

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет»  
(национальный исследовательский университет)  
Институт «Архитектурно-строительный»  
Кафедра «Градостроительство, инженерные сети и системы»

ВКР МАГИСТРА  
ПРОВЕРЕНА

Рецензент

Н.И. Котловских

\_\_\_\_\_ 2020 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

Д.В. Ульрих

\_\_\_\_\_ 2020 г.

Сравнительный анализ методов умягчения воды

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ МАГИСТРА  
ЮУрГУ–08.04.01.2020.305-04.026 ПЗ ВКР

Руководитель ВКР  
магистра

Е.В. Николаенко

\_\_\_\_\_ 2020 г.

Автор ВКР  
магистр группы АС-227

А.В. Ковалев

\_\_\_\_\_ 2020 г.

Нормоконтролер

Е.В. Николаенко

\_\_\_\_\_ 2020 г.

Челябинск  
2020

## РЕФЕРАТ

Ковалев А.В. Выпускная квалификационная работа «Сравнительный анализ методов умягчения воды» – Челябинск: ЮУрГУ, Архитектурно-строительный институт, 2020. – 85 с.– библ. 27 назв.

В выпускной квалификационной работе произведен сравнительный анализ методов умягчения воды.

Цель работы – изучить методы химического умягчения воды для питьевого водоснабжения, произвести их сравнительный анализ, на основании которого определить эффективность каждого представленного метода. Сделать вывод о применимости методов в конкретных условиях.

В первом разделе рассмотрены причины возникновения жесткости природной воды, определены вещества, отвечающие за показатели жесткости. Приведены исследования по снижению природной жесткости воды химическими методами, проанализированы их преимущества и недостатки на основании опубликованных данных.

Второй раздел посвящен исследованию эффективности реагентных, ионообменных и сорбционных методов. Описана методика проведения экспериментов, рассчитаны дозы реагентов, скорость фильтрации через загрузки, производительность лабораторных установок, задан температурный режим для реагентного умягчения. Определение значимых показателей качества воды производилось по стандартным методикам. Полученные результаты сведены в таблицы, на основании которых построены графики зависимости остаточной жесткости от температуры исходной воды для реагентных методов, и от удельного объема полученного фильтрата для ионообменного метода. Рассчитана эффективность умягчения для каждого метода, определен оптимальный температурный диапазон для расчетных доз реагентов.

Третий раздел посвящен сравнению технических и экономических характеристик существующих методов умягчения на основе данных, приведенных в предыдущих разделах. Произведен упрощенный экономический расчет стоимости материалов и оборудования для умягчения воды на удельный объем фильтрата. Проведена предварительная оценка сложности проектирования, возведения и эксплуатации очистных сооружений.

В четвертом разделе даны краткие рекомендации по применению рассмотренных методов умягчения воды.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ДАННЫХ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО УМЯГЧЕНИЮ ВОДЫ .....	10
1.1 Определения и классификации.....	10
1.2 Реагентное умягчение воды .....	11
1.2.1 Основные характеристики.....	11
1.2.2 Известковый метод .....	12
1.2.3 Содовый метод.....	13
1.2.4 Особенности практического применения реагентного метода умягчения .....	14
1.3 Умягчение воды методами ионного обмена .....	15
1.3.1 Натрий-катионитовый метод .....	16
1.3.1 Водород-натрий катионитовый метод.....	23
1.4 Умягчение сорбционным методом с применением бентонитовых глин....	28
1.5 Выводы по разделу .....	38
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	40
2.1 Исследование реагентных методов умягчения .....	40
2.1.1 Известковый метод.....	42
2.1.1.1 Методика проведения эксперимента .....	42
2.1.1.2 Результаты эксперимента.....	45
2.1.2 Содовый метод.....	48
2.1.2.1 Методика проведения эксперимента .....	48
2.1.2.2 Результаты эксперимента.....	49
2.2 Исследование умягчения методом ионного обмена .....	51

2.2.1	Методика проведения эксперимента №1.....	51
2.2.2	Результаты эксперимента №1 .....	56
2.2.3	Методика проведения эксперимента №2.....	59
2.2.3	Результаты эксперимента №2 .....	61
2.3	Выводы по разделу .....	63
3	СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	64
3.1	Сравнение технических характеристик методов умягчения.....	64
3.1.1	Механизмы действия .....	64
3.1.2	Возможность повторного использования материала для умягчения .....	65
3.1.3	Утилизация побочных продуктов умягчения. ....	66
3.1.4	Технологические схемы .....	67
3.1.5	Эффективность умягчения .....	68
3.1.6	Вывод по сравнению технических характеристик методов умягчения ....	70
3.2	Сравнение экономических характеристик методов умягчения .....	71
3.2.1	Стоимость материалов для умягчения .....	72
3.2.2	Стоимость оборудования для умягчения .....	74
3.2.3	Суммарная стоимость оборудования и материалов для умягчения .....	77
3.2.3	Вывод по сравнению экономических характеристик методов умягчения .....	78
3.3	Выводы по разделу .....	79
4	РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ РАССМОТРЕННЫХ МЕТОДОВ УМЯГЧЕНИЯ.	80
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	81
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	83

## ВВЕДЕНИЕ

Жесткость является строго регламентированным показателем качества питьевой воды и обуславливается наличием ионов щелочноземельных металлов, преимущественно кальция и магния. Присутствие данных ионов характерно для всех природных вод с поверхностных и подземных источников. Превышение показателя жесткости сверх установленного предела является причиной образования накипи, увеличения расхода моющих средств, времени приготовления пищи, преждевременного выхода из строя и порчи товарного вида оборудования и материалов. Чтобы не допустить приведенных негативных эффектов, производится умягчение подземных вод различными методами. Наибольший интерес вызывают методы, основанные на умягчении воды химическим путем, поскольку они являются наименее затратными, а значит, доступными для населения.

Каждый метод умягчения имеет свои особенности применения, выявление которых позволит определиться наиболее эффективные из них для конкретных условий.

**Актуальность работы** заключается в необходимости определения оптимальных методов эффективного умягчения воды с различным соотношением видов жесткости.

**Целью работы** является изучение эффективности методов умягчения воды, выявление причин, по которым умягчение производится не в полном объеме, а также оценка технической и экономической целесообразности применения данных методов.

### **Задачи исследования:**

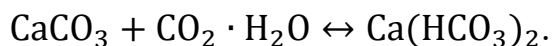
1. Изучить причины возникновения жесткости природной воды, особенности химического умягчения воды, выполнить анализ существующих методов умягчения, определить их преимущества, недостатки и область применения.
2. Изучить химические методы снижения жесткости природной воды, условий их проведения и факторов, влияющих на их эффективность.
3. Сравнить технические и экономические характеристики изученных методов снижения жесткости природной воды.
4. Разработать рекомендации по выбору метода умягчения природной воды.

# 1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ДАННЫХ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО УМЯГЧЕНИЮ ВОДЫ

## 1.1 Определения и классификации

Умягчение воды – процесс уменьшения концентрации положительно заряженных ионов щелочноземельных металлов, повышающих жесткость воды, преимущественно кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

Основная причина появления ионов щелочноземельных металлов в природной воде – ее контакт с горными породами (меловые породы, известняки, доломиты и т.д.) Находящийся в природной воде углекислый газ растворяет карбонаты щелочноземельных металлов (например, кальция), присутствующих в этих породах, по реакции [1]:



Существует несколько типов жесткости воды: общая, карбонатная и некарбонатная. Общая жесткость воды ( $\text{Ж}_0$ ) – это суммарная концентрация ионов щелочноземельных металлов. Карбонатная жесткость ( $\text{Ж}_к$ ) показывает содержание в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Вследствие уменьшения растворимости углекислого газа при нагревании, гидрокарбонаты переходят в карбонаты, выпадая в осадок, такую жесткость называют временной. Концентрацию в воде остальных источников жесткости ( $\text{CaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  и др.) называют некарбонатной ( $\text{Ж}_{нк}$ ) или постоянной жесткостью, так как никакое кипячение не способствует ее снижению.

В России жесткость воды принято выражать в мг-экв/л. Согласно ГОСТ Р 52407-2005  $1 \text{ мг-экв/л} = 1^\circ\text{Ж}$ . Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 [2], жесткость питьевой воды не должна превышать 7 мг-экв/л. По жесткости составлена условная классификация:

- менее 1 мг-экв/л – очень мягкая вода;
- от 1 до 4 мг-экв/л – мягкая вода;
- от 4 до 7 мг-экв/л – вода средней жесткости;
- от 7 до 10 мг-экв/л – жесткая вода;
- более 10 мг-экв/л – очень жесткая вода.

Существуют несколько основных методов умягчения воды:

- реагентный;

- термический;
- ионообменный;
- электродиализ;
- обратный осмос;
- комбинированный.

Выбор метода умягчения воды зависит прежде всего от требуемой степени умягчения, характеристик исходной воды и технико-экономических показателей.

Наиболее распространенными являются реагентный и ионообменный методы.

Реагентный метод умягчения заключается в связывании ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ) химическими веществами в малорастворимые соединения:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и др.

Ионообменный метод основан на способности некоторых веществ обмениваться ионами. Ионы кальция и магния замещаются ионами водорода, натрия и других элементов, наличие которых определяет вид загрузки.

Умягчение сорбционным методом с применением бентонитовых глин основывается на способности данного материала поглощать ионы жесткости на обмен на эквивалентное количество ионов более активных металлов, содержащихся в бентонитовых глинах. Для интенсификации процесса бентонитовые глины подвергаются искусственной активации. В гранулированной форме возможна регенерация для многократного использования данного материала.

Представленные в данном разделе методы умягчения воды обладают разными механизмами действия и применения, таким образом, требуется провести исследование на предмет их применимости и эффективности.

## **1.2 Реагентное умягчение воды**

### **1.2.1 Основные характеристики**

Описание процесса реагентного умягчения:

К исходной воде добавляют химические вещества, связывающие ионы жесткости в нерастворимые, либо малорастворимые соединения. Таким образом, можно добиться неглубокого умягчения (до 0,7 мг-экв/л) с одновременным

осветлением воды от взвешенных веществ. Потери воды при этом методе составляют около 10%, большую часть которых берет на себя удаляемый осадок. Требования к качеству воды очень низкие: мутность до 500 мг/л, жесткость от 5 до 30 мг-экв/л, температура до 90 °С.

В зависимости от применяемого реагента различают следующие способы реагентного умягчения:

- известковый ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )
- известково-содовый ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ )

и другие способы реагентного умягчения [3].

Реакции превращения гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов щелочных металлов, как и любые химические реакции, подвержены влиянию температура. Согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на десять градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза [4].

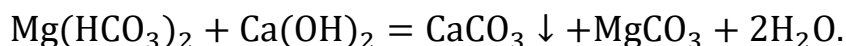
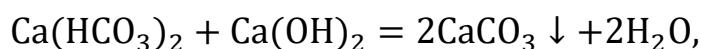
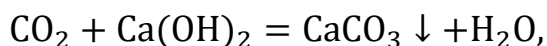
Таким образом, данные методы также является индикатором химического состава воды, так как выпадающие в осадок соединения ионов жесткости в чистом виде имеют белый, либо прозрачный цвет. Следовательно, пигментированный осадок свидетельствует о наличии в воде примесей других соединений.

Таким образом, реагентное умягчение воды имеет широкий спектр применения, так как не предъявляет жестких требований к качеству исходного материала и предварительной подготовки, поэтому вызывает интерес для более подробного исследования.

### 1.2.2 Известковый метод

Известковый метод умягчения воды применяют для частичного устранения карбонатной жесткости, описывается реакциями:

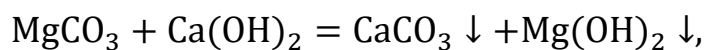
Гашеная известь вступает в реакцию с растворенным в воде углекислым газом, гидрокарбонатами кальция и магния, образуя нерастворимые соединения карбоната кальция.



Оптимальное значение рН для выделения  $\text{CaCO}_3$  составляет 8,5 - 9,0. Сложнее



обеспечить выделение гидрокарбоната магния  $Mg(HCO_3)_2$ . Образующаяся соль  $MgCO_3$  обладает сравнительно высокой растворимостью. Чтобы обеспечить ее выделение, повышают рН до 10,3 увеличивая дозу извести. При избытке извести карбонат магния взаимодействует с ней, образуя гидроксид магния, выпадающую в осадок по уравнению:

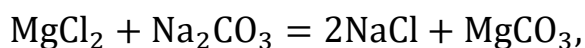
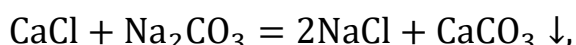
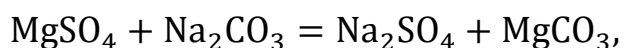
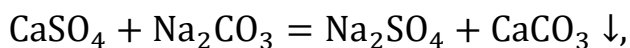


Таким образом устраняется магниевая жесткость.

Известковый метод умягчения позволяет произвести удаление из воды гидрокарбонатов кальция и магния, однако для полного удаления гидроксида магния требуется увеличение рН воды в процессе химической реакции до значений, превышающих 10.3 водородного показателя. Однако данным методом невозможно удалить из воды соли жесткости с кислотным остатком сильных кислот таких как сульфаты и хлориды.

### 1.2.3 Содовый метод

Содовый метод умягчения воды применяется для снижения некарбонатной жесткости наряду с карбонатной. В исходную воду добавляют содовый раствор, реагирующий с сульфатами и хлоридами кальция и магния.



Таким образом, данной технологией можно существенно снизить как кальциевую, так и магниевую жесткость обрабатываемой воды до нормативного уровня. Главный плюс – это дешевая стоимость расходных материалов.

Таким образом, содовый метод, в отличие от известкового позволяет удалить из воды гидрокарбонаты, сульфаты и хлориды кальция и магния. Такие характеристики могут быть более перспективными, поэтому требуется провести исследования данного метода в лабораторных условиях.

## 1.2.4 Особенности практического применения реагентного метода умягчения

Основными элементами установок для реагентного умягчения воды являются: устройства для приготовления и дозирования реагентов, смесители, камеры хлопьеобразования (при необходимости), вихревые реакторы, осветлители со слоем взвешенного осадка и фильтры [3].

Подбор технологической схемы реагентного умягчения определяется исходя из показателей качества и расхода обрабатываемой воды.

На сегодняшний день, установки по реагентному умягчению воды в основном применяются на станциях средней и большой производительности (от 50 м<sup>3</sup>/ч). Данные установки, помимо удаления из воды солей жесткости, позволяют снизить концентрации соединений фтора, марганца и железа.

Один из примеров технологической схемы работы таких установок приведен на рисунке 1.

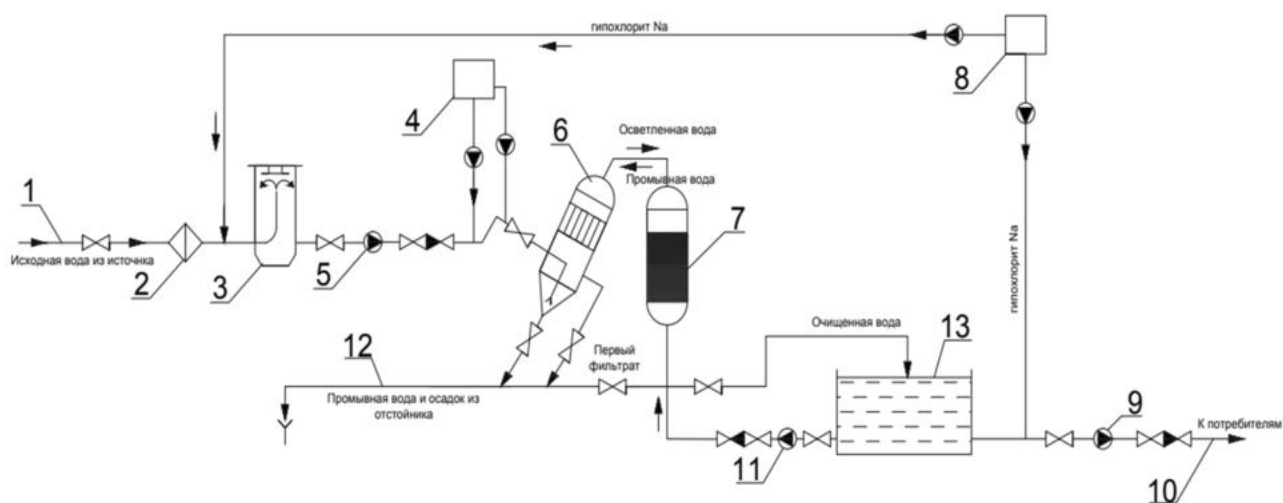


Рисунок 1 – Пример технологическая схема работы установки по реагентному умягчению воды: 1 – исходная вода; 2 – фильтр грубой очистки; 3 – аэрационный бак; 4 – блок приготовления реагентов; 5 – блок насосов технологических; 6 – отстойник тонкослойный; 7 – фильтр скорый; 8 – узел хлорирования; 9 – блок насосов II подъема; 10 – подача воды потребителям; 11 – блок насосов подачи промывной воды; 12 – сброс промывной воды фильтров и осадка из отстойников; 13 – резервуар чистой воды

Основные узлы приведенной установки:

- напорный тонкослойный отстойник, совмещённый с рециркуляционной камерой хлопьеобразования;
- напорный фильтр, оборудованный колпачковым дренажом, загруженный кварцевым песком или другим зернистым материалом, в зависимости от качества исходной воды и требований к её очистке. Отстойник (угол наклона – 60°) и фильтр (вертикальный) располагаются на одной металлической раме;
- насосы для промывки фильтров;
- блок реагентного хозяйства по приготовлению растворов коагулянта, флокулянта, щелочи, первичному хлорированию (при необходимости), обеззараживанию очищенной воды, состоит из затворно-рабочих баков растворов реагентов, оборудованных электрическими мешалками или рециркуляционными насосами, и насосов - дозаторов;
- система, позволяющая контролировать технологический режим работы установки как непосредственно на месте, так и дистанционно из диспетчерского пункта [5].

Плюсами данного метода является сравнительная дешевизна реагентов для обработки, бактериальная обработка воды и низкие требования к качеству исходной воды.

Минусами является большая площадь установок, большая минимальная производительность, сложность системы как в эксплуатации, так и в обслуживании.

Технологические схемы реагентного умягчения достаточно сложны и требуют автоматизации процессов для упрощения эксплуатации и исключения человеческого фактора.

### **1.3 Умягчение воды методами ионного обмена**

Метод ионного обмена основан на фильтровании воды через колонку, заполненной катионитовой загрузкой. В основе метода лежит способность фильтрующего материала-ионита забирать из воды определенные ионы в обмен на эквивалентное количество собственных противоионов. Способность ионов к замещению классифицируется по ряду активности, приведенному на рисунке 2.

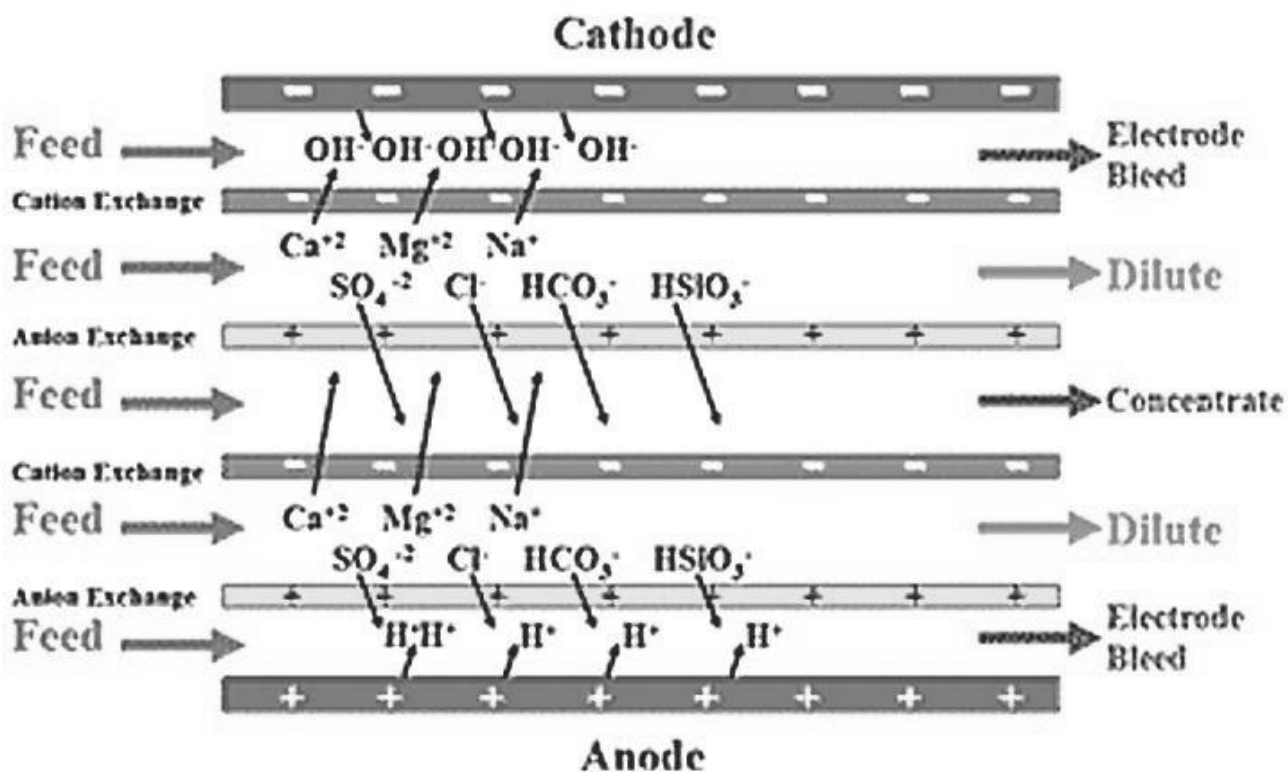


Рисунок 2 – Ряд активности некоторых металлов и соединений, участвующих в ионном обмене

Данный метод вызывает наибольший интерес, так как позволяет произвести полное умягчение воды, однако требования к исходной воде, по сравнению с реагентными методами, довольно высоки. По этой причине, может потребоваться дополнительная водоподготовка, главным образом заключающаяся в удалении механических примесей.

### 1.3.1 Натрий-катионитовый метод

Натрий-катионитовый метод следует применять для умягчения подземных вод и вод поверхностных источников с мутностью не более 5 – 8 мг/л и цветностью не более 30°. При натрий-катионировании щелочность воды не изменяется. При одноступенчатом натрий-катионировании общая жесткость воды может быть снижена до 0,05 – 0,1 г-экв/м<sup>3</sup>, при двухступенчатом — до 0,01 г – экв/м<sup>3</sup> [6].

