

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Александров Роман Алексеевич

**Разработка мобильной мембранной установки очистки воды в
условиях чрезвычайных ситуаций**

2.6.15. Мембраны и мембранная технология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор

Каграманов Г.Г.

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1 Методы очистки воды.....	10
1.1.1 Механические методы очистки.....	10
1.1.1.1 Фильтрация через периодические зернистые загрузки.....	11
1.1.1.2 Фильтрация через плавающую загрузку.....	12
1.1.1.3 Механическая очистка с помощью мембран.....	13
1.1.2 Физико-химические методы очистки.....	21
1.1.2.1 Коагуляционная очистка воды, коагулянты.....	21
1.1.2.2 Флокуляционная очистка воды, флокулянты.....	26
1.1.2.3 Комплексная очистка воды композиционными реагентами.....	27
1.2 Технологии ввода и применения реагентов, способы интенсификации процессов очистки воды.....	35
1.3 Мобильные установки очистки воды.....	40
1.4 Выводы из обзора литературы.....	42
2 МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ.....	45
2.1 Способ получения гибридного алюмокремниевого реагента.....	45
2.2 Методы исследования гибридного алюмокремниевого реагента.....	47
2.2.1 Определение размера и электрокинетического потенциала частиц.....	47
2.2.2 Подходы к моделированию процесса очистки воды гибридным алюмокремниевым реагентом.....	47
2.2.2.1 Моделирование процесса гидролиза компонента гибридного алюмокремниевого реагента – сульфата алюминия.....	48
2.3 Методика экспериментального исследования процессов очистки модельных растворов с использованием гибридного алюмокремниевого реагента.....	49
2.4 Методика расчета водоводяного и водовоздушного эжекторов.....	51
2.5 Экспериментальная оценка коэффициента инъекции водоводяного эжектора.....	54
2.6 Методика исследовательских испытаний экспериментального образца мобильной мембранной установки очистки воды на модельных и реальных водах.....	55
3 РАСЧЕТНАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	57
3.1 Исследование гибридного алюмокремниевого реагента.....	57
3.1.1 Результаты определения размера и электрокинетического потенциала частиц...57	
3.1.2 Результаты моделирования процесса гидролиза компонента гибридного	

алюмокремниевое реагента – сульфата алюминия	59
3.2 Экспериментальное исследование процессов очистки модельных растворов с использованием гибридного алюмокремниевое реагента.....	62
3.2.1 Результаты очистки модельных растворов, содержащих тяжелые металлы и нефтепродукты.....	62
3.2.2 Результаты очистки модельных растворов, содержащих соли жесткости	67
3.2.3 Исследование кинетики осаждения железа (III) и взвешенных веществ.....	69
3.3 Расчет водоводяного и водовоздушного эжекторов.....	71
3.4 Результаты экспериментальной оценки коэффициента инжекции водоводяного эжектора	75
4 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗЦА МОБИЛЬНОЙ МЕМБРАННОЙ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ	79
4.1 Разработка блока предварительной подготовки воды.....	79
4.2 Разработка блока мембранной очистки	82
4.3 Разработка экспериментального образца мобильной	85
мембранной установки очистки воды	85
4.4 Результаты исследовательских испытаний экспериментального образца мобильной мембранной установки очистки воды на модельных и реальных водах	87
4.4.1 Испытание на модельных растворах	87
4.4.1.1 Исследование очистки от тяжелых металлов	88
4.4.1.2 Исследование очистки от нефтепродуктов.....	88
4.4.1.3 Исследование очистки от солей жесткости	89
4.4.1.4 Сравнение способов ввода реагентов.....	90
4.4.2 Испытание на реальных загрязненных водах	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	98
ПРИЛОЖЕНИЕ А	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Вода является одним из наиболее важных и ценных ресурсов земли и одним из самых потребляемых человеком. Ежегодно в мире на бытовое, промышленное и сельскохозяйственное водоснабжение расходуется по разным источникам от 4500 до более 6000 км³ воды [1]. При этом водопотребление в мире с каждым годом только нарастает. На сегодняшний день актуальной проблемой является получение чистой, в том числе питьевой воды, в условиях участвовавших чрезвычайных ситуаций (ЧС) различного характера, таких как наводнение, разлив нефтепродуктов, разрушение инфраструктуры централизованной водоподготовки. Ярким примером является наводнение в Оренбургской области в 2024 году, вызванное паводком и прорывом защитной дамбы, в результате которого оказались затоплены тысячи домов в городах Оренбург и Орск. Другим примером является утечка дизельного топлива в г. Норильск в 2020 году, в результате которой порядка 15 тысяч тонн топлива попало в ближайшую реку Амбарную. При этом по данным Росприроднадзора, предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воде реки Амбарной превысили норму в десятки тысяч раз.

Для получения чистой воды в данных условиях, необходимо создание мобильных малогабаритных установок очистки, способных к легкой транспортировке в нужное место с быстрым выходом на рабочий режим. Кроме того, учитывая, что состав очищаемой воды предсказать заранее весьма сложно, установки должны обеспечивать эффективную очистку воды различной, самой высокой степени загрязненности, вплоть до получения чистой воды, соответствующей требованиям санитарных правил и норм для питьевой воды.

Степень разработанности темы. В настоящее время известны многочисленные мобильные станции и установки для очистки воды, в большинстве которых используются мембранные методы очистки. Эти методы имеют множество преимуществ: высокая степень очистки, относительная простота аппаратного оформления, отсутствие химических реагентов и др. Однако мембранные методы требуют тщательной предварительной подготовки воды. Наличие в воде трудноокисляемых органических соединений, нефтепродуктов и алюминия, а также эффекты концентрационной поляризации, существенно затрудняют процесс

мембранной очистки, что ведет к снижению проницаемости, необходимости частой очистки либо замены дорогостоящих мембран.

При этом существующие мембранные установки либо не имеют системы предварительной подготовки воды, либо имеют, но эти системы неприменимы к очистке сильнозагрязненных вод в условиях ЧС. Они имеют существенные недостатки, такие как использование алюмосодержащих коагулянтов, и как следствие высокая концентрация алюминия в водах, подаваемых на стадию мембранной очистки, отсутствие возможности удаления широкого ряда загрязнителей, отсутствие организации эффективного режима перемешивания, высокие массогабаритные показатели и удельные энергозатраты. Таким образом, с учетом сложного и нестабильного состава очищаемой воды, перед стадией мембранной очистки для мобильных установок очистки поверхностных вод в условиях ЧС необходимо создание собственного технического решения для блока предварительной подготовки.

Целью работы является разработка мобильной установки очистки поверхностных вод со сложным составом загрязнителей на основе сочетания реагентного и мембранного методов, с высокой эффективностью по степени очистки, реагенто- и энергозатратам.

Задачи работы.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- разработан новый способ получения и исследован гибридный алюмокремниевый реагент, обладающий одновременно свойствами коагулянта, флокулянта и сорбента.

- выполнены экспериментальные исследования процессов очистки модельных растворов, содержащих наиболее распространенные загрязнители (тяжелые металлы, нефтепродукты, взвешенные вещества), с использованием композиционных алюмокремниевых флокулянтов-коагулянтов для выявления наиболее эффективных образцов реагентов.

- разработано устройство дозирования и смешения реагентов, включающее струйные эжекционные смесители, обеспечивающие гидродинамическую интенсификацию процесса реагентной предочистки воды.

- разработана принципиальная гидравлическая схема блока предварительной подготовки и блока мембранной очистки и обоснованы выбранные технические решения.

- разработан и изготовлен экспериментальный образец мобильной установки очистки, и проведены испытания на модельных и реальных загрязненных водах.

Научная новизна:

1. Разработан новый способ получения гибридного алюмокремниевого реагента и определены оптимальные дозы реагента и значения рН при очистке модельных водных растворов на основе результатов математического моделирования и экспериментальных исследований.

2. Впервые обнаружен эффект снижения концентрации остаточного алюминия в воде после обработки алюмосодержащим реагентом и предложена гипотеза о формировании в процессе очистки алюмокремниевых цеолитоподобных структур, обладающих сорбирующим действием.

