настоящее время применяются только искусственно получаемые материалы. Из числа практически используемых катионитов в первую очередь следует указать сульфуголь — полифункциональный катионит, получающийся сульфированием (обработка концентрированной серной кислотой при высокой температуре) природных коксующихся плавких каменных углей. По внешнему виду сульфуголь — черный зернистый материал, состоящий из гранул неправильной формы размером от 0,25 до 1,2 мм. Обменная способность сульфогля составляет от 200 до 300 мг-экв/л в зависимости от условий применения. Сульфуголь применяется для Na -, H - и NH_4 -катионирования. Благодаря доступности и дешевизне сульфуголь получил широкое распространение в теплоэнергетике для водоподготовки.

Кроме сульфоугля в настоящее время широко применяют синтетические ионообменные смолы — иониты, представляющие собой высокомолекулярные соединения, которые состоят из молекулгигантов с огромной молекулярной массой. Ионит— твердое, практически нерастворимое в воде вещество, механически прочное и химически устойчивое.

Ионообменная способность синтетических ионитов, так же как и естественных, обуславливается активными группами, закрепленными на каркасе высокомолекулярных соединений, расположенных в объеме частицы (зерна). Таким образом, всякий ионит — это нерастворимый отрицательный или положительный поливалентный ион, окруженный подвижными ионами противоположного знака. Синтетические ионообменные смолы обладают в несколько раз большей обменной способностью, чем сульфуголь.

Ионообменные процессы, осуществляемые на катионитах, основаны на типовых реакциях катионного обмена:



где K — сложный радикал катионита (органический скелет), практически нерастворимый в воде и играющий роль неподвижного аниона;

I — знак, указывающий на способность катионита диссоциировать на нерастворимый анион и катионы Na^+ , H^+ или NH_4^+ ;

Na , H и M_1 — подвижные обменные катионы катионита;

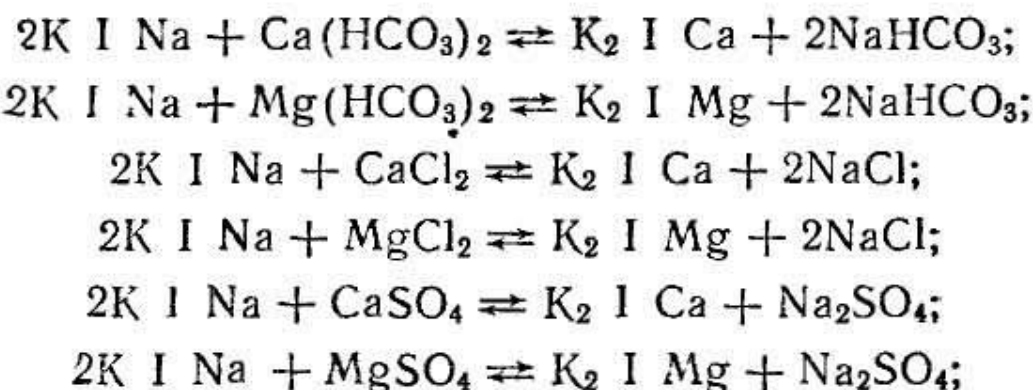
Me и M_2 — катионы, подлежащие извлечению из воды в обмен на Na , H и M_1 ;

An — анионы солей в воде.

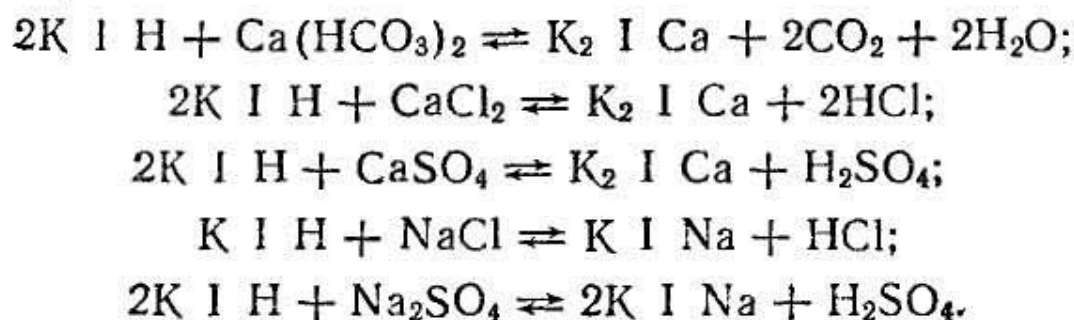
Подобные процессы обмена осуществляются на практике в динамических условиях фильтрованием умягчаемой воды через слой набухшего катионита, загруженного в специальных фильтрах.

Процессы умягчения могут быть представлены следующими схематическими реакциями в молекулярной форме:

Na-катионирование:



H — катионирование:



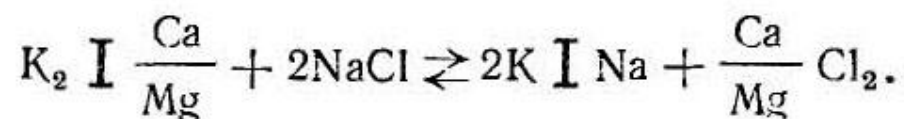
Такой же характер будут иметь реакции H-катионирования в отношении магниевых солей.

В процессе умягчения воды *Na*-катионированием содержание кальция и магния в воде может быть снижено до весьма малых величин: при одноступенчатом — до 0,03—0,05 мг-экв/л и при двухступенчатом — до 0,01 мг-экв/л.

Особенность *Na*-катионирования заключается в том, что карбонатная жесткость умягчаемой воды, обусловленная бикарбонатами кальция и магния, переходит в бикарбонатную щелочность $NaHCO_3$, т. е. концентрация бикарбонатных ионов не изменяется. Солесодержание фильтрата несколько возрастает в результате замещения в растворе одного иона кальция на два иона натрия с большой атомной массой.

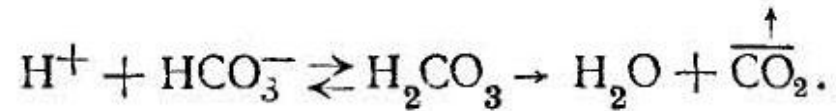
По мере фильтрования жесткой воды через слой катионита он постепенно теряет способность умягчать воду. Вся обменная способность катионита будет исчерпана тогда, когда все его активные, группы израсходуют ионы натрия и будут замещены ионами кальция и магния.

Регенерация Na-катионита достигается пропусканием через него раствора с большим содержанием натрия, например 10%-ного раствора поваренной соли:



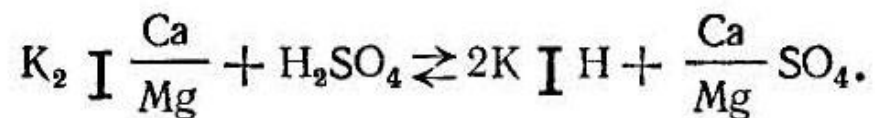
Получающиеся в процессе фильтрования через катионит раствора NaCl хлористые соли кальция и магния сбрасываются в дренаж с последующей отмывкой катионита от продуктов регенерации.

В процессе Н-катионирования наряду с умягчением исходной воды устраняется ее природная щелочность вследствие вторичных процессов:



Однако, как видно из приведенных выше реакций, получаемая в этом процессе вода имеет низкое значение рН, так как все некарбонатные соли различных присутствующих в воде катионов превращаются при Н-катионировании в соответствующие кислоты (в основном HCl и H₂SO₄). Кислотность воды в этом процессе зависит от глубины ее Н-катионирования, т. е. от полноты обмена катионов металлов на катион водорода.

Регенерация *H*-катионита достигается пропусканием через него раствора серной или соляной кислоты:



Задержанные катионитом ионы кальция и магния при регенерации его кислотой замещаются водородными ионами кислоты.

При регенерации *H*-катионита возникают вторичные процессы взаимодействия между продуктами реакции, в частности кальцием, вытесненным из катионита, и сульфатными анионами, которые могут дать в слое катионита осадок гипса, что приведет к потере эффекта регенерации. Чтобы этого не произошло, применяют, например, прогрессивно-последовательную регенерацию катионита 1-, 1,5- и 5%-ным раствором серной кислоты.

Наибольшее практическое применение нашло сочетание процессов *Na*- и *H*-катионирования. В этом случае может быть достигнута требуемая потребителем величина щелочности или кислотности благодаря взаимной нейтрализации кислой и щелочной воды. Процесс *H—Na*-катионирования может осуществляться по одной из описанных далее схем.

1. Параллельное *H—Na*-катионирование применяют для исходной воды с малой некарбонатной жесткостью. При этом часть воды пропускается через *H*-катионитный фильтр, а другая часть — через *Na*-катионитный фильтр. Затем оба фильтрата смешиваются. В результате можно получить воду с весьма малой жесткостью и близкой к нулевой щелочностью. Выделяющаяся при взаимодействии *Na*-катионированной воды с *H*-катионированной водой углекислота удаляется на специальных дегазаторах.

2. Последовательное *H—Na*-катионирование обычно применяют для умягчения воды с относительно высокой жесткостью. При этом часть обрабатываемой воды пропускается через *H*-катионитный фильтр, затем смешивается с остальной частью воды, пропускается через удалитель углекислоты (дегазатор) и, наконец, вся смесь пропускается через *Na*-катионитный фильтр.

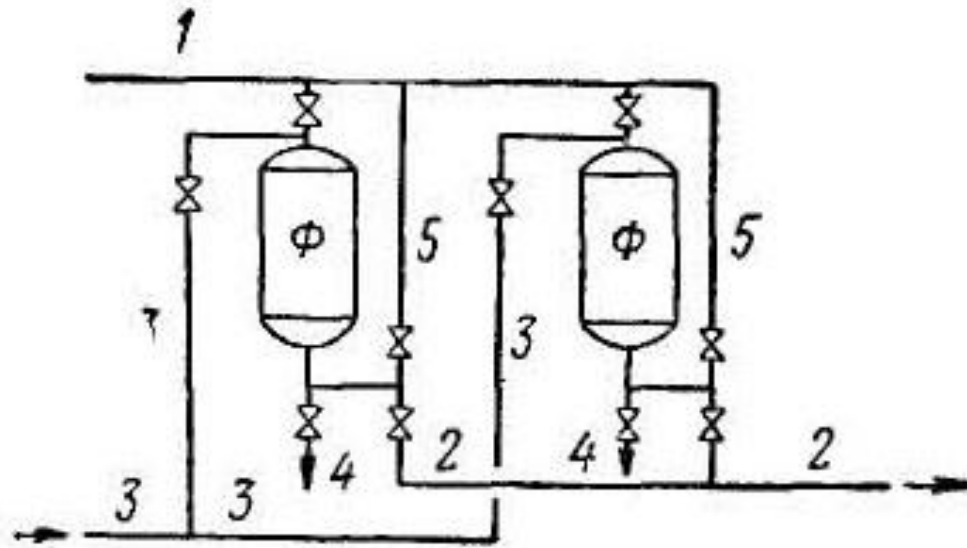
3. Совместное *H—Na*-катионирование осуществляется в одном фильтре. При этом верхний слой катионита в фильтре отрегенирован для работы по методу *H*-катионирования, а нижний — для работы по методу *Na*-катионирования.

Для доумягчения фильтрата после H — Na -катионирования применяют дополнительный Na -катионитный фильтр (так называемый Na -катионитный фильтр второй ступени).

Осуществление метода H -катионирования на практике связано с некоторыми сложностями и с соблюдением особых требований техники безопасности, которые неизбежны при обращении с кислотами и их растворами,— необходимы кислотостойкая изоляция аппаратов, трубопроводов и арматуры или изготовление их из специальных кислотостойких материалов (нержавеющая сталь, биметалл, пластмассы).

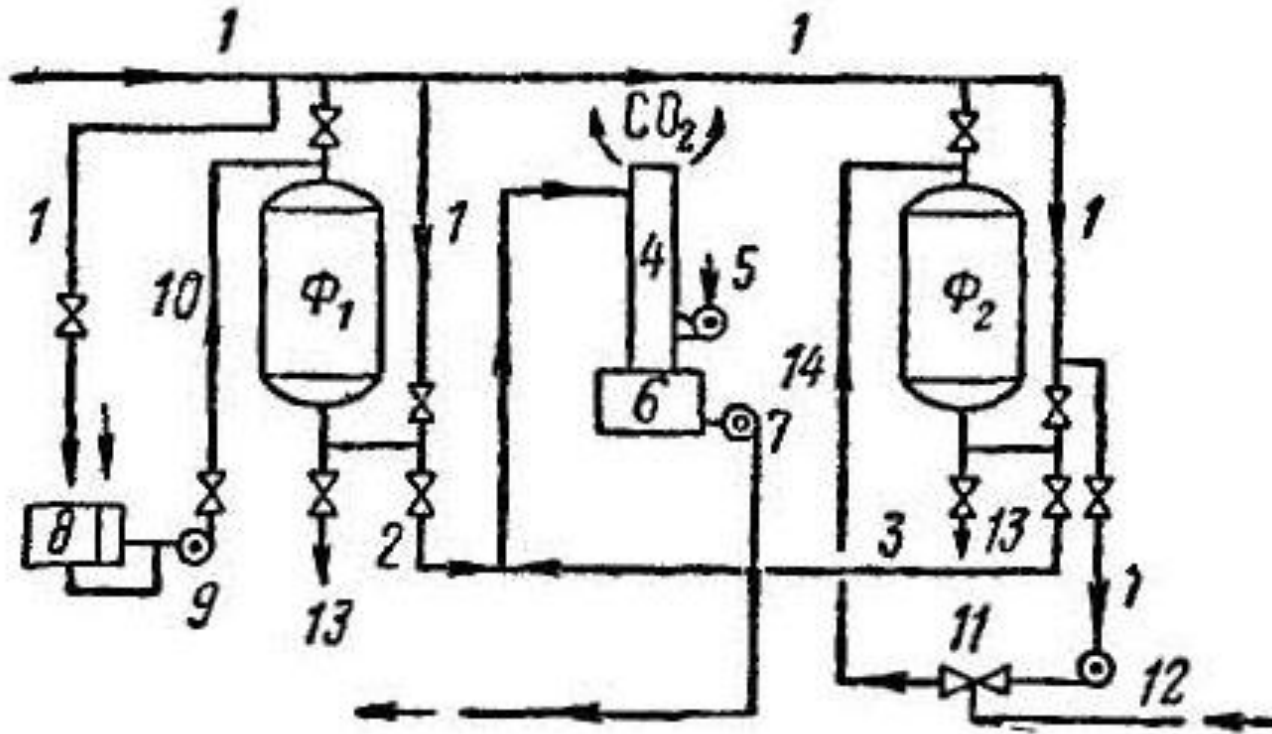
Катионитовые методы позволяют достигнуть весьма глубокого умягчения воды — до $0,01$ мг-экв/л и снижения щелочности до $0,35$ мг-экв/л.

Технологическая схема установки для умягчения воды методом *Na*-катионирования без предварительной обработки воды



1 – подвод воды; 2 – отвод воды; 3 – подача регенерационного раствора; 4 – дренаж для отвода отработанного регенерационного раствора

Принципиальная схема параллельного $H-Na$ -катионирования



1 – подача воды; 2 – щелочной фильтрат; 3 – кислый фильтрат; 4 – дегазатор; 5 – низконапорный вентилятор; 6 – приемный бак; 7 – центробежный насос; 8 – бак для приготовления 6—10%-ного раствора $NaCl$; 9 – насос; 10 – подача раствора $NaCl$; 11 – эжектор; 12 – подача серной кислоты; 13 – отвод отмывочной воды и первого фильтрата; 14 – подача раствора серной кислоты

При совместном H — Na -катионировании один и тот же фильтр служит для H - и Na -катионирования. В этом случае регенерация истощенного фильтра осуществляется следующим образом. Вначале на истощенный катионит подается некоторое количество регенерационного раствора поваренной соли 6—10%-ной концентрации, а затем 1 — 1,5%-ный раствор серной кислоты с промежуточной отмывкой катионита между регенерациями. В результате верхние слои катионитовой загрузки будут обладать (преимущественно) обменными ионами водорода, а нижние — обменными ионами натрия