

**НОУ ВПО «Современный технический институт»**



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВОДОПОДГОТОВКИ**

Учебное пособие

Рязань, 2014 г.

**УДК 621.182.12(075.8)**  
**ББК 31.391я73**

**Физико-химические основы технологических процессов водоподготовки:** учебное пособие / Никулин А.В, Ширяев А.Г.; Современный технический институт. – Рязань: Изд-во СТИ, 2014. – 48 с.

В учебном пособии описаны физико-химические основы процесса очистки воды, используемое оборудование и средства автоматизации водоподготовительных установок атомных электростанций. Подробно рассмотрены процессы коагуляции, осветления воды фильтрованием на механических фильтрах, снижения щелочности, умягчения и обескремнивания природных вод методом осаждения, декарбонизации и ионного обмена на катионитных и анионитных фильтрах.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Природо-обустройство и водопользование» и «Теплоэнергетика и теплотехника».

УДК 621.182.12(075.8)  
ББК 31.391я73

Рецензент:

К. г. н., ректор НОУ ВПО РИУП, Войлошников М.В.

© НОУ ВПО СТИ, 2014  
© Никулин А.В, Ширяев А.Г.,  
2014  
© Оформление. Издательство  
СТИ, 2014

# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## Раздел 1. Физико-химические основы

технологических процессов водоподготовки

- 1.1. Удаление грубодисперсных веществ
- 1.2. Коагулирование
- 1.3. Стабилизация воды
- 1.4. Дезодорация воды
- 1.5. Дегазация воды
- 1.6. Фторирование и дефторирование воды
- 1.7. Обеззараживание воды

## Раздел 2. Методы очистки промышленных сточных вод

- 2.1. Нейтрализация кислотных и щелочных стоков
- 2.2. Отгонка летучих веществ с водяным паром (эвапорация)
- 2.3. Очистка сточных вод методом адсорбции
- 2.4. Флотационный метод очистки сточных вод
- 2.5. Кристаллизационный метод очистки сточных вод
- 2.6. Химический метод очистки сточных вод

Литература

## **РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВОДОПОДГОТОВКИ**

Выбор методов очистки воды определяется требованиями, предъявляемыми к воде, и ее качеством. Ниже перечислены методы, чаще всего применяемые в практике.

1. Удаление грубодисперсных веществ путем отстаивания, фильтрования, фильтрования с предварительной коагуляцией или сочетания этих методов.

2. Коагулирование – удаление мелкодисперсной взвеси.

3. Обеззараживание воды – освобождение от находящихся в ней патогенных микроорганизмов.

4. Стабилизация воды – удаление из воды веществ, вызывающих коррозию металла и бетона.

5. Дегазация воды – удаление растворенных в ней газов.

6. Устранение привкусов и запахов воды (дезодорация).

7. Умягчение и обессоливание воды.

8. Перевод временной жесткости в постоянную (импфирование воды).

9. Опреснение воды, применяемое в тех случаях, когда солевой состав воды сильно повышен.

10. Корректирование содержания в воде железа, марганца, кремниевой кислоты и фтора.

11. Очистка воды от радиоактивных веществ.

## 1.1. Удаление грубодисперсных веществ

Крупные частицы удаляются отстаиванием. Отстаивание воды практикуется как в качестве самостоятельного процесса ее очистки, так и после обработки ее коагулянтом.

Для ускорения процесса очистки воды от взвеси ее фильтруют через слой зернистой загрузки (песка, керамзита, антрацита и других материалов). В зависимости от скорости фильтрования наблюдается различное распределение взвеси в теле фильтра. При медленной скорости взвесь задерживается верхними слоями фильтра, а при больших скоростях взвешенные вещества адсорбируются в толще фильтрующего слоя, так как в этих условиях гидравлические силы препятствуют образованию пленки. При фильтровании через зернистую загрузку происходит физическая адсорбция загрязнений на зернах фильтра за счет нескомпенсированных сил Ван-дер-Ваальса. Практика показала, что, чем крупнее зерна загрузки и чем больше скорость фильтрования, тем на большую глубину проникают загрязнения. Это явление объясняется тем, что у крупной загрузки меньше удельная поверхность, чем у мелкой, поэтому у нее слабее поверхностная энергия, способная удерживать загрязнения.

На процесс осветления оказывает большое влияние заряд взвешенных частиц. Если они заряжены одноименно с зарядом поверхности зерен фильтрующего слоя, то частицы будут плохо задерживаться фильтром.

Рассмотрим процесс фильтрования через зернистую загрузку *медленных фильтров*. Эти фильтры используются для осветления мутных и малоцветных вод. Скорость фильтрования на медленных фильтрах зависит от мутности осветляемой воды. Для вод с Мутностью до 25 мг/л ее принимают в пределах 0,3-0,4 м/г и 0,2-0,3 м/г при мутности от 25 до 50 мг/л.

Медленный фильтр (рис. 10.1) представляет собой резервуар, заполненный слоями песка и гравия. Верхний слой высотой около 1-1,2 м называется *фильтрующим* (слой материала в фильтре, задерживающий

взвешенные вещества). Он состоит из чистого кварцевого песка с размером частиц от 0,25 до 0,35 мм. Поддерживающие его слои состоят из более крупного песка и гравия.

Высота слоя воды над песком в фильтре около 1 м. С течением времени на поверхности фильтра образуется пленка из различных взвешенных веществ. За два-три месяца работы фильтра пленка увеличивается и захватывает около 20 мм толщи песка. На плотной пленке могут задерживаться частицы разных размеров и даже микроорганизмы, содержащиеся в воде. Эту пленку называют *биологической*. Образование

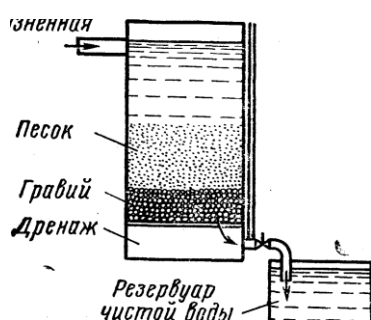


Рис. 1.1. Песчаный фильтр

плотной пленки снижает скорость фильтрования, поэтому ее время от времени удаляют из фильтра вместе с верхним слоем песка и добавляют туда свежий песок.

Обеззараживание воды наблюдается только в средний период работы фильтра. Вначале крупные отверстия пор не задерживают микроорганизмы, а при длительной работе фильтра в нем развивается своя микрофлора, которой заражается вода, очищенная в верхних слоях фильтра.

Метод медленной фильтрации применим к водам с цветностью не выше 35°. Для мутных вод он дает высокий эффект осветления, не требует реагентного хозяйства, обходится малым расходом воды на собственные

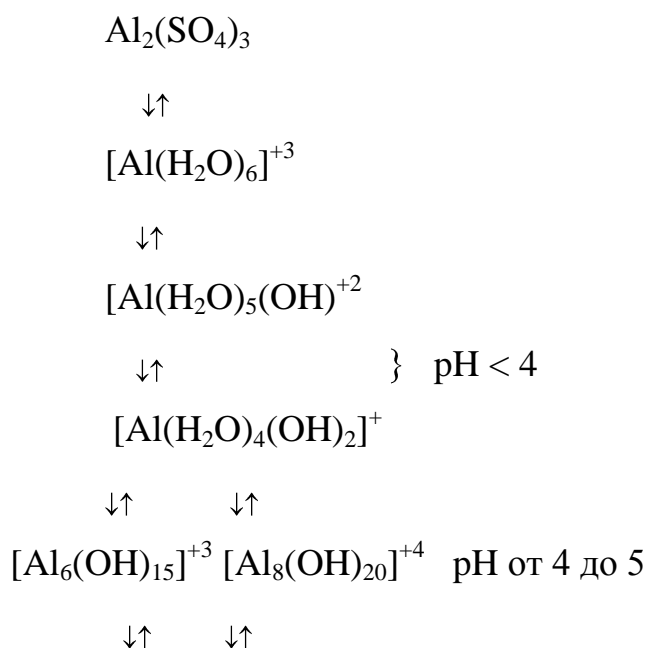
нужды, прост по устройству. Этот метод может быть использован на малых водопроводах, например для водоснабжения совхозов и колхозов.

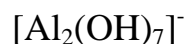
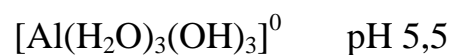
## 1.2. Коагулирование

Мелкодисперсные примеси удаляются из воды методом коагулирования. *Коагулирование – это обработка воды реагентом, приводящая к укрупнению частиц с целью ускорения их осаждения.*

При коагулировании происходит осветление и обесцвечивание воды. Природные воды загрязнены гуминовыми веществами, глиной, кремниевой кислотой и др. Частички всех этих веществ несут на себе отрицательный заряд. Удаляют эти примеси с помощью коагулянтов – солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами. Эти вещества вступают в обменную реакцию с ионами воды, образуя сложные координационные соединения. На практике чаще других коагулянтов используется сернокислый алюминий, поэтому ниже приводится схема продуктов гидролиза этого вещества.

Гидролиз сернокислого алюминия протекает с образованием сложных ионов, заряд которых зависит от значения рН среды. Схематически Ф. Винклер располагает продукты гидролиза  $Al_2(SO_4)_3$  в порядке возрастания рН по следующей схеме:





Из всех продуктов гидролиза особенно важными являются координационные соединения с шестью и восемью атомами, которые с нейтральными частицами  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$  образуют сетчатую положительно заряженную структуру, способствующую процессу коагуляции природных вод.

На процесс коагуляции существенное влияние оказывает солевой состав воды. Анионы слабых кислот обуславливают емкость буфера, способствуя гидролизу коагулянта. Катионы могут изменять заряд коллоидных частиц. Например, в жестких водах отрицательно заряженные коллоиды за счет адсорбции ионов кальция и магния могут приобрести положительный заряд. При значениях  $\text{pH} > 7$  этот заряд может нейтрализоваться ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  из сернокислого алюминия, а ион алюминия будет полностью гидролизироваться до  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Доза коагулянта в этом случае будет меньше, чем при коагуляции глинистой взвеси с отрицательно заряженными частицами. Следовательно, ион-партнер  $\text{SO}_4^{2-}$  оказывает существенное влияние на процесс коагуляции в водах с повышенной жесткостью. С добавлением в воду коагулянта у частиц происходит сжатие двойного электрического слоя, способствующее сближению их на такое расстояние, где проявляются межмолекулярные силы притяжения и частицы укрупняются.

Необходимым условием взаимной коагуляции является равенство противоположных зарядов частиц зольей. Если это условие не соблюдается, коагуляция протекает не полностью независимо от концентрации коагулянта.



Таким образом, взаимная коагуляция коллоидов протекает в узкой зоне их концентрации.

На практике, согласно ГОСТ 2919—45, для каждого образца воды оптимальная доза коагулянта устанавливается в лабораторных условиях. *Оптимальной дозой называется наименьшая концентрация коагулянта, дающая наибольшее снижение мутности.*

На рис. 10.2 изображена кривая процесса коагулирования мелкодисперсной глинистой взвеси сернокислым алюминием. При малой концентрации коагулянта мутность воды не изменяется (зона I), но при увеличении его концентрации мутность резко снижается до определенной величины (зона II). При концентрации коагулянта около 20 мг/л произойдет полная взаимная нейтрализация зарядов у коллоидных частиц. Увеличение дозы коагулянта выше 100 мг/л приводит к перезарядке коллоидных частиц и мутность воды может увеличиваться до первоначальной (зона III).

В процессе пробного коагулирования учитываются факторы, влияющие на процесс коагуляции, а именно: температура, pH раствора, интенсивность перемешивания и солевой состав воды.

Помимо выявления необходимой дозы коагулянта опыты по пробному коагулированию устанавливают: 1) скорость образования хлопьев; 2) кинетику выпадения осадка и 3) кинетику уплотнения осадка. Эти данные необходимы для рационального проектирования сооружений, в которых проводятся коагулирование и отстаивание.

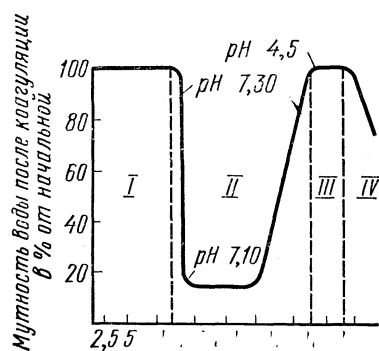


Рис. 1.2. Определение оптимальной дозы коагулянта

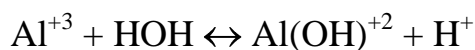
Ориентировочно оптимальную дозу коагулянта можно рассчитать в зависимости от мутности и цветности воды по эмпирически установленным формулам:

а) для мутных вод  $D_k = 3,5 \sqrt{M}$ ;

б) для цветных вод  $D_k = 4 \sqrt{Ц}$ ,

где  $D_k$  – доза коагулянта – безводного сернокислого алюминия  $Al_2(SO_4)_3$ , мг/л;  $M$  – мутность воды, мг/л;  $Ц$  – цветность воды в градусах цветности платино-кобальтовой шкалы.

Для успешного гидролиза коагулянта необходимо связывать ионы водорода, образующиеся в этом процессе, по уравнению



При больших концентрациях коагулянта щелочность природной воды может оказаться недостаточной для связывания водорода, поэтому ее подщелачивают известью, количество которой ориентировочно можно рассчитать по следующей формуле:

$$D_{и} = \left( \frac{D_k}{57} - ОЩ + 1 \right) 28,$$

где  $D_{и}$  – доза извести ( $CaO$ ), мг/л;  $D_k$  – доза коагулянта, мг/л;  $ОЩ$  – щелочность воды, мг-экв/л; 1—избыток извести, мг-экв/л; 28 – эквивалент окиси кальция  $CaO$ ; 57 – эквивалент  $Al_2(SO_4)_3$ .

При подщелачивании необходимо принимать меры предосторожности, чтобы не превысить некоторой величины рН; в противном случае могут образовываться алюминаты  $[Al(OH)_7]^-$  и выпадение гидроокиси алюминия наблюдаться не будет.

При очистке болотных вод, богатых гуминовыми веществами, подщелачивание не рекомендуется; в этом случае повышения эффекта коагуляции можно добиться подкислением воды. При подкислении этих вод слабо диссоциирующие гуминовые вещества понижают свой заряд, что

способствует слипанию частиц. В результате образуются низкодисперсные малоустойчивые легко коагулирующие золи. При подкислении нельзя доводить рН до величины, при которой может начаться самопроизвольная коагуляция гуминовых веществ. Вода при этом приобретает большую коррозионную активность, для устранения которой требуется дальнейшее подщелачивание.

*Контактная коагуляция.* В основе процесса контактной коагуляции лежит свойство мелких частиц, загрязняющих воду, адсорбироваться на поверхности крупных частиц песка или взвешенного осадка, через который производится фильтрование.

Перед фильтрованием в воду вводится оптимальная доза коагулянта, при этом происходит сжатие диффузного слоя частицы (система переходит в состояние, близкое к изоэлектрическому), а процесс укрупнения их ускоряется столкновением с зернистой загрузкой.

При фильтровании мелкие частицы соприкасаются с зёрнами песка или осадка так близко, что между ними проявляются силы Ван-дер-Ваальса, обуславливающие физическую адсорбцию. Это подтверждается скоростью осветления воды за 5-10 с – время, характерное для физической адсорбции, вместо 20-40 мин при коагулировании в обычных условиях.

Быстроте процесса осветления способствует большая вероятность столкновения между крупными частицами и мелкими, чем между двумя мелкими.

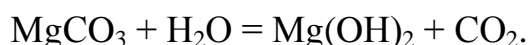
Опытом установлено, что контактная коагуляция дает более высокий эффект осветления и сокращает продолжительность очистки воды от взвешенных веществ.

### **1.3. Стабилизация воды**

Стабильность вода характеризует ее свойство не выделять и не растворять карбонат кальция в гидроксид магния. Стабильная вода не

изменяет своего состава при транспортировании ее по трубопроводам или при хранении в резервуарах.

При высоких концентрациях гидрокарбонатов кальция и магния и низком содержании углекислого газа в воде при нагревании будет происходить осаждение карбоната кальция и гидроокиси магния:



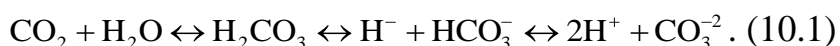
Такая вода называется нестабильной. Использование ее в качестве теплоносителя или для охлаждения приводит к отложению осадков на поверхности трубопроводов и теплообменных аппаратов.

При высоком содержании углекислого газа в исходной воде происходит растворение карбонатов кальция и магния:



Такая вода называется агрессивной, так как при контакте с ней наблюдается разрушение цементного камня бетона и коррозия металлических конструкций.

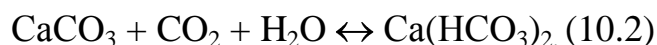
Стабильность и агрессивность воды определяется главным образом соотношением между различными формами угольной кислоты. При растворении в воде углекислый газ образует слабую двухосновную кислоту, которая подвергается ступенчатой диссоциации:



Угольная кислота может находиться в трех формах: в виде свободной угольной кислоты ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), бикарбонатной ( $\text{HCO}_3^-$ ) и карбонатной ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Равновесие (10.1) зависит от рН воды.

Определение агрессивности воды по константе равновесия

При контакте карбоната кальция с водой, содержащей угольную кислоту, устанавливается равновесие:



Константа равновесия выражается равенством

$$K_p = \frac{[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = 3,43 \cdot 10^{-5} (10.3)$$

Если общее солесодержание в воде превышает 4000 мг/л, то в выражении константы равновесия следует использовать не концентрации, а активности ионов. Тогда K будет иметь вид:

$$K_p = \frac{f_{\text{Ca}^{+2}} [\text{Ca}^{+2}] \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2 [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = 3,43 \cdot 10^{-5}, (10.4)$$

где  $f_{\text{Ca}^{+2}}$  и  $f_{\text{HCO}_3^-}$  - коэффициенты активности ионов кальция и  $\text{HCO}_3^-$ .

Так как концентрация ионов кальция  $[\text{Ca}^{+2}] = \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$ , что видно из уравнения (10.2), то

$$K_p = \frac{f_{\text{Ca}^{+2}} [\text{HCO}_3^-] \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2 [\text{HCO}_3^-]}{2[\text{CO}_2]} = \frac{f_{\text{cp}} [\text{HCO}_3^-]^3}{2[\text{CO}_2]} = 3,43 \cdot 10^{-5}, (10.5)$$

где  $f_{\text{cp}} = f_{\text{Ca}^{+2}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2$  - средний коэффициент активности.

Значения средних коэффициентов активности представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Зависимость значений средних коэффициентов активности от ионной силы раствора ( $\mu$ )

$\mu$	$f_{cp}$	$\mu$	$f_{cp}$
1	2	3	4
0.0025	0.73	0.0500	0.29
0.0030	0.69	0.0600	0.27
0.0040	0.65	0.0700	0.26
0.0050	0.61	0.0800	0.23
0,0060	0,59	0,0900	0,22
0,0070	0,56	0,1000	0,20
0,0080	0,54	0,1100	0,19
0,0090	0,53	0,1200	0,18
0,0100	0,50	0,1300	0,17
0,0125	0,48	0,1400	0,16
0,0150	0,46	0,1500	0,15
0,0175	0,44	0,1600	0,15
0,0200	0,43	0,1700	0,14
0,0250	0,41	0,1800	0,13
0,0300	0,38	0,1900	0,13
0,0400	0,34	0,2000	0,12

Для оценки агрессивности воды необходимо сопоставить количество  $\text{CO}_2$ , действительно содержащееся в воде, с величиной равновесной углекислоты, отвечающей равновесию (1.2). Расчет ведется по константе равновесия  $K_p$ . При низком солесодержании воды можно использовать уравнение (1.3). Если концентрация солей велика, то необходимо учитывать ионную силу раствора (уравнение (1.5)).

Например, анализом установлено, что при ионной силе раствора 0,025 в воде содержится 44 мг/л  $\text{CO}_2$ , 122 мг/л  $\text{HCO}_3^-$ , 40 мг/л  $\text{Ca}^{+2}$ . Из таблицы находим  $f_{cp}$ , а затем по уравнению (10.5) вычисляем равновесную концентрацию  $\text{CO}_2$ . Она составит:

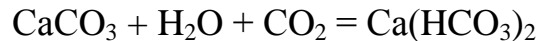
$$[\text{CO}_2]_{\text{p.}} = \frac{(2 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 0,41}{2 \cdot 3,43 \cdot 10^{-5}} = 0,48 \cdot 10^{-4} \text{ м/л} = 2,11 \text{ мг/л.}$$

Расчет показывает, что данная вода является агрессивной, так как содержание  $\text{CO}_2$  в ней превышает концентрацию равновесной углекислоты.

#### Методы стабилизации воды

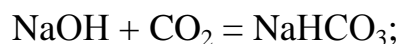
В практике водообработки стабилизация воды проводится как с целью устранения углекислотной агрессивности, так и для предотвращения выпадения из воды  $\text{CaCO}_3$ .

Для удаления агрессивной углекислоты (при отрицательном индексе стабильности) применяются фильтрационный и реагентный методы. Фильтрация воды производится через зернистые материалы, связывающие углекислоту. \_\_Таковыми материалами являются мел, мрамор, доломит, магномасса ( $x\text{CaCO}_3 \cdot y\text{MgCO}_3 \cdot z\text{CaO} \cdot p\text{MgO}$  обожженный доломит). Реакция идет по уравнению



Процесс называется мутационным фильтрованием, так как вода фильтруется через слой вещества, способного химически реагировать с находящимися в ней компонентами, причем продукты реакции выносятся вместе с водой.

В качестве реагентов применяются: едкий натр, сода, известь. Стабилизация воды сводится к связыванию углекислоты согласно уравнениям:



При использовании извести, как видно из уравнения реакции, повышается жесткость обрабатываемой воды. Доза реагента, необходимая для поддержания заданной величины рН, определяется по формуле

$$D_p = \frac{Щ[CO_2](10^{\Delta pH} - 1)}{2Щ \cdot 10^{\Delta pH} + [CO_2]}, \quad (1.6)$$

где  $D_p$  - доза реагента, мг-экв/л;

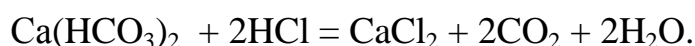
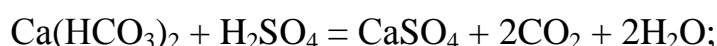
Щ - щелочность исходной воды, мг-экв/л;

$[CO_2]$  - содержание свободной-углекислоты в исходной воде, мг-экв/л;

$\Delta pH$  - желаемое изменение pH воды.

Агрессивную углекислоту можно удалять также методом дегазации. Нестабильное состояние воды устраняется путем подкисления или фосфатирования, (Индекс стабильности будет положительным).

Подкисление воды осуществляется введением серной или соляной кислот в количествах, эквивалентных карбонатной жесткости:



Обработка воды кислотой называется импфированием воды. При этом карбонатная жесткость переводится в постоянную.

#### 1.4. Дезодорация воды

Устранение запахов и привкусов вода называется дезодорацией. Запахи и привкусы воды обуславливаются наличием небольших количеств фенолов, хлорфенолов, сероводорода, водорослей, развивающихся при цветении воды, продуктов разложения органических веществ и другими соединениями. (Запах фенола, например, ощущается в воде при концентрации  $\sim 0,0005$  мг/л). При дезодорации воды пользуются следующими методами:

1. Фильтрованием вода через слой активированного угля, который адсорбирует загрязнения. В ряде случаев дезодорация достигается добавлением порошкообразного активированного угля, вводимого в воду вместе с коагулянтом в количестве 15-20 мг/л.

2. Хлорированием воды большими дозами хлора (10-12 мг/л), который окисляет загрязнения, придающие воде запах.



3. Озонированием вода. Озон является очень сильным окислителем и разрушает вещества, сообщающие воде привкусы и запахи.

4. Обработкой воды раствором перманганата калия (0,1-0,25 мг/л  $\text{KMnO}_4$ ).

Перманганат калия, так же как хлор и озон, окисляет загрязнения, придающие запах воде.

### **1.5. Дегазация воды**

Природные воды содержат растворенные газы: кислород, углекислый газ, сероводород (последний находится преимущественно в подземных артезианских водах). Эти газы являются агрессивными по отношению к металлам и бетону, а сероводород, кроме того, придает воде неприятный запах. Наличие указанных газов в воде во многих случаях отрицательно влияет на качество продукции.

Обработка воды, приводящая к удалению из нее растворенных газов, называется дегазацией.

#### **1.5.1. Обескислороживание воды**

Обескислороживание воды производится при подготовке питательной воды для паровых котлов высоких параметров. Удаление кислорода осуществляется термическим или реагентным методами. При нагревании воды под вакуумом до кипения парциальное давление водяных паров становится равным внешнему давлению, а парциальное давление растворенных газов и, соответственно, их растворимость практически равняется нулю. В табл. 1.2 приведены значения точек кипения воды в зависимости от давления.

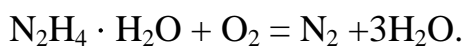
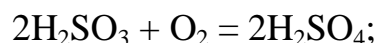
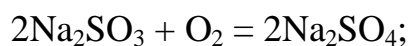
Таблица 1.2

## Зависимость температуры кипения воды от давления

Давление, кг/см <sup>2</sup>	Температура кипения воды,
0,006	3
0.015	10
0.018	15
0.030	20
0.045	30
0,070	40

Удаление кислорода реагентным методом достигается введением в воду сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , сернистого газа  $\text{SO}_2$ , гидрата гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или других восстановителей. Реактивы, за исключением сернистого газа, дозируются в виде 3-5%-ных растворов.

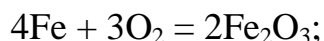
При введении в воду восстановителей кислород расходуется на их окисление в соответствии с реакциями:



При подогреве воды скорость процесса возрастает. Для удаления из воды 1 мг кислорода расходуется 4 мг  $\text{SO}_2$  или 7,9 мг  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Гидразин не увеличивает сухого остатка питательной воды и не дает вредных летучих продуктов распада. Скорость реакции окисления гидразина выше, чем скорость реакции окисления сульфита. Недостатком является высокая стоимость гидразина.

Удаление кислорода может быть достигнуто также путем фильтрования воды через стальные стружки, которые предварительно

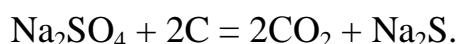
обеззараживают, а затем загружают в специальный фильтр. В процессе фильтрования железо, окисляясь, связывает кислород:



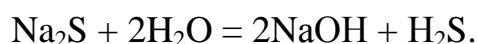
Образующаяся окись и гидроокись железа удаляются обратной промывкой. Продолжительность контакта воды с железными стружками зависит от температуры воды. При увеличении температуры от 20° до 80°С время контакта снижается с 25 до 8 мин.

### 1.5.2. Удаление растворенного сероводорода

В артезианских водах при отсутствии кислорода сернокислые соединения ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) могут восстановиться органическими или минеральными веществами до солей сероводородной кислоты:

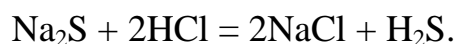


В процессе гидролиза сульфидов выделяется свободный сероводород:



Для удаления сероводорода из воды химическим методом его окисляют кислородом воздуха или хлором.

Окисление сероводорода кислородом воздуха происходит при продувке воды воздухом (метод аэрации). Перед продувкой воду подкисляют до pH = 5-6. При этом происходит реакция:



Доза кислоты для снижения pH исходной воды перед продувкой воздухом вычисляется по формуле

$$D_k = \text{Щ}_o \cdot \text{Э} \frac{100}{C_k}, \quad (1.7)$$

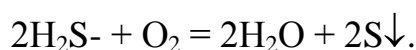
где  $D_k$  - доза кислоты, мг/л;

Щ<sub>0</sub> - общая щелочность исходной воды, мг-экв/л;

Э - эквивалент кислоты;

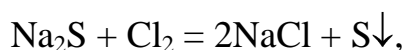
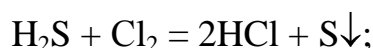
С<sub>к</sub> - содержание кислоты в техническом продукте, %.

Аэрация производится в дегазаторах различного типа с насадкой из колец Рашига, кокса, шлака и др. или путем разбрызгивания воды (дождеванием, фонтанированием). В процессе аэрации из воды удаляется углекислый газ и частично сероводород. При этом рН повышается до 7,2-7,5. Оставшийся в воде сероводород окисляется кислородом воздуха до коллоидной серы:

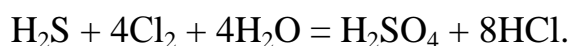


Выделившаяся коллоидная сера осаждается из воды путем коагуляции сернокислым алюминием дозами 5-10 мг/л (в расчете на безводный сульфат алюминия). После этого производится фильтрование через песчаные фильтры или контактные осветлители.

Окисление сероводорода хлором в зависимости от дозы последнего происходит до коллоидной серы или до серной кислоты. Малые дозы хлора (до 2 мг на 1 мг H<sub>2</sub>S) окисляют сероводород до коллоидной серы:

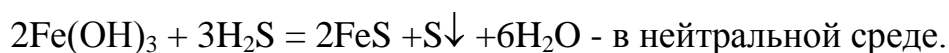
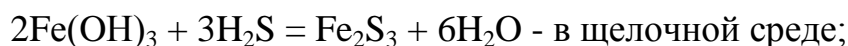


которую затем необходимо удалять коагуляцией и последующим фильтрованием. Увеличение дозы хлора до 8,34 мг на 1 мг H<sub>2</sub>S приводит к окислению сероводорода до серной кислоты:



Реакция протекает довольно медленно и имеет практическое значение при окислении небольших количеств сероводорода, например, для удаления остаточного сероводорода после аэрирования.

Д. П. Козыревым предложен метод удаления сероводорода с помощью гидроокиси железа с последующей регенерацией сульфида железа. Процесс протекает в соответствии с реакциями:



Аналогичные реакции происходят при фильтровании воды через железные стружки, покрытые пленкой  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### 1.5.3. Удаление из воды углекислого газа

Метода удаления из воды углекислого газа рассмотрены в разделе "Стабилизация воды".

## 1.6. Фторирование и дефторирование воды

Фториды в небольших количествах необходимы для человека и животных. Фтор входит в состав костной ткани и зубной эмали, где его содержится 0,02%. Повышенное содержание фтора в воде или воздухе вызывает отравление организма, так как соединения фтора ядовиты.

Концентрация фтора в воде открытых водоемов выражается десятными долями мг/л, в подземных грунтовых водах содержание фтора доходит до нескольких десятков мг/л.

В организм человека фтор попадает с питьевой водой в виде фторидов. При концентрации фтора в питьевой воде менее 0,7 мг/л развивается кариес зубов. Если содержание фтора в воде превышает 1,5 мг/л, возникает пятнистость зубной эмали. Следовательно, воду, в которой содержание фтора меньше 0,7 мг/л, необходимо фторировать, поддерживая в ней содержание фтора 0,7-1,5 мг/л. Природные воды, концентрация фтора в которых превышает 1,5 мг/л, подвергаются дефторированию. Фторирование воды осуществляется введением в нее фторсодержащих веществ: фторида натрия ( $\text{NaF}$ ), кремнефтористоводородного натрия ( $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ ), кремнефторида аммония  $\{(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]\}$  плавиковой кислоты ( $\text{H}_2\text{F}_2$ ),

кремнефтористоводородной кислоты ( $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ). Реагенты дозируются в воду либо в виде порошка, либо в виде 2-3%-ных растворов.

Для фторирования воды может быть применен флюораль ( $\text{AlFSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), добавляемый в воду в виде тонкоизмельченного порошка. Введением флюорала одновременно обеспечивается фторирование и коагулирование воды.

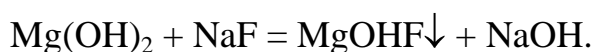
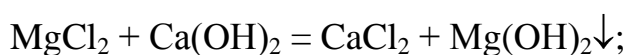
Точности дозирования фторсодержащих реагентов следует уделять особое внимание.

Дефторирование воды производится реагентным и фильтрационным методами.

### 1.6.1. Реагентный метод дефторирования

Метод основан на образовании малорастворимых соединений фтора и адсорбции фторид-ионов свежееосажденными осадками гидроксидов магния и алюминия.

При введении в воду солей магния (хлоридов или сульфатов), в результате гидролиза образуется малорастворимая гидроокись магния, которая хорошо адсорбирует ионы фтора. Так как образование  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  эффективно происходит при  $\text{pH} \sim 10,2-10,3$ , то в воду обычно добавляют известь. Одновременно с адсорбцией происходит образование малорастворимого основного фторида магния:



Количество солей магния  $D_{\text{Mg}}$ , необходимое для удаления ионов фтора, рассчитывается по формуле

$$D_{\text{Mg}} = \text{Э}[2([\text{F}] - 1) - \text{Ж}_{\text{Mg}}], \quad (1.8)$$

где  $D_{\text{Mg}}$  - количество соли магния, мг/л;

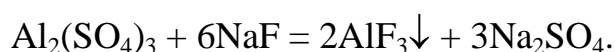
Э - эквивалент вводимой соли;

$J_{Mg}$  - магниальная жесткость воды, мг-экв/л;

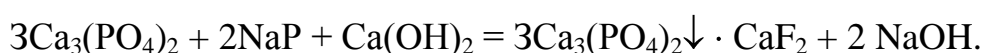
2 - расход солей магния на удаление 1 мг фтора из 1 л воды, мг-экв/л;

[F] - концентрация фтора в исходной воде, мг/л.

При обработке воды сульфатом алюминия образуется малорастворимое соединение  $AlF_3$  - фторид алюминия, который осаждается вместе с гидроксидом алюминия. Одновременно ионы фтора сорбируются гидроксидом алюминия. Доза сульфата алюминия при pH воды, близких к 7, составляет ~ 1000 мг/л. Проведение обработки воды при pH = 4,8-5,5 позволяет снизить расход реагента в 30-40 раз. Поэтому при дефторировании воды сульфатом алюминия воду предварительно подкисляют, что усложняет процесс. Обесфторирование воды сульфатом алюминия можно представить уравнением



Удаление из воды фтора производится также введением трикальций фосфата  $Ca_3(PO_4)_2$ , с которым ионы фтора образуют малорастворимое соединение  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ . Реакция происходит по уравнению



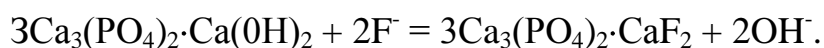
Трикальций фосфат получают добавлением к известковой воде 1%-ного раствора ортофосфорной кислоты. Расход трикальций фосфата составляет ~ 30 мг на 1 мг удаляемого фтора.

### 1.6.2. Фильтрационный метод дефторирования

Сущность метода заключается в фильтровании воды через материалы, способные сорбировать фтор. В качестве сорбентов используются: активированная окись алюминия (активирование производится путем прокаливании окиси алюминия и обработки ее 15%-ным раствором соды), гидроксилпатит, сильноосновные аниониты, магниальные сорбенты и

специальным образом обработанные активированные угли. Практическое значение имеют активированная окись алюминия и гидроксилпатит. Сорбционная емкость окиси алюминия составляет ~ 0,9-1 кг фтора на 1 м<sup>3</sup> загрузки фильтра. Высота слоя зависит от содержания фтора в исходной воде. При концентрациях фтора до 5 мг/л слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должен быть не менее 2 м. При более высоких концентрациях фтора (8-10 мг/л) высота слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должна быть не менее 3 м. Регенерация фильтра производится 1-1,5%-ным раствором сульфата алюминия, который пропускается через слой сорбента со скоростью 2-2,5 м/ч. Расход безводного сульфата алюминия составляет 40-50 г на 1 г удаляемого из воды фтора.

При фильтровании воды через слой гидроксилпатита -  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  происходит обмен ионов OH<sup>-</sup> на ионы фтора:



Обменная способность гидроксилпатита равна ~ 3 кг фтора на 1 м<sup>3</sup> загрузки. Регенерация сорбента производится 1%-ным раствором едкого натра. Расход последнего 100 кг на 1 кг удаленного фтора.

### **1.7. Обеззараживание воды**

Вода, используемая для хозяйственно-питьевых целей, не должна содержать болезнетворных микроорганизмов или способного к росту планктона. При эксплуатации аппаратуры, охлаждаемой водой, забираемой непосредственно из водных источников, возникают затруднения из-за развития на омываемых поверхностях микрофлоры и водорослей. При этом ухудшается теплоотдача, уменьшается мощность турбин. Наличие в природной воде железа или марганца создает условия для разрастания железно- или мanganобактерий, что может привести к зарастанию трубопроводов. Поэтому природные воды перед употреблением для питьевых и хозяйственно-бытовых нужд подвергаются специальной обработке - обеззараживанию. Обеззараживанием называется уничтожение



имеющихся в воде микроорганизмов и сообщение воде свойств, обеспечивающих невозможность вторичного заражения ее бактериями.

Обеззараживание воды осуществляется различными методами. К ним относятся: 1) физико-химические методы (кипячение воды, облучение ультрафиолетовыми лучами, обработка ультразвуковыми волнами); 2) химические методы (введение в воду хлора или его соединений, содержащих активный хлор, озона, небольших количеств ионов тяжелых металлов).

#### 1.7.1. Физико-химические методы обеззараживания воды.

##### Термический метод (кипячение воды)

Термический метод обычно применяется для обеззараживания небольших количеств воды. Им пользуются в бытовых условиях: в больницах, санаториях, учреждениях, поездах и т.д. Обеззараживание воды достигается 5-10-минутным кипячением. Однако этот метод недостаточно надежен, так как некоторые микробы, например возбудители сибирской язвы, не погибают при температуре 100°C. При кипячении воды они превращаются в споры, не теряющие жизнеспособности при 120-140°C, которые могут вновь прорасти в случае снижения температуры.

Термический метод обеззараживания воды не нашел применения на водопроводных станциях из-за его дороговизны, связанной с большими расходами топлива и из-за малой пропускной способности аппаратов.

#### 1.7.2. Облучение воды ультрафиолетовым светом

Ультрафиолетовые лучи с длиной волны 2000-2950 Å обладают бактерицидными свойствами. Максимально эффективны лучи с длиной волны 2600 Å. Под действием ультрафиолетовых лучей погибают вегетативные и споровые формы бактерий, а также вирусы. Предполагается, что ультрафиолетовые лучи воздействуют на белковые молекулы и ферменты бактериальных клеток, что обуславливает их гибель.

Ультрафиолетовое облучение применяется для прозрачных осветленных вод, цветностью не выше 20°. Для мутных и окрашенных вод этот способ ненадежен, так как взвешенные и коллоидные примеси рассеивают свет и препятствуют проникновению ультрафиолетовых лучей.

Степень обеззараживания воды ( $n$ ) называется отношение конечного количества бактерий группы Коли Р к начальному их количеству в единице объема  $P_0$ :

$$n = \frac{P}{P_0} \cdot (1.9)$$

Следовательно, степень обеззараживания зависит, главным образом, от длительности облучения и количества микроорганизмов в исходной воде.

Отмирание бактерий происходит по логарифмическому закону, согласно которому количество микроорганизмов, оставшихся после облучения в единице объема  $P$ , определяется по формуле

$$P = P_0 e^{-\beta t}, (1.10)$$

где  $P_0$  - начальное количество бактерий в единице объема;

$\beta$  - константа процесса отмирания бактерий, определяется опытным путем;

$e$  - основание натуральных логарифмов;

$t$  - продолжительность облучения, с.

Интенсивность потока лучистой энергии ( $E$ ) в толще поглощающего однородного вещества изменяется по закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$E = E_0 e^{-\alpha x}, (1.11)$$

где  $E_0$  - интенсивность потока лучистой энергии, поступающего на поверхность вещества,

мкВт·с/см<sup>2</sup>;

$E$  - интенсивность потока лучистой энергии, прошедшего слой вещества, толщиной  $x$ , мкВт·с/см<sup>2</sup>;

X - толщина слоя поглощающего вещества, см;

$\alpha$  - коэффициент светопоглощения,  $\text{см}^{-1}$ .

Коэффициент светопоглощения зависит от состава вода (цветности, мутности, содержания железа и т.д.). Для точных расчетов коэффициент светопоглощения должен определяться экспериментально. При производстве ориентировочных расчетов можно пользоваться эмпирической формулой В. Ф. Соколова

$$\alpha = \frac{\text{Ц} + \text{П} + 10(\text{C}_{\text{Fe}} - 0,1)}{100}, \quad (1.12)$$

где Ц - цветность воды в градусах Со-Рт шкалы;

П - поправочный коэффициент, равный 7 при цветности воды  $20^\circ$  и 9 - при цветности воды от  $20$  до  $50^\circ$ ;

$\text{C}_{\text{Fe}}$  - концентрация железа в исходной воде, мг/л.

Величина коэффициента  $\alpha$  может быть принята равной:

для бесцветных подземных вод  $0,10 \text{ см}^{-1}$ ;

для родниковых, грунтовых вод  $0,15 \text{ см}^{-1}$ ;

для вод поверхностных источников  $0,20-0,30 \text{ см}^{-1}$ .

### 1.7.3. Обеззараживание воды ультразвуковыми волнами

Ультразвуковыми называют механические колебания, частота которых выше порога слышимости человеческого уха, т.е. более 20000 колебаний/с (20 кГц и более).

Единой теории, объясняющей бактерицидные свойства ультразвуковых волн, в настоящее время нет, хотя их биологическое действие известно давно. Под влиянием ультразвуковых волн погибают мелкие рыбы, лягушки, разрушается протоплазма бактериальных клеток, разрываются клетки нитеобразных бактерий. Дрожжевые микроорганизмы утрачивают способность размножаться, молоко становится стерильным. Лабораторными

опытами установлено, что в тонких слоях жидкости в течение 1-2 мин уничтожается до 95% кишечных палочек.

Ультразвуковые колебания возбуждаются либо пьезоэлектрическим, либо магнитострикционным методами. Сущность первого метода заключается в следующем: пластинка кварца, помещенная в переменное электрическое поле, подвергается деформации - сжатию и расширению. Причем частота деформации отвечает частоте переменного электрического поля. Пластинка является, следовательно, генератором ультразвуковых волн. Толщина кварцевых пластинок колеблется от нескольких миллиметров до 1 см. Магнитострикционный способ основан на свойстве ферромагнетиков периодически удлиняться и укорачиваться под влиянием магнитного поля. При этом генерируются ультразвуковые колебания.

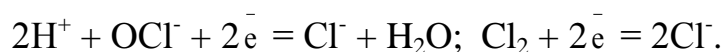
#### 1.7.4. Химические методы обеззараживания воды.

##### Обеззараживание воды хлором и его соединениями

Хлорирование является наиболее распространенным методом обеззараживания воды на водопроводных станциях как в России, так и за рубежом.

Хлорирование воды производится жидким или газообразным хлором или веществами, содержащими активный хлор: хлорной известью, гипохлоритами, двуокисью хлора, хлораминами ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ).

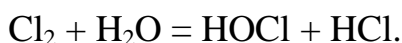
Активным хлором называется хлор, способный окислять другие вещества. Понятие активный хлор является условным, оно не отвечает действительному содержанию хлора в соединении. Например, в гипохлорите натрия  $\text{NaOCl}$  действительное содержание хлора составляет 35,5 в.ч., а активного – 71 в.ч. Это объясняется тем, что ион гипохлорита –  $\text{OCl}^-$  обладает окислительной способностью, равноценной окислительной способности молекулы  $\text{Cl}_2$ , что можно иллюстрировать уравнениями



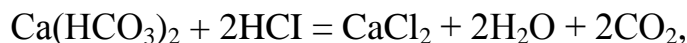
На водоочистных станциях небольшой производительности (до 3000 м<sup>3</sup> воды в сутки) допускается производить обеззараживание воды хлорной известью. На станциях большей производительности хлорирование производится преимущественно жидким хлором. Для этой цели жидкий хлор доставляется в стальных баллонах под давлением 6-10 атм. Жидкий хлор вначале поступает в промежуточный баллон, где он очищается, а затем дозируется в воду с помощью специальных дозаторов, называемых хлораторами.

#### Химизм хлорирования

При введении в воду газообразного хлора происходит окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся образованием хлорноватистой и соляной кислот (.реакция" диспропорционирования):

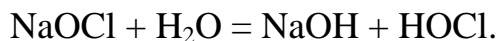


Выделяющаяся соляная кислота будет реагировать с находящимися в воде карбонатами и гидрокарбонатами кальция и магния, например:

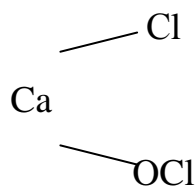


т.е. часть карбонатной жесткости воды при этом переходит в постоянную.

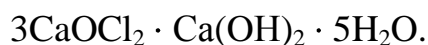
При гидролизе в воде хлорной извести и гипохлоритов также выделяется хлорноватистая кислота:



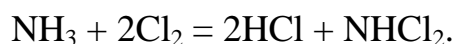
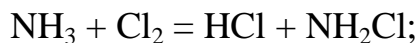
Хлорная или белильная известь представляют собой двойную соль кальция (соляной и хлорноватистой кислот). Строение молекулы этой соли можно представить в виде



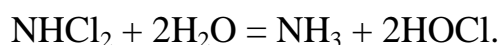
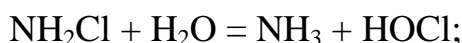
Состав технической белильной извести выражается формулой



При наличии в воде аммиака или солей аммония вводимый в воду хлор образует хлорамины:



Хлорамины постепенно подвергаются гидролизу с образованием хлорноватистой кислоты:



Действие хлора на бактерии, минеральные и органические примеси, содержащиеся в воде

Наличие в воде ионов  $\text{OCl}^-$  создает при известных концентрациях такие окислительные условия, в которых погибает большинство микроорганизмов. (Происходит окисление веществ, входящих в.. состав протоплазмы клеток бактерий, что вызывает гибель последних. Так, возбудители брюшного тифа, паратифов, дизентерии, холеры очень чувствительны к хлору).

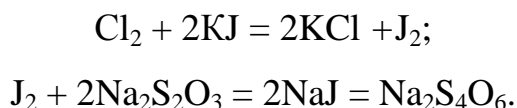
Бактерицидный эффект хлора, т.е. свойство уничтожать бактерии, зависит в значительной степени от количества введенного хлора и времени его контакта с водой. Обычно на разрушение бактериальных клеток расходуется только часть вводимого в воду хлора. Большая же часть хлора вступает в реакции с разнообразными органическими и минеральными примесями, содержащимися в воде. К ним относятся: гумус, продукты распада клетчатки и белковых соединений, соли двухвалентного железа, нитриты, аммиак, сероводород и др. Поэтому одновременно с обеззараживанием достигается снижение цветности, а также устранение привкусов и запахов воды. При хлорировании происходит разрушение гуминовых веществ, стабилизирующих неорганические коллоиды (гидроксид

железа, гидроксид алюминия, глинистые частицы) и препятствующих их слипанию и оседанию. Следовательно, хлорирование наряду с обеззараживанием способствует улучшению процессов коагуляции, отстаивания и фильтрования воды.

### Определение оптимальной дозы хлора

Оптимальной и достаточной для надежного обеззараживания воды считается такая доза хлора, при которой концентрация остаточного активного хлора в воде по истечении 30-минутного контакта ее с хлором составляет 0,3-0,5 мг/л. Это количество остаточного активного хлора гарантирует обеззараживание воды и не ухудшает ее вкуса.

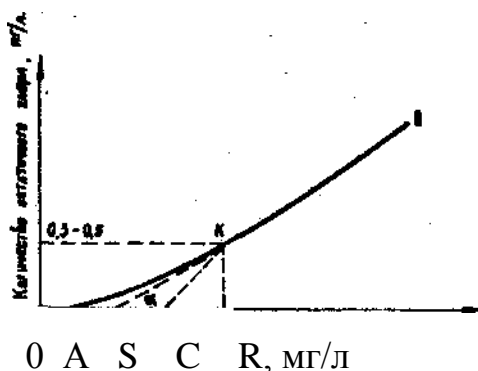
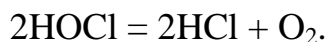
Содержание активного хлора в воде определяется иодометрическим методом:



Свободный йод, выделяющийся при взаимодействии хлора с добавленным в пробу воды йодистым калием, титруется стандартным раствором тиосульфата натрия. По количеству израсходованного раствора тиосульфата натрия вычисляется концентрация остаточного активного хлора в воде.

Оптимальную дозу хлора устанавливают путем проведения пробного хлорирования, в результате которого строят кривую хлоропоглощаемости воды за 30 мин. С этой целью в ряд цилиндров наливают исследуемую воду. В каждую из проб вводят последовательно увеличивающиеся дозы активного хлора. По истечении 30-минутного контакта с водой определяют концентрацию активного остаточного хлора в каждом цилиндре. По результатам анализа строят график (рис.1.3), на котором по оси ординат откладывают концентрацию остаточного хлора (мг/л), а по оси абсцисс - количество введенного хлора (мг/л). Та доза введенного хлора, которая

отвечает 0,3-0,5 мг/л остаточного хлора по истечении 30-минутного контакта с водой, считается оптимальной. Отрезки OA и AS отвечают количеству хлора, необходимого для окисления сильных и слабых восстановителей, соответственно. Отрезок SC эквивалентен количеству хлора, который расходуется вследствие разложения хлорноватистой кислоты:



Количество введенного хлора мг/л.

Рис. 1.3. График хлоропоглощаемости воды

Наконец, отрезок CR = KR соответствует количеству хлора, необходимому для обеспечения требуемой концентрации остаточного хлора в воде.

Для некоторых природных вод кривая хлоропоглощаемости (введенный хлор - остаточный хлор) имеет вид, характеризующийся первоначальным подъемом величины остаточного хлора с увеличением дозы введенного, затем спадом и, наконец, вторичным подъемом, который

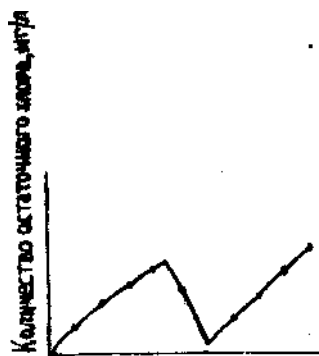


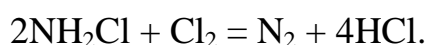
Рис.1.4. Хлоропоглощаемость воды в присутствии солей аммония.



увеличивается пропорционально количеству введенного хлора (рис. 1.4). Такой ход кривой хлоропоглощаемости воды объясняется наличием свободного или солевого аммиака в исходной воде. Максимум на кривой является свидетельством того, что весь имеющийся аммиак израсходован на образование хлорамина:



При увеличении количества введенного хлора происходит реакция между хлорамином и хлором в соответствии с уравнением



Наконец, минимум на кривой отвечает полному разрушению хлорамина и называется точкой перелома. Дальнейшее увеличение дозы хлора вызывает соответствующий рост остаточного хлора.

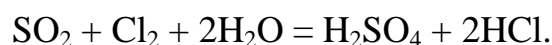
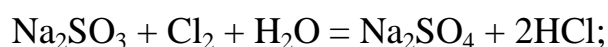
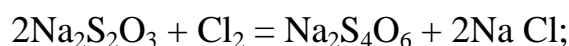
#### Методы хлорирования воды

Существующие методы обработки воды хлором и соединениями, содержащими активный хлор, можно объединить в две основные группы в зависимости от целей хлорирования: постхлорирование и прехлорирование. Постхлорирование - процесс обеззараживания вода, который проводится после всех других способов ее обработки и является завершающим этапом очистки вода. Постхлорирование может проводиться как небольшими, (нормальное хлорирование), так и повышенными дозами (перехлорирование). Нормальное хлорирование проводится с таким расчетом, чтобы остаточная концентрация активного хлора составляла 0,3-0,5 мг/л через промежуток времени, равный времени, в течение которого вода поступает потребителю. При интенсивном развитии биообрастаний воду хлорируют через каждые 2 ч в течение 30 мин, при среднем развитии - через 4 ч, при слабом развитии - 2 раза в сутки (через 12 ч).

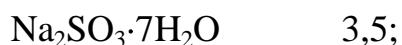
Перехлорирование (суперхлорирование) применяется в тех случаях, когда наблюдаются резкие колебания бактериального загрязнения воды, или когда невозможно осуществить 30-минутный контакт воды с хлором. Доза

остаточного хлора при перехлорировании устанавливается в пределах 3-10 мг/л. Такие высокие концентрации хлора обеспечивают эффект обеззараживания. Излишек хлора, превышающий допустимую в воде концентрацию, удаляется дехлорированием. При небольшом избытке хлор может быть удален аэрированием, а при высоких концентрациях остаточного хлора применяется химический метод: обработка воды тиосульфатом натрия, сульфитом натрия, бисульфитом натрия, сернистым ангидридом.

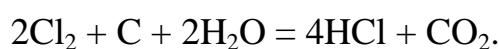
Реакции протекают в соответствии с уравнениями:



Расход реагентов на 1 мг хлора, мг, составляет:



Воду дехлорируют также путем фильтрования через фильтры, заполненные гранулированным активированным углем. Преимущество этого метода заключается в том, что в воду не вводятся посторонние вещества. Кроме того, уголь сорбирует не только избыточный хлор, но и примеси, ухудшающие органолептические свойства воды. Реакция протекает по уравнению



Регенерация угольных фильтров достигается промывкой их теплым раствором щелочи, а затем водой.

Прехлорирование воды применяется в качестве средства, улучшающего некоторые процессы очистки воды (коагулирование, обезжелезивание и др.), а также как эффективный способ обезвреживания

некоторых токсичных веществ. Прехлорирование осуществляется большими дозами хлора, но в отличие от перехлорирования не требует последующего дехлорирования воды, так как избыточное количество хлора полностью удаляется при дальнейших процессах ее обработки. Избыточный активный хлор в этом случае расходуется на окисление различных примесей воды, сорбируется хлопьями коагулянта, окисляет организмы, развивающиеся на поверхности и в толще загрузки фильтра.

## **РАЗДЕЛ 2. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Методы очистки промышленных сточных вод можно разделить на 2 группы:

1. Деструктивные методы. Загрязняющие вещества подвергаются разрушению при протекании окислительно-восстановительных реакций. Продукты распада либо удаляются из воды в виде газов, осадков, либо остаются в воде. К деструктивным методам относятся химическая и биологическая очистка.

2. Регенеративные методы. Регенеративные метода применяются для извлечения из сточных вод содержащихся в них ценных веществ: фенола, уксусной кислоты, солей железа и др.

Для очистки сточных вод используется группа методов, которые применяются для обработки природных вод, а именно: отстаивание, фильтрование, коагуляция, дистилляция, ионный обмен, аэрация, обеззараживание, а также некоторые специальные методы. К ним относятся:

- 1) нейтрализация кислотных и щелочных стоков;
- 2) отгонка летучих соединений с водяным паром;
- 3) адсорбция;
- 4) экстракция;
- 5) флотация;

- б) кристаллизация;
- 7) химическая очистка;
- 8) использование самоочищающей способности водоемов для обезвреживания сточных вод;
- 9) биологическая очистка.

### 2.1. Нейтрализация кислотных и щелочных стоков

Кислотные и щелочные стоки не допускаются к сбросу в водоемы общественного пользования без предварительной нейтрализации. При реагентной нейтрализации кислотных и щелочных стоков определяется их суточный расход и концентрация кислот и щелочей. После этого вычисляется суточное количество кислот и щелочей в кг-экв. Обозначим:

$Q_k$  - расход кислотных стоков, м<sup>3</sup>/сут;

$Q_{щ}$  - расход щелочных стоков, м<sup>3</sup>/сут;

$C_k$  - концентрация кислоты, кг-экв/м<sup>3</sup>;

$C_{щ}$  - концентрация щелочи, кг-экв/м<sup>3</sup>.

Тогда суточное количество кислоты

$$m_k = Q_k \cdot C_k, \quad (2.1)$$

соответственно суточное количество щелочи

$$m_{щ} = Q_{щ} \cdot C_{щ} \quad (2.2)$$

При полной взаимной нейтрализации кислот и щелочей  $m_k$  должно быть равно  $m_{щ}$ , т.е.  $Q_k \cdot C_k = Q_{щ} \cdot C_{щ}$ . В этом случае стоки направляются в усреднитель, рассчитанный на прием суточного количества сточных вод, где происходит смешение и взаимная нейтрализация кислот и щелочей, а также осаждение содержащихся в воде и образующихся при нейтрализации малорастворимых веществ. (При нейтрализации кислотных стоков, содержащих гидролизующиеся соли, например сульфат железа, необходимо учитывать количество щелочи, расходуемой на осаждение гидрата окиси железа).

Если суточное количество кг-экв. кислот окажется больше или меньше суточного количества кг-экв. щелочей, то избыток кислоты нейтрализуется эквивалентным количеством извести  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ , а избыток щелочи - эквивалентным количеством серной кислоты.

В тех случаях, когда предприятие сбрасывает только кислотные стоки, содержащие соляную или азотную кислоты, нейтрализация производится путем мутационного фильтрования через мел, мрамор, доломит или обожженный доломит ( $x\text{CaCO}_3 \cdot y\text{MgCO}_3 \cdot z\text{CaO} \cdot p\text{MgO}$ ), называемый магномассой. Сущность мутационного фильтрования состоит в том, что вода фильтруется через слой вещества, способного химически реагировать с находящимися в ней загрязнениями, причем продукты реакции выносятся вместе с водой. На фильтры, загруженные мелом или мрамором нельзя направлять стоки, содержащие серную кислоту, так как образующийся при фильтровании сульфат кальция препятствует дальнейшей реакции, образуя плотную нерастворимую пленку на зернах фильтрующего материала:



Сернокислые сточные воды можно направлять на фильтры с доломитовой загрузкой, так как сульфат магния достаточно хорошо растворим и не образует на зернах загрузки нерастворимой пленки.

Расчет мутационных фильтров производится по эмпирической формуле:

$$H = K \sqrt{V \lg \frac{C_0}{C_k}}, \quad (2.3)$$

где  $V$  - скорость фильтрования воды, см/мин (скорость можно выразить через объем воды в мл, проходящей через  $1 \text{ см}^2$  площади сечения фильтра в минуту);

$C_0$  - исходная концентрация вещества в вода, мг/л;

$C_k$  - допустимая концентрация вещества в фильтрате, мг/л;

$H$  - высота загрузки фильтра, см;

К - коэффициент пропорциональности.

Величина К определяется экспериментально и зависит от величины диаметра зерен фильтрующего материала. Для доломита величина К колеблется в пределах от 0,62 до 1,42 (в зависимости от плотности доломита).

## 2.2. Отгонка летучих веществ с водяным паром (эвапорация)

Метод применяется для выделения из сточных вод летучих веществ, практически нерастворимых в воде, таких как фенол, крезолы, амины и др. При этом летучие вещества отгоняются вместе с водяным паром.

Если взаимная растворимость двух жидкостей очень мала (практически нерастворимые жидкости), то парциальное давление пара каждого компонента над смесью близко к давлению насыщенного пара чистого компонента, а общее давление пара равно сумме давлений насыщенного пара двух чистых жидкостей при той же температуре:

$$p = p_1^0 + p_2^0, \quad (2.4)$$

где  $p$  - общее давление пара над смесью;

$p_1^0$  - давление насыщенного пара компонента 1 в чистом состоянии;

$p_2^0$  - давление насыщенного пара компонента 2 в чистом состоянии.

Состав пара будет отличаться от состава жидкой фазы, так как число молей компонентов в паре определяется как соотношение постоянных при данной температуре величин  $p_1^0$  и  $p_2^0$ ;

$$X = \frac{p_1^0}{p_1^0 + p_2^0} \text{ и } Y = \frac{p_2^0}{p_1^0 + p_2^0}, \quad (2.5)$$

где  $X$  - число молей компонента 1 в парообразной фазе;

$Y$  - число молей компонента 2 в парообразной фазе.

Следует учесть, что  $X + Y = 1$ .

Уравнение (11.5) показывает, что в парообразной фазе будет находиться в большем количестве компонент, обладающий более высоким

давлением пара в чистом состоянии. Таким образом, менее летучая жидкость, например фенол ( $t_k = 181,2^\circ\text{C}$ ), может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура ее кипения, путем совместного кипения с несмешивающейся и химически не взаимодействующей с ней более летучей жидкостью - водой ( $t_k = 100^\circ\text{C}$ ). Такой метод и называется отгонкой с водяным паром. Отгонка происходит при температуре, при которой сумма давлений насыщенных паров компонентов становится равной внешнему давлению.. Для повышения выхода менее летучего вещества можно использовать перегретый водяной пар, что дает возможность нагреть отгоняемое вещество до более высокой температура и увеличить давление его насыщенного пара, а, следовательно, согласно (5), и число молей его в парообразной фазе.

Уравнение (11.5) можно преобразовать следующим образом. Число молей компонента представляет собой отношение:

$$X = \frac{m_1}{M_1} \text{ и } Y = \frac{m_2}{M_2}, \quad (2.6)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  - масса компонентов 1 и 2 в парообразной фазе;

$M_1$  и  $M_2$  - молекулярная масса компонентов 1 и 2.

Заменив в уравнениях (11.5)  $X$  и  $Y$  в соответствии с соотношениями (11.6), получим:

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{p_1^0}{p_1^0 + p_2^0} \text{ и } \frac{m_2}{M_2} = \frac{p_2^0}{p_1^0 + p_2^0}, \quad (2.7)$$

откуда:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 \cdot p_1^0}{M_2 \cdot p_2^0}, \quad (2.8)$$

Так как отгонка производится с водяным паром, то  $M_1 = 18$ ,  $m_1 = m_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_1^0 = p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ , тогда:

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_2} = \frac{18 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{M_2 \cdot p_2^0}. \quad (2.9)$$

Левая часть уравнения (2.9) выражает количество водяного пара в весовых единицах, необходимое для отгонки одной весовой единицы летучего вещества. Отношение  $\frac{m_{H_2O}}{m_2}$  называется расходным коэффициентом пара. Как видно из уравнения (2.9),  $\frac{m_{H_2O}}{m_2}$  будет тем больше, чем ниже давление настенного пара отгоняемой жидкости и чем меньше ее молекулярная масса.

Концентрация отгоняемого вещества в парообразной фазе всегда выше, чем в жидкой. Отношение между –концентрациями отгоняемого вещества в парообразной и жидкой фазах называется коэффициентом распределения (K).

$$K = \frac{C_{п}}{C_{ж}} > 1, \quad (2.10)$$

где  $C_{п}$  и  $C_{ж}$  - концентрации отгоняемого вещества в парообразной и жидкой фазах, соответственно.

Величина коэффициента распределения зависит от вида удаляемого вещества. Так, для 0,01-0,1 н. растворов величина K составляет:

аммиак - 13,0; метиламин - 11,0;

этиламин - 20,0; анилин - 5,5.

фенол- 2,0; .

Эвапорация осуществляется либо в аппаратах периодического действия, либо в непрерывно действующих скрубберах.

### **2.3. Очистка сточных вод методом адсорбции**

Адсорбцией называется изменение концентрации газообразного или растворенного вещества на границе раздела двух фаз. Поверхности любого твердого тела или жидкости обладает запасом энергии, которая называется поверхностной. Эта энергия возникает благодаря некомпенсированному силовому полю частиц поверхностного слоя. Любое тело стремится уменьшить запас свободной поверхностной энергии. Одним из путей уменьшения поверхностной энергии является притяжение к поверхности



частиц, находящихся в соприкасающемся в ней растворе или газе, т.е. адсорбция.

#### А. Адсорбция на поверхности жидкости

Свободная поверхностная энергия, отнесенная к  $1 \text{ см}^2$  поверхности тела, называется поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) выражается в эрг/ $\text{см}^2$  или дин/см.

Количество молей вещества, адсорбируемое  $1 \text{ см}^2$  поверхностного слоя раствора ( $\Gamma$ ), определяется уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c}, \quad (2.11)$$

где  $c$  – концентрация растворенного вещества, м/л;

$R$  - универсальная газовая постоянная;

$T$  - температура в градусах Кельвина;

$\frac{\partial \sigma}{\partial c}$  - изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией.

Если  $\sigma$  уменьшается с повышением концентрации, т.е.  $\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0$ , то  $\Gamma > 0$  и концентрация растворенного вещества в поверхностном слое будет выше, чем в самом растворе (поверхностная адсорбция}. Если  $\frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0$ , то  $\Gamma < 0$  и концентрация растворенного вещества в поверхностном слое будет меньше, чем в растворе (отрицательная адсорбция). Вещества, понижающие поверхностное натяжение жидкостей, называются поверхностно-активными (ПАВ). Зависимость между величиной поверхностного натяжения и концентрацией поверхностно-активного вещества представлена на рис. 2.1.

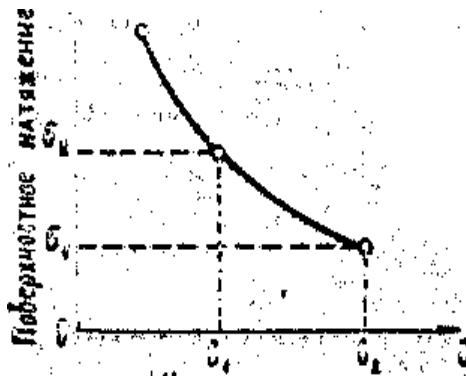


Рис. 2.1. Зависимость величины поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) от концентрации

### Б. Адсорбция на поверхности раздела твердое вещество-жидкость

Адсорбция растворенных веществ является результатом перехода частиц растворенного вещества из объема раствора на поверхность твердого сорбента под действием силового поля поверхности. При этом конкурируют два вида межмолекулярного взаимодействия: гидратация частиц растворенного вещества, т.е. взаимодействие их с молекулами воды, и взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами поверхности твердого тела. Разность энергий этих двух процессов и есть та энергия, с которой навлеченное из раствора вещество удерживается на поверхности погруженного в раствор адсорбента. Чем больше энергия гидратации частиц растворенного вещества, тем большее противодействие испытывают они при переходе на поверхность адсорбента и тем слабее вещество адсорбируется из раствора.

Величина адсорбции растворенного вещества определенным количеством данного сорбента зависит от свойств растворенного вещества и от условий протекания процесса, в первую очередь, от концентрации растворенного вещества и температуры. При прочих одинаковых условиях влияние концентрации вещества на его адсорбцию может быть изображено кривыми, называемыми изотермами адсорбции.

В условиях равновесия при постоянной температуре, т.е., когда число молекул вещества, адсорбируемого поверхностью в единицу времени, равно числу молекул вещества, выходящих с поверхности адсорбента в

окружающую среду за тот же промежуток времени, изотерма адсорбции может быть представлена уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{B \cdot c}{1 + B \cdot c}, \quad (2.12)$$

где  $\Gamma$  – количество молей вещества, адсорбированного 1 см<sup>2</sup> поверхности или 1 г сорбента, м/см<sup>2</sup> или м/г (удельная адсорбция вещества);

$\Gamma_{\infty}$  - количество молей вещества, адсорбированного 1 см<sup>2</sup> поверхности или 1 г сорбента при максимальном заполнении его поверхности, м/см<sup>2</sup> или м/г;

$c$  – равновесная концентрация вещества в растворе, м/л;

$B$  – постоянная величина, зависящая от строения адсорбируемых молекул.

Как видно из уравнения (2.12), при малых значениях  $c$  произведение  $B \cdot c$  становится меньше единицы. Следовательно, произведением  $B \cdot c$  в знаменателе можно пренебречь. Уравнение (2.12) в этом случае примет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot B \cdot c, \quad (2.13)$$

Выражающий прямую пропорциональность между величиной удельной адсорбции вещества ( $\Gamma$ ) и его концентрацией. При высоких концентрациях член  $B \cdot c$  становится значительно больше 1 и последней в знаменателе можно пренебречь. Тогда удельная адсорбция окажется постоянной величиной, равной адсорбции при предельном насыщении поверхности:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \quad (2.14)$$

Уравнение Ленгмюра наиболее применимо для описания процесса адсорбции молекул гуминовых веществ. Оно достаточно точно характеризует количественную сторону адсорбции как при низких, так и при высоких концентрациях поглощаемого вещества. Однако уравнение Ленгмюлера исходит из расчета адсорбционного мономолекулярного слоя, в то время как экспериментальные данные указывают на возможность

образования полимолекулярных слоев. Поэтому на практике приходится пользоваться эмпирическими соотношениями.

При адсорбции молекул растворенного вещества малых размеров даже при высоких равновесных концентрациях удельная адсорбция не достигает предела, а постоянно продолжает изменяться. В этих случаях условия адсорбционного равновесия выражаются эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = \alpha \cdot c^{\frac{1}{k}}, \quad (2.15)$$

где  $\alpha$  и  $k$  - константы, зависящие от свойств адсорбента и адсорбируемого вещества (определяются экспериментально).

Из уравнения (2.15) видно, что при равновесной концентрации  $c = 1$  величина удельной адсорбции становится равной  $\alpha$ . Чем выше  $\alpha$ , тем больше при  $c = 1$  удельная адсорбция веществ.

Различают адсорбцию в статических и динамических условиях. Адсорбцией в статических условиях называется процесс, протекающий при введении в воду или в раствор определенного количества сорбента. При этом вычисляется сорбционная способность адсорбента. Она равна количеству адсорбированного вещества в мг или г, приходящемуся на 1 г или 1 см<sup>2</sup> поверхности адсорбента. Расчет ведется по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_k)V}{m}, \quad (2.16)$$

где  $A$  – адсорбционная способность сорбента, мг/г;

$m$  – масса порошкообразного сорбента, г;

$C_0$  – исходная концентрация вещества в растворе, мг/л;

$C_k$  – конечная концентрация этого вещества в растворе, мг/л;

$V$  – объем раствора, л.

При дозировании в воду порошкообразных сорбентов, например активированного угля, для устранения привкусов и запахов воды по уравнению (2.16) находят массу сорбента.

## В. Адсорбция в динамических условиях

Адсорбцией в динамических условиях называется процесс, происходящий при пропускании воды через фильтры, загруженные сорбентом (активированным углем, окисью алюминия и др.).

Если водный раствор фильтруется через слой активированного угля, то из первой порции раствора на каком-то участке слоя сорбируется все растворенное вещество и через остальную часть слоя профильтровывается уже чистая вода. Следующая за первой порция раствора поступает не в свободный слой, а в слой зерен, уже поглотивших некоторое количество вещества. Вследствие этого скорость адсорбции уменьшается по сравнению с первой порцией раствора. Адсорбция из второй порции раствора заканчивается на еще большем расстоянии от начала слоя. Через некоторое время начальный участок слоя насыщается до равновесия с концентрацией входящего раствора и перестает участвовать в процессе адсорбции. Следовательно, через этот начальный участок адсорбента раствор будет фильтроваться без изменения концентрации. Этот слой называется отработавшим слоем. Изменение концентрации сорбируемого вещества в растворе вдоль слоя, через который он фильтруется, выражается кривыми, повторяющими по форме предыдущую, так как условия поглощения вещества в слое одинаковы. Высота слоя, на которой достигается полное насыщение адсорбента, равновесное с концентрацией раствора ( $C_0$ ), входящего в слой, обозначается  $H_0$ . Время фильтрования раствора с концентрацией  $C_0$ , необходимое для такого насыщения первого участка слоя, обозначается  $\tau_0$  и называется потерей времени защитного действия. Во второй стадии процесса, когда время контакта раствора с адсорбентом  $\tau$  будет больше  $\tau_0$ , условия поглощения растворенного вещества не изменяются и, следовательно, участок длиной  $H_0$  все время перемещается равномерно к концу слоя сорбента. Поскольку только на участке слоя длиной  $H_{\phi}-H_0$  осуществляется собственно процесс адсорбции, он называется работающим слоем. При

последующей фильтрации отработавший слой перемещается вниз и происходит проскок сорбируемого вещества. Следовательно, фильтр необходимо регенерировать.

Сорбционные фильтры рассчитываются по уравнению:

$$\tau = KH - \tau_0, \quad (2.17)$$

где  $\tau_0$  - потеря времени защитного действия фильтра, ч;

$\tau$  - время защитного действия фильтра, т.е. время работы фильтра до проскока сорбируемого вещества, ч;

$H$  – высота слоя загрузки, м;

$K$  - коэффициент пропорциональности.

Уравнение (2.17) решается на основе двух экспериментальных определений. Находят путем лабораторных испытаний  $\tau_1$  и  $\tau_2$  для  $H_1$  и  $H_2$ . Затем вычисляют  $K$  и  $\tau_0$ . Зная  $K$  и  $\tau_0$  для данного сорбента, можно по заданной высоте загрузки фильтра найти время его работы  $\tau$ .

#### **2.4. Флотационный метод очистки сточных вод**

Метод флотации применяется для очистки сточных вод, содержащих нерастворимые примеси, которое с трудом или вообще не осаждаются самопроизвольно,

Сущность флотации состоит в создании условий, при которых происходит сцепление взвешенных веществ с пузырьками воздуха и их всплытие на поверхность воды с пенным слоем, который затем удаляется. Прилипание взвешенных частиц к поверхности пузырьков воздуха происходит в тех случаях, когда они плохо смачиваются водой. Вода хорошо смачивает большинство веществ, кроме гидрофобных. Гидрофобизация частиц, хорошо смачивающихся водой (гидрофильных), достигается при введении в воду поверхностно-активных веществ. К их числу относятся нефть, мазут, смолы, нафтеновые и жирные кислоты, например, олеиновая, стеариновая и др., сульфанола, амины и т.д. Поверхностно-активные вещества адсорбируются поверхностью взвешенных частиц, ориентируясь

таким образом, что их полярные группы направлены в сторону полярной жидкости – воды. Поверхностно-активные вещества снижают также поверхностное натяжение воды.

Важное значение для флотации имеет устойчивость пузырьков воздуха. Для этого в воду вводят пенообразователи, повышающие крупность и устойчивость пузырьков воздуха. Пенообразователи адсорбируются на поверхности раздела жидкость-газ, сообщая большую прочность жидкостной пленке пузырьков газа. В качестве пенообразователей применяются: сосновое масло, алкиларилсульфонаты, алкилсульфонаты, крезол и др.

При столкновении взвешенных частиц с пузырьками воздуха в момент подачи его в сточную жидкость последние прилипают к пузырькам и выносятся из воды (всплывают) вместе с образующейся пеной. Вспенивание воды достигается сильной струей воздуха.

Для флотации применяются установки различного типа. В напорной установке воздух подается в нижнюю часть флотационной камеры. Сверху поступает сточная жидкость вместе с ПАВ и пенообразователем. Образуется воздушно-водяная эмульсия, в которой пузырьки воздуха, прилипая к взвешенным частицам, выносят их из жидкости вместе с пеной. Пена по шлакоотводящей трубе направляется в отстойную камеру, из нижней части которой удаляется осветленная вода.

Флотационный метод применяется для очистки городских сточных вод, содержащих масла, жиры, мыла, фенолы сточных вод бумажных фабрик, производства вискозы, нефтеперерабатывающих заводов.

## **2.5. Кристаллизационный метод очистки сточных вод**

Метод основан на использовании зависимости растворимости веществ от температуры. При изменении температуры можно получить пересыщенный раствор, из которого выпадают кристаллы вещества.

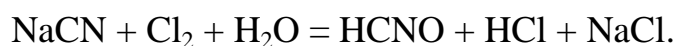
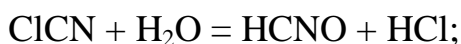
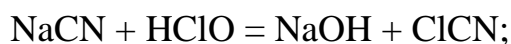
Этот способ используется для выделения из сточной жидкости кристаллов примесей. Например, таким путем из сточных вод травильных цехов выделяется сульфат железа (II).

## 2.6. Химический метод очистки сточных вод

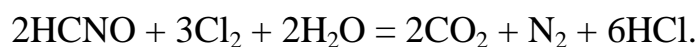
Химический метод очистки заключается в обработке сточных вод реагентами для выделения примесей в виде осадка или газа.

Например, сточные воды травильных цехов содержат кислоты и соответствующие соли железа. Очистка стоков производится путем нейтрализации кислот известковым молоком с одновременным осаждением гидрата окиси железа и последующим отделением осадка.

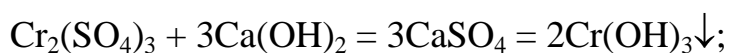
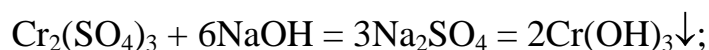
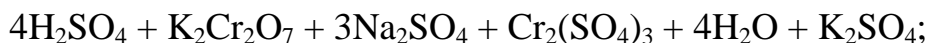
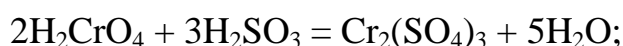
Сточные воды гальванических цехов содержат ионы:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$ . Это - санитарно-опасные вещества. Для обезвреживания сточных вод, содержащих ионы  $\text{CN}^-$ , их обрабатывают хлором, белильной известью или гипохлоритами в щелочной среде. При этом происходит окисление  $\text{CN}^-$  ионов:



При избытке хлора циановая кислота ( $\text{HCNO}$ ) окисляется до углекислого газа и азота:



Сточные воды, содержащие соединения шестивалентного хрома, обрабатываются восстановителем, после чего производится осаждение гидроокиси хрома путем добавления известкового молока или щелочи при  $\text{pH} = 7,5 \dots 9,5$ :





При этом происходит также осаждение ионов меди.

Как видно из приведенных примеров, применение тех или иных реагентов для химической очистки сточных вод зависит, прежде всего, от состава стоков. Поэтому в каждом конкретном случае необходим индивидуальный подход.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ЭБС Книгофонд: Куранова Н.Г. Микробиология ч.1: уч.-  
СПб:Прометей,2013
2. Сватовая Л.Б. Современная химия: уч. Пособие. М.:Маршрут,2013
3. ЭБС Книгофонд: Иванова Е.П.,Дроздова Т.Е.Основы микробиологии и  
биотехнологии.М:МГОУ,2010
4. Барановский А.В.,Никулин А.В. Химия воды и основы  
водоподготовки: уч.- Рязань,2013
5. Барановский А.В.,Никулин А.В. Микробиология воды: уч.-  
Рязань,2014
6. ЭЭЭ: Комплексный тренажер по эксплуатации технологических схем  
водоподготовки ТЭЦ
7. ЭЭЭ: Каталог трехмерных моделей оборудования водоподготовки  
электростанций
8. ЭЭЭ: Электронный учебник «Водоподготовка в энергетике»

Подписано в печать 10.03.14. Формат 84x108/32  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Бумага мелованная. Усл. Печ. л. – 5,11.  
Тираж 50 экз.

Издательство НОУ ВПО СТИ  
390008, г. Рязань, ул. Новоселов, 35А.  
(4912) 300630, 30 08 30