Ионообменная смола состоит из зерен, в состав которых входят функциональные группы (матрицы), удерживающие катионы с более низкой динамической активностью, чем ионы, предполагаемые к удалению из раствора

электролита (воды). При попадании в раствор частицы ионита впитывают воду и разбухают, приходя в рабочее состояние. Процесс ионного обмена протекает вследствие разности концентраций воды внутри и снаружи зерна смолы, которое в данном случае выступает в качестве мембраны. Как известно, разница в концентрациях заряженных частиц по разные стороны мембраны приводит к возникновению мембранной разности потенциалов, называемой также потенциалом Доннана. Энергия вхождения различных катионов в катионит и замещения в нем противоионов зависит от их валентности, а при одинаковом заряде — от интенсивности гидратации. Из всего объема химических элементов и соединений, проникающих в зерно, задерживаются в нем только те, которые смогли вступить в прочную связь с функциональной группой. Этим и объясняется многообразие вариантов фильтрационной загрузки и ее специализация, т.е. эффективность использования по отношению к тем или иным примесям [7].

На рисунке 2 показан ряд активности некоторых металлов и соединений, участвующих в процессе ионного обмена. Поскольку натрий обладает наименьшими показателями, именно он обычно входит в состав функциональной группы катионита, используемого для умягчения воды. Ионы диффундируют через мембрану до тех пор, пока не установится электрохимическое равновесие. После чего начинается фаза так называемого «проскока» в фильтрат катионов жесткости. Данная стадия продолжается до момента уравнивания жесткости фильтрата с жесткостью исходной воды.

На наружной поверхности омываемой частицы ионообменной смолы в процессе фильтрации образуется тонкая водяная пленка. Скорость ионообмена зависит от скорости диффузии катионов жесткости через пленку [7]. Скорость диффузии зависит, в свою очередь, от нескольких факторов:

1. Структура зерна.

Важную роль в ионообменном процессе играет отношение площади обменной поверхности к размеру зерна. В компактных частицах ионный обмен протекает на поверхности (экстрамицеллярный обмен), что повышает скорость фильтрации, но ограничивает площадь обменной поверхности. В частицах с развитой структурой и диаметром пор, превышающим размер гидратированных катионов, ионный обмен происходит как на внешней, так и на внутренней поверхностях (интермицеллярный обмен). Это замедляет фильтрацию, зато позволяет обойтись меньшим

количеством катионита за счет более полноценного использования. В зависимости от размера пор выделяют следующие виды катионитов: изопористые (смола с однородной структурой), макропористые (представляют собой губчатую структуру с диаметром пор, превышающим молекулярный размер) и гетеропористые (это гелевидная структура с небольшими порами). На основании структуры засыпки определяют рабочую и полную обменную емкости катионита, выражающую количество задержанных катионов г-экв/л на 1 м<sup>3</sup> катионита в рабочем состоянии до момента проскока в фильтрат катионов жесткости и до уравнивания жесткости фильтрата с жесткостью исходной воды соответственно (рисунок 3). Важное значение имеет также насыпная плотность, т.е. отношение величины частицы катионита в сухом (товарном) и разбухшем (рабочем) состоянии, а также абсолютные размеры этих частиц. Мелкозернистый катионит обладает менее развитой поверхностью по сравнению с крупнозернистым, зато с увеличением размеров зерна уменьшается гидравлическое сопротивление и, соответственно, возрастает скорость фильтрации. Оптимальным размером принято считать размеры зерен 0,3–1,5 мм [7].

## 2. Химический состав зерна.

Ассимиляция различных катионов из электролита функциональной группой ионообменной смолы зависит от фракционного состава загрузки. Катиониты подразделяются на минеральные и органические, которые, в свою очередь, могут иметь естественное или искусственное происхождение. Матрица может содержать амины, оксиды, гидроксиды, карбонаты, силикаты; сульфатные, фосфорные, фенольные, карбоксильные группы; природные минералы и другие соединения. Ионообменная смола состоит из однотипных (монофункциональные) или различных (полифункциональные) матриц. Подвижные заряды групп могут иметь как положительный, так и отрицательный заряд. В первом случае смола обладает катионообменными свойствами, во втором — анионообменными [7].

## 3. Температура исходного раствора.

С одной стороны, повышение температуры обрабатываемой воды способствует снижению ее вязкости, что улучшает кинетику ионообмена. С другой стороны, нагрев в сочетании с высокой щелочностью или кислотностью может приводить к пептизации (превращении в коллоидный раствор) катионита, в результате чего он теряет способность к ионному обмену. Универсальной рекомендацией в данном

случае может служить соблюдение предписаний, касающихся диапазонов температуры и рН фильтруемой среды, поскольку для каждого материала они могут значительно различаться [7].

#### 4. Содержание механических примесей.

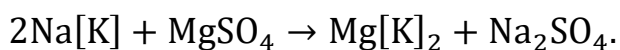
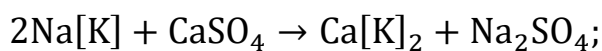
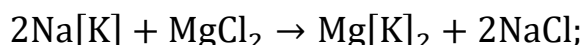
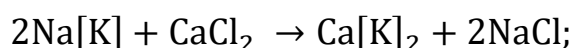
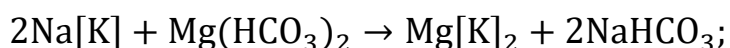
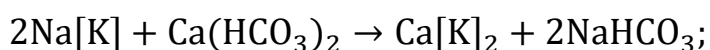
Взвешенные частицы, содержащиеся в фильтруемой воде, могут загрязнять и блокировать диффузные пути зерен ионита, снижая его фильтрующую способность. Это накладывает определенные ограничения на качество исходной воды: содержание взвеси не может превышать 8 мг/л, а цветность — 30°. Поэтому в системе водоподготовки ступень умягчения ставят после механической фильтрации [7].

#### 5. Скорость протока.

Толщина обволакивающей частицу ионита водяной пленки тем тоньше, чем выше скорость протока. А она, в свою очередь, связана с давлением воды на входе, а также размером зерен смолы [7].

Натрий-катионитовый метод следует применять для умягчения подземных вод и вод поверхностных источников с мутностью не более 5-8 мг/л и цветностью не более 30°. При натрий-катионировании щелочность воды не изменяется. При одноступенчатом натрий-катионировании общая жесткость может быть снижена до 0,05-0,1 г-экв/м<sup>3</sup>, при двухступенчатом – до 0,01 г-экв/м<sup>3</sup> [6].

Химизм процессов ионного обмена при натрий-катионировании:



После совмещения нижней границы рабочей зоны с нижней границей засыпки в фильтрат начинают проскакивать неотфильтрованные ионы из исходного раствора, в связи с чем остаточная жесткость повышается и в конце концов достигает значения предельной жесткости фильтрата, что свидетельствует об истощении катионита и необходимости регенерации. Восстановление фильтрующей способности катионита проходит в несколько этапов: взрыхление смолы обратным потоком обработанной воды (10–15 минут, 3–4 л/с·м<sup>2</sup>), слив

излишков воды для предотвращения разбавления реагента, фильтрация регенерирующего раствора прямым потоком через катионит (один-два часа, 3–5 м/ч), отмывка катионита от реагента нефильтрованной водой (полчаса-час, 8–10 м/ч). Регенерация натрий-катионитовых фильтров-умягчителей проводится обычно 5–8 % раствором хлористого натрия, получившего широкое распространение вследствие низкой стоимости и хорошей растворимости полученных в результате регенерации солей [7].

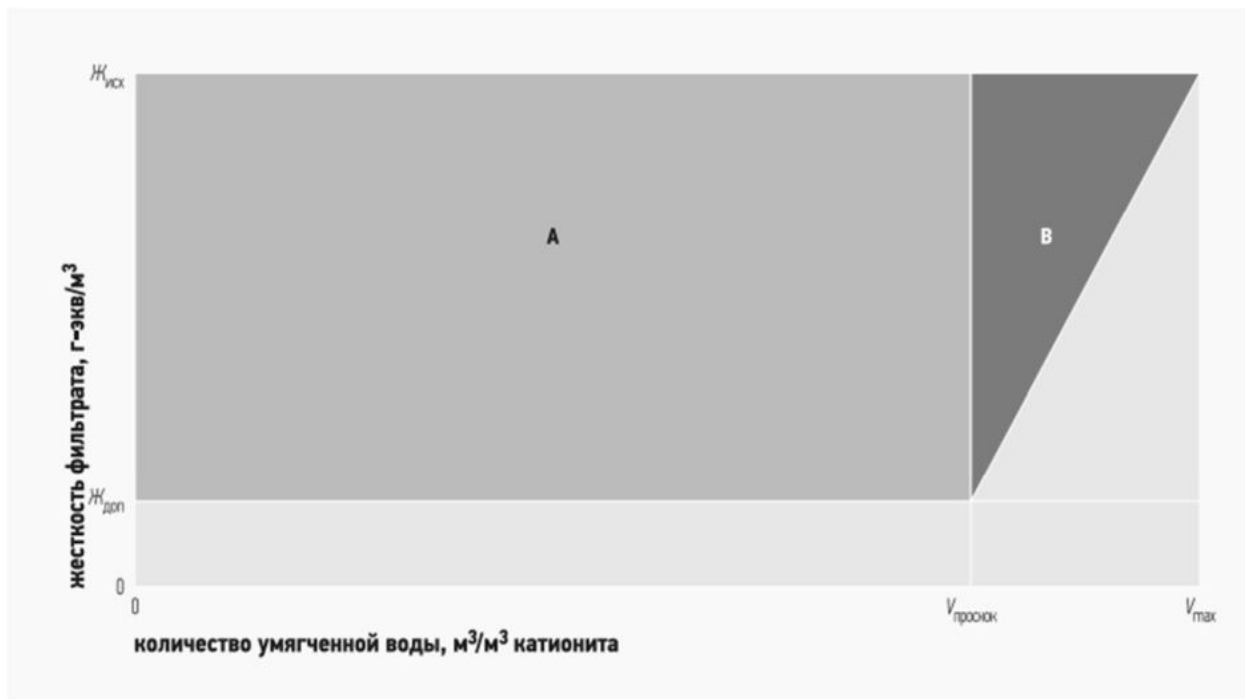
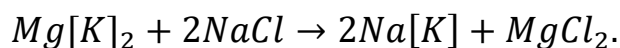
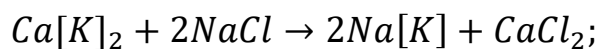


Рисунок 3 – Рабочая (А) и полная (А+В) обменная емкость катионита [7]

Химизм процессов регенерации загрузки при натрий-катионировании:



Отмывка катионита после взрыхления происходит до тех пор, пока содержание хлоридов в фильтре не сравняется с отмывочной водой. Удельный вес воды на отмывку составляет около 4–5 м³ на кубометр смолы. При высоких значениях жесткости натрий-катионирование можно проводить в два этапа — первый позволяет умягчать воду до 0,05–0,1 мг-экв/л, второй — до 0,01 мг-экв/л. Отмывку катионита второй ступени производят фильтратом первой ступени. В современной практике при невысокой жесткости или отсутствии необходимости в



глубоком умягчении применяют также частичное умягчение, когда фильтрации подвергается лишь часть общего объема, после чего необработанный проток и фильтрат объединяются вновь [7].

Одноступенчатая схема натрий катионирования (рисунок 4) применяется для неглубокого умягчения воды. Остаточная жесткость фильтрата составляет 0,05 - 0,1 мг-экв/л.

Двухступенчатая схема натрий-катионирования (рисунок 5) служит для более глубокого умягчения воды. Остаточная жесткость фильтрата составляет не более 0,01 мг-экв/л. Регенерация фильтров первой ступени происходит при достижении жесткости 0,1 мг-экв/л, обменная емкость ионообменной смолы используется эффективнее. Фильтры второй ступени служат улавливателями проскока жесткости первой ступени.

При двухступенчатой схеме параметры работы фильтров первой ступени такие же, как и в одноступенчатом Na-катионировании. В фильтрах второй ступени высота загрузки катионита принимается 1–1,5 м, скорость фильтрования до 40 м/ч, потери напора в фильтре 13 –14 м. Фильтры второй ступени регенерируются достаточно редко – 1 раз за 150 – 200 часов. Удельный расход соли на регенерацию  $a=300 - 400 \text{ г(NaCl)/г-экв}$ , концентрация регенерационного раствора 8 – 12 % [8].

Эффективность умягчение ионообменной смолой зависит также от типа реагентов. В лаборатории ЮУрГУ была проведена серия экспериментов с различными марками ионообменных смол. Результаты исследования были опубликованы в статье [9], где была представлена динамика изменений ионообменной емкости в зависимости от объема отфильтрованной воды.

В данном исследовании было определено и проанализировано процентное соотношение кальциевой и магниевой жесткости в исходной воде и в фильтрате. Результаты приведены на рисунке 6. Как видно из рисунка 6 полученные значения существенно различаются. Значение кальциевой жесткости в исходной воде составляло 55% от общей. После фильтрации через катионитовые загрузки различных марок процентное соотношение кальциевой жесткости значительно снизилось и составило от 5% до 11%, при этом более глубокое снижение было зафиксировано на загрузке КУ-2-8 [9].

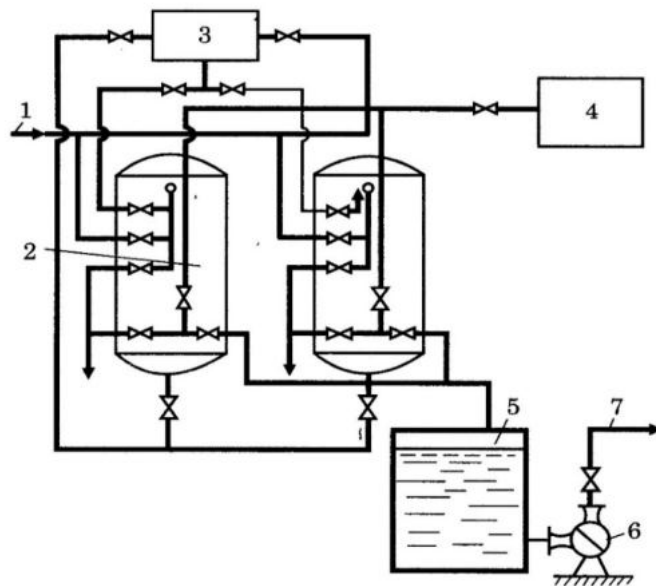


Рисунок 4 – Схема одноступенчатого Na-катионирования:

1 – подача исходной воды; 2 – натрий-катионитовый фильтр; 3 – бак с раствором поваренной соли; 4 – бак с частично умягченной водой для взрыхления катионита

[10]

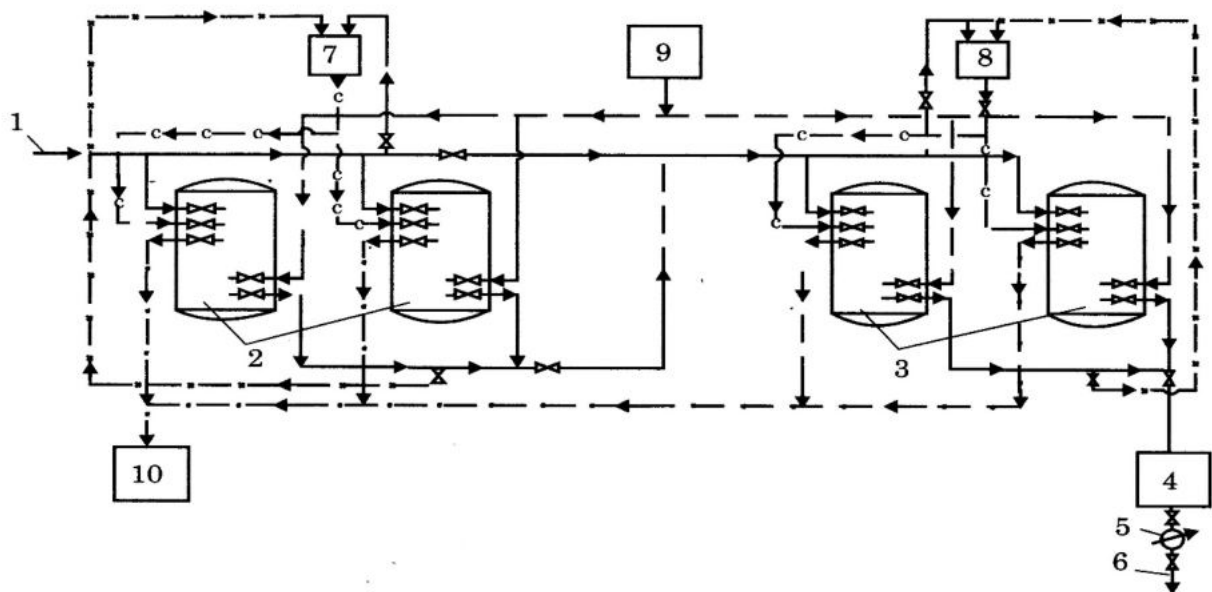


Рисунок 5 – Схема двухступенчатого Na-катионирования:

1 – подача исходной воды; 2 – Na-катионитовые фильтры I ступени; 3 – Na-катионитовые фильтры II ступени; 4 – резервуар умягченной воды; 5 – насос; 6 – отвод умягченной воды; 7 – бак с раствором соли для регенерации фильтров I ступени; 8 – бак с раствором соли для регенерации фильтров II ступени; 9 – бак с водой для взрыхления; 10 – резервуар для приема промывной воды [3]

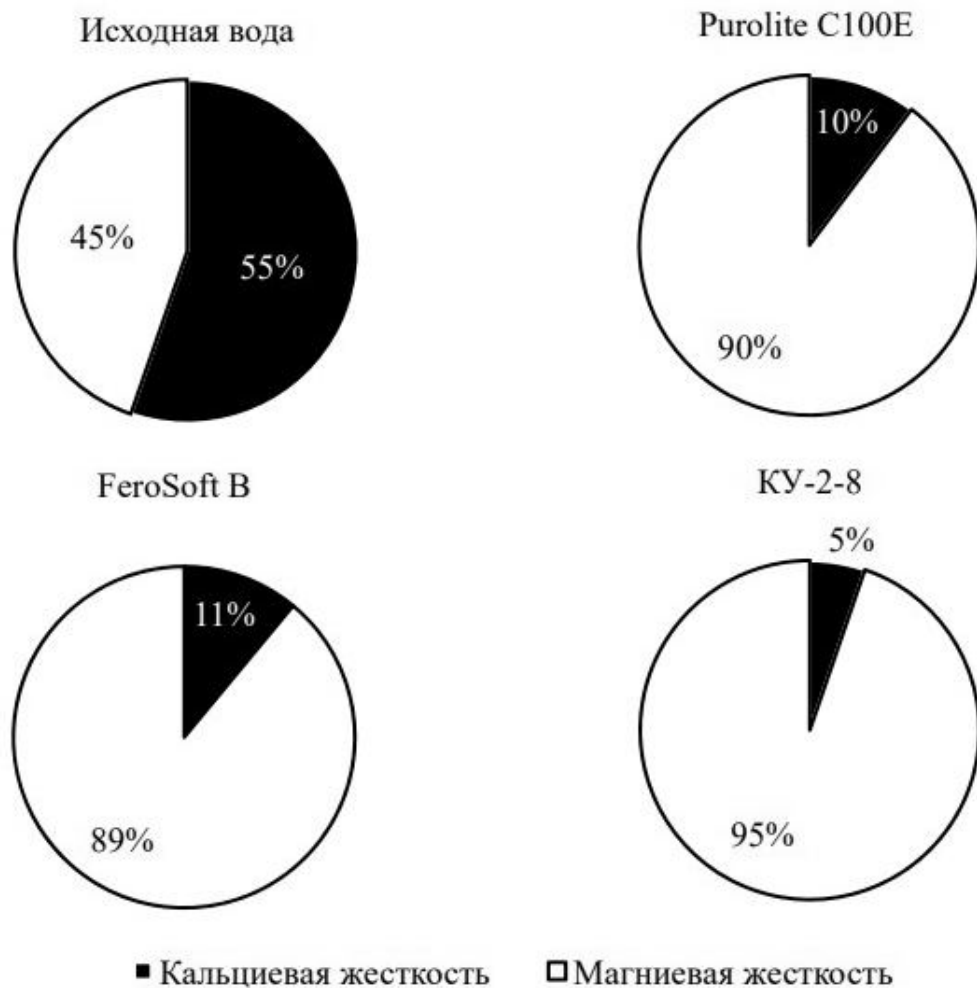


Рисунок 6 – Процентное соотношение кальциевой и магниевой жесткости в исходной воде и после фильтрации через загрузки различных марок [11]

Таким образом, применение натрий-катионитового умягчения воды целесообразно устраивать в том случае, если снижение минерализации исходной воды не требуется.

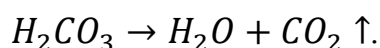
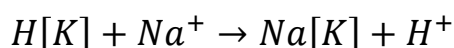
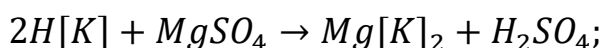
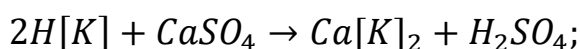
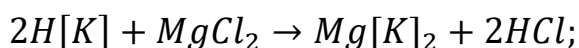
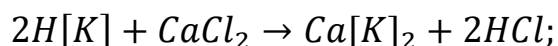
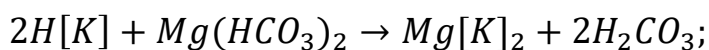
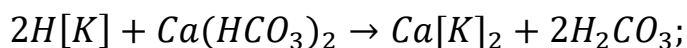
### 1.3.1 Водород-натрий катионитовый метод

Водород-натрий катионитовый метод следует принимать для удаления из воды катионов жесткости (кальция и магния) и одновременного снижения щелочности воды. Этот метод следует применять для обработки подземных вод и вод поверхностных источников с мутностью не более 5-8 мг/л и цветностью не более 30° [6]. Схема параллельного H-Na-катионирования применяется при

условии, что в исходной воде нельзя  $J_{\text{к}} > 0,5 J_{\text{о}}$ , и при суммарной концентрации анионов сильных кислот менее 7 мг-экв/дм<sup>3</sup>, когда по составу нельзя использовать технологию водород-катионирования с «голодной» регенерацией фильтра [12].

Обработка водород-катионированием заключается в фильтрации воды через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов ионы водорода [10].

Химизм процессов ионного обмена при водород-катионировании:



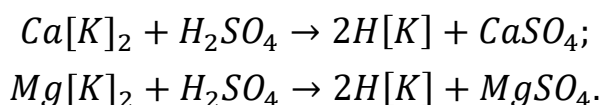
При Н-катионировании воды значительно снижается ее рН из-за кислот, образующихся в фильтрате. Выделяющийся при Н-катионировании оксид углерода (IV) можно удалить дегазацией, и в растворе останутся минеральные кислоты в количествах, эквивалентных содержанию сульфатов и хлоридов в исходной воде [10].

Из приведенных выше реакций для натрий-катионитового умягчения воды видно, что щелочность воды в процессе ионного обмена не изменяется. Следовательно, пропорционально смешивая кислый фильтрат после Н-катионитовых фильтров со щелочным фильтратом после Na-катионитовых фильтров, можно получить умягченную воду с различной щелочностью. В этом заключается сущность и преимущество Н-Na-катионитового метода умягчения воды [10].

Регенерация Н-катионитовых фильтров осуществляется 1-1,5 % раствором серной кислоты. Допускается разбавление серной кислоты до указанной концентрации водой непосредственно перед фильтрами в эжекторе. Скорость пропуска регенерационного раствора серной кислоты через слой катионита должна быть не менее 10 м/ч с последующей отмывкой катионита не умягченной водой, пропускаемой через слой катионита сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Отмывка должна заканчиваться при кислотности фильтра, равной сумме концентраций

сульфатов и хлоридов в воде, поступающей на отмывку. Первую половину объема отмывочной воды следует направлять на нейтрализацию, в накопители и т.п., вторую половину - в баки для взрыхления катионита [6].

Химизм процессов регенерации Н-катионитовой загрузки:



Существующие схемы умягчения воды Н-Na-катионированием:

параллельная, последовательная и совместная.

При параллельном Н-Na-катионировании (рисунок 7) одна часть воды пропускается через Na-катионитовые фильтры, другая – через Н-катионитовые фильтры, а затем оба потока смешивают. Образующиеся щелочные и кислые воды смешивают в такой пропорции, чтобы их остаточная щелочность не превышала 0,4 мг-экв/л [10]. Данная схема позволяет получить фильтрат общей жесткостью 0,1 г-экв/м<sup>3</sup> остаточной щелочностью 0,4 г-экв/м; при этом суммарное содержание хлоридов и сульфатов в исходной воде должно быть не более 4 г-экв/м<sup>3</sup> и натрия не более 2 г-экв/м<sup>3</sup>. [6]

При последовательном Н-Na-катионировании (рисунок 8) часть воды пропускают через Н-катионитовые фильтры, затем смешивают с остальной водой, полученную смесь пропускают через дегазатор для удаления оксида углерода (IV), а затем всю воду подают на натрий-катионитовые фильтры. Количество воды, подаваемое на Н-катионирование, определяют, как и при параллельном Н-Na-катионировании. Подобная схема позволяет более полно использовать обменную емкость Н-катионита и снизить расход кислоты на его регенерацию, поскольку отключение Н-катионитовых фильтров в данном случае диктуется не проскоком катионов жесткости порядка 0,5 мг-экв/л, а допусаемым их содержанием – 1,0 мг-экв/л. При повышенных требованиях к умягчению воды схема дополняется барьерными натрий-катионитовыми фильтрами. К недостатку схемы следует отнести большой расход электроэнергии, затрачиваемой на передачу воды через последовательно включенные фильтры. Схему последовательного Н-Na-катионирования применяют при умягчении воды с повышенными жесткостью и содержанием солей; остаточная щелочность при этом общая жесткость фильтрата составит 0,01 г-экв/м<sup>3</sup>, щелочность - 0,7 г-экв/м<sup>3</sup> [10], [6].

Совместное Н-Na-катионирование (рисунок 9) осуществляют в одном

филтре, верхним слоем загрузки которого является Н-катионит, а нижним – натрий-катионит. Катионит регенерируют следующим образом. После взрыхления слоя его обрабатывают сначала раствором кислоты, затем раствором поваренной соли с последующей отмывкой. При совместном Н- Na-катионировании остаточная щелочность воды составляет 1,5... 2,0 мг-экв/л, а жесткость 0,1... 0,3 мг-экв/л. Жесткость исходной воды должна составлять не более 6 мг-экв/л, содержание натрия до 1... 1,5 мг-экв/л, отношение карбонатной жесткости к некарбонатной должно быть больше единицы. Достоинством данной схемы является отсутствие кислых стоков, недостатком – сложность регенерации [10].

Регенерация Н-катионитовых фильтров осуществляется 1-1,5 % раствором серной кислоты. Допускается разбавление серной кислоты до указанной концентрации водой непосредственно перед фильтрами в эжекторе. Скорость пропуска регенерационного раствора серной кислоты через слой катионита должна быть не менее 10 м/ч с последующей отмывкой катионита не умягченной водой, пропускаемой через слой катионита сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Отмывка должна заканчиваться при кислотности фильтра, равной сумме концентраций сульфатов и хлоридов в воде, поступающей на отмывку. Первую половину объема отмывочной воды следует направлять на нейтрализацию, в накопители и т.п., вторую половину – в баки для взрыхления катионита [6].

Также существует способ "голодной" регенерации водород-катионита. В отличие от процесса водород-катионирования, расход кислоты на регенерацию соответствует теоретическому или даже несколько ниже [12]. При этом общая жесткость фильтрата будет на 0,7-1,5 г-экв/м<sup>3</sup> выше некарбонатной жесткости исходной воды, щелочность фильтрата - 0,7-1,5 г-экв/м<sup>3</sup>. Катионитные буферные фильтры допускается не предусматривать, если не требуется поддержания остаточной жесткости, щелочности и рН в строго определенных пределах. Следует предусматривать возможность регенерации буферных фильтров раствором технической поваренной соли [6].

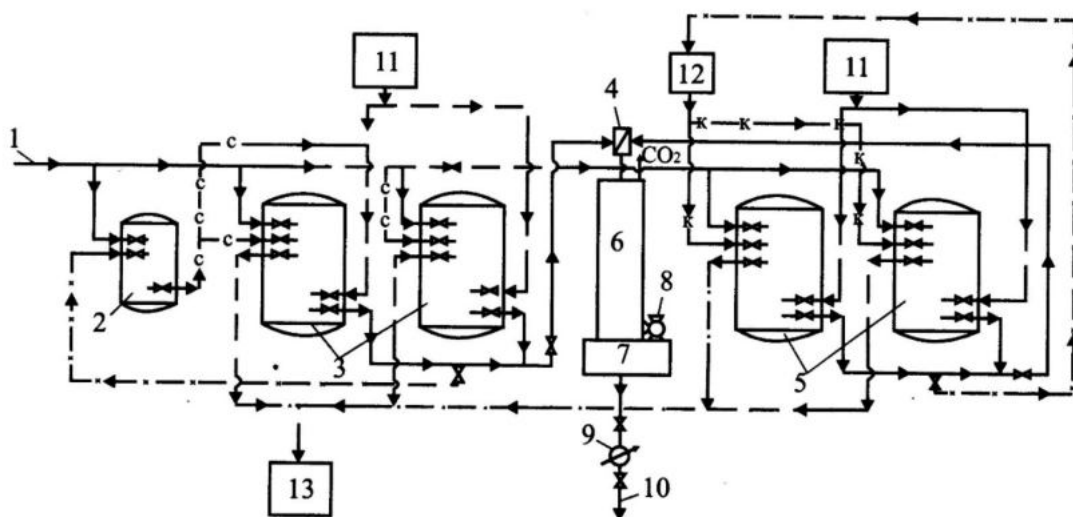


Рисунок 7 – Схема параллельного водород-натрий катионитового умягчения воды: 1 – подача исходной воды; 2 – солерастворитель; 3 – группа Na-катионитовых фильтров; 4 – смеситель; 5 – группа H-катионитовых фильтров; 6 – дегазатор; 7 – резервуар умягченной воды; 8 – вентилятор; 9 – насос; 10 – отвод умягченной воды; 11 – бак для взрыхления; 12 – бак для хранения раствора кислоты; 13 – резервуар отвода воды после взрыхления [3]

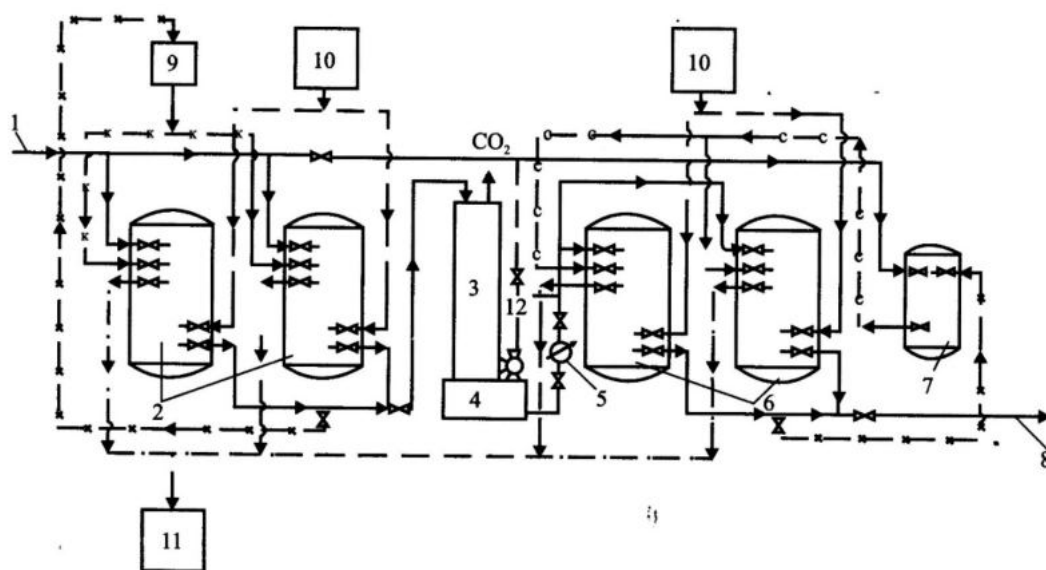


Рисунок 8 – Схема последовательного водород-натрий-катионитового умягчения воды: 1 – подача исходной воды; 2 – группа H-катионитовых фильтров; 3 – дегазатор; 4 – резервуар умягченной воды; 5 – насос; 6 – группа Na-катионитовых фильтров; 7 – солерастворитель; 8 – отвод умягченной воды; 9 – бак для хранения раствора кислоты; 10 – бак для взрыхления; 11 – бак после взрыхления; 12 – вентилятор [3]

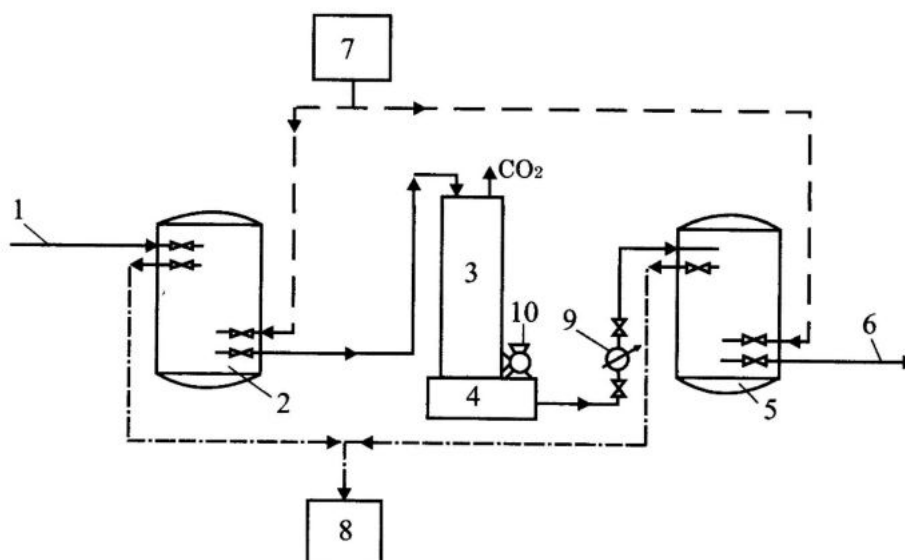
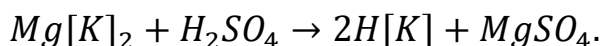
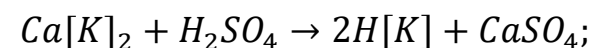


Рисунок 9 – Схема совместного водород-натрий-катионитового умягчения воды:

1 – подача исходной воды; 2 – водород-натрий-катионитовый фильтр; 3 – дегазатор; 4 – резервуар умягченной воды; 5 – буферный Na-катионитовый фильтр; 6 – отвод умягченной воды; 7 – бак для взрыхления; 8 – резервуар промывной воды после взрыхления; 9 – насос; 10 – вентилятор [3].

Химизм основных процессов при регенерации H-катионитовой загрузки:



Водород-натрий-катионитовый способ умягчения для одновременного снижения жесткости и минерализации целесообразно применять, если отношение исходной жесткости к требуемой превышает отношение исходной минерализации воды к требуемой, а также требуется сохранить рН в пределах допустимых показателей согласно [2].

#### 1.4 Умягчение сорбционным методом с применением бентонитовых глин

Перспективным направлением водоподготовки является создание новых материалов, способных обеспечивать требуемое качество воды и минимизацию затрат на их производство и очистку. При этом необходимо учитывать основные принципы их получения, малостадийность производства, доступность источников сырья и материалов, экологическую чистоту. Известно, что в качестве сорбентов



могут выступать природные алюмосиликаты, в частности бентонитовые глины.

Бентонитовые глины (бентониты) – минеральные образования, относящиеся к классу алюмосиликатов. По происхождению бентониты возникают в результате изменения вулканической породы или являются аутогенными минералами, т.е. минералами осадочных пород, образовавшихся в процессе седиментации или последующего преобразования осадка на месте его накопления.

В зависимости от состава обменного комплекса различают щелочные (натриевые и кальций-натриевые) и щелочноземельные (кальциевые, магний-кальциевые, кальций-магниевые) бентониты. Это различие обусловлено особенностями кристаллического строения монтмориллонита, благодаря которым бентониты обладают многими специфическими свойствами, наиболее ценное из которых – ионообменная способность.

Наибольшей ионообменной способностью обладают натриевые бентониты. Особенностью кальциевых бентонитов является их слабое разбухание, что позволяет их использовать в качестве фильтрующего материала при очистке водных растворов [11].

Важной в практическом отношении особенностью минералов группы монтмориллонита является их свойство набухать в присутствии воды, а при нагревании постепенно отдавать адсорбированную воду.

Монтмориллонит как основной порообразующий минерал бентонитов, относится к сорбентам первой группы. В процессе адсорбции полярных веществ параметр  $c$  кристаллической ячейки этого минерала в зависимости от рода обменных катионов, электронной структуры молекул адсорбата увеличивается на 3–10 Å, и в межпакетное пространство монтмориллонита внедряется один или несколько молекулярных слоёв адсорбируемого вещества. Таким образом, монтмориллонит – микропористый сорбент с изменяющимся в процессе адсорбции размером микропор. Кроме первичной микропористости, обусловленной кристаллическим строением, сорбент имеет вторичные, в основном переходные поры, образованные зазорами между контактирующими частицами. Их радиус по данным рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и конденсации паров составляет 40–0 Å. Как показывают изменения адсорбции инертных газов и углеводородов, молекулы которых адсорбируются только на внешней поверхности монтмориллонита, поверхность и объем его вторичных пор намного меньше

поверхности и объёма первичных пор. Химия поверхности адсорбента, наряду с его геометрической структурой, играет значительную роль в явлениях адсорбции. Изменение химической природы поверхности адсорбентов приводит к существенному изменению их адсорбционной способности не только по отношению к веществам, адсорбция которых является результатом электростатических взаимодействий, но и к веществам, адсорбирующимся только в результате дисперсионных взаимодействий [13].

Благодаря низкой величине заряда и слабому электростатическому взаимодействию между трёхслойными поверхностями и межслоевыми катионами минералы монтмориллонитовой группы способны к межслоевой сорбции различных веществ – катионов, молекул воды, многих органических соединений. Другими словами, в минералах этой группы реакции обмена, поглощения и десорбции веществ могут происходить не только на внешних, но и на внутренних поверхностях кристаллитов. Значительная часть ёмкости катионного обмена монтмориллонитов обусловлена изоморфными замещениями в решётке и поэтому не зависит от рН, но на боковых гранях монтмориллонитовых частиц присутствуют гидроксильные группы, которые могут быть источником, зависящим от рН и кислотности. Адсорбция катионов металлов на поверхности алюмосиликатов может происходить в трёх различных формах: в виде внутрисферных комплексов (специфическая адсорбция), в виде внешнесферных комплексов (неспецифическая адсорбция) и в диффузном слое. На рисунке 10 показан состав поверхности слоистых силикатов, содержащей несколько типов активных центров, по которым происходит адсорбция [11].

Использование щелочноземельных бентонитовых глин для умягчения подземных вод предполагает предварительную активацию - замещение катионов щелочноземельных металлов, на более активные (водород, натрий). Активация глин заключается в выдерживании их в 5% растворах карбоната натрия (содовая), хлорида натрия (солевая) и соляной кислоты (кислотная). Избыток реагентов удаляется при промывке водой.

В статье [14] описан эксперимент по сравнению эффективности умягчения природной воды, добытой из реки Сырдарья в пределах Согдийской области Таджикистана. Показатели качества исходной воды представлены в таблице 1.

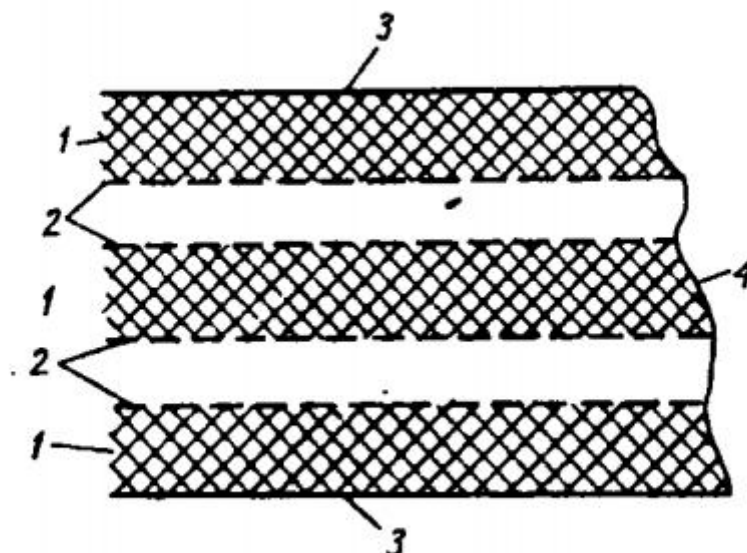


Рисунок 10 - Типы поверхностей монтмориллонита: 1 – элементарный слой; 2 – поверхность отдельных слоёв (поверхность 3-го рода); 3 – базальная поверхность (поверхность 2-го рода); 4 – поверхность скола (поверхность 1-го рода) [14]

Для умягчения применялись бентонитовые глины Шаршарского месторождения Таджикистана Гулизинданского горизонта. Толщина горизонта бентонитовых глин в данном горизонте равняется 36,5 м, где залегают бентониты минеральных типов группы монтмориллонита, либо смешаннослойного минерала гидрослюда-монтмориллонита с преобладанием разбухающих монтмориллонитовых слоев. Данные глины образованы из вулканического пепла и из глинистых морских осадков в результате их трансформации в стадии диагенеза.

Для повышения эффективности использования, бентонитовые глины подвергаются активации солями, либо кислотами. По мнению авторов статьи [14], наиболее эффективная активация бентонитовых глин происходит при контакте с соляной кислотой, чуть хуже с серной кислотой.

В данном эксперименте было произведено определение эффективности умягчения воды с исходным бентонитом и с активированным бентонитом. Активация бентонита производилась путем обработки глины 5% раствором соляной кислоты в течение 45 часов, в результате чего наблюдалось резкое увеличение сорбционных свойств глин с одновременным ростом адсорбционной емкости. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Показатели качества исходной воды

Показатели	Единицы измерения	Результаты
Водородный показатель	единицы рН	7,0
Жесткость общая	мг-экв/л	15,70
Жесткость кальциевая	мг-экв/л	9,73
Жесткость магниевая	мг-экв/л	5,97

Таблица 2 – Показатели качества фильтрата

Показатели	Единицы измерения	Результаты	
		Исходный бентонит	Активированный бентонит
Водородный показатель	единицы рН	7,0	6,9
Жесткость общая	мг-экв/л	10,64	1,63
Жесткость кальциевая	мг-экв/л	6,38	0,94
Жесткость магниевая	мг-экв/л	4,26	0,69

Как видно из таблицы 2, применение исходных бентонитовых глин уменьшает жесткость воды незначительно. Это объясняется свойствами исходной бентонитовой глины, характеризующейся преимущественно монтмориллонитовым составом и уменьшенной адсорбционной емкостью. Поэтому, исходные бентонитовые глины являются слабыми сорбентами. Использование активированных бентонитовых глин резко уменьшает жесткость воды по сравнению с исходными примерно в 8-10 раз, что является результатом резкого увеличения сорбционной емкости активированных бентонитов. При обработке воды активированным бентонитом с увеличением расхода бентонита от 2 до 15 мг степень умягчения воды возрастает соответственно от 31,5 до 90,4%. Дальнейшее увеличение расхода бентонита практически не влияет на результат. Результаты исследования влияния расхода сточных вод на степень умягчения вод показывают, что при расходе воды от 25 до 50 мл степень умягчения воды возрастает от 64,8 до 89,8%, соответственно. При дальнейшем увеличении расходов степень умягчения вод постепенно уменьшается от 89,8 до 80,3%. По-

видимому, этот результат можно объяснить тем, что число активных центров на поверхности сорбентов полностью заполняется ионами кальция-магния, что способствует уменьшению степени умягчения [14].

На основании полученных результатов, авторами статьи была подобрана оптимальная доза активированного бентонита со значением 160 мг/л. При данном значении эффективность умягчения составила 89,6%. Дальнейшее увеличение дозы бентонита не привело к существенному увеличению эффективности умягчения.

В результате была разработана технология активации бентонитовых глин, включающей в себя следующие стадии:

- 1) подача измельченного бентонита и кислоты в реактор с мешалкой;
- 2) кислотная активация бентонита и разделение полученной пульпы фильтрованием или отстаиванием;
- 3) промывка пульпы умягченной водой;
- 4) сгущение и подача в смеситель.

В статье [15] описан эксперимент по сравнению динамической сорбции бентонитовых глин с ионообменными смолами. Были выбраны предварительно активированные бентонитовые глины Таганского, Хакасского (двух марок 5.1 и 6.9) и Милосского месторождений (рис. 11).



Рисунок 11 – Образцы бентонитов [13]

Для изучения сорбционной емкости выбранного материала были использованы различные соотношения исходных компонентов парафин:бентонит 1:10, 2:10 и 4:10. На рисунке 12 представлены зависимости обменной емкости (А)

от равновесной концентрации жесткости (изотермы сорбции) в растворе ( $C_{\text{равн}}$ ) для материалов на основе бентонита с парафином в указанных соотношениях.

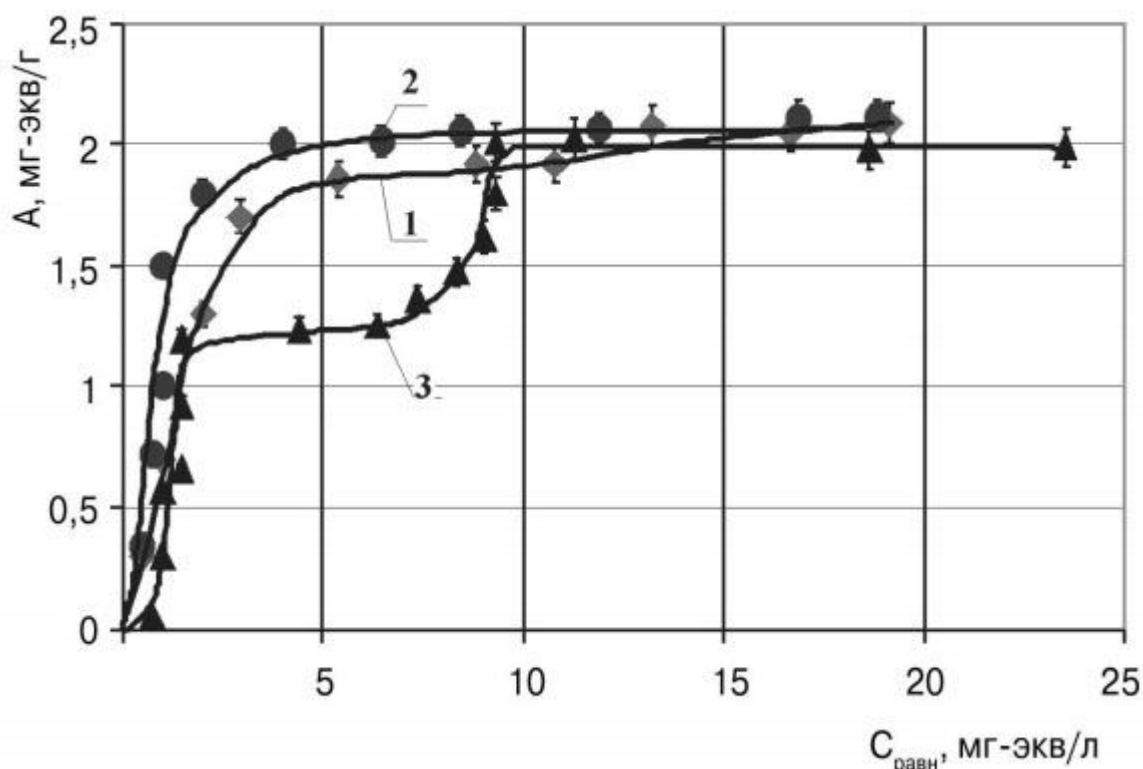


Рисунок 12 – Зависимость сорбции солей жесткости для материалов с различным соотношением парафин: бентонит: 1- 1:10; 2 – 2:10; 3 – 4:10 [13]

Как видно из рисунка 12, максимальное значение обменной емкости сорбентов примерно одинаково и составляет 2-2,2 мг-экв/г.

Несмотря на то, что материал с соотношением компонентов 1:10 обладает высокими сорбционными свойствами, он не образует устойчивых агломератов, способных сохранять форму в воде и, следовательно, не пригоден для использования в динамических условиях. Увеличение доли парафина (4:10) придает повышенную прочность материалу, но приводит к снижению сорбционной емкости в области равновесных концентраций от 1,5 до 10 мг-экв/л, что можно объяснить блокированием активных сорбционных центров бентонита парафином. Поэтому для дальнейших исследований выбран материал парафин:бентонит с соотношением 2:10 (далее МБП Милосский бентонит-парафин), характеризующийся большой сорбционной емкостью и достаточной прочностью. Для сравнения была определена статическая сорбционная способность широко применяемых для водоподготовки ионообменных смол Леватит и КУ2-8.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 13.

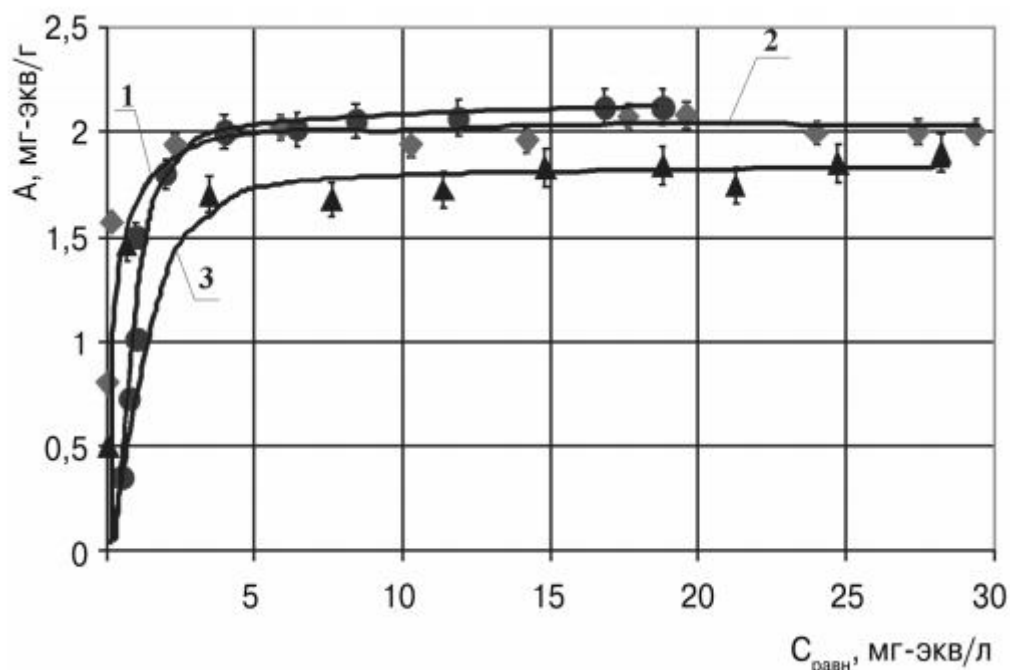


Рисунок 13 – Зависимость поглощения солей жесткости для различных материалов: 1 – Леватит; 2 – МБП; 3 – КУ-2-8 [13]

Сравнительный анализ изотерм сорбции показал, что Леватит и МБП имеют сопоставимые сорбционные свойства, а для КУ-2-8 значение С<sub>ОЕ</sub> ниже на 13 %. При этом для одинаковых начальных концентраций раствора эффективность очистки больше для МБП, чем для катионитов. В дальнейшем была изучена динамическая емкость сорбента МБП. Зависимости эффективности извлечения ионов жесткости из модельного раствора с концентрацией 10 мг-экв/л до и после регенерации материала 5 %-ным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> приведены на рисунке 14. Как видно из рисунка 13, до и после первой регенерации эффективность очистки снижается несущественно, после второй снижение эффективности более заметно.

Для организации надежной работы фильтра необходимо определить время защитного действия фильтра и время достижения полной динамической емкости. Зависимость данных характеристик от числа регенераций материала представлена на рисунке 14.

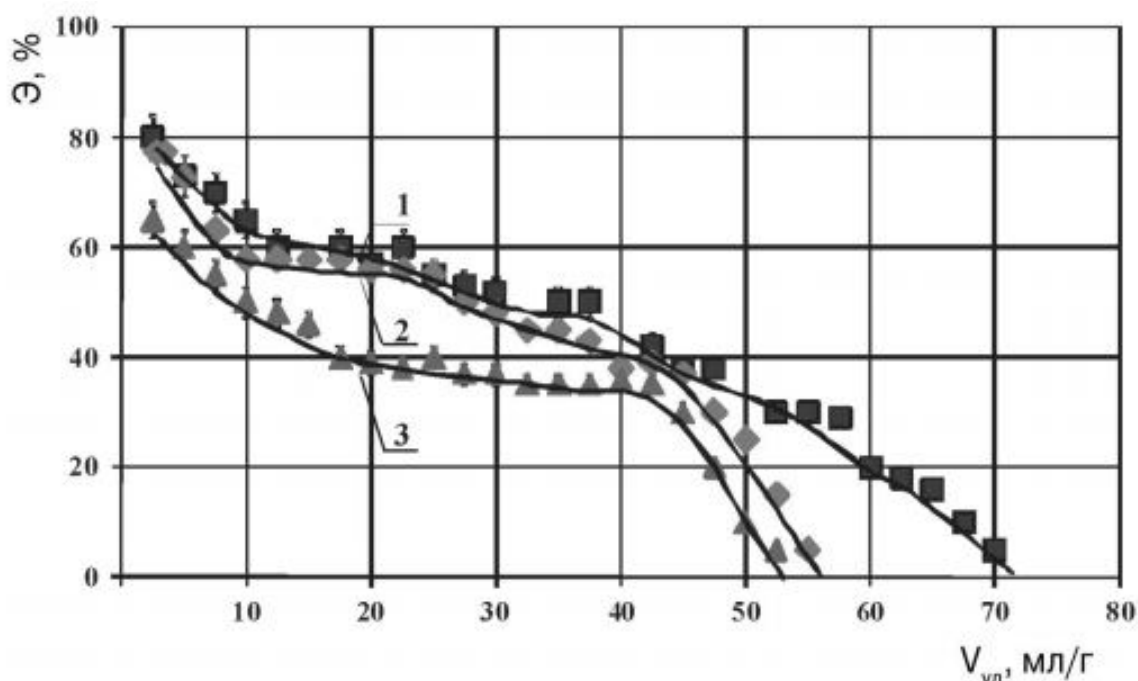


Рисунок 14 – Зависимость эффективности извлечения ( $\mathcal{E}$ ) ионов жесткости от удельного объема пропущенного раствора ( $V_{уд}$ ) [13]

Анализируя полученные данные, автор статьи делает вывод, что имея одинаковое значение СОВ, материал на основе бентонита обладает меньшей динамической емкостью по сравнению с Леватитом. Однако дешевизна используемых при производстве МБП компонентов, а также простота его последующей утилизации, делают его использование экономически оправданным.

Использование бентонитовых глин при динамическом фильтровании в чистом виде невозможно по причине высокой набухаемости, высокого гидравлического сопротивления и возможностью уноса потоком воды. Исходя из эксперимента, описанного ранее, наилучшим решением данной проблемы является применение бентонита, связанного с парафином. Так же, авторами статьи предлагается принципиальная технологическая схема умягчения природных вод с применением бентонитовых глин, изображенная на рисунке 15.

В данной принципиальной схеме, вода из усреднителя направляется в напорный бак, из которого самотеком подается на ионообменный фильтр первой ступени, где осуществляется очистка до достижения полной емкости сорбента. Проскоковые концентрации улавливаются на втором фильтре. По мере насыщения сорбента первый по ходу движения воды ионообменный фильтр отключается на регенерацию, а фильтр после регенерации включается последним по ходу



движения воды. Фильтрат направляется в емкость, откуда подается потребителям.

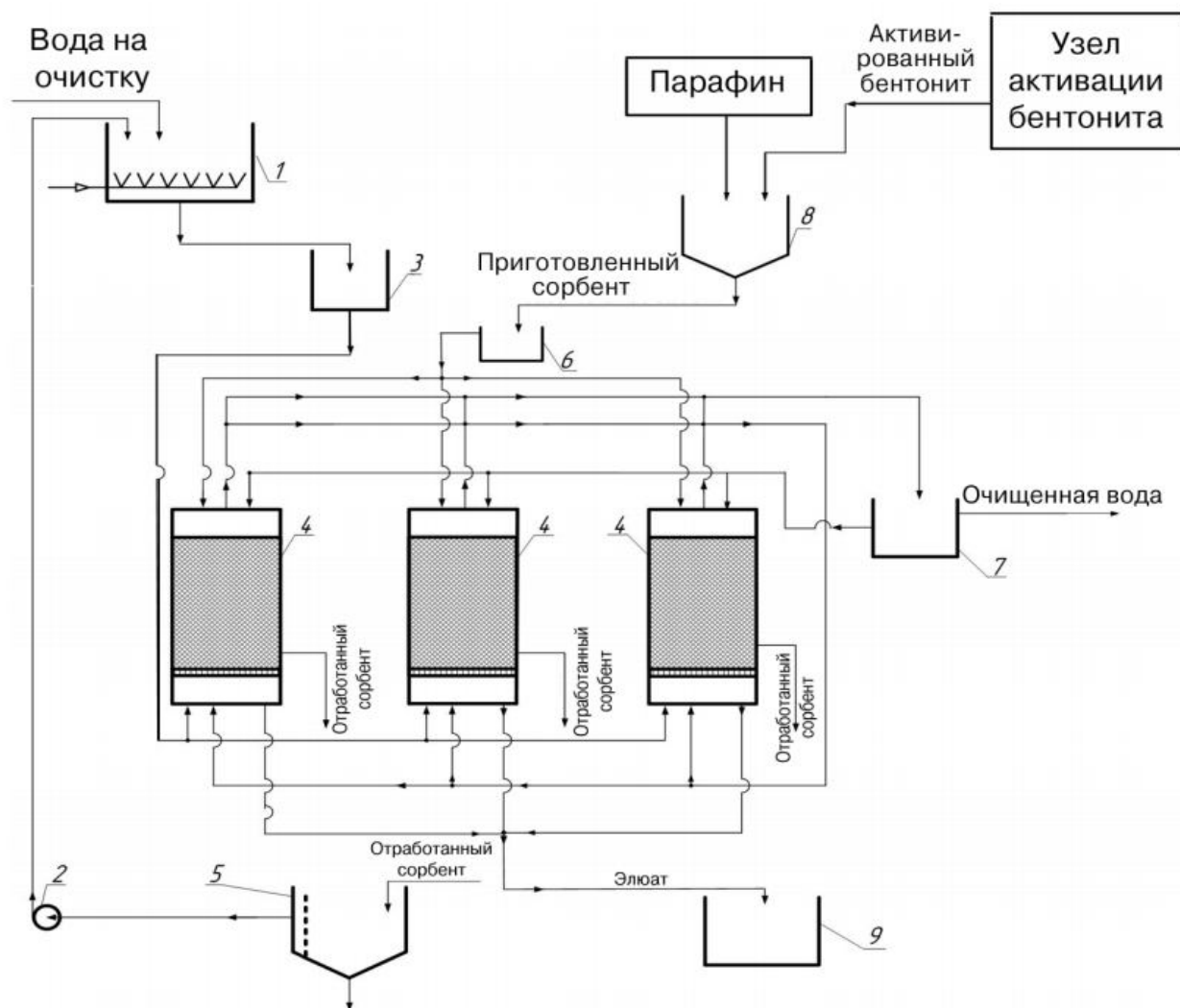


Рисунок 15 – Принципиальная технологическая схема умягчения природных вод с применением бентонитовых глин: 1 — приемная емкость; 2 — насос; 3 — напорный бак; 4 — сорбционные фильтры; 5 — сборник отработанного сорбента; 6 — бункер готового сорбента; 7 — емкость очищенной воды; 8 — емкость для приготовления сорбента; 9 — емкость сбора регенерационного раствора [13]

Регенерация фильтров проводится раствором хлорида натрия, который подается из узла активации бентонита. Промывка загрузки осуществляется водой, подаваемой из емкости сбора очищенной воды.

Приготовленный материал выгружается в бункер готового сорбента, откуда проводится его распределение по сорбционным фильтрам.

Исследования, описанные в статье, показали, что использование полученного сорбента позволяет умягчать воду как при помощи бентонитовой пульпы, так и с использованием гранулированного бентонита. По результатам исследований, эффективность умягчения для первого метода составила 88,9 %, для второго метода данный показатель был равен 70% при начальных концентрациях солей жесткости от 8 до 22 мг-экв/л [15].

Таким образом, умягчение подземных вод с применением бентонитовых глин происходит менее эффективно по сравнению с натрий-катионитовой загрузкой, однако данные недостатки могут быть скомпенсированы более низкой ценой исходного материала по сравнению с ионообменными смолами.

### 1.5 Выводы по разделу

1. Растворенный в воде углекислый газ при контакте с горными породами способствует переходу нерастворимых соединений кальция и магния в растворимые. Удельное эквивалентное содержание в воде таких соединений формирует показатель жесткости воды.
2. Умягчение воды является совокупностью химических процессов, суть которых заключается в переводе соединений кальция и магния в нерастворимое состояние, либо замещение их ионами других элементов, не являющихся щелочноземельными металлами.
3. Реагентные способы умягчения не позволяют достичь полного умягчения воды, требуют введения в воду дополнительных реагентов, интенсифицирующих процессы агрегации и осаждения нерастворимых соединений, восприимчивы к рН исходной воды. Плюсом данного вида умягчения являются низкие требования к органолептическим свойствам исходной воды.
4. Ионообменный метод умягчения обладает более строгими требованиями к качеству исходной воды, однако эффективность умягчения данным методом на порядок выше реагентного метода. Натрий-катионитовый метод стоит применять в случае, если не требуется снижение минерализации исходной воды, в обратном случае целесообразно применить водород-катионитовый, либо водород-натрий катионитовый

метод умягчения, при этом нужно следить за уровнем рН фильтрата, при необходимости произвести подщелачивание реагентами, содержащими гидроксогруппы, например, гидроксидом натрия.

5. Умягчение воды сорбционным методом на основе применения бентонитовых глин на сегодняшний день является перспективным для питьевого водоснабжения, поскольку разработаны методы, позволяющие производить динамическое фильтрование, не требующего применения технологий для снижения мутности воды.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментальной части проведены исследования по снижению жесткости подземных вод. Отбор образцов производился в осенний период из скважины глубиной 21 м, расположенной в селе Кременкуль Сосновского района Челябинской области.

В ходе проведения эксперимента была изучена эффективность реагентных и ионообменных методов. Для исследования реагентных методов умягчения отбор проб производился в осеннее время года, для ионообменных – в зимнее время года, вследствие чего содержание ионов кальция и магния отличалось. Данные различия незначительны и на объективность экспериментов не повлияли.

### 2.1 Исследование реагентных методов умягчения

Умягчение воды реагентными методами основывается на связывании ионов соединений кальция и магния в малорастворимые соединения, с дальнейшим осаждением на дно реакционной емкости. В лаборатории НИУ ЮУрГУ была проведена серия опытов по умягчению подземных вод известковым и содовым методами. Целью исследования является определение эффективности умягчения, в том числе при различных температурах исходной воды.

На первом этапе, в лаборатории НИУ ЮУрГУ были определены показатели качества исходной воды, такие как рН, жесткость общая, жесткость кальциевая, жесткость магниевая и щелочность.

Определение водородного показателя рН производилось с использованием рН-измерителя высокостабильного стандартной точности с комбинированным рН-селективным электродом. Исходная вода помещалась в измерительную колбу с электродом, фиксация результата производилась после стабилизации показаний изменения на дисплее.

Определение общей жесткости производилось при помощи метода комплексонометрии, по стандартной методике [16]. Аликвота исследуемой воды объемом 25 мл помещалась в коническую колбу для титрования, добавлялось 150

мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буфера, индикатор эриохром черный Т на кончике шпателя, после чего выполнялось титрование стандартным раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю. Определение повторялось до трех сходящихся результатов на 0,2 мл. Расчет проводился по формуле (1)

$$Ж_{Общ.} = \frac{V_{Тр.Б} \cdot N_{Тр.Б}}{V_a} \cdot 1000, \quad (1)$$

где  $Ж_{Общ.}$  – общая жёсткость, в мг-экв/л,  $V_{Тр.Б}$  – объем трилона Б, пошедший на титрование, мл;  $N_{Тр.Б}$  – нормальность трилона Б, г-экв/л,  $V_a$  – объем аликвоты, мл.

Определение кальциевой жесткости производилось в щелочной среде. Аликвота исследуемой воды объемом 50 мл помещалась в коническую колбу для титрования, добавлялось 100 мл дистиллированной воды, 25 мл раствора гидроксида натрия нормальностью 2 н, на кончике шпателя добавлялся индикатор мурексид, далее производилось титрование стандартным раствором трилона Б до перехода окраски от розовой в фиолетово-синюю. Титрование повторялось три раза до сходимости результатов на 0,2 мл. Расчет проводился по формуле (2)

$$Ж_{Ca} = \frac{V_{Тр.Б} \cdot N_{Тр.Б}}{V_a} \cdot 1000, \quad (2)$$

где  $Ж_{Ca}$  – кальциевая жёсткость, в мг-экв/л,  $V_{Тр.Б}$  – объем трилона Б, пошедший на титрование, мл;  $N_{Тр.Б}$  – нормальность трилона Б, г-экв/л,  $V_a$  – объем аликвоты, мл.

Определение магниевой жесткости проводилось методом вычитания кальциевой жесткости из общей жесткости по формуле (3)

$$Ж_{Mg} = Ж_{Общ.} - Ж_{Ca}, \quad (3)$$

где  $Ж_{Mg}$  – магниевая жесткость, в мг-экв/л,  $Ж_{Общ.}$  – общая жесткость, мг-экв/л,  $Ж_{Ca}$  – кальциевая жесткость, мг-экв/л.

Определение щелочности также производилось по стандартной методике [17]. Аликвота исследуемой воды объемом 50 мл помещалась в коническую колбу для титрования, добавлялось 100 мл дистиллированной воды, три капли индикатора метилоранжа с дальнейшим титрованием раствором соляной кислоты до перехода окраски из лимонно-желтой в оранжево-желтую. Определение повторялось до трёх сходящихся результатов на 0,2 мл. Так как эксперимент проводится с подземной водой, присутствие солей кальция и Расчет проводился по

формуле (4)

$$\text{Щ} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_a} \cdot 1000, \quad (4)$$

где Щ – щелочность, мг-экв/л;  $V_{\text{HCl}}$  – объём соляной кислоты, пошедший на титрование, мл;  $N_{\text{HCl}}$  – нормальность соляной кислоты, г-экв/л;  $V_a$  – объём аликвоты, мл.

Определение цветности производилось фотоколориметрическим методом. Исследуемая вода помещалась в кювету длиной 3 см, после чего измерялась оптическая плотность при длине волны 400 нм относительно дистиллированной воды. Определение цветности производилось по градуировочному графику, построенному по шкале цветности.

Результаты определения исходных показателей качества представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели качества исходной воды

Показатели	Единицы измерения	Результаты
Водородный показатель	единицы рН	7,30
Цветность	градусы цветности	14
Жесткость общая	мг-экв/л	13,6
Жесткость кальциевая	мг-экв/л	6,8
Жесткость магниевая	мг-экв/л	6,8
Щелочность	мг-экв/л	8,4

## 2.1.1 Известковый метод

### 2.1.1.1 Методика проведения эксперимента

В основе известкового метода умягчения подземных вод лежит обработка воды гашеной известью  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Реагентом для проведения эксперимента служил водный раствор гашеной извести, так называемое «известковое молоко», концентрация оксида кальция в котором составляла 92 мг/мл. Данный метод позволяет снизить карбонатную жесткость воды, при этом некарбонатная

жесткость не изменяется. Для интенсификации процесса хлопьеобразования применялся коагулянт сульфат алюминия 1% (по  $Al_2O_3$ ), а также флокулянт AN 905 0,1%.

При проведении эксперимента, исследуемая вода помещалась в лабораторные цилиндры объемом 0,5 л. После добавления реагентов вода в цилиндре пребывала в покое 30 минут, за это время происходило формирование хлопьев из соединений кальция и магния с дальнейшим хлопьеобразованием и осаждением на дно цилиндров. Однако нельзя утверждать о полном протекании химических реакций за данный промежуток времени. Согласно правилу Вант-Гоффа, с повышением температуры в небольшом температурном интервале (от 0 до 100 °С) возрастает скорость химической реакции. Исходя из этого, чтобы исключить явление неполного протекания реакции, а также расширить анализ эффективности умягчения, было решено провести эксперимент при различной температуре исходной воды: 20, 30, 35 и 50 градусов Цельсия.

При введении в воду, гашеная известь связывается с гидрокарбонатами и свободной углекислотой, исходя из этого, расчет дозы извести проводился по формуле (5)

$$D_{и} = \varepsilon_{и} \left( \frac{[CO_2]}{\varepsilon_{CO_2}} + Ж_{к} + \frac{D_{к}}{\varepsilon_{к}} + 0,5 \right), \quad (5)$$

где  $D_{и}$  – доза извести, мг/л;  $D_{к}$  – доза коагулянта, мг/л;  $\varepsilon_{и}$ ,  $\varepsilon_{CO_2}$ ,  $\varepsilon_{к}$  – эквивалентные массы извести, углекислоты и коагулянта, мг/мг-экв (эквивалент извести равен 28 мг/мг-экв, эквивалент углекислого газа – 22 мг/мг-экв, эквивалент коагулянта – 57 мг/мг-экв (для сульфата алюминия));  $Ж_{к}$  – карбонатная жесткость исходной воды, мг-экв/л.

Так как эксперимент проводится над природной водой, добытой из подземного источника гидрокарбонат-ион практически полностью связан с ионами кальция и магния, то принимаем карбонатную жесткость равную щелочности воды.

Доза коагулянта определялась формуле (6)

$$D_{к} = 4\sqrt{Ц}, \quad (6)$$

где  $D_{к}$  – доза коагулянта в пересчете на безводный сульфат алюминия, мг/л;  $Ц$  – градус цветности.

$$D_{к} = 4\sqrt{14} = 14,96 \text{ мг/л.}$$

Содержание свободной углекислоты в исходной воде определялось

расчетным методом по формуле (7)

$$CO_2 = 0,0122Ж_K^3, \quad (7)$$

где  $CO_2$  – содержание свободной углекислоты, мг/мл;  $Ж_K$  – карбонатная жесткость, мг-экв/л.

$$CO_2 = 0,0122 \cdot 8,4^3 = 7,23 \text{ мг/л.}$$

Расчетная доза извести равна

$$D_{и} = 28 \left( \frac{7,23}{22} + 8,4 + \frac{14,96}{57} + 0,5 \right) = 265,44 \text{ мг/л.}$$

Доза известкового молока рассчитывается по формуле (8)

$$D_{им} = \frac{D_{и}}{C_{им}}, \quad (8)$$

где  $D_{им}$  – доза известкового молока мл/л,  $C_{им}$  – концентрация извести в растворе, на момент проведения эксперимента составляла 92 мг/мл,  $D_{и}$  – доза извести, мг/л.

$$D_{им} = \frac{265,44}{92} = 2,88 \text{ мл/л.}$$

Объем известкового молока, добавляемого в 1 лабораторный цилиндр, определялся по формуле (9)

$$V_{им} = D_{им} \cdot V_{ц}, \quad (9)$$

где  $V_{им}$  – объем известкового молока на 1 цилиндр, мл;  $D_{им}$  – доза известкового молока, мл/л;  $V_{ц}$  – объем цилиндра, л, при проведении эксперимента равен 0,5 л.

$$V_{им} = 2,88 \cdot 0,5 = 1,44 \text{ мл.}$$

Доза раствора коагулянта сульфата алюминия 1% определяется по формуле (10)

$$D_{кр} = \frac{D_{к}}{3,36 \cdot C_{к}}, \quad (10)$$

где  $D_{кр}$  – доза раствора коагулянта, мл/л;  $D_{к}$  – доза коагулянта в пересчете на безводный сульфат алюминия, мг/мл;  $C_{к}$  – концентрация коагулянта, в данном случае равна 1% - 10 мг/мл (так как растворитель – вода, плотностью 1 г/мл).

$$D_{кр} = \frac{14,96}{3,6 \cdot 10} = 0,42 \text{ мл/л.}$$

Порядок проведения эксперимента:

- 1) исследуемую воду подогревают до необходимой температуры и разливают в цилиндры, помещенные в емкости с водой требуемой температуры;
- 2) в цилиндры добавляют расчетную дозу известкового молока, интенсивно перемешивая лабораторной мешалкой;



3) в цилиндры добавляют расчетную дозу коагулянта и 2-3 капли флокулянта AN-905 концентрацией 0,1%, аккуратно перемешивая обратной стороной лабораторной мешалки;

4) в течение 30 минут поддерживают заданную температуру в цилиндрах, фиксируют образование и осаждение хлопьев;

5) по истечении 30 минут производят фильтрацию воды в цилиндрах при помощи бумажного фильтра, после чего измеряют рН, общую, кальциевую и магниевую жесткость.

Схема установки приведена на рисунке 16.

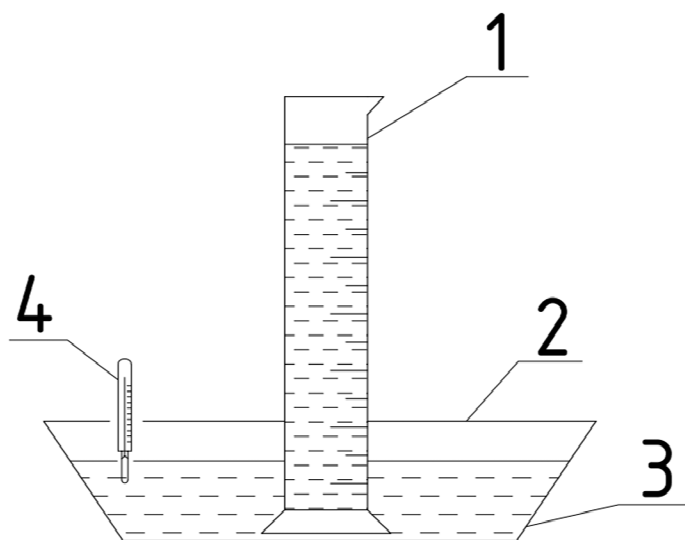


Рисунок 16 – Схема лабораторной установки реактивного умягчения воды: 1 – лабораторный цилиндр объемом 0,5 л; 2 – таз полимерный; 3 – теплоноситель – вода; 4 – лабораторный термометр.

### 2.1.1.2 Результаты эксперимента

Результаты проведенного эксперимента известкового умягчения воды приведены в таблице 4

Полученные данные характеризуют изменение показателей жесткости при различных температурах. Исходя из этого можно сделать вывод, что эффективность умягчения возрастает с повышением температуры, при этом доза реагентов в каждом цилиндре была идентична.

Таблица 4 – Показатели качества воды после умягчения известковым методом

Показатели	Единицы измерения	Порядковый номер цилиндра			
		1	2	3	4
Температура воды в цилиндре	°С	20	30	35	50
Водородный показатель	Единицы рН	8,33	8,44	8,63	8,75
Жесткость общая	мг-экв/л	9,6	9,4	8,6	7,8
Жесткость кальциевая	мг-экв/л	3,5	3,4	3,4	2,6
Жесткость магниевая	мг-экв/л	6,1	6,0	5,2	5,2
Щелочность	мг-экв/л	5,2	5,0	4,0	3,2

Динамика умягчения известковым методом представлена на рисунке 17.

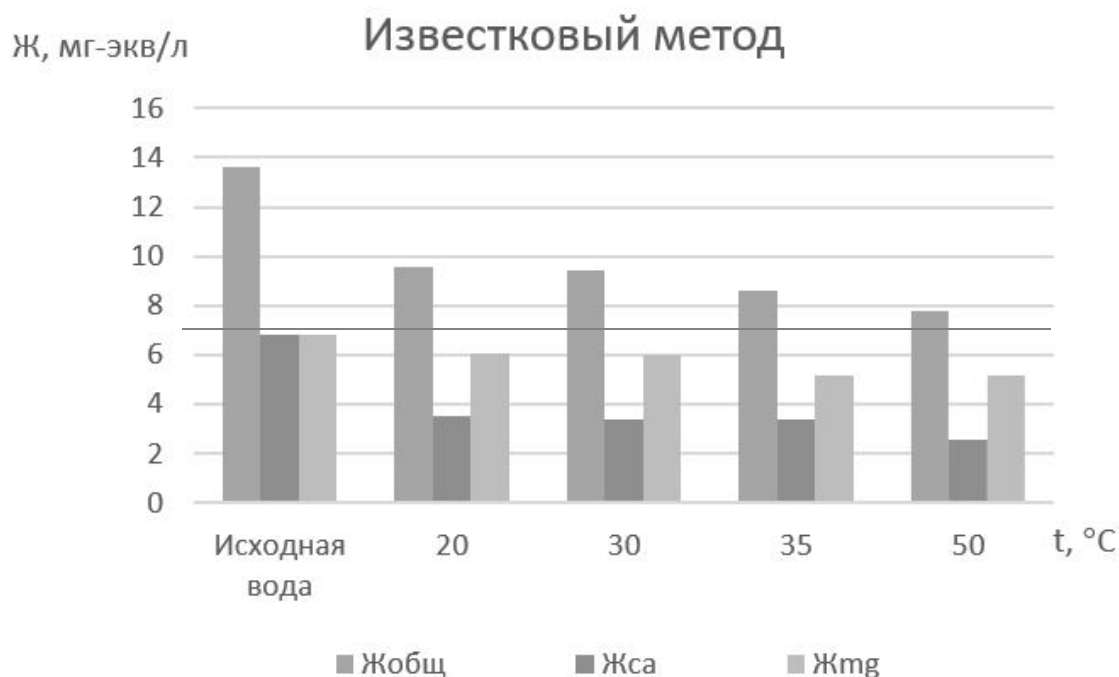


Рисунок 17 – Динамика умягчения по результатам эксперимента по применению известкового метода на подземных водах

Показатели общей жесткости умягченной воды полностью соответствуют правилу Вант-Гоффа, заметно повышение скорости реакции, а также свидетельствует о более полном ее протекании. Изменение эффективности умягчения в диапазоне температур 20-30 °С не наблюдается, однако существенная

динамика присутствует при температуре воды более 30 °С. Максимальная эффективность умягчения составила 42 %.

Изменение кальциевой жесткости фильтрата практически не наблюдается в диапазоне от 20 до 35°С, однако ярко выраженная динамика присутствует в интервале 35 – 50 °С. При температуре исходной воды 50 °С эффективность снижения кальциевой жесткости составила 62 %, по сравнению с умягчением при температуре 20 °С, при которой данный показатель был равен 49%.

Магниева жесткость фильтрата изменяется незначительно и в небольшом диапазоне – от 30 до 35 °С, следовательно, повышение температуры нецелесообразно, так как не позволяет достичь существенных результатов. Изменение температуры в интервале от 20 до 30 °С также не приводит к ожидаемому эффекту. Важную роль в данном химическом процессе играет рН фильтрата, на всех образцах данный показатель не достигает отметки 9. Но если повысить данный показатель, то помимо более выраженного эффекта умягчения, вода станет непригодной для использования в питьевых целях из-за превышения водородного показателя, потребуется корректировка рН. Тем не менее, с повышением температуры удалось увеличить эффективность снижения магниева жесткости с 10 до 24%.

Исходя из расчетных показателей, минимальная жесткость фильтрата для данной воды при использовании известкового метода умягчения составит 5,2 мг-экв/л при условии, что все гидрокарбонаты перейдут в нерастворимую форму. В данном эксперименте удалось снизить общую жесткость до 7,8 мг-экв/л, что выше минимума на 19% относительно исходной воды.

Проведение данного эксперимента позволило выявить точки, при которых происходит наиболее эффективное умягчения подземных вод как по кальциевой и магниева, так и по общей жесткости. Также удалось определить, что применение известкового метода умягчения для подземных вод с жесткостью более 10 мг-экв/л без комбинации с другими методами при данных условиях не обеспечит соответствия показателей качества установленным требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 [2].

## 2.1.2 Содовый метод

### 2.1.2.1 Методика проведения эксперимента

Содовый метод умягчения подземных вод основан на добавлении содового раствора, реагирующей с некарбонатными соединениями кальция и магния, преимущественно с сульфатами и хлоридами. Полученные в результате реакции нерастворимые карбонаты кальция и магния выпадают в осадок. Преимущество данного метода заключается в том, что сода реагирует как с гидрокарбонатами, так и с сульфатами и хлоридами кальция и магния. Реагентом для проведения эксперимента служил раствор технической соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) с концентрацией 100 мг/мл. Для интенсификации процесса хлопьеобразования применялся аналогичный известковому методу, сульфат алюминия 1% (по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и флокулянт АН 905 0,1%.

Цель и порядок проведения эксперимента полностью соответствуют известковому методу умягчения.

Расчет дозы соды производился по формуле (11)

$$D_c = E_c(J_0 + 1), \quad (11)$$

где  $D_c$  - доза соды, мг/л;  $E_c$  – эквивалент соды, мг/мг-экв (эквивалент для карбоната натрия равен 53);  $J_0$  – общая жесткость исходной воды, мг-экв/л.

$$D_c = 53(13,6 + 1) = 773,8 \text{ мг/л}$$

Доза содового раствора определяется по формуле (12):

$$D_{cp} = \frac{D_c}{C_c}, \quad (12)$$

где  $D_{cp}$  – доза содового раствора мл/л,  $C_c$  – концентрация соды в растворе, на момент проведения эксперимента составляла 100 мг/мл,  $D_c$  – доза соды, мг/л.

$$D_{cp} = \frac{773,8}{100} = 7,74 \text{ мл/л}$$

Объем содового раствора, добавляемого в 1 лабораторный цилиндр, определялся по формуле:

$$V_{cp} = D_{cp} \cdot V_{ц}, \quad (13)$$

где  $V_{им}$  – объем известкового молока на 1 цилиндр, мл;  $D_{им}$  – доза известкового молока, мл/л;  $V_{ц}$  – объем цилиндра, л, при проведении эксперимента равен 0,5 л.

$$V_{cp} = 7,74 \cdot 0,5 = 3,87 \text{ мл}$$

Расчет дозы коагулянта производился в эксперименте по известковому умягчению воды.

Порядок проведения эксперимента:

1) исследуемую воду подогревают до необходимой температуры и разливают

в цилиндры, помещенные в емкости с водой требуемой температуры;

2) в цилиндры добавляют расчетную дозу содового раствора, интенсивно перемешивая лабораторной мешалкой;

3) в цилиндры добавляют расчетную дозу коагулянта и 2-3 капли флокулянта AN-905 концентрацией 0,1%, аккуратно перемешивая обратной стороной лабораторной мешалки;

4) в течение 30 минут поддерживают заданную температуру в цилиндрах, фиксируют образование и осаждение хлопьев;

5) по истечении 30 минут производят фильтрацию очищенной воды при помощи бумажного фильтра, после чего измеряют рН, общую, кальциевую и магниевую жесткость.

Схема установки идентична приведенной в эксперименте по умягчению известковым методом и приведена на рисунке 16.

### 2.1.2.2 Результаты эксперимента

Результаты эксперимента по содовому умягчению подземных вод приведены в таблице 5.

Полученные данные характеризуют изменение показателей жесткости при различных температурах. Аналогично эксперименту по умягчению известковым методом, здесь также наблюдается повышение эффективности умягчения при повышении температуры, но происходит это не так выражено.

Таблица 5 – Показатели качества воды после умягчения содовым методом

Показатели	Единицы измерения	Порядковый номер цилиндра			
		1	2	3	4
Температура воды в цилиндре	°С	20	30	35	50
Водородный показатель	Единицы рН	9,51	9,52	9,4	9,51
Жесткость общая	мг-экв/л	8,0	7,0	7,0	6,9
Жесткость кальциевая	мг-экв/л	1,6	1,0	1,0	1,0
Жесткость магниевая	мг-экв/л	6,4	6,0	6,0	5,9
Щелочность	мг-экв/л	15,6	15,3	14,4	15

Динамика умягчения содовым методом представлена на рисунке 18.

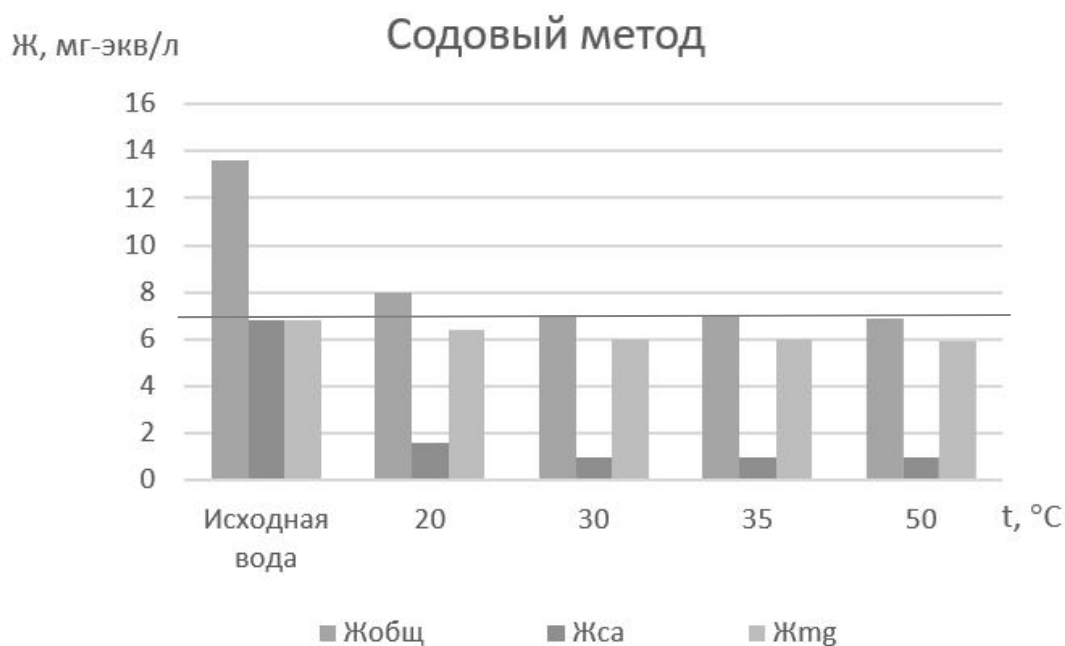


Рисунок 18 – Динамика умягчения по результатам эксперимента по применению содового метода на подземных водах

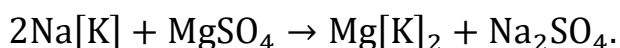
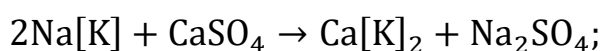
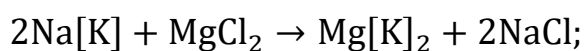
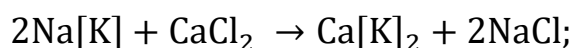
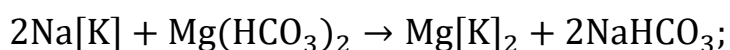
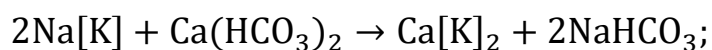
Повышение эффективности умягчения по общей, кальциевой и магниевой жесткости наблюдается в диапазоне температур от 20 до 30 °C. Эффективность умягчения по общей жесткости при увеличении температуры в данном диапазоне возрастает на 13%, для кальциевой жесткости на 38%, для магниевой жесткости на 6%.

Данный метод позволил снизить жесткость исходной воды до уровня 6,9 мг-экв/л, что позволяет использовать данную воду в питьевых целях в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 [2]. Однако снижение общей жесткости обусловлено преимущественно за счет снижения кальциевой жесткости, при этом наблюдается повышение уровня щелочности до значения 15 мг-экв/л, главным образом обусловленного присутствием в воде карбонат-ионов. Существенного влияния температурного параметра на эффективность умягчения не выявлено.

## 2.2 Исследование умягчения методом ионного обмена

### 2.2.1 Методика проведения эксперимента №1

Умягчение подземных вод методом ионного обмена основывается на способности ионитовой загрузки к обмену ионами с растворенными в фильтруемой воде солями согласно ряду активности элементов. Для эксперимента был выбран натрий-катионитовый метод. При фильтровании подземных вод с высоким содержанием солей жесткости через натрий-катионитовую загрузку, ионы растворимых соединений кальция и магния замещаются на эквивалентное число солей натрия, расположенных на поверхности ионита. Химизм процесса:



Количество ионов натрия на поверхности загрузки влияет на такой показатель как обменная емкость – масса катионов, выраженных в г-эquiv, способных к ионному обмену в 1 м<sup>3</sup> загрузки.

Так как фильтрация происходит непрерывно, по мере выработки ионита возможен «проскок» ионов жесткости в фильтрат. Емкость ионита до момента проскока ионов в фильтрат называется динамической обменной емкостью. Емкость ионита до полного срабатывания загрузки, то есть когда жесткость фильтрата равна жесткости исходной воды, называется полной обменной емкостью.

Так как эксперимент проводился в зимнее время года, определение показателей качества исходной воды проводилось повторно в лабораторных условиях. Порядок определения описан в разделе 2.1.1. Результаты приведены в таблице 6.

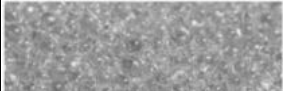
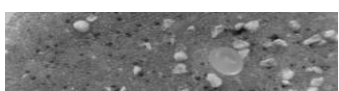
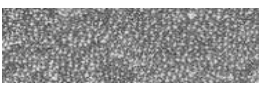
В данном эксперименте за основу был принят натрий-катионитовый метод умягчения, так как требуется снизить только жесткость воды, не затрагивая другие показатели качества. В качестве загрузки выступали катиониты магки Purolite C100E, FerroSoft В и КУ-2-8. Сравнительные характеристики загрузок приведены в

таблице 7.

Таблица 6 – Показатели качества исходной воды

Показатели	Единицы измерения	Результаты
Водородный показатель	единицы рН	7,43
Цветность	градусы	14
Жесткость общая	мг-экв/л	14,1
Жесткость кальциевая	мг-экв/л	7,8
Жесткость магниевая	мг-экв/л	6,3
Щелочность	мг-экв/л	8,2
Минерализация	мг/л	740

Таблица 7 – Сравнительные характеристики катионитовых загрузок

Характеристики	Название загрузки		
	Purolite C100E	FeroSoft B	КУ-2-8
Назначение	Умягчение воды	Умягчение, обезжелезивание, деманганация воды	Умягчение воды
Внешний вид			
Фракционный состав	Однородная	Многокомпонентная	Однородная
Размер частиц, мм	0,3-1,2	0,3-3	0,31-1,3
Рабочий рН	6-10	6-9	6-9
Максимальная жесткость исходной воды, мг-экв/л	20	15	15
Полная обменная емкость, г-экв/м <sup>3</sup>	1900	1200	1800
Линейная скорость фильтрации, м/ч	8-20	10-20	5-20



## Окончание таблицы 7

Характеристики	Название загрузки		
	Purolite C100E	FeroSoft B	КУ-2-8
Линейная скорость при регенерации, м/ч	2-7	2-4	2-6,5
Концентрация раствора NaCl при регенерации	8-20%	8-12%	8-12%
Расход соли, г/л	70-160	100-150	70-120

Целью эксперимента являлось определение эффективности умягчения подземных вод натрий-катионитовым методом, сравнение фильтрующих материалов, включающее в себя расчет динамической обменной емкости катионитов. Также был выполнен анализ снижения кальциевой и магниевой жесткости.

В основе эксперимента – фильтрация исходной воды через колонку, заполненную катионитом, с заданной скоростью. Отбор проб производился после наполнения мерного цилиндра объемом 100 мл, после чего для наполнения ставился другой цилиндр. Это позволило обеспечить непрерывность процесса фильтрации.

Перед проведением эксперимента выполнялась подготовка катионита. Загрузка выдерживалась 24 часа в соляном растворе, концентрация хлорида натрия в котором составляла 300 мг/л. Затем производилась отмывка катионита от соли в дистиллированной воде.

Схема лабораторной установки представлена на рисунке 19.

Эксперимент проводился одновременно со всеми катионитами на трех установках. Внутренний диаметр колонки в первой установке равнялся 15 мм, во второй и третьей по 12 мм. Так как, высота каждой колонки равнялась примерно 15 см, высота загрузки в каждой колонке была определена расчетом.

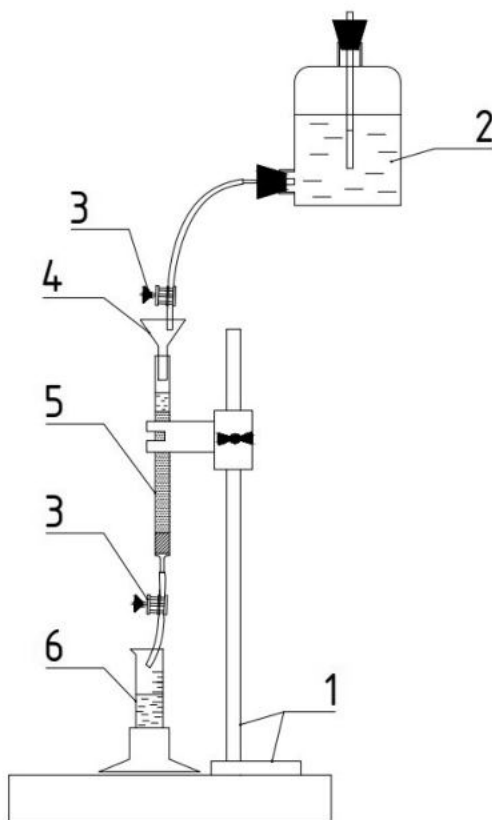


Рисунок 19 – Схема лабораторной установки: 1 – штатив; 2 – колба с исходной водой; 3 – регулирующий зажим; 4 – стеклянная воронка; 5 – колонка с катионитовой загрузкой; 6 – мерный цилиндр

Площадь сечения 1 колонки диаметром 15 мм определялась по формуле (14)

$$S_f = \frac{\pi \cdot d^2}{4}, \quad (14)$$

где  $S_f$  – площадь сечения колонки, м<sup>2</sup>;  $d$  – внутренний диаметр колонки, м.

$$S_1 = \frac{\pi \cdot 0,015^2}{4} = 0,000177 \text{ м}^2.$$

Площадь сечения 2 и 3 колонки диаметром 12 мм определялась по формуле (14)

$$S_{2,3} = \frac{\pi \cdot 0,012^2}{4} = 0,000113 \text{ м}^2.$$

Объем катионита в колонках равен

$$W_k = S_1 \cdot h_1, \quad (18)$$

где  $W_k$  – объем катионита в колонке, м;  $h_1$  – высота загрузки 1 колонки, м, принимаемая произвольно.

$$W_k = 0,000177 \cdot 0,08 = 0,00001416 \text{ м}^3.$$

Высота загрузки 2 и 3 колонки равна

$$h_{2,3} = \frac{W_k}{S_{2,3}}, \quad (15)$$

где  $h_2$  – высота загрузки во второй и третьей колонке, м;  $W_k$  – объем катионита в каждой колонке, м<sup>3</sup>;  $S_{2,3}$  – площадь сечения второй и третьей колонки, м<sup>2</sup>.

$$h_2 = \frac{0,00001416}{0,000113} = 0,125 \text{ м.}$$

Таким образом, в 1 колонку загружался 8 см катионита FeroSoft B, во 2 колонку 12,5 см катионита Purolite C100E, в 3 колонку 12,5 см катионита КУ-2-8.

Перед проведением эксперимента также необходимо знать производительность каждой колонки. Так как объем загрузки одинаковый, то и расход во всех колонках будет идентичный. Основным требованием является соблюдение скорости фильтрации, рекомендуемой производителями. Расчет будет проводиться на второй колонке диаметром 12 мм. Скорость фильтрации принимаем 16 м/ч. Производительность установки вычисляется по формуле (16)

$$Q = \frac{U_1 \cdot S_1 \cdot 1000000}{60}, \quad (16)$$

где  $Q$  – производительность установки, мл/мин;  $U_1$  – скорость фильтрации, м/ч;  $S_1$  – площадь сечения колонки, м<sup>2</sup>.

$$Q = \frac{16 \cdot 0,000113 \cdot 1000000}{60} = 30,13 \text{ мл/мин}$$

Порядок проведения эксперимента:

- 1) Выполняется подготовка лабораторной установки – зажимы приводятся в закрытое положение, проверяется надежность креплений;
- 2) В колбу наливается исходная вода, с помощью зажимов, мерной колбы и секундомера устанавливается требуемая производительность установки;
- 3) После того, как в мерном цилиндре набирается 100 мл фильтрата, не прекращая фильтрацию извлекают мерный цилиндр с установки, моментально заменяя его пустым. Фильтрацию воды через колонку прекращают после того, как будет отобрано 10 проб по 100 мл с каждой колонки;
- 4) У каждой пробы измеряют общую, кальциевую и магниевую жесткость по методикам, описанным в разделе 2.1.1.

## 2.2.2 Результаты эксперимента №1

Результаты эксперимента сведены в таблицы 8, 9, 10.

Таблица 8 – Динамика изменения жесткости фильтрата, умягченного при помощи катионита FeroSoft B

Объем фильтрата, мл	Жесткость фильтрата, мг-экв/л		
	Общая	Кальциевая	Магниева
100	0	0	0
200	0	0	0
300	0,03	0	0,03
400	0,05	0	0,05
500	0,08	0	0,08
600	0,10	0	0,10
700	0,20	0,03	0,17
800	0,35	0,05	0,30
900	0,65	0,1	0,55
1000	1,5	0,15	1,35

Таблица 9 – Динамика изменения жесткости фильтрата, умягченного при помощи катионита Purolite C100E

Объем фильтрата, мл	Жесткость фильтрата, мг-экв/л		
	Общая	Кальциевая	Магниева
100	0	0	0
200	0	0	0
300	0	0	0
400	0	0	0
500	0	0	0
600	0,05	0	0,05
700	0,15	0	0,15
800	0,2	0	0,20
900	0,23	0,03	0,20
1000	0,35	0,05	0,30

Таблица 10 – Динамика изменения жесткости фильтрата, умягченного при помощи катионита КУ-2-8

Объем фильтрата, мл	Жесткость фильтрата, мг-экв/л		
	Общая	Кальциевая	Магниева
100	0	0	0
200	0	0	0
300	0	0	0
400	0	0	0
500	0	0	0
600	0,03	0	0,03
700	0,10	0	0,10
800	0,15	0	0,15
900	0,25	0,03	0,22
1000	0,90	0,05	0,85

На основе полученных данных построены графики изменения общей, кальциевой и магниевой жесткости. Данные графики отображены на рисунках 20. 21. 22.

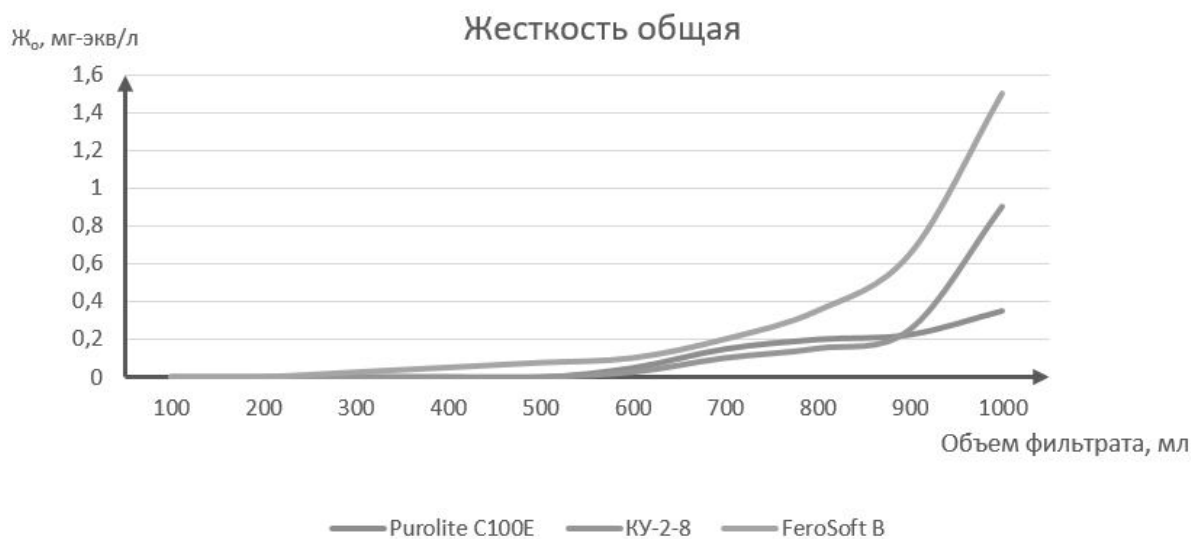


Рисунок 20 – Динамика изменения общей жесткости фильтрата

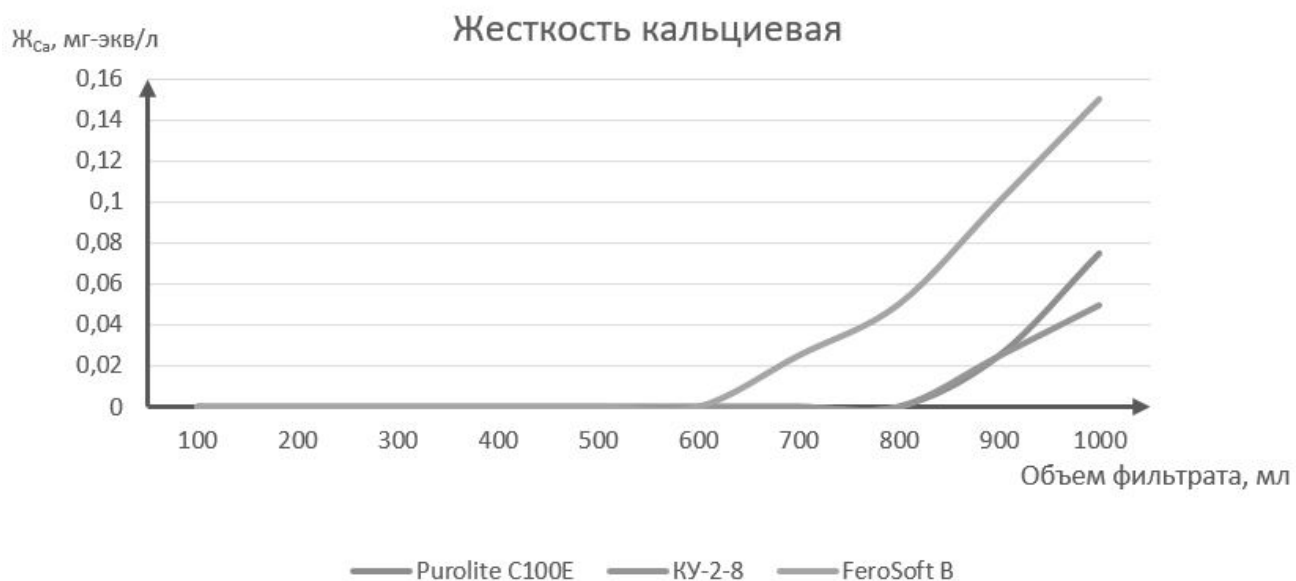


Рисунок 21 – Динамика изменения кальциевой жесткости фильтрата

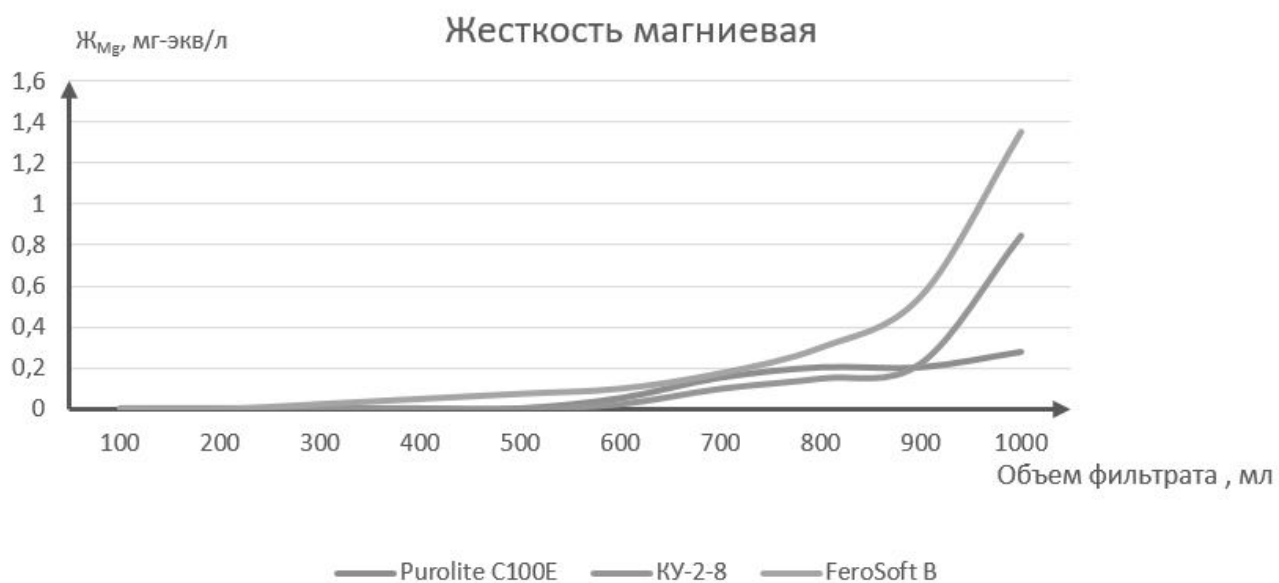


Рисунок 22 – Динамика изменения магниевой жесткости фильтрата

Полученные данные позволяют рассчитать и сравнить динамическую обменную емкость катионита, равную количеству задержанных эквивалент-ионов жесткости.

Динамическая обменная емкость катионита рассчитывается по формуле

$$E_{Дf} = \frac{Ж_0 \cdot W_{\phi}}{W_K \cdot 1000}, \quad (17)$$

где  $E_{Дf}$  – динамическая обменная емкость катионита, г-экв/м<sup>3</sup>;  $W_{\phi}$  – объем фильтрата с нулевой жесткостью, л;  $W_K$  – объем фильтрата, м<sup>3</sup>.

По формуле (17) рассчитываем динамическую обменную емкость катионитов FeroSoft В, Purolite С100Е и КУ-2-8:

$$E_{ДFeroSoft} = \frac{14,1 \cdot 0,2}{0,00001416 \cdot 1000} = 199,1 \text{ г – экв/м}^3$$

$$E_{ДPurolite} = \frac{14,1 \cdot 0,5}{0,00001416 \cdot 1000} = 497,9 \text{ г – экв/м}^3$$

$$E_{ДКУ-2-8} = \frac{14,1 \cdot 0,5}{0,00001416 \cdot 1000} = 497,9 \text{ г – экв/м}^3$$

Динамическая обменная емкость катионита FeroSoft В по результатам эксперимента оказалась на 60% ниже относительно катионитов Purolite С100Е и КУ-2-8. Данные цифры вызывают сомнения, так как FeroSoft В является много компонентной загрузкой, с различным назначением зерен. При небольшом объеме возникает вероятность попадания в колонку меньшего количества зерен, назначением которых является умягчение природных вод. По данной причине было решено провести второй эксперимент в колонке с большим объемом загрузки.

### 2.2.3 Методика проведения эксперимента №2

В целях проведения эксперимента с большим объемом катионитовой загрузки была изготовлена установка по умягчению воды, способная вместить загрузку объемом 127 см<sup>3</sup>. Схема установки представлена на рисунке 23.

Для сравнения были использованы две загрузки с наилучшими и наихудшими показателями – Purolite С100Е и FeroSoft В. Было принято решение производить фильтрацию до тех пор, пока общая жесткость фильтрата не сравняется с общей жесткостью исходной воды, это позволит помимо динамической обменной емкости определить полную обменную емкость катионитов.

Скорость фильтрации принята аналогично предыдущему эксперименту – 16

м/ч. Площадь сечения колонки внутренним диаметром 18 мм находим по формуле (14)

$$S_{2,3} = \frac{\pi \cdot 0,018^2}{4} = 0,000254 \text{ м}^2$$

Производительность установки вычисляется по формуле (16):

$$Q = \frac{16 \cdot 0,000254 \cdot 1000000}{60} = 67,73 \text{ мл/мин}$$

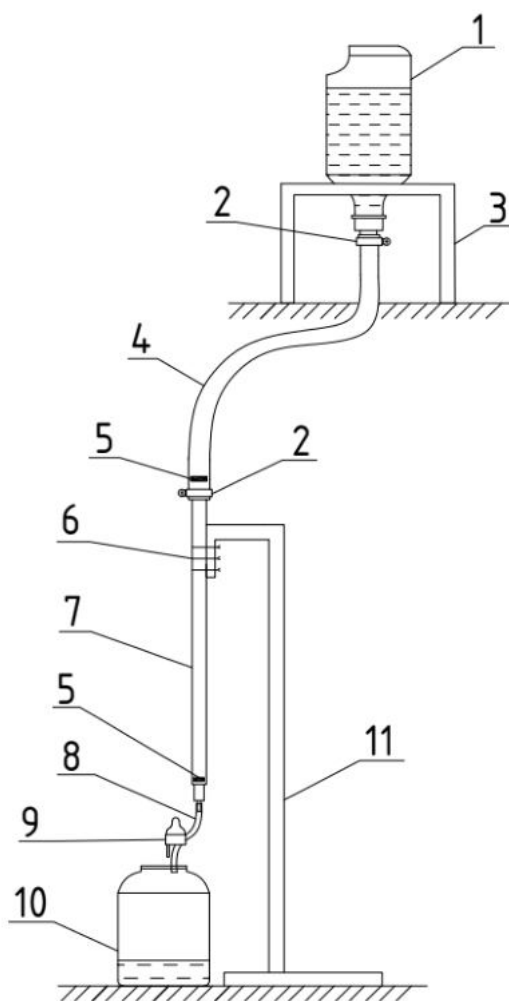


Рисунок 23 – Схема экспериментальной установки по умягчению воды:

1 – ПЭТ емкость с исходной водой; 2 – хомут; 3 – подставка для емкости; 4 – ПВХ шланг DN20; 5 – сетчатый фильтр; 6 – крепление колонки к штативу; 7 – колонка с катионитовой загрузкой, выполненная из прямошовной трубы из нержавеющей стали DN18; 8 – ПВХ шланг DN8; 9 – зажим с регулятором клиновидного типа; 10 – емкость под фильтрат объемом 3 л; 11 – штатив стальной



Порядок проведения эксперимента:

- 1) Выполняется подготовка лабораторной установки – зажим приводится в закрытое положение, проверяется надежность креплений;
- 2) В ПЭТ емкость наливается исходная вода, с помощью зажимов, мерной колбы и секундомера устанавливается требуемая производительность установки;
- 3) После того, как в мерном цилиндре набирается 3 л фильтрата, не прекращая фильтрацию извлекают емкость с фильтратом с установки, моментально заменяя ее пустой;
- 4) Параллельно с фильтрацией измеряют общую жесткость фильтрата.
- 5) Фильтрацию воды через колонку прекращают после того, как жесткость фильтрата будет равна жесткости исходной воды;

### 2.2.3 Результаты эксперимента №2

Результаты эксперимента сведены в таблицу 11.

Таблица 11 – Динамика изменения жесткости фильтрата

Объем фильтрата, л	Общая жесткость фильтрата , мг-экв/л после фильтрации с использованием загрузки	
	FeroSoft B	Purolite C100E
3	0	0
6	0	0
9	6	0
12	13,7	3,5
15	13,8	13,2
18	14,1	13,9

На рисунке 24 представлен график изменения общей жесткости фильтрата. Полученные данные позволяют рассчитать и сравнить динамическую и полную обменную емкость катионита.

По формуле (17) рассчитываем динамическую обменную емкость катионитов

FeroSoft B и Purolite C100E

$$E_{Д\text{FeroSoft}} = \frac{14,1 \cdot 6,0}{0,000127 \cdot 1000} = 666,14 \text{ г - экв/м}^3$$

$$E_{Д\text{Purolite}} = \frac{14,1 \cdot 9,0}{0,000127 \cdot 1000} = 999,21 \text{ г - экв/м}^3$$

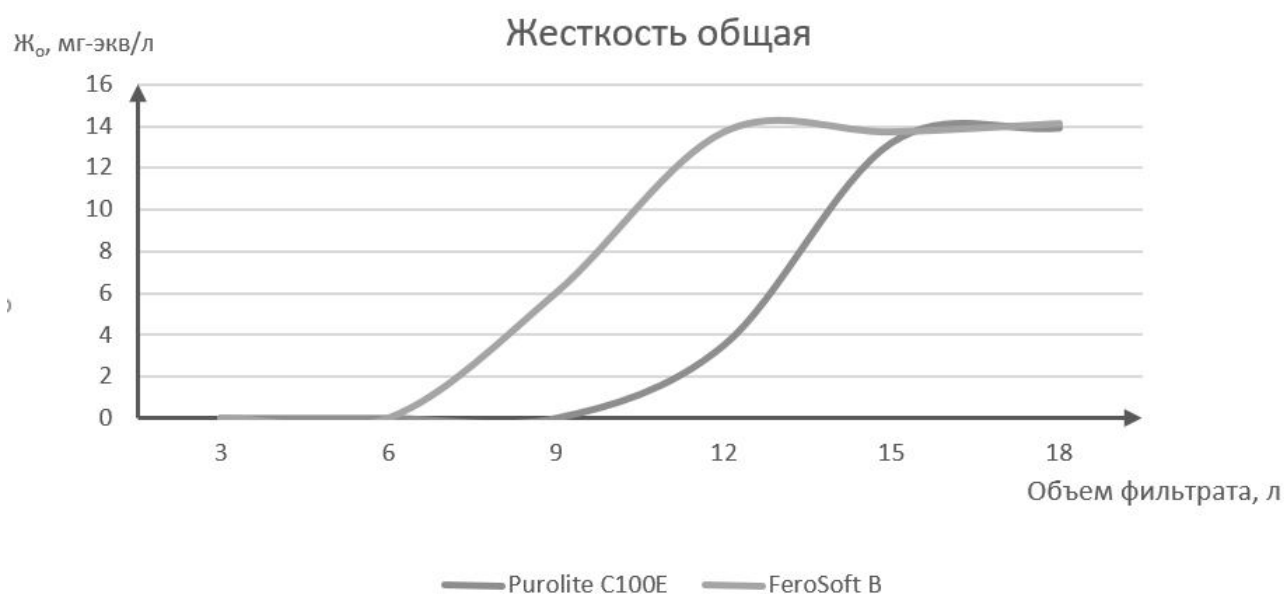


Рисунок 24 – Динамика изменения общей жесткости фильтрата

Полная обменная емкость катионита рассчитывается по формуле (18)

$$E_{Пf} = E_{Дf} + \frac{\sum_{i=m}^n (Ж_0 - Ж_{0,рег\ m}) \cdot W_{\phi}}{W_K \cdot 1000}, \quad (18)$$

где  $E_{Пf}$  – полная обменная емкость катионита, г-экв/м<sup>3</sup>;  $E_{Дf}$  – динамическая обменная емкость катионита, г-экв/м<sup>3</sup>;  $Ж_0$  – общая жесткость исходной воды, мг-экв/л;  $Ж_{0,рег}$  – общая жесткость отобранного фильтрата после регенерации загрузки, мг-экв/л;  $W_{\phi}$  – объем фильтрата с нулевой жесткостью, л;  $W_K$  – объем фильтрата, м<sup>3</sup>.

По формуле (18) рассчитываем полную обменную емкость катионитов FeroSoft B и Purolite C100E:

$$E_{П\text{FeroSoft}} = 666,14 + \frac{[(14,1-6)+(14,1-13,7)+(14,1-13,8)] \cdot 9}{0,000127 \cdot 1000} = 1289,7 \text{ г - экв/м}^3$$

$$E_{\text{PPurolite}} = 999.21 + \frac{[(14,1 - 3,5) + (14,1 - 13,2) + (14,1 - 13,9)] \cdot 9}{0,000127 \cdot 1000} = 1828,3$$

г – экв/м<sup>3</sup>.

Таким образом, проведение эксперимента №2 подтвердило предположение о непредсказуемости работы многокомпонентной загрузки при проведении экспериментов с малыми объемами испытуемого материала. Таким образом, эффективность умягчения воды загрузкой Purolite C100E выше чем у FerroSoft B на 33%. Также данный эксперимент позволил узнать полную обменную емкость загрузок, значения очень близки к паспортным данным.

### 2.3 Выводы по разделу

1. По результатам проведенных исследований, все методы подходят для умягчения воды.

2. Эффективность реагентных методов умягчения не всегда возрастает при повышении температуры. Данный принцип нехарактерен для содового умягчения воды, так как температурный фактор не оказал существенного влияния на жесткость фильтрата. В известковом методе повышение температуры умягчения оказывало влияние только на магниевую жесткость фильтрата в узком температурном диапазоне. Выявлены точки максимального возрастания снижения общей жесткости для реагентных методов. Общая эффективность не превышает 50% главным образом из-за неудовлетворительного удаления ионов магния из воды.

3. Эксперименты по умягчению воды ионообменными методами показали высокую эффективность снижения как кальциевой, так и магниевой жесткости. Эмпирическим путем выявлено правило, согласно которому объективность исследования много компонентных загрузок повышается с увеличением объема исследуемого материала. Из всех исследованных загрузок наиболее эффективной является Purolite C100E. Максимальная эффективность умягчения воды данным методом составляет 100%. По мере выработки ионита отмечены проскоки ионов жесткости, согласно усредненным данным для Purolite C100E, 10% от общей жесткости составляет кальциевая жесткость, 90% магниевая жесткость.

## **3 СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **3.1 Сравнение технических характеристик методов умягчения**

Сравнение технических характеристик производится по ряду параметров и направлено на выявление преимуществ и недостатков приведенных ранее методов умягчения воды относительно друг друга. Источниками информации для критериев сравнения технических характеристик являются результаты проведенных экспериментов, данные существующих исследований, нормативных документов, технических требований производителей материалов.

В сравнении фигурируют следующие методы умягчения воды:

- 1) известковый;
- 2) содовый;
- 3) ионообменный;
- 4) сорбционный.

В каждом методе есть ключевые характеристики, на основании которых возможно принимать решения о целесообразности их применения в конкретных условиях.

#### **3.1.1 Механизмы действия**

Каждый метод умягчения воды работает по определенному алгоритму, однако цель всегда одна – снизить концентрацию в воде ионов щелочноземельных металлов, таких как кальций и магний.

Реагентные методы базируются на принципе перевода растворимых в воде соединений в нерастворимые, с последующим их извлечением путем отстаивания, либо фильтрования через зернистые загрузки.

При известковом методе в воду добавляется предварительно приготовленная гашеная известь, связывающая свободную углекислоту, гидрокарбонаты кальция и магния в нерастворимые карбонат кальция и гидроксид магния. Изначально, свободная углекислота в воде является веществом, участвующим в реакции образования гидрокарбонатов в воде, контактирующей с горными породами, поэтому удаление свободной углекислоты также делает воду более стабильной.

Ионообменный метод основывается на замещении ионов кальция и магния в

исходной воде ионами более активных элементов, таких как натрий, водород, аммоний и т.д. При этом, данным методом возможно замещение практически любых металлов.

Сорбционный метод с применением бентонитовых глин основан прежде всего на сорбционной и ионообменной способности составляющего вещества таких глин – монтмориллонита. Чем больше данного глинистого материала, тем больше сорбционная емкость бентонитовых глин. Данный метод также, как и ионообменный базируется на поглощении и обмене катионов жесткости катионами других веществ. Однако используемый материал имеет природное происхождение и может применяться как в виде пульпы, так и в виде гранулированной загрузки.

Таким образом, все методы можно разбить на две группы – удаляющие ионы жесткости и замещающие данные ионы на ионы других веществ.

### **3.1.2 Возможность повторного использования материала для умягчения**

Повторное использование материалов является важным фактором при учете экономической эффективности очистных сооружений. Однако, количество циклов восстановления материала может быть ограничено по причине деградации материала, требующего его замены на новый.

Известковый метод базируется на применении гидроксида кальция, как исходного продукта с получением карбонатов кальция и гидроксида магния как конечных продуктов. Содовый метод основывается на реакции замещения, получая в осадке продукты, аналогичные известковому методу. Восстановление до исходного продукта возможно путем обжига образовавшегося осадка, однако извлечь чистый исходный продукт из данного типа реакций не представляется возможным, так как помимо соединений кальция присутствуют соединения магния со следами коагулянта и флокулянта.

Методы ионного обмена и сорбции с использованием бентонитовых глин основываются прежде всего на замещении ионов в растворе ионами с поверхности сорбента на границе раздела фаз. Данный принцип выполняется согласно активности катионов – загрузка отдает более активные элементы, забирая менее активные. Однако, если соль в растворе будет иметь большую активность по

сравнению с материалом загрузки, то обмен будет происходить в обратном направлении. Таким образом, пропуская через сработавшую загрузку раствор хлорида натрия, либо сильной кислоты, произойдет регенерация катионита.

Таким образом, реагентные методы умягчения, в отличие от ионообменного и сорбционного, не подразумевают повторное использование активного материала для умягчения.

### **3.1.3 Утилизация побочных продуктов умягчения.**

Процессы умягчения воды в большинстве случаев ведут к образованию побочных продуктов. Их утилизация является важным фактором в системе водоподготовки.

Побочными продуктами известкового и содового метода умягчения преимущественно являются карбонаты кальция и гидроксид магния. Такие вещества содержатся в осадке отстойников и промывных водах механических фильтров. После их сбора требуется обезвоживание, после которого возможна их утилизация. Самым простым методом является захоронение, так побочные продукты умягчения реагентными методами не являются токсичными. Данный метод является убыточным, поэтому целесообразнее направлять осадок на производство строительных материалов. Возможно подмешивание осадков в добываемый кальцит, с дальнейшим обжигом и использованием в создании вяжущих материалов.

В ионном обмене и многократном применении зерен бентонитовых глин побочным продуктом является отработанный регенерационный раствор, состоящий из хлоридов кальция, магния и остатков хлорида натрия. Концентрация такого раствора, как правило составляет 12%. Сброс растворов солей такой концентрации в канализационную сеть нецелесообразен, поскольку повышение солесодержания в сточной воде негативно отразится на качестве биологической очистки. Поэтому, целесообразным методом утилизации регенерационного раствора является его сбор в отдельной емкости с дальнейшим использованием на противогололедную обработку улиц в зимнее время.

Отработавшую бентонитовую пульпу возможно направлять на производство керамических изделий, в том числе строительных материалов.

Таким образом, побочные продукты умягчения воды могут быть использованы в других сферах жизнедеятельности человека, поэтому их утилизация путем захоронения зачастую нецелесообразна.

### 3.1.4 Технологические схемы

Основные принципы построения технологических схем умягчения базируются, в первую очередь на типе фильтрации. При статической фильтрации раствор находится в покое. Такой тип присущ реагентным и сорбционным методам с применением сорбента в виде пульпы. При динамической фильтрации раствор непрерывно «омывает» фильтрующую поверхность. Данный тип характерен для ионообменных и сорбционных методов с применением сорбента в виде гранул.

Технологические схемы установок по реагентному умягчению воды включает в себя множество узлов, таких как предварительный фильтр грубой очистки, блок приготовления реагентов, смеситель, отстойник, скорый фильтр, узел управления процессами. Также должен быть обеспечен регулярный контроль показателей качества очищенной воды, особенно после поставки новых партий реагентов. Это усложняет процесс эксплуатации таких установок. Пример технологической схемы реагентного умягчения приведен на рисунке 1.

Технологические схемы ионообменных установок намного проще реагентных. Они содержат на порядок меньше узлов и состоят из блока управления, напорных фильтров с ионообменным материалом и блоком регенерации. Такие установки проще автоматизировать, сделать автономными, значительно упрощена их эксплуатация. Пример данной схемы изображен на рисунке 4.

Исполнение технологических схем, основанных на применении бентонитовых глин отличается в зависимости от типа материала. Если применяется бентонит в порошкообразном виде для приготовления пульпы, то технологическая схема идентична реагентному методу. При применении бентонитовой глины в виде зернистой загрузки подойдет технологическая схема как при ионном обмене, однако доработанная с учетом сброса отработанного бентонита.

Таким образом, технологические схемы, предполагающие статическую фильтрацию более сложны и целесообразны в тех случаях, когда расходы на установку и эксплуатацию нивелируются низкой ценой материала для умягчения.

### 3.1.5 Эффективность умягчения

Эффективность умягчения является ключевым показателем, так как в питьевых целях не требуется полного устранения жесткости. При высокой эффективности методов допускается пропускать часть объема воды по обводной линии с дальнейшим смешиванием с умягченной водой. При низкой эффективности возможно наложение дополнительных ограничений на применимость при обработке воды с высокой жесткостью.

На основе результатов, полученных при проведении экспериментов по умягчению воды различными методами составлена сводная таблица 12.

Таблица 12 – Эффективность умягчения воды различными методами

Показатели жесткости, % умягчения	Методы, степень умягчения				
	Известковый	Содовый	Ионо-обменный	Бентонитовая пульпа	Бентонитовые гранулы
Жесткость общая	43%	49%	100%	89,6%	70%
Жесткость кальциевая	62%	85%	100%	90,3%	-
Жесткость магниевая	24%	13%	100%	88,4%	-

Допустимый уровень общей жесткости исходной воды рассчитывается по формуле (19). Если эффективность умягчения равна 100%, расчет не обязателен, так как имеется запас по ее устранению.

$$Ж_{од} = \frac{Ж_{т}}{1 - Э_{у}}, \quad (19)$$

где  $Ж_{од}$  – допустимый уровень общей жесткости исходной воды для умягчения данным методом, мг-экв/л;  $Ж_{т}$  – требуемая жесткость фильтрата, мг-экв/л;  $Э_{у}$  – эффективность умягчения, %.

По формуле (19) рассчитаем допустимый уровень жесткости для исследованных методов умягчения, приняв требуемый уровень жесткости 7,0 мг-экв/л, согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 [2].

Известковый метод:



$$Ж_{ОИзв} = \frac{7,0}{1 - 0,43} = 12 \text{ мг} - \text{ экв/л}$$

Содовый метод:

$$Ж_{ОСод} = \frac{7,0}{1 - 0,49} = 14 \text{ мг} - \text{ экв/л}$$

Сорбционный метод с применением бентонитовых глин в порошкообразной форме:

$$Ж_{ОСорбП} = \frac{7,0}{1 - 0,90} = 70,0 \text{ мг} - \text{ экв/л}$$

Сорбционный метод с применением бентонитовых глин в гранулированной форме:

$$Ж_{ОСорбГ} = \frac{7,0}{1 - 0,70} = 23 \text{ мг} - \text{ экв/л}$$

Таким образом, применение рассмотренных реагентных методов умягчения ограничено для воды с высокой жесткостью. Ионообменный и сорбционный методы имеют достаточно большой запас, высокая эффективность позволяет сделать вывод в высокой надежности данных методов.

Если рассматривать вопрос снижения кальциевой и магниевой жесткости, то по результатам экспериментов, магниевая жесткость снижается хуже кальциевой.

Для сравнения, на рисунках 25, 26 приведено графическое представление реакций, преобразующих гидрокарбонаты кальция и магния в нерастворимые формы для известкового метода умягчения. По данным рисункам можно легко определить, что механизм действия химических реакций идентичен, однако для удаления магния требуется его перевод в нерастворимую гидроксидную форму. Карбонат кальция хуже растворим в воде, поэтому кальциевая жесткость устраняется в первую очередь. Чтобы вызвать замещение карбонат-иона гидроксид-ионом, требуется увеличить концентрацию гидроксид-ионов путем введения гидроксодержащих соединений, например, увеличив дозу извести. По данным литературного анализа, разрыв водородных связей в карбонат-ионе магния происходит при значении рН более 10,3, однако после данной процедуры для использования воды в питьевых целях требуется подкисление до попадания в пределы по водородному показателю от 6 до 9.

Умягчение с использованием катионитов, либо бентонитовых глин базируется на том же принципе, однако эффективность данных методов достаточно высока и позволяет в равной степени удалять кальциевую и магниевую жесткость.

При срабатывании загрузки первой себя проявила магниевая жесткость согласно тому же принципу, основанному на активности катионов.

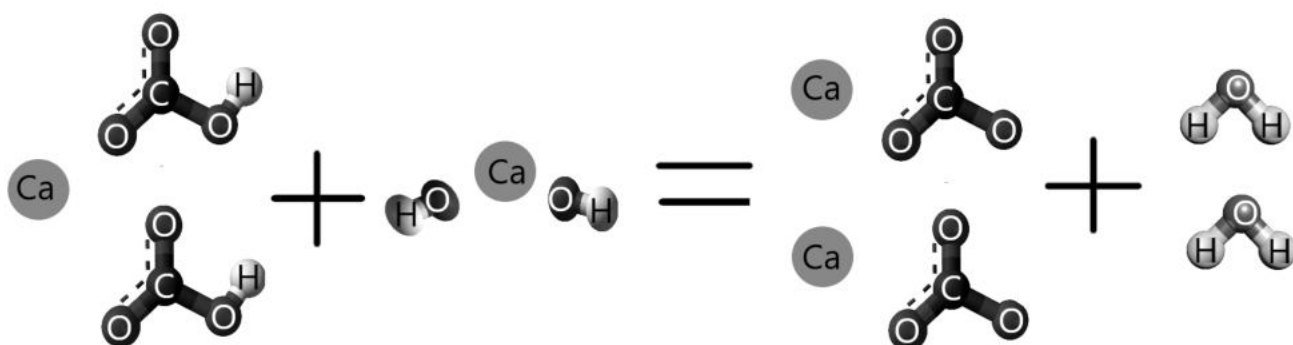


Рисунок 25 – Графическое представление устранения кальциевой карбонатной жесткости при известковом методе умягчения

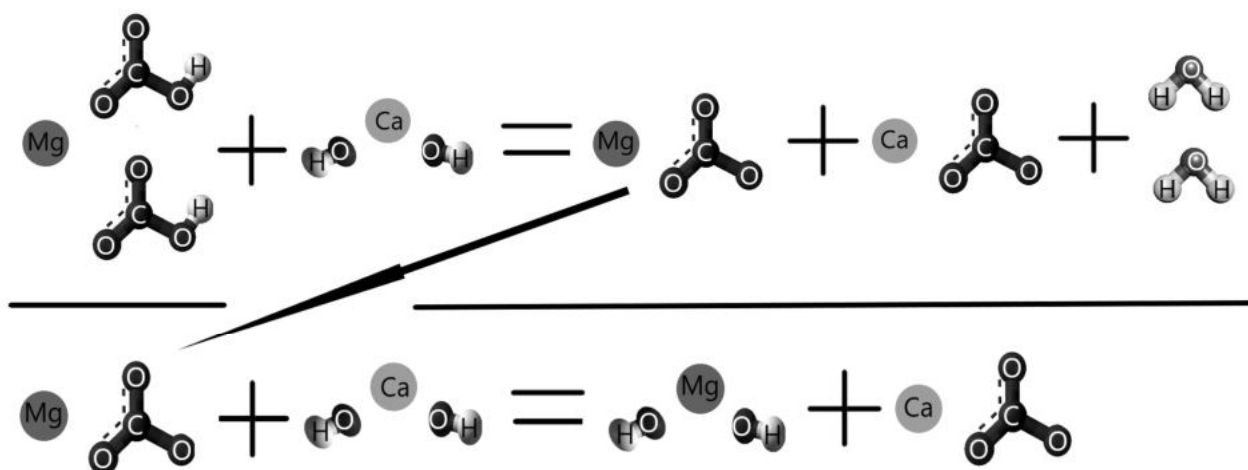


Рисунок 26 – Графическое представление устранения магниевой карбонатной жесткости при известковом методе умягчения

### 3.1.6 Вывод по сравнению технических характеристик методов умягчения

Сравнение технических характеристик методов умягчения показало, что умягчение реагентными методами наименее эффективно по причине слабого устранения магниевой жесткости ввиду особенностей протекания химических реакций.

Известковый метод самый неэффективный, так как не позволяет избавиться от постоянной жесткости, обусловленной присутствием хлорид и сульфат анионов и зависит от температуры обрабатываемой воды.

Содовый метод снижает постоянную и временную жесткость, слабо зависит от температуры обрабатываемой воды, однако проблему слабой эффективности по отношению к соединениям магния не решает.

Методы с применением катионитовой загрузки и бентонитовых глин обладают отличной эффективностью ко всем соединениям кальция и магния, замещая их ионами натрия.

Технологические схемы для статической фильтрации гораздо сложнее схем с динамической фильтрацией. Возведение и эксплуатация установок, основанных на динамической фильтрации наиболее простые, помимо этого позволяют внедрить более высокий уровень автоматизации оборудования.

### **3.2 Сравнение экономических характеристик методов умягчения**

Оценка применимости методов умягчения воды для конкретных условий не ограничивается техническими показателями, также важно учитывать ценовой фактор. В данном подразделе приведен экономический расчет для исследуемых методов умягчения подземных вод, целью которого является определение удельных затрат на водоподготовку.

В данном подразделе приведены следующие критерии сравнения:

- стоимость материалов для умягчения;
- стоимость оборудования для водоподготовки;
- суммарная стоимость единицы объема умягченной воды с заданными характеристиками.

Далее производится сопоставление критериев в результате которого формируется вывод об экономической целесообразности применения каждого метода умягчения.

Показатели качества исходной воды, направляемой на водоподготовку, индивидуальны для каждого источника водоснабжения. По этой причине, экономический расчет производится отдельно для каждого случая. В данном подразделе расчет производился для умягчения подземных вод, показатели

качества которых соответствуют приведенным в экспериментальной части (таблица 3).

### 3.2.1 Стоимость материалов для умягчения

Стоимость материалов для умягчения принималась согласно предложениям производителей [18] [19] [20] [21], размещенных в сети «Интернет» и сведена в таблицу 13.

Таблица 13 – Сравнительная стоимость материалов для умягчения воды

Материал	Марка, обозначение документа	Объем поставки	Цена за единицу, руб	Цена за тонну, руб
Известь комовая негашеная	ГОСТ 9179-77	800 кг	3040	3800
Карбонат натрия безводный	ГОСТ 83-79	50 кг	1200	24000
Сульфат алюминия	ГОСТ 12966-85	50 кг	850	17000
Катионит	Purolite C100E	25 л	4760	238000
Соль таблетированная	ГОСТ Р 51574-2000	25 кг	250	10000
Бентонит порошковый ПБМБ	ТУ 5751-001-41219638-2010	1 т	15120	15120

Таким образом, известь является самым дешевым реагентом для умягчения воды, однако при этом затруднительно ее многократное использование. Ионообменные смолы являются самыми дорогими, однако способны к окупаемости за счет многократного использования. Оценка стоимости материала может формировать только начальные вложения в производство, так как более долгие материалы могут быть самоокупаемые по мере эксплуатации.

При расчете стоимости полного удельного умягчения воды каждым методом учитываются такие показатели как расход материала, цена и эффективность.

Стоимость удельного полного умягчения воды реагентными методами рассчитывается по формуле (20).

$$C_f = \frac{D_{\text{реаг.}} \cdot C_{\text{реаг.}}}{\mathcal{E}_{\text{ум}} \cdot 10^4} \cdot k, \quad (20)$$

где  $C_{p.f}$  – стоимость реагента, затраченного для умягчения 1 м<sup>3</sup> воды, руб/м<sup>3</sup>;  $D_{\text{реаг.}}$  – расчетная доза реагента, мг/л;  $C_{\text{реаг}}$  – стоимость реагента, руб/т;  $\mathcal{E}_{\text{ум}}$  – эффективность умягчения, %;  $k$  – коэффициент, учитывающий расход на собственные нужды очистных сооружений (для реагентных методов принимается 1,10, согласно [3]).

Стоимость реагентов, затраченных при известковом методе умягчения складывается из суммы цен реагента и коагулянта.

$$C_{\text{реаг.изв}} = \left( \frac{265,44 \cdot 3800}{42 \cdot 10^4} + \frac{14,96 \cdot 17000}{42 \cdot 10^4} \right) \cdot 1,10 = 3,30 \text{ руб/м}^3$$

Аналогичный расчет производится для расчета стоимости материалов при содовом умягчении воды.

$$C_{\text{реаг.сод}} = \left( \frac{773,80 \cdot 24000}{49 \cdot 10^4} + \frac{14,96 \cdot 17000}{49 \cdot 10^4} \right) \cdot 1,10 = 38,4 \text{ руб/м}^3$$

Применение вместо реагентов сорбента – бентонитовых глин рассчитывается по аналогичной формуле

$$C_{\text{бент.порош.}} = \left( \frac{160 \cdot 15120}{89,6 \cdot 10^4} + \frac{14,96 \cdot 17000}{89,6 \cdot 10^4} \right) \cdot 1,10 = 3,28 \text{ руб/м}^3$$

Стоимость воды, очищенной ионообменными смолами, зависит от динамической обменной емкости материала, расхода на регенерацию

$$C_{\text{и.о.ф}} = \left( \frac{J_{\text{о.исх}} \cdot C_{\text{зарг}}}{E_{\text{дзарг}} \cdot T \cdot t} + \frac{C_{\text{соль}} \cdot P_c \cdot J_{\text{о.исх}}}{E_{\text{дзарг}}} \right) \cdot k, \quad (21)$$

где  $C_{\text{и.о.ф}}$  – стоимость материалов на умягчение 1 м<sup>3</sup> воды, руб/м<sup>3</sup>;  $J_{\text{о.исх}}$  – общая жесткость исходной воды, мг-экв/л;  $E_{\text{дзарг}}$  – динамическая емкость загрузки, мг-экв/л;  $C_{\text{зарг}}$  – стоимость 1 м<sup>3</sup> загрузки;  $T$  – период эксплуатации загрузки, сут.;  $t$  – количество регенераций в сутки;  $C_{\text{соль}}$  – стоимость соли, руб/кг;  $P_c$  – расход соли, кг/м<sup>3</sup>;  $k$  – коэффициент, учитывающий расход воды на регенерацию, принимается 1,03 согласно [3].

При расчете стоимости 1 м<sup>3</sup> умягченной воды с использованием катионита Purolite C100E учитывалась эксплуатация загрузки в течении 5 лет, или 1826 дней.

При этом, расход соли принимался согласно рекомендациям производителя и равен 80 г/л загрузки.

Рассчитаем стоимость умягчения 1 м<sup>3</sup> воды загрузкой Purolite C100E по формуле (21)

$$C_{\text{и.о. Purolite}} = \left( \frac{13,6 \cdot 190400}{999,2 \cdot 1826 \cdot 2} + \frac{10 \cdot 80 \cdot 13,6}{999,2} \right) \cdot 1,03 = 11,94 \text{ руб/м}^3$$

Так как на данный момент на рынке отсутствуют предложения по продаже гранулированной смеси парафин-бентонита, экономическая составляющая применимости бентонитовых гранул не рассматривается.

Из представленных материалов, самыми дешевыми являются известь и бентонитовые глины, далее идет умягчение ионообменными смолами, главным образом за счет дороговизны таблетированной соли для регенерации катионита. Самым дорогим материалом является сода, ее стоимость более чем в 10 раз превышает стоимость извести.

Представленные материалы для умягчения воды для предварительного экономического расчета предполагается применять в установках двух типов: реагентных и ионообменных. Объектами сравнения являются натрий-катионитовые фильтры и установка по реагентному умягчению «Струя».

### 3.2.2 Стоимость оборудования для умягчения

Для формирования цены на оборудование требуются следующие данные:

1. показатели качества исходной воды,
2. требуемые показатели качества,
3. расчетный расход.

Подбор установок осуществлялся для фильтрования воды, задействованной в проведении экспериментов во втором разделе данной выпускной квалификационной работы. Показатели качества исходной воды приведены в таблице 3. Из данной таблицы следует, что требуется корректировка только общей жесткости воды. Учитывая низкую эффективность реагентных методов, принимаем общую жесткость умягченной воды равную 7,0 мг-экв/л, на уровне ПДК [2]. Показатели расхода приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Показатели расхода установок водоподготовки для сравнительного анализа

Наименование	Единицы измерения	Показатели
Среднегодовой расход воды	м <sup>3</sup> /год	182500
Среднесуточный расход воды	м <sup>3</sup> /сут	500
Максимальный часовой расход воды	м <sup>3</sup> /ч	38

Стоимость оборудования запрашивалась индивидуально у производителей, сводные показатели приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Сравнительная стоимость оборудования для умягчения воды

Наименование	Метод умягчения	Стоимость, руб.
Система очистки воды DWT, в составе: - фильтр дисковый DN100 – 2 шт.; - фильтр умягчения DFD 3672 с клапаном Magnum – 4 компл.; - расходные материалы (обвязка).	Ионообменный (натрий-катионитовый)	2 199 642,00
Установка для очистки подземных и поверхностных вод «Струя», в комплекте: - бак воздухоотделитель; - блок приготовления и дозирования коагулянта и флокулянта; - блок тонкослойных отстойников; - блок скорых песчаных фильтров.	Реагентный	4 617 900,00

Как видно из табл. 15, цена оборудования для реагентной обработки воды превышает стоимость ионообменных установок, что обусловлено более высокой сложностью технологии, требующей дорогостоящего оборудования.

Данная реагентная установка позволяет производить умягчение воды следующими методами:

1. известковым методом,
2. содовым методом,
3. сорбционным методом с применением бентонитовых глин в порошкообразном виде.

Ионообменная установка позволяет производить умягчение следующими из представленных методов:

1. ионообменным методом с применением натрий-катионитовой загрузки,
2. сорбционным методом с применением бентонитовых глин в гранулированном виде (парафин-бентонит).

Полученные данные на основании проведенных исследований позволяют рассчитать удельную стоимость умягчения. Однако окончательная стоимость бентонитовых гранул, покрытых парафином неизвестна, поэтому будет произведен расчет возможной стоимости, при которой применение данной технологии целесообразно.

Расчет производится при учете десятилетней эксплуатации оборудования без проведения капитального ремонта.

Стоимость оборудования, рассчитанная на 1 м<sup>3</sup> умягченной воды, рассчитывается по формуле (22)

$$C_{o.f} = \frac{C_{обор.}}{Q_{сут.} \cdot T}, \quad (22)$$

где  $C_{o.f}$  – стоимость оборудования умягчения 1 м<sup>3</sup> воды;  $C_{обор.}$  – полная стоимость оборудования;  $Q_{сут.}$  – расчетный среднесуточный расход, м<sup>3</sup>/сут;  $T$  – расчетная продолжительность эксплуатации, дни.

Стоимость оборудования на умягчение 1 м<sup>3</sup> воды реагентными методами составляет:

$$C_{o.реаг} = \frac{4617900}{500 \cdot 3652} = 2,51 \text{ руб/м}^3$$

Стоимость оборудования на умягчение 1 м<sup>3</sup> воды ионообменными методами составляет:

$$C_{o.и.обм.} = \frac{2199642}{500 \cdot 3652} = 1,20 \text{ руб/м}^3$$

Таким образом, стоимость умягчения воды ионообменным оборудованием более чем в два раза ниже умягчения с применением установок реагентного умягчения.



### 3.2.3 Суммарная стоимость оборудования и материалов для умягчения

Суммарный расчет стоимости оборудования и материалов является укрупненным экономическим расчетом, не полностью отражающий реальные затраты на возведение и эксплуатацию систем умягчения воды, однако позволяет произвести предварительное сравнение стоимости применяемых методов. Показателем для сравнения является стоимость 1 м<sup>3</sup> умягченной воды. Сводные расценки приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Стоимость умягченной воды для различных методов умягчения

Метод умягчения	Ед. изм.	Материалы для умягчения	Оборудование для умягчения	Сумма
Известковый	руб/ 1 м <sup>3</sup>	3,30	2,51	5,81
Содовый		38,4	2,51	40,91
Ионообменный		11,94	1,20	13,14
Сорбционный с применением активированного порошкообразного бентонита		3,28	2,51	5,79

На основании таблицы построена сравнительная диаграмма стоимости материалов и оборудования, изображенная на рисунке 27.

Таким образом, суммарная стоимость более объективно отражает ценовое соотношение умягченной воды для конечного потребителя. На данном примере показано, что весомый вклад вносят расходные материалы, их цена во всех представленных случаях выше стоимости оборудования для умягчения воды.

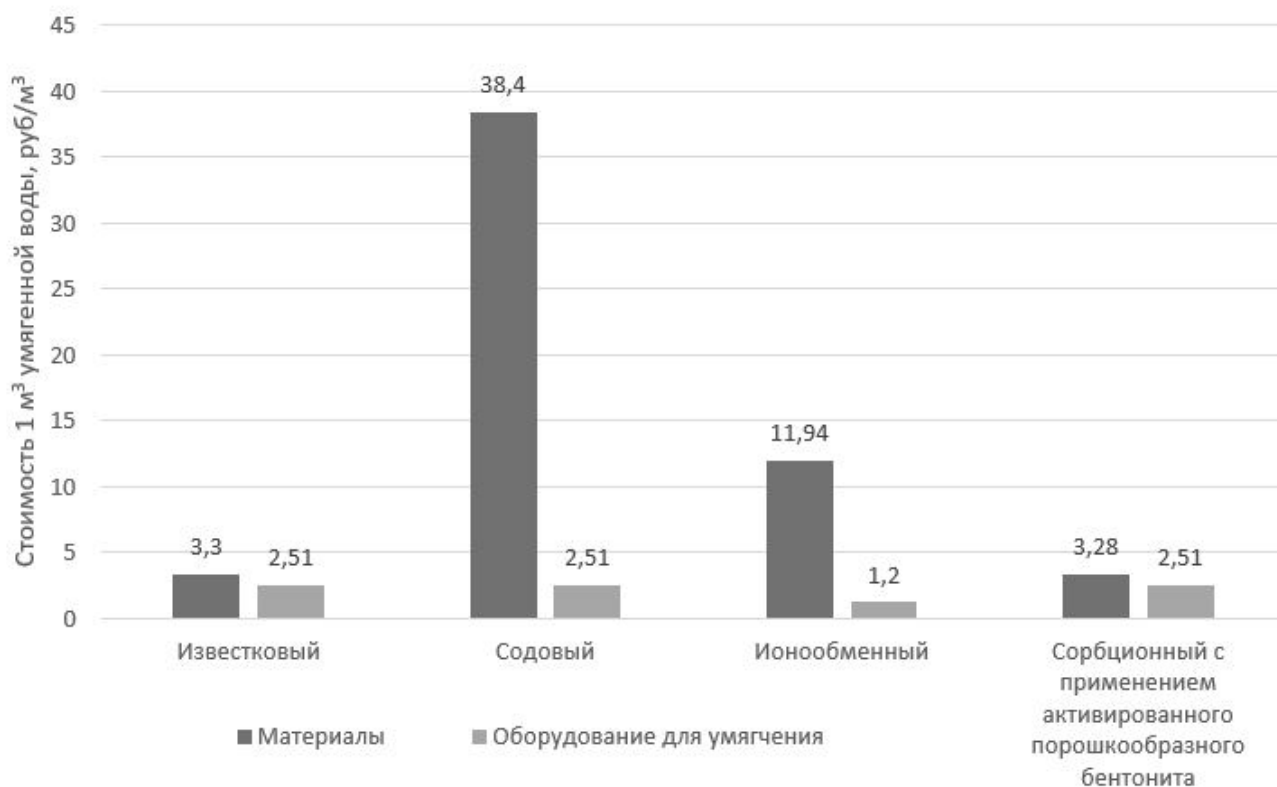


Рисунок 27 – Сравнительная стоимость материалов и оборудования для методов умягчения воды

### 3.2.3 Вывод по сравнению экономических характеристик методов умягчения

1. Из всех представленных методов самая низкая стоимость умягченной воды у известкового и сорбционного метода. Показатели стоимости материала идентичны, а применяемое оборудование позволяет использовать оба реагента из-за схожей технологической схемы.

2. Умягчение воды методом ионного обмена ощутимо дороже, несмотря на то, что стоимость оборудования в разы ниже. Данный факт обусловлен высокой стоимостью таблетированной соли, используемой для регенерации катионита.

3. Содовый метод умягчения самый дорогой по причине высокой стоимости карбоната натрия и не сопоставим по расходам даже с методом ионного обмена.

### 3.3 Выводы по разделу

1. По техническим и экономическим параметрам, самыми эффективными являются метод ионного обмена и сорбционный метод с применением порошкообразного активированного бентонита. Оба метода обладают высокой эффективностью умягчения к соединениям кальция и магния. Однако в ценовом соотношении, стоимость умягченной воды с применением активированного бентонита более чем в два раза ниже чем у ионообменного метода.

2. Содовый метод эффективнее, чем известковый, однако цена карбоната натрия слишком высока, поэтому умягчение данным методом является экономически нецелесообразным.

3. Известковый метод экономически выгоднее содового и ионообменного, однако эффективность данного метода в разы ниже, что не позволяет его применять при высокой жесткости исходной воды с высоким содержанием магния. Также выявлена зависимость от температурного фактора, что дополнительно снижает область применения данного метода.

#### 4 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ РАССМОТРЕННЫХ МЕТОДОВ УМЯГЧЕНИЯ

Сравнение методов умягчения показало, что каждый из приведенных методов имеет разные условия применения.

Известковый метод целесообразно применять для умягчения воды, повышенная жесткость которой обусловлена присутствием гидрокарбоната кальция. В случае, если температура исходной воды выше 30 °С, происходит более интенсивный переход карбоната магния в нерастворимую форму гидроксида магния, тем самым повышая процент снижения магниевой жесткости до 24%. Добиться существенного снижения магниевой жесткости возможно при повышении рН воды более 10,3. В таком случае, для дальнейшего применения в питьевых целях, требуется корректировка рН воды до нормативных значений.

Содовый метод целесообразно применять при повышенной не только постоянной, но и временной кальциевой жесткости. Еще одно преимущество в практическом применении заключается в независимости от температуры исходной воды. Для перехода карбоната магния в форму гидроксида требуется аналогичное известковому методу повышение показателя рН, с последующей корректировкой до нормативных значений. Однако, из-за высокой стоимости карбоната натрия, умягчение воды данным методом является весьма затратным.

Ионообменный метод позволит полностью снизить жесткость исходной воды, технологические схемы значительно проще в проектировании, возведении и эксплуатации, чем у реагентных методов, существующее оборудование обладает высокой степенью автоматизации, а значит, требует меньше человеческих ресурсов. Рекомендуется к применению, когда умягчение воды невозможно без снижения магниевой жесткости, а также когда требуется минимизировать участие человека в процессах умягчения.

Сорбционный метод с применением бентонитовых глин позволяет производить умягчения воды с высокой эффективностью, в равной степени устраняет кальциевую и магниевую жесткость, обладая самой низкой ценой по материалу. Технологическая схема при введении бентонитовой пульпы в исходную воду схожа с реагентными методами, поэтому позволит произвести умягчение на существующем оборудовании.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В выпускной квалификационной работе исследованы и проанализированы методы химического умягчения воды для питьевого водоснабжения.

Определены причины возникновения жесткости природной воды, проанализированы существующие методы умягчения, определены их преимущества и недостатки.

Исследованы процессы умягчения при статической и динамической фильтрации, определена эффективность материалов для умягчения. Изучены факторы, препятствующие снижению магниевой жесткости воды. Исследовано влияние температурного параметра на эффективность умягчения.

По результатам технического и экономического сравнения определены наиболее оптимальные методы умягчения для конкретных условий.

Сформулированы рекомендации по применению рассмотренных методов умягчения воды.

**Научная новизна** работы заключается в выявлении зависимости температуры воды от эффективности умягчения при использовании реагентных методов. В рамках проведенных исследований, данная зависимость наблюдалась только при использовании известкового метода. Также эмпирическим путем выявлено правило, согласно которому, точность определения характеристик фильтрата возрастает при увеличении объема исследуемой загрузки.

**Практическая значимость** заключается в определении оптимальных методов умягчения по техническим и экономическим параметрам природных вод с различными видами жесткости.

Основные результаты работы были опубликованы:

1. А.В. Ковалев Е.В. Николаенко Сравнение фильтрующих загрузок для умягчения подземных вод // Северный морской путь, водные и сухопутные транспортные коридоры как основа развития Сибири и Арктики в XXI веке: Сборник докладов XXI Международной научно-практической конференции. Том I. – Тюмень: ТИУ, 2019. – 325 с. (РИНЦ)

2. А.В. Ковалев Е.В. Николаенко Исследование эффективности натрий-катионитовых загрузок для умягчения подземных вод // Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды: VII Международная научнотехническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых: Статьи

и тезисы / Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа: ЦИТО+, 2019. – 257 с.

Также основные результаты работы были представлены на конференциях:

1. XXI Международная научно-практическая конференция "Водные ресурсы - основа устойчивого развития поселений Сибири и Арктики в XXI веке, 22 марта 2019 г., Тюменский Индустриальный Университет, г. Тюмень.

2. VII Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды", 15-17 апреля 2019 г., Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет, г. Уфа.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Авдин, В.В. Химия воды: Учебное пособие / В. В. Авдин, М. Ю. Белканова; Л. Н. Корнякова. - Челябинск. : Издательский центр ЮУрГУ, 2010. - 120 с..
2. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения, 2001.
3. Журба, М. Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: в 3 т., т. 2. Очистка и кондиционирование природных вод / М. Г. Журба, Ж. М. Говорова, Л. И. Соколов. - Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010. - 552 с..
4. Мингулина, Э.И. Курс общей химии. 2-е изд., перераб. и доп. / Э.И. Мингулина, Г.Н. Масленникова, Н.В. Коровин, Э.Л. Филлипов. -М.: Высш. шк., 1990. -446 с..
5. «СТРУЯ - Напорные установки для очистки подземных и поверхностных природных вод,» Группа Компаний "Экохолдинг", [В Интернете]. Available: [http://www.ecoholding.ru/doc/buclet\\_str.pdf](http://www.ecoholding.ru/doc/buclet_str.pdf).
6. «СНиП 2.04.02-84\*, Водоснабжение. Наружные сети и сооружения/Госстрой России -М:ГУП ЦПП.2001 - 128 с.».
7. Г. Н. Мокринская и Л. Н. Милова, «Сантехника. Отопление. Кондиционирование.,» *Журнал*, pp. 37-41, Апрель 2011.
8. Куликов, Н. И. Водоснабжение. Учебное пособие для инженеров-проектировщиков и студентов специальности / Куликов, Н. И., Найманов, А. Я.; Н. Г. Наноскина, Н.Г. Рождов. - Новосибирск. : ООО «Центр содействия развитию научных исследований», 2016. - 332 с..
9. Николаенко, Е. В. Сравнение фильтрующих загрузок для умягчения подземных вод / Е. В. Николаенко, А. В. Ковалев // Сборник докладов XXI Международной научно-практической конференции. - 2019. -Т. 1, - С. 218 - 223.
10. Фрог , Б. Н. Водоподготовка : Учебное пособие для вузов/ Б.Н. Фрог, А. П.

Левченко. - Москва: Издательство МГУ, 1996. - 680 с..

11. Никитина, Н.В. Физико-химические свойства сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокатионами металлов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Надежда Владимировна Никитина ; Саратовский исслед. гос. ун-т им., Н.Г. Чернышевского. -Саратов., 2018. - 153 л..
12. Любимова, Л.Л. Технология подготовки воды для контуров котлов, парогенераторов, реакторов и систем их обеспечения / Л.Л. Любимова, А.С. Заворин, А. А. Макеев. - Томь. : Изд-во Томского политехнического университета, 2009. - 209 с..
13. Пянзин, А.А. Бентонит как сорбент для высокотехнологичной очистки воды / А.А. Пянзин, А.С. Ковалева // VIII международная студенческая конференция "Студенческий научный форум 2016". -2016. - С. 9..
14. Применение активированных бентонитовых глин для умягчения сточных вод / И.У. Мирсаидов, М.З. Ахмедов, Х.М. Назаров, С.В. Муминов // Агентство по ядерной и радиационной безопасности Республики Таджикистан. - 2010. - С. 2.
15. Сомин, В. А. Умягчение подземных вод с использованием нового сорбента на основе бентонитовых глин / В. А. Сомин, Л. В. Куртукова, Л. Ф. Комарова // Экология и промышленность России. 2015. -Т. 19, №1. - С. 30-33.
16. ГОСТ 31954-2012. Вода питьевая. Методы определения жесткости (с Поправкой). Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (по переписке, протокол от 3 декабря 2012 г. N 54): дата введения 2014-01-01..
17. ГОСТ 31957-2012. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 3 декабря 2012 г. N 54): дата введения 2014-01-01..
18. Прейскурант цен ООО "Бентонит Кургана": сайт. - URL:<https://bentonit.su/index.php/tseny>(дата обращения 03.06.2020). - Текст:электронный..
19. Сульфат алюминия. Цены. ООО"Аквахим":сайт. -URL:<https://him-kazan.ru/katalog/sulfat-alyuminiya>(дато обращения: 03.06.2020). -Текст: электронный..



20. AquaChem. Прайс на химические реагенты: электронный документ. URL: <https://him-kazan.ru/assets/files/himkazan.xls> (дата обращения 03.06.2020). - Текст: электронный.
21. Ионообменные смолы импортного производства. Прайс ООО "Аквахим":сайт. - URL:<https://him-kazan.ru/katalog/ionoobmennyye-smolyi-importnogo-proizvodstva> (дата обращения: 15.09.2019). - Текст: электронный..
22. СП 30.13330.2012 Внутренний водопровод и канализация зданий, Москва, 2013.
23. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия (с Изменениями N 1-5).
24. А. Я. Шарипов , Е. В. Чирикова, Т. И. Садовская, А. А. Варламов и И. В. Горюнов, СП 30.13330.2016 Внутренний водопровод и канализация зданий. Актуализированная редакция СНиП 2.04.01-85\* (с изменением №1,2)), Москва, 2016.
25. Беликов, С. Е. Водоподготовка: Справочник для профессионалов / С. Е. Беликов. - Москва: Аква-Терм, 2007. – 240 с..
26. Савин, П. А. К вопросу выбора автономного водоотведения и индивидуальных систем очистки сточных вод / П. А. Савин, П. В. Стрельников, П. А. Веялко, Н. Л. Корзун // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. - 2013. - Вып. 1. - С. 106-120.».
27. DOWEX Ion Exchange Resins. Water conditioning manual. Dow Water Solutions. 10 p..