3. Разработана новая комбинированная реагентно-мембранная система очистки воды на основе блока предварительной подготовки с устройством эжекционного дозирования и смешения реагентов и блока мембранной очистки на основе устройства микрофльтрации с использованием мембраны из пористого карбида титана и устройства обратного осмоса.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Показано, что использование гибридного алюмокремниевого реагента позволяет более чем на порядок (до 0,02–0,05 мг/л) снизить концентрацию токсичного остаточного алюминия в очищенной воде по сравнению с другими алюмосодержащими реагентами за счет формирования в процессе очистки алюмокремниевых цеолитоподобных структур, обладающих эффектом объемной сорбции в диапазоне рН от 6,0 до 8,0. Показана эффективность гибридного алюмокремниевого реагента по сравнению с промышленным аналогом (прототипом) при очистке модельных растворов. Степень очистки от меди на 15% выше, чем у промышленного аналога – реагента АКФК, а степень осветления воды, содержащей Fe(III) и взвешенные вещества, за одно и тоже время выше на 13,5% и 14% соответственно.

2. Разработано новое устройство дозирования и смешения реагентов на основе струйных смесителей – водоводяного и водовоздушного эжекторов, с целью интенсификации процессов очистки и повышения степени очистки воды за счёт перемешивания реагентов в интенсивных гидродинамических полях при $Re \gg Re_{кр}$ и создания эффекта гидродинамической кавитации.

3. Установлено, что использование блока предварительной подготовки воды на основе устройства эжекционного дозирования и смешения реагентов позволяет повысить удельную производительность устройства микрофльтрации до 3,7 раза при очистке воды от нефтепродуктов и солей жесткости и до 4,3 раза при очистке от тяжелых металлов (медь).

4. Разработан экспериментальный образец мобильной установки для очистки воды с блоками предварительной реагентной подготовки и мембранной очистки, который обеспечивает заданную степень очистки сильнозагрязненных сточных вод по основным загрязнителям при минимальных среди аналогов удельных энергозатратах – 2,6 кВт·ч/м³. Показано, что степень очистки сточных вод после стадии микрофльтрации по всем показателям составляет более 99%, после стадии обратного осмоса достигает 99,9% по тяжелым металлам и 99,7% по нефтепродуктам.

Методология и методы исследования. Для достижения цели работы были использованы: расчетные и экспериментальные методы исследования влияния на процессы очистки композиционных реагентов при различных дозах реагентов и составах загрязненных вод, методы эмпирического и численного расчета струйных эжекционных смесителей. Для определения основных показателей и физико-химического состава воды до и после очистки использовались методы хроматографического, электрохимического, колориметрического и фотоколориметрического анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований процессов очистки модельных растворов от основных загрязнителей (тяжелые металлы, нефтепродукты, остаточный алюминий, соли жесткости, взвешенные вещества) с использованием композиционных алюмокремниевых реагентов.

2. Результаты применения нового устройства дозирования и смешения реагентов в процессе предварительной подготовки воды перед стадией мембранной очистки.

3. Результаты исследовательских испытаний экспериментального образца мобильной мембранной установки очистки воды на модельных растворах и реальных загрязненных водах.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается применением известных физических закономерностей,

апробированного математического аппарата, аттестованных измерительных средств, апробированных методик измерения, а также воспроизводимостью результатов, полученных экспериментальным путем.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались автором на XIII Всероссийской научной конференции (с международным участием) МЕМБРАНЫ-2016, г. Нижний-Новгород, 2016 г.; на XVI и XVII Международной научной конференции и школе молодых учёных «Физико-химические процессы в атомных системах», г. Москва, 2017 г. и 2019 г.; на 9-й Международной конференции и выставке по методам разделения, г. Цюрих, 2018 г.; на V Международной конференции и молодежной школе «Информационные технологии и нанотехнологии» (ITNT – 2019), г. Самара, 2019 г.; на XX и XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург (XX) и г. Санкт-Петербург (XXI), 2016 г. и 2019 г. соответственно; на III Международной научно-практической конференции «Наука, общество, инновации: актуальные вопросы современных исследований», г. Пенза, 2023 г.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в проведении экспериментальных исследований по очистке воды с использованием композиционных алюмокремниевых реагентов, обработке результатов, в расчете струйных гидродинамических смесителей – эжекторов, создании и апробации устройства дозирования и смешения реагентов, экспериментального образца мобильной установки очистки загрязненных вод с блоками предварительной реагентной подготовки и мембранной очистки. Автор принимал активное участие в подготовке материалов для патентования результатов работы.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных трудах, в том числе 4 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science, GeoRef, Chemical Abstracts Service), 5 тезисах и материалах международных и всероссийских конференций, а также 3 патентах.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников из 102 наименований и 1 приложения. Общий объем работы составляет 114 страниц машинописного текста, включая 30 рисунков и 13 таблиц.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научного проекта по государственному заданию № FSSM-2023-0004. Автор выражает большую благодарность научному руководителю – Каграманову Г.Г., а также сотрудникам РХТУ им. Д.И. Менделеева Гавриловой Н.Н. и Бланко-Педрехон А.М., работникам НИЯУ МИФИ Лагунцову Н.И., Курчатову И.М., Грехову А.М., главному научному сотруднику АО «НПК Медиана-Фильтр» Рябчикову Б.Е., генеральному директору ООО «Гидротех» Старикову Е.Н. за содействие в подготовке, обсуждении и представлении настоящей работы.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Методы очистки воды

В настоящее время методы очистки воды от различных примесей подразделяются на следующие: механические, физико-химические, химические (нейтрализация, перевод ионов в малорастворимые соединения, окисление, озонирование) и биологические (с использованием аэробных и анаэробных микроорганизмов). Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки, и может использоваться как в отдельности, так и в комплексе с другими методами очистки воды. В настоящем обзоре рассмотрены два типа методов, применяемых при очистке поверхностных и сточных вод: механические методы (подраздел 1.1.1) и физико-химические методы (подраздел 1.1.2).

1.1.1 Механические методы очистки

Первой стадией глубокой очистки практически любых видов загрязненных вод является механическая очистка от примесей различных размеров. Наличие осевших или взвешенных нерастворимых твердых частиц и волокон способно затруднить более глубокую очистку воды. При этом твердые и жидкие взвешенные частицы образуют с водой три типа дисперсных систем:

- грубодисперсные системы с размером частиц более 0,1 мкм (суспензии – распределенная фаза – твердые частицы; эмульсии – распределенная фаза – жидкие частицы);
- коллоидные системы с размерами частиц от 1 нм до 0,1 мкм;
- истинные растворы с размерами частиц, соизмеримыми с размерами отдельных молекул и ионов.

Технология механической очистки основана на фильтровании воды через элементы, имеющие специальные отверстия различного диаметра, которые не пропускают частицы примесей. При этом выделяется два различных по организации процессов очистки и регенерации типа фильтрации:

- фильтрация через периодические зернистые загрузки;
- фильтрация через полупроницаемую перегородку (мембрану).

1.1.1.1 Фильтрация через периодические зернистые загрузки

Крупные механические взвеси из потоков загрязненной воды, как правило, удаляются в насыпных осветительных фильтрах с гранулированной загрузкой периодического действия [2, 3].

Механический засыпной напорный фильтр, представленный на рисунке 1.1, состоит из вертикального корпуса из пластика или металла 3 с дренажно-распределительными системами 2, 5, 7 [4].

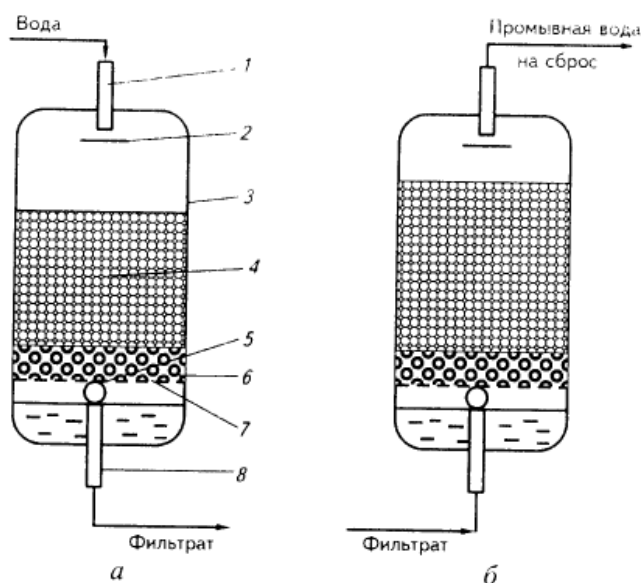


Рисунок 1.1 – Фильтр механической очистки с гранулированной загрузкой периодического действия в рабочем режиме (а) и при регенерации (б) [4]

Фильтр оснащен входным патрубком подачи исходной загрязненной воды 1 и патрубком вывода фильтрата 8. Фильтр заполняется гранулированной загрузкой 4; как правило, это кварцевый песок. Для улучшения распределения воды по сечению фильтра и уменьшения скорости забивания отверстий нижнего дренажного устройства оно помещается в слой гравия 6. Правильно сконструированный фильтр при верно подобранных гранулометрическом составе загрузки и скорости подачи воды работает практически всем объемом загрузки. При этом фронт загрязнений постепенно опускается вниз по слою гранулированной загрузки. При слишком высокой скорости воды происходит резкое снижение эффективности фильтрации, а при слишком малой скорости, загрязнения собираются только в верхнем слое загрузки.

Наиболее эффективны и экономичны многослойные фильтры с увеличенным грязеемкостным слоем. Они состоят из материалов с различной плотностью и размером частиц так, чтобы сверху слоя были крупные легкие, а внизу мелкие тяжелые частицы. В этом случае крупные загрязнения задерживаются в верхнем слое, а оставшиеся мелкие в нижнем слое. При таком устройстве фильтра работает весь объем загрузки.

Регенерация загрузки проходит путем ее отмывки водой снизу-вверх с такой скоростью, при которой происходит псевдооживление загрузки и ее расширение на 30-50%. В таком режиме из межпорового пространства удаляются задержанные взвеси, а при соударении частиц с их поверхности удаляются налипшие загрязнения.

Регенерацию проводят либо исходным раствором, либо осветленной водой из буферной емкости. Процесс регенерации представлен на рисунке 1.1 (б). Второе более предпочтительно, особенно в крупных установках, поскольку позволяет создать необходимый расход воды при колебаниях давления в водопроводе. Первый вариант широко используется в бытовых и иногда в промышленных фильтрах, если создаются необходимый расход и давление воды в подающем водопроводе.

1.1.1.2 Фильтрация через плавающую загрузку

В технологии фильтрации воды с использованием плавающей загрузки [2, 3] используются гранулы вспененного полистирола с очень низкой плотностью, порядка 50-100 г/л. Такие гранулы имеют более высокие адгезионные и электрокинетические свойства, чем у песка, и их применение интенсифицирует процесс фильтрации.

Фильтры с плавающей загрузкой позволяют работать с более загрязненной водой и с более высокой скоростью фильтрования, упростить регенерацию загрузки. Использование давления поступающей воды позволяет отказаться от дополнительных насосов и емкостей для промывной воды.

На рисунке 1.2 представлен фильтр с движением воды снизу-вверх [4]. В общем виде безнапорный фильтр с плавающей загрузкой представляет собой емкость, часто прямоугольного сечения 1, в верхней части которой устанавливается перфорированная решетка 2 для задержания наименьших частиц загрузки и равномерного сбора воды при её фильтрации и распределении при взрыхлении. В нижней части фильтра установлено распределительное устройство 4 для ввода очищаемой воды, а в верхней – патрубок

вывода фильтрата. Патрубок располагается выше решетки так, чтобы над ней находился запас воды, необходимый для регенерации. Вода подается через распределители снизу-вверх, фильтруется через слой плавающих пенополистирольных шариков и, пройдя через решетку, попадает в верхнюю буферную зону, откуда выводится через патрубок вывода фильтрата.

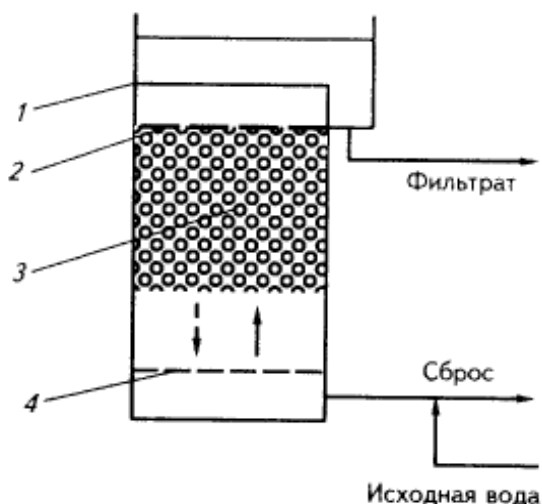


Рисунок 1.2 – Безнапорный фильтр с плавающей загрузкой [4]

При загрязнении плавающей загрузки производится её регенерация. Для этого подача воды на очистку прекращается, открывается клапан сброса и очищенная вода из зоны, расположенной выше решетки, самотеком устремляется вниз, очищая полистирольную загрузку. При взрыхлении ее слоя происходит отмывка частиц от загрязнений, которые вместе с потоком воды удаляются из фильтра.

1.1.1.3 Механическая очистка с помощью мембран

В технологиях мембранной очистки воды используются полупроницаемые перегородки, избирательно пропускающие компоненты жидкой смеси – мембраны [2, 3, 5–9]. Мембраны изготавливают из полимеров, спеченных металлических порошков, керамики, пористого стекла и т. п. [10, 11]. Современные технологии позволяют изготавливать объемные или плоские материалы с однородными каналами практически любого размера.

Механическая очистка с помощью мембран подразделяется на следующие виды:

Макрофильтрация (МАФ) – это механическая фильтрация с удалением крупных видимых твердых частиц с размером от 1 до 100 мкм. Как правило, макрофильтрация осуществляется на металлических и полимерных сетках различного вида с регенерацией обратным током очищенной воды.

Микрофильтрация (МФ) – удаляет мелкие взвеси и крупные коллоидные частицы, микроорганизмы (бактерии) с размером от 0,1 до 1,0 мкм, определяемые как мутность или опалесценция раствора. Рабочее давление в процессе микрофильтрации составляет от 0,1 до 2,0 бар [12].

Ультрафильтрация (УФ) – извлекает из воды коллоидные частицы, микроорганизмы (бактерии и вирусы), крупные органические макромолекулы, определяющие цветность воды, имеющие размер от 0,01 до 0,1 мкм и молекулярную массу более 1000 атомных единиц массы (а.е.м). Рабочее давление в процессе ультрафильтрации варьируется в пределах от 0,7 до 7,0 бар. Степень концентрирования исходного раствора для ультрафильтрации лимитируется началом гелеобразования или концентрацией, при которой неприемлемо падает проницаемость из-за возрастания вязкости жидкости и образования осадка на мембране [13, 14].

Нанофильтрация (НФ) – это вид мембранного опреснения и очистки воды, при котором используют мембраны с менее плотным и более проницаемым селективным слоем, чем для обратного осмоса, что приводит к пониженной селективности и повышенной проницаемости. При нанофильтрации удаляются молекулы и многозарядные ионы, имеющие размер от 0,001 до 0,01 мкм, органические молекулы с молекулярной массой от 200 до 400 а.е.м, а также вирусы. Рабочее давление в процессе нанофильтрации варьируется в пределах от 7 до 16 бар.

Мембраны, предназначенные для нанофильтрации, имеют высокую селективность к многозарядным и крупным ионам, но при этом низкую к одновалентным. Например, при селективности по $MgSO_4$ на уровне 98–99%, селективность по $NaCl$ для различных нанофильтрационных мембран составляет 5–85%. Тяжелые металлы при нанофильтрации удаляются практически полностью. В результате при нанофильтрации степень обессоливания оказывается ниже, чем при обратном осмосе, но фильтрат почти не содержит солей жесткости, т. е. происходит его умягчение. Селективность к органическим веществам с молекулярной массой от 200 до 400 а.е.м обеспечивает снижение цветности и окисляемости фильтрата.

В таблице 1.1 представлено сравнение мембранных методов по степени удаления некоторых загрязнений.

Таблица 1.1 – Сравнение мембранных методов по степени удаления загрязнений¹

Удаляемые вещества	Степень удаления, %				
	Микро-фильтрация	Ультра-фильтрация	Нано-фильтрация	Низконапорный обратный осмос	Обратный осмос
NaCl	-	-	5–85	70–95	99
Na ₂ SO ₄	-	-	99	80–95	99
CaCl ₂	-	-	0–60	80–95	99
MgSO ₄	-	-	> 99	95–98	>99
H ₂ SO ₄	-	-	-	80–90	99
HCl	-	-	-	70–85	99
Вирусы	-	99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
Бактерии	>50	99	> 99,99	> 99,99	> 99,99

¹ НПК «Медиана-Фильтр»: <http://www.medfilter.ru/kh06.html>

Мембранная очистка осуществляется 2 способами: фронтальная фильтрация и тангенциальная фильтрация. На рисунке 1.3 представлены принципы фронтальной и тангенциальной фильтрации.

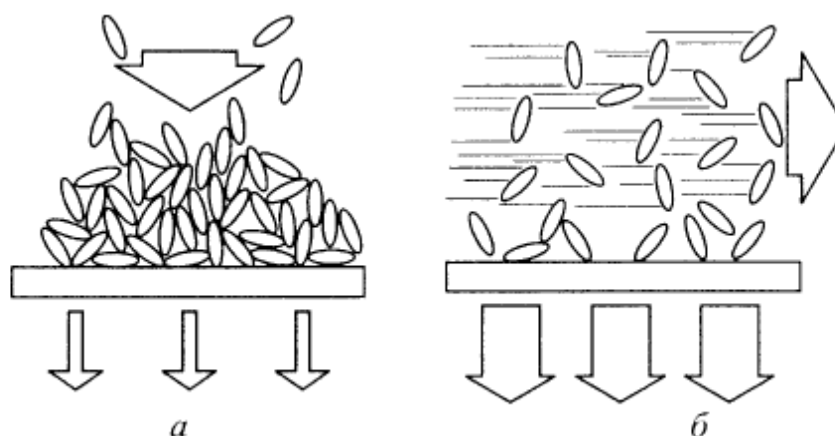


Рисунок 1.3 – Принципы фронтальной (а) и тангенциальной (б) фильтрации [4]

Фронтальную фильтрацию используют при очистке воды от частиц, линейный размер которых находится в диапазоне от 0,1 до 100 мкм. Использование картриджей со

встроенными фильтрами позволяет легко проводить смену загрязнившихся фильтров. В качестве мембранного элемента могут использоваться металлические и полимерные сетки саржевого плетения, закрепленные на специальном каркасе. Полимерные мембраны изготавливаются из капрона, стекловолокна, целлюлозы и полипропилена, а также из фторопласта [13, 14]. Для высокоагрессивных сред и для работ при высокой температуре применяются фторопластовые мембраны.

При очистке воды от частиц, линейный размер которых не превышает 0,1 мкм, используют тангенциальную фильтрацию. Малый диаметр пор приводит к относительно высокому гидравлическому сопротивлению. Для обеспечения высокой производительности требуются большие площади поверхности мембран, что должно учитываться при выборе аппаратов для того или иного баромембранного процесса. Скорость очищаемой воды вдоль мембраны должна обеспечивать турбулентный режим течения [4, 11].

Производительность мембранных аппаратов напрямую зависит от коэффициента проницаемости, селективности и удерживающей способности материала, из которого сделан селективный слой мембраны. Поэтому решение разделительной задачи с использованием мембранных технологий необходимо начинать с выбора и характеристики материалов, из которых сделана мембрана.

Для процессов тонкой фильтрации (ультрафильтрация, обратный осмос) обычно применяются мембраны из ацетата целлюлозы, полиамида, модифицированного полисульфона.

Мембраны из ацетата целлюлозы относительно недороги и имеют высокую удельную производительность. Они устойчиво работают лишь в диапазоне рН от 5 до 8, что в некоторых случаях сужает область их применения. Материал имеет высокую устойчивость к воздействию примесей, образующихся в результате хлорирования воды, что обуславливает применение данных мембран в водоподготовке и водоочистке.

Мембраны из полиамида обладают более низкой удельной производительностью, чем мембраны из ацетата целлюлозы и применяются в широком диапазоне значений рН. Они используются в различных областях, в особенности для фильтрации при низких температурах и малых давлениях. Тем не менее этот тип мембран является наиболее дорогостоящим.

Мембраны из полисульфона целесообразно применять для умягчения воды с высоким значением рН или при высоких концентрациях нитратов, в особенности в тех случаях, когда с очисткой воды не справляются мембраны других типов.

В России крупным производителем полимерных мембран и аппаратов является ЗАО «Владипор» (Владимир), которое выпускает широкий спектр рулонных и листовых мембранных элементов. При изготовлении сменных рулонных мембранных элементов предприятие использует полимерные мембраны из полисульфонамида, эфиров целлюлозы и ацетатцеллюлозы.

Также стоит отметить продукцию АО «РМ Нанотех», которые предлагают мембранные модули для обратного осмоса на основе композитного полиамида и мембранные аппараты для нанофильтрации на основе полипиперазинамида.

Из импортной продукции можно отметить мембранные аппараты «Filmtec» американской компании «Dow Chemical». Мембрана для очистки и обессоливания воды изготавливается из полиамидной пленки толщиной 40 нм, которая наносится на пленку из полисульфона толщиной 40 мкм, нанесенного на слой из нетканого полиэстера толщиной 120 мкм.

Перспективными мембранными элементами, работающими по принципу тангенциальной фильтрации, являются элементы, разработанные институтом структурной макрокинеки и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН). Мембраны в этих элементах изготавливаются по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из пористого карбида титана TiC с нанесенным селективным слоем [15]. Пористые материалы, полученные с помощью технологии СВС, являются альтернативой спеченным и в некоторых случаях не имеют аналогов при применении для изготовления высокоэффективных коррозионностойких фильтрующих материалов. Особенности СВС технологии позволяют широко варьировать состав и структуру мембран, обеспечивая при этом высокую чистоту и хорошие качества получаемых материалов. Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получения высокотемпературных материалов, в т.ч. пористых, является энергетически выгодным, так как разогрев шихты, синтез и спекание конечных материалов, в основном, происходит не за счет внешнего нагрева, а за счет выделения тепла при протекании экзотермической химической реакции между компонентами шихты с большим

тепловыделением. Это обеспечивает возможность распространения волны горения в самоподдерживающемся режиме. СВС-процесс характеризуется высокой температурой синтеза (1500–4000 °С) и большой скоростью распространения фронта горения (0,5–15 см/с), обеспечивающими высокую производительность процесса и чистоту материала.

Мембранные элементы, полученные по технологии СВС, могут быть предназначены для очистки (доочистки) воды от механических примесей (песка, взвесей, ржавчины), соединений железа (двух- и трехвалентного), а также от нефтепродуктов и хлорорганических соединений. Перспективно также использование данных элементов для очистки масел (растительного и промышленного), бензинов и других органических веществ.

Экономические показатели производства элементов базируются на использовании прогрессивного энерго- и ресурсосберегающего метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, позволяющего достигать высокую производительность на простом технологическом оборудовании с низкими затратами электроэнергии.

Сравнительный анализ характеристик керамических микрофильтрационных мембран для очистки жидкостей и газов фирм различных стран (таблица 1.2) показал преимущества данных мембран, особенно с учетом возможности их многократного использования после регенерации, что является невозможным для многих типов мембран, производимых традиционными методами.

Таблица 1.2 – Сравнительные характеристики микрофильтрационных мембран

Показатель	Разработчик мембран				
	Millipore США	Sartorius ФРГ	Seit ФРГ	Whatmen Англия	ИСМАН Россия
Размер пор · 10 ⁻⁶ , м	0,22	0,45	0,20	0,19	0,30
Коэффициент проскока К · 10 ⁻⁶	5	5	1	5	1
Перепад давления ΔP · 10 ⁻³ , м вод. ст.	160	100	125	184	100
Фильтрационный показатель γ	0,033	0,053	0,048	0,029	0,060

В таблице обозначены:

$K = N/N_0$ - коэффициент проскока;

N_0 - число частиц в потоке до мембраны с характерным размером $d = 0,25$ мкм;

N - число частиц после мембраны;

$\gamma = - \lg K / \Delta P$ - фильтрационный показатель, зависящий только от структуры материала.

Большие перспективы имеет использование мембранных элементов на основе карбида титана для очистки питьевых и промышленных вод. Мембраны могут иметь как однородную, так и градиентную структуру. Градиентные мембраны имеют селективный слой из карбида титана толщиной 100 мкм с размером пор 0,1 – 1 мкм и прочную карбидную основу толщиной до 5 мм и размером пор ~ 15 мкм. Они обладают высокими показателями по основным фильтрационным характеристикам, сорбционности и регенерируемости. Кроме того, мембранные элементы на основе карбида титана обладают хорошими бактерицидными свойствами, высокой коррозионной и термической стойкостью.

Как было отмечено во введении для создания мобильных установок очистки воды в условиях ЧС использование мембранных методов является достаточно перспективным [16–19]. Эти методы имеют множество преимуществ: высокая степень очистки, относительная простота аппаратного оформления, отсутствие химических реагентов и др. Однако мембранные методы требуют тщательной предварительной подготовки воды. Это, в том числе, связано с тем, что при использовании мембран наблюдается эффект концентрационной поляризации [20, 21]. За счет данного эффекта увеличивается осмотическое давление разделяемого раствора, на мембранах может образовываться осадок труднорастворимых солей, который со временем приводит к снижению их проницаемости, что в конечном счете требует очистки либо замены дорогостоящих мембран. Особенно ярко этот эффект проявляется при очистке вод, имеющих сложный и нестабильный состав, содержащих большое количество органических и неорганических соединений, нефтепродуктов и алюминия в концентрациях, в десятки и сотни раз превышающих ПДК для питьевой воды. К такому случаю относятся воды, загрязненные в результате чрезвычайных ситуаций.

Для снижения эффекта концентрационной поляризации используются методы предварительной подготовки воды [22–28]. В частности, в работах [24, 25] для

предварительной подготовки используются коагулянты и флокулянты. В работе Vincent-Vela M. C. и др. [24] в качестве реагентов для предварительной подготовки воды перед стадией обратного осмоса использованы различные неорганические коагулянты (хлорид алюминия, хлорид железа (III), сульфат алюминия и хлорид полиалюминия), коммерческие коагулянты (Nophos и ACO) и коммерческие флокулянты (полиакриламид, CH-30 и активный полифлок APF) при различных дозах и скоростях перемешивания. В результате исследований, проведенных в работе [24], были выбраны две комбинации коагулянтов и флокулянтов (ACO/APF и хлорид полиалюминия/полиакриламид) в качестве наиболее эффективных для процесса предварительной подготовки воды. Недостатками работы Vincent-Vela M. C. и др. является то, что в ней используются коагулянты и флокулянты в отдельности, что существенно увеличивает общий расход реагентов. Кроме того, режим перемешивания реагентов с обрабатываемой водой является недостаточно эффективным.

В работе Sari M. A., Chellam S. [25] были исследованы поверхности мембран обратного осмоса после очистки муниципальных вод на опытно-промышленной установке. Несмотря на то, что для предварительной очистки вторичных стоков до стадии обратного осмоса была использована технология микрофльтрации, было зафиксировано значительное загрязнение поверхности мембран гидроксидом алюминия. Сдвиги пиков в инфракрасных спектрах с преобразованием Фурье (FTIR) и рентгеновских спектрах высокого разрешения указывали на образование алюминия на поверхности мембраны. Недостатком работы Sari M. A., Chellam S. является неудовлетворительная предварительная подготовка воды и, как следствие, высокая концентрация алюминия в водах, подаваемых на стадию обратного осмоса, что ведет к значительному загрязнению поверхности мембран гидроксидом алюминия и снижению их проницаемости. Эти результаты показывают, что химические вещества, добавляемые во время предварительной очистки сточных вод, могут загрязнять мембраны на мембранной стадии очистки, а это требует тщательного мониторинга работы установок очистки сточных вод и стадии предварительной подготовки для процесса обратного осмоса.

1.1.2 Физико-химические методы очистки

На сегодняшний день практически ни одна технологическая схема очистки поверхностных и сточных вод не обходится без применения коагулянтов и флокулянтов [29, 30]. Это связано с тем, что большинство поверхностных и сточных вод помимо грубодисперсных примесей, выделяемых устройствами механической очистки, описанными выше, содержат тонкодисперсные загрязнения, удаление которых возможно только после их укрупнения с использованием коагулянтов и флокулянтов.

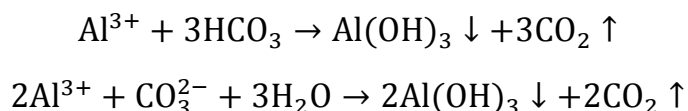
1.1.2.1 Коагуляционная очистка воды, коагулянты

Коагуляцией называется процесс укрупнения коллоидных и диспергированных частиц, который происходит вследствие их слипания под действием сил молекулярного притяжения. Процесс коагуляции завершается образованием относительно крупных агрегатов – хлопьев и отделением их от жидкой фазы. Различают два типа коагуляции: конвективная коагуляция, происходящая в свободном объеме (в камерах хлопьеобразования) и контактная коагуляция (в толщине зернистой загрузки или в массе взвешенного осадка).

Обработка воды коагулированием производится добавлением к ней коагулянтов. Использование коагулянтов при очистке воды позволяет увеличить скорость осаждения взвешенных частиц при очистке жидкостей за счет укрупнения мельчайших коллоидных и диспергированных частиц. В качестве коагулянтов используют минеральные соли с гидролизующимися катионами, соли алюминия, железа. В некоторых случаях используют соли магния, цинка, титана. Возможно также использование анодного растворения металлов (электролиз) или просто изменение pH среды [31].

При введении в обрабатываемую воду коагулянта (сульфата алюминия, хлорида железа и др.) происходит его диссоциация на ионы металла и анионы сильных кислот. Ионы трехвалентных металлов, принимая участие в обмене с одновалентными катионами диффузного слоя гидрофобных примесей воды, способствуют уменьшению их агрегативной устойчивости и вследствие этого сжатию диффузного слоя. Обменная адсорбция катионов протекает очень быстро и заканчивается в результате исчерпания обменной способности коллоидов и установления равновесия между катионами,

присутствующими в воде и находящимися в адсорбционном слое. После этого идет параллельно гидролиз избытка коагулянта, заканчивающийся образованием коллоида гидроксида железа или алюминия. Поскольку природные воды имеют запас щелочности, который определяется суммой содержащихся в воде гидроксильных ионов и анионов слабых кислот, то введенный катион алюминия вступает во взаимодействие с карбонат- и гидрокарбонат-ионами с образованием малорастворимого гидроксида алюминия [32]:



Гидроксиды алюминия и железа образуют в воде соли с положительным зарядом на грануле. Эти коллоидные частицы усиливают общее коагулирующее действие введенных солей. При недостатке щелочного резерва в воде производят подщелачивание, вводя известь или соду. Оптимально подщелачивание производить известью, так как при этом не образуется углекислота [32]. Кроме того, гидроксиды железа и алюминия – хорошие сорбенты. Они сорбируют на своей поверхности бактерии, гуминовые вещества и некоторые растворенные соединения, например, ионы тяжелых металлов.

На процесс конвективной коагуляции оказывают влияние такие факторы как: концентрация водородных ионов в воде (рН), анионный состав воды, верный выбор дозы коагулянта, щелочность, температура воды, условия перемешивания и скорость смешивания коагулянта с водой, содержание в воде взвешенных веществ.

В зависимости от рН воды состав коагулянта значительно изменяется. Растворимость гидроксида алюминия уменьшается с понижением рН и повышением температуры воды. При рН воды ниже 4,4 вместо гидроксида алюминия образуются его основные растворимые соли, а при рН выше 8,5 амфотерный гидроксид алюминия растворяется из-за образования алюминатов. Как показывает практика, оптимальные значения рН при коагулировании сульфатом алюминия следующие: для мягких цветных вод (более 50 град) при щелочности до 1,5 мг-экв/л – 5 – 6; для малоцветных вод (до 40 град) средней жесткости (4 – 5 мг-экв/л) со щелочностью 3 – 4 мг-экв/л – 6 – 7,2; для малоцветных, жестких (6 – 8 мг-экв/л) вод с минерализацией 0,8 – 1,0 г/л и щелочностью свыше 5 мг-экв/л – 6,5 – 7,5. Напротив, гидроксид железа не обладает

амфотерными свойствами и диапазон рН его существования значительно шире, чем для гидроксида алюминия [32].

На процесс осветления и обесцвечивания воды существенное влияние оказывает доза коагулянта. Анионный состав воды оказывает влияние на электролитное коагулирование гидроксидов металлов при гидролизе в момент их образования. Наличие достаточной щелочности воды определяет процесс гидролиза коагулянта и связывает избыточные ионы водорода. Температура воды влияет на первый этап коагуляции – перикинетический, а перемешивание – на второй – ортокинетический.

Результаты исследования зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита показывают, что можно выделить три четко разграниченных области:

- зона устойчивости коллоидной системы (добавление электролита при его малых концентрациях не ведет к коагуляции);
- зона медленной коагуляции (эффективность столкновений частиц не велика);
- зона быстрой коагуляции (вероятность слипания частиц при столкновении равна единице).

Наблюдаемую закономерность можно объяснить тем, что с ростом концентрации снижается высота энергетического барьера порога коагуляции. Смолуховским была предложена количественная трактовка кинетики быстрой и медленной коагуляции на основе рассмотрения броуновского движения (диффузии) частиц. Диффузионная модель коагуляции Смолуховского является общепринятой [32].

Виды и состав коагулянтов на основе солей алюминия приведены в таблице 1.3. Наибольшее применение получил сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3$, который производят обработкой серной кислотой сырой или обожженной глины (каолин, бокситы, нефелин, сиенит и др.) с последующей фильтрацией раствора, упаркой и кристаллизацией. Промышленность также выпускает коагулянт – алюминат натрия $NaAlO_2$ в твердом виде. Он содержит до 55% оксида алюминия, до 35% оксида натрия и до 5% свободной щелочи, хорошо растворим в воде. При его использовании рН воды практически не изменяется. В нашей стране разработана технология выработки высококонцентрированного коагулянта основного хлорида алюминия – $Al_2(OH)_5Cl \cdot 6H_2O$. Этот коагулянт способен образовывать более прочный осадок. Кроме того, он имеет меньшую гигроскопичность, не слеживается при хранении, не пылит при перегрузке. Выпускается в виде 35% раствора.

Таблица 1.3 – Алюминий-содержащие коагулянты

Коагулянт	Формула	Содержание, вес. %	
		Al ₂ O ₃	Нерастворимых примесей
Сульфат алюминия Неочищенный (ГОСТ 5155-84)	Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O	>9	<23
Сульфат алюминия Очищенный (ГОСТ 12966-85)	Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O	> 13,5	< 1,0
	Al ₂ (SO ₄) ₃ 14H ₂ O	17-19	–
	Al ₂ (SO ₄) ₃ 14 H ₂ O	28,5	3,1
Алюминат натрия	NaAlO ₂	45-55	6-8
Полихлорид (оксихлорид) алюминия	Al ₂ (OH) _n Cl _(6-n)	40-44	–
Квасцы алюмокалиевые	KAl(SO ₄) ₂ 12H ₂ O	10,2-10,7	0,04-0,20
Квасцы аммиачные	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ 12H ₂ O	11,0-11,2	–

Доказательства эффективности применения солей алюминия для очистки воды приведены в следующих работах:

В монографии [33] описывается эффективность применения солей алюминия для очистки воды. Предлагается применять активный раствор коагулянта сульфата алюминия. Воздействие на воду таким раствором образует крупную коалясцентную взвесь, которая активно осаждается в отстойных резервуарах, что приводит к более эффективной очистке воды.

В статье [34] рассмотрено применение отхода процесса травления алюминий содержащих сплавов для очистки сточных вод пищевых предприятий. Авторы предлагают для удаления растворенных примесей совместно с сульфатом алюминия применять побочный продукт травления алюминийсодержащих сплавов. Результаты

исследований показали, что концентрация взвешенных веществ после такой очистки уменьшается на 85%, а ионов железа на 55%.

В работе [35] представлен отчет и теоретическое обоснование получения реагентов на основе ферритов, алюминатов и силикатов кальция для очистки промышленных сточных вод. Представлены термодинамические расчеты и результаты синтеза дифференцированных минералогических фаз на основе кальция. Опубликованный в статье термодинамический анализ взаимодействия минералов с сульфат- и фторид-ионами, показал высокую вероятность образования труднорастворимых соединений, способствующих более тонкой очистке водных растворов от ионов сульфатов и фтора.

Среди коагулянтов на основе солей железа наиболее распространен хлорид железа (III) (FeCl_3), который обычно получают обработкой хлором железного лома, в ряде случаев непосредственно на водоочистных станциях. Используются также методы анодного растворения железа в растворах поваренной соли или серной кислоты.

Хлорид железа хорошо растворяется в воде и образует крупные, быстро осаждающиеся хлопья гидроксида железа (III). Использование хлорида железа обеспечивает наиболее высокие результаты при совместном применении его с сернокислым алюминием и известью.

В качестве коагулянта применяют также железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, образующий в воде гидроксид железа (II), который, растворенным кислородом или специально вводимым хлором, окисляется в гидроксид железа (III). Скорость осаждения хлопьев гидроксида железа в 1,5 раза больше скорости осаждения хлопьев гидроксида алюминия. Однако процесс окисления происходит достаточно быстро только при pH воды выше 8. Это часто вызывает необходимость в подщелачивании воды, т.е. в добавлении извести или соды.

Использование дополнительных реагентов лимитирует применение железного купороса в качестве коагулянта. Железный купорос получают из растворов, образующихся при травлении металла. Недостатком железного купороса является необходимость иметь высокий щелочной резерв или применять предварительное хлорирование его растворов для перевода двухвалентного железа в трехвалентное.

1.1.2.2 Флокуляционная очистка воды, флокулянты

Флокуляцией называется процесс образования хлопьев из частиц, разделенных молекулами воды. Флокулянтами называются высокомолекулярные вещества, имеющие длинные цепочки и обладающие собирающими свойствами. Молекулы флокулянтов адсорбируются на нескольких частицах, обеспечивая их связывание и образование ассоциаций в виде цепочек, колец и др.

Как правило, флокуляция применяется в сочетании с коагуляцией и позволяет повысить эффективность процессов очистки воды. Флокуляция нацелена на то, чтобы укрепить хлопья и обеспечить их устойчивость, усилив действие коагулянта.

Флокулянты, используемые в водоподготовке, представляют собой природные и синтетические водорастворимые линейные полимеры анионного, катионного, амфотерного и неионогенного типов.

В качестве природных флокулянтов наибольшее распространение получили высшие полисахариды — крахмал, целлюлоза и их производные.

Синтетические флокулянты получили гораздо более широкое применение, чем природные, во-первых, потому что они обладают лучшими флокуляционными свойствами; во-вторых, их производство (из продуктов переработки угля и нефти), как правило, связано с меньшими затратами. Наибольшее применение среди синтетических флокулянтов получили полиакрилат натрия, полиакриламиды и их сополимеры.

Наиболее эффективные зарубежные флокулянты являются полиакриламидами: Праестол, сепаран-2610, РАМ-100, суперфлок-16, магнифлок, седипур, полифлок и многие другие. Американские, немецкие, голландские, французские и итальянские фирмы выпускают ПАА в порошкообразном, гранулированном или гелеобразном виде.

Среди неорганических высокомолекулярных флокулянтов выделяют активную кремниевую кислоту с общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Активная кремнекислота (АК) применяется для интенсификации коагуляции при очистке не только природных, но и некоторых видов сточных вод. В отдельных случаях, например, при удалении из воды грубодисперсных примесей [36] или железа [37] возможно употребление АК в качестве самостоятельного коагулянта. В присутствии АК происходит ускорение окисления двухвалентного железа и образование железокремниевых комплексов [38]. Совместное применение АК и гидролизующихся коагулянтов дает следующие преимущества:

1. Увеличивается плотность коагулированной взвеси [39], ускоряется хлопьеобразование и осаждение хлопьев [40–42].

2. Достигается более стабильная работа осветлителей с взвешенным осадком [40], сокращается длительность их зарядки [43]. Становится возможным повышение производительности отстойников [37] и вихревых камер хлопьеобразования [44].

3. При обработке малоцветных вод достигается снижение потребности в коагулянтах на 10 – 40% [37, 41, 42].

4. Возрастает степень очистки воды за счет лучшего отделения в осадок коагулированной взвеси и удаления примесей, плохо удаляемых коагулянтами, например, кремнекислоты [37, 41, 42].

5. При низкой исходной щелочности воды добавление АК позволяет нормализовать процесс коагуляции без добавления подщелачивающих реагентов [37, 41, 42].

6. Улучшаются адгезионные свойства коагулированной взвеси, повышается ее прочность. Это дает возможность повысить грязеемкость фильтров [37].

7. Применение АК особенно эффективно при низких температурах обрабатываемой воды [37, 41].

8. Расширяется область оптимальных значений pH [37, 41, 42].

9. Остаточный кремний в обработанной воде практически отсутствует [37, 43].

Доза АК, считая по диоксиду кремния, зависит от места ее ввода: при вводе перед сооружениями 1 ступени при температуре исходной воды свыше 5 – 7 °С она равна 2 – 3 мг/л, а при температуре воды, ниже 5 – 7° С равна 3 – 5 мг/л; при вводе перед фильтрами при двухступенчатой очистке – 0,2 – 0,5 мг/л и перед фильтровальными сооружениями при одноступенчатой очистке – 1 – 3 мг/л.

1.1.2.3 Комплексная очистка воды композиционными реагентами

Использование коагулянтов, обзор которых представлен в подразделе 1.1.2.1, позволяет достичь достаточно больших степеней очистки воды. Однако применение традиционных алюмосодержащих коагулянтов может приводить к вторичному загрязнению очищенных вод ионами алюминия и повышению его содержания в очищенной воде [24, 45, 46]. Например, при очистке вод канала Сев. Донец – Донбасс с

использованием активированного раствора сульфата алюминия концентрация остаточного алюминия в осветленной воде составляла 0,31-0,42 мг/л в летний период и 0,43-0,63 мг/л в зимний период [45]. В статье [46] приведены данные по содержанию остаточного алюминия в воде, очищенной на станции водоочистки «Боровица» (г. Карджали, Болгария), при использовании коагулянта-флокулянта CFS-SOLVO[®], изготовленного на основе оксихлорида алюминия, и $Al_2(SO_4)_3$ в сравнении с ПДК. Показано, что концентрация ионов алюминия в воде, очищенной CFS-SOLVO[®], не превышает предельно допустимой концентрации, тогда как при использовании $Al_2(SO_4)_3$ она приближается к величине ПДК, или превышает ее.

Проблема остаточного содержания алюминия существует для большинства алюмосодержащих реагентов (сульфат алюминия, оксихлорид алюминия, алюмокремниевый флокулянт-коагулянт и др.). В связи с этим в настоящее время одновременно с модернизацией систем и совершенствованием технологий водоочистки для улучшения качества очищенных вод ведется поиск новых, более эффективных реагентов. Практический интерес представляет разработка и применение неселективных (удаляющих широкий ряд загрязнителей) минеральных композиционных реагентов, получаемых из относительно дешевого алюмосиликатного сырья и сочетающих коагуляционные и флокуляционные свойства.

В настоящее время возрастает применение композиционных реагентов, представляющих собой композиции индивидуальных веществ, взятых в определенном соотношении.

Композиционные реагенты изготавливают путем смешения отдельных компонентов или их растворов, либо переработкой смешанного сырья или отходов производства [47, 48]. Использование последних позволяет дополнительно решать экологические проблемы, связанные с утилизацией отходов.

Композиционные реагенты могут выпускаться в виде жидкостей, суспензий, порошков, гранул. Достоинством жидких реагентов является простота использования, т.к. исключается стадия растворения и приготовления рабочего раствора, недостатком – низкая концентрация основного вещества в товарном продукте. Преимуществом порошкообразных композиционных реагентов являются удобства, связанные с их транспортировкой и хранением.

Свойства композиционных реагентов определяются количеством, видом и характеристиками компонентов, их соотношением и могут изменяться в широких пределах.

На основании существующей классификации реагентов, применяемых для коагуляционной и флокуляционной очистки воды, композиционные реагенты по компонентному составу можно разделить на следующие группы:

- композиционные неорганические коагулянты;
- композиционные органические флокулянты;
- коагулирующе-флокулирующие композиции.

Композиционные неорганические коагулянты (КНК) представляют смеси неорганических алюминий- и железосодержащих коагулянтов. Они могут содержать также различные минеральные добавки, увеличивающие их коагулирующую или адсорбционную способность.

Композиционные флокулянты (КФ) получают смешением флокулянтов, обладающих разными свойствами – молекулярной массой, величиной и знаком заряда, химическим строением.

Коагулирующе-флокулирующие композиционные реагенты (КФК) содержат в качестве компонентов неорганические коагулянты, органические флокулянты и различные добавки, изменяющие те или иные характеристики КФК. Коагулирующе-флокулирующие композиции являются наиболее распространенными композиционными реагентами. Их основные виды представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Виды коагулирующе-флокулирующих композиций

Вид, наименование	Состав	Литература
Коагулянт-флокулянт АКФК	Водный раствор, содержащий соли алюминия - 2,1% по оксиду и кремния – 3% по оксиду	[49]
Смесь солей амфотерного металла и флокулянта	Смесь 1 вес.ч. катионного полиэлектролита с молек. массой 500 - 5000 и 0,2 - 3 вес.ч. соли (ZnCl ₂ , FeCl ₃ , AlCl ₃ , ZnSO ₄)	[50]
Бинарная смесь цинката щелочного металла и катионного полиамина	Водный раствор с рН 8-11, содержащий цинкат натрия и катионный полиамин с мол. массой 500 - 100 000 в отношении (вес.ч.): 1 (по Zn ²⁺): 0,2 - 0,5	[51]

Продолжение таблицы 1.4

Смесь оксихлорида алюминия и катионных флокулянтов	Смесь оксихлорида алюминия и полиамина и (или) полидиметилдиаллиламмонийхлорида в весовом отношении 5:1	[52]
Смесь ГХА и неионных или анионных флокулянтов	Смесь гидроксохлорида алюминия и полиакриламида	[53]
Смесь солей алюминия, флокулянта и минеральных добавок	Жидкая суспензия, содержащая 10 – 90% по массе 50% водного оксихлорида алюминия, 10-90% по весу полидиметилдиаллиламмонийхлорида и до 2% тонкодисперсной слюды формулы $H_2KAl_3(SiO_4)$	[54]
Смесь солей алюминия, флокулянта и минеральных добавок	Смесь сульфата алюминия, полиакриламида, извести, активированного кислотой бентонита, адипиновой кислоты	[55]
Смесь солей трехвалентных металлов, катионного и анионного флокулянтов и минеральных добавок	Порошковая смесь (% по массе) солей трехвалентных металлов (30-55%), катионного (1-2%) и (1-2%) анионного флокулянтов, активированного бентонита (3-65%) и карбоната натрия (остальное)	[56]

К известным торговым маркам коагулирующе-флокулирующих композиционных реагентов относятся немецкие коагулянты марок Efaipur, Vets, Polysorb, коагулянт DREWO на основе соли цинка (Италия), отечественные реагенты марок АКФК, «Оседон», ЛКР [57], СКИФ на основе оксихлорида алюминия (АО «АУРАТ») [58].

Наибольший практический интерес представляют бинарные композиции, содержащие коагулянт и флокулянт, поскольку они могут заменить эти реагенты при их раздельном применении.

В статье [59] разработан новый флокулянт-коагулянт из отходов активированных белых глин методом разложения с использованием HCl или H₂SO₄ и NaOH. Исследование нового флокулянта-коагулянта проводилось на сточных водах производств продуктов питания и напитков, бумажных фабрик и производственных сточных водах. Результаты показали, что при обработке сточных вод производств пищевых продуктов и напитков с использованием HCl – флокулянта показатели ХПК и мутности снизились на 71,5% и 70,8% соответственно. Показатель ХПК сточных вод бумажных фабрик показал снижение на 40-50%, при этом мутность и содержание

взвешенных частиц уменьшились на 91,67% и 95,77% соответственно. Результаты указывают на то, что новый флокулянт-коагулянт имеет потенциальное применение для очистки различных промышленных сточных вод.

Представляют интерес железокремниевые композиции, полученные на основе отходов производства путем обработки железокремниевого материала 5 – 25%-ной серной или соляной кислотой [60]. В качестве железокремниевого материала могут быть использованы отходы горнообогатительных производств и отвальные шлаки металлургических предприятий. При обработке такого сырья серной или соляной кислотой в растворе образуются соответственно сульфаты или хлориды железа и растворимая кремниевая кислота, основным свойством которой является стремление к полимеризации и поликонденсации, что и обуславливает ее флокуляционные свойства. Полученный реагент обладает повышенной стойкостью к полимеризации и поликонденсации (за счет малого содержания SiO_2) и содержит пониженное количество балластных компонентов (K^+ , Na^+), а также позволяет получить высокую степень очистки за счет обеспечения возможности обработки в широком интервале pH.

Известные коагулирующе-флокулирующие композиции на основе минеральных коагулянтов и органических флокулянтов состоят из солей алюминия и железа, неионных или катионных флокулянтов. Применение органических анионных флокулянтов в таких композициях ограничено, поскольку при их взаимодействии с солями алюминия или железа возможно образование нерастворимых продуктов. Исследование физико-химических свойств растворов бинарных композиций на основе солей алюминия, железа и водорастворимых полимеров [61–63] свидетельствует о наличии химических взаимодействий между компонентами, которые приводят к образованию устойчивых металлсодержащих полимерных комплексов. Комплексообразование происходит внутримолекулярно и сопровождается снижением конформационной подвижности макромолекул. На примере реакции хлорида железа с неионным и гидролизованным полиакриламидом (ПАА) показано, что координационная связь образуется между ионами железа и карбонильными группами полиакриламида. Аналогичные поликомплексы образуются в композициях хлорного железа и слабокатионных флокулянтов с низким зарядом Kat-floc 487 F или флокулянта Polimin КР [61], что приводит к увеличению интенсивности поглощения их растворов в УФ – области в 1,5 раза.

Алюмокремниевые реагенты интересны тем, что при изменении различных условий (изменение pH, температуры и др.) возможно образование мезопористых материалов (МММ), которые обладают близкими по форме и размерам порами, кристаллографически упорядоченными в пространстве. Возможный диапазон диаметра пор варьируется от 2 до 50 нм. Удельная поверхность таких материалов может превышать 1000 м²/г. Это определяет перспективы применения МММ в промышленности и новых областях техники [64], в том числе и в водоочистке.

Примером реагента для водоочистки, обладающего комплексным действием, является неорганический алюмокремниевый флокулянт - коагулянт (АКФК), выполняющий функции, как коагулянта, так и флокулянта и содержащий в своем составе сульфат алюминия и активную кремниевую кислоту.

Как отмечается в работе [65], в результате взаимодействия компонентов реагента в очищаемой воде, возможно образование алюмокремниевых комплексов, обладающих флокулирующей эффективностью и высокой сорбционной способностью. Алюмокремниевые комплексы, образующиеся в ходе многоступенчатого процесса, обладают более высокой сорбционной способностью, чем индивидуальные соединения, входящие в состав реагента (синергетический эффект). В результате самоорганизации алюмокремниевых комплексов образуются объемные макроскопические структуры с развитой межфазной поверхностью и обладающие повышенной адсорбционной способностью. В этом случае механизм очистки воды реализуется не только за счет химического взаимодействия компонентов реагента, но и за счет объемной сорбции загрязнителей на самоорганизующихся мезопористых алюмокремниевых структурах.

Эффективность коагулирующе-флокулирующих композиций может определяться как аддитивным (самостоятельным), так и синергетическим эффектом входящих в их состав компонентов. При использовании для очистки воды композиционных алюмокремниевых реагентов в них самостоятельно проявляются флокулирующие свойства активной кремниевой кислоты и коагулирующее действие соединений алюминия. Кроме того, нельзя исключать, что при определенных условиях в растворах алюмокремниевых реагентов могут образовываться соединения типа $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, которые будут способствовать повышению эффективности применения композиционного реагента.

В тех случаях, когда в композициях из коагулянта и флокулянта происходят химические взаимодействия, флокулирующий эффект композиции будет определяться свойствами вновь образующегося вещества. Так, от свойств образующихся высокомолекулярных металлсодержащих полимерных комплексов зависит эффективность композиций на основе хлорного железа и катионных полиэлектролитов с низким зарядом [61], композиций на основе оксихлорида алюминия с полиакриламидом [53], композиций оксихлорида алюминия марки Аква-Аурат 30 и катионных флокулянтов Праестол [66]. При этом флокулирующие свойства таких композиций определяются природой и соотношением компонентов, образующих поликомплексы.

Коагулирующе-флокулирующие композиции эффективны для очистки как природных, так и сточных вод и с успехом могут заменить эти же реагенты при их раздельном применении. Так, композиционный алюмосиликатный коагулянт АКФК, по данным разработчиков, снижает цветность природных вод с 43 мг/л до 11 мг/л, а сульфат алюминия – до 16 мг/л. При этом остаточная концентрация алюминия в воде уменьшается с 0,25 мг/л до 0,18 мг/л и менее. Доза коагулянтов при этом составляла 8,5 мг/л по оксиду алюминия. Композиционный реагент марки АКФК также показал высокую эффективность при очистке сточных вод от нефтепродуктов [58, 67].

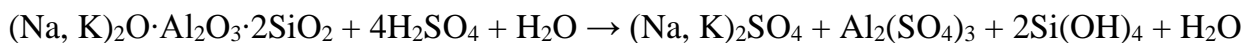
Основными составляющими коагулирующе-флокулирующей композиции марки АКФК являются сульфат алюминия и активная кремниевая кислота. Алюмокремниевый коагулянт АКФК получают путем обработки природного алюмосиликата нефелина минеральной кислотой – серной или соляной. Перспективность этого реагента определяется его высокой эффективностью, низкой стоимостью и наличием большой сырьевой базы для получения.

В таблице 1.5. приведены усредненные значения содержания основных компонентов в концентратах нефелина (Мурманск).

Таблица 1.5 – Усредненные значения содержания основных компонентов в концентрате нефелина (Мурманск)

Химическая формула	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Содержание, %	44	28	19	2,3

Процесс обработки концентрата серной кислотой представлен обобщенным уравнением:



Продуктами взаимодействия являются сульфаты алюминия, натрия и калия, комплексные сульфаты – алюмонатриевые и алюмокалиевые квасцы, а также кремнезем (SiO_2) в виде кремневой кислоты различных степеней полимеризации. Указанные соединения, индивидуально взятые применяются в системах водоочистки. В этом случае они содержатся в одном реагенте АКФК.

При получении АКФК применяется 10% раствор серной кислоты. В этом случае реагент является кислым водным раствором ($\text{pH} = 1,4 - 1,8$) с содержанием алюминия 1,9 – 2,1% по оксиду и кремния 2,8 – 3,0% по оксиду.

Срок годности реагента составляет до 4 недель. Хранение АКФК сопровождается необратимым гелеобразованием и снижением его эффективности, поэтому примерно через 4 – 7 дней после приготовления раствор рекомендуется разбавить водой – примерно вдвое. При добавлении полиакриламида в процессе изготовления срок годности реагента увеличивается до 2 – 3 месяцев, однако при этом активность продукта снижается.

В работе [67] исследовано влияние АКФК на процесс интенсификации электрофлотационного извлечения нефтепродуктов (моторных топлив) из сточных вод. Определены оптимальные концентрации АКФК. Выявлены коллоидно-химические закономерности очистки сточных вод от нефтепродуктов при помощи АКФК. Установлено, что применение АКФК повышает степень извлечения из воды дизельного топлива сравнительно с хлоридом железа и сульфатом алюминия на 11% и 14% соответственно. При использовании АКФК степень извлечения из воды бензина АИ-92 на 11% и 19% выше, чем при использовании хлорида железа и сульфата алюминия соответственно. Сделано заключение о том, что при электрофлотационном извлечении моторных топлив коагулянт-флокулянт АКФК, даже при концентрациях ниже оптимальных, более эффективен, чем традиционные коагулянты – соли алюминия и железа.

В работе [68] представлены результаты исследования эффективности АКФК и алюмосодержащих коагулянтов, традиционно применяемых в очистке поверхностных вод. Исследовались воды Москворецкого источника питьевого водозабора, ливневые

воды набережной Москва-реки и модельные эмульсии нефтепродуктов в воде. Как показали эксперименты, АКФК является наиболее эффективным и экономически выгодным реагентом в процессах водоподготовки и водоочистки.

В работе [69] АКФК применялся для извлечения из водных растворов радионуклидов цезия методами коагуляции и сорбции. Показано, что применение АКФК обеспечивает более высокую степень очистки стоков от α -активности и цезия-134 по сравнению с коагулянтом FeSO_4 . Найдены оптимальные условия осуществления процессов сорбции и сгущения суспензии путем коагуляции отработанных сорбентов с помощью АКФК.

Для очистки нефтезагрязненных стоков в статье [70] предлагается применять предварительную ультразвуковую активацию реагента АКФК. Эффективность очистки воды от нефтепродуктов достигается за счет ультразвуковой обработки реагента с акустической мощностью 37 Вт/см^2 в течение 1 минуты. Активность АКФК сохраняется в течение 72 часов после обработки ультразвуком. В результате проведенных экспериментов степень очистки загрязненных вод от нефтепродуктов увеличилась с 82,8% без ультразвукового воздействия до 91,3% после указанного воздействия.

В работе [71] описана технология получения отвержденной формы АКФК методом распылительной сушки. Авторы утверждают, что отвержденная, порошкообразная форма АКФК устраняет недостатки жидкой формы АКФК, растворы которой склонны к гелированию ввиду полимеризации и поликонденсации кремниевой кислоты, входящей в состав продукта. Кроме того, преимуществом порошкообразной формы являются удобства, связанные с транспортировкой и хранением. Однако, как показано в статье [72], отвержденная форма АКФК практически полностью теряет флокуляционные свойства из-за перехода большей части кремниевой кислоты (95%) в нерастворимые в воде соединения.

1.2 Технологии ввода и применения реагентов, способы интенсификации процессов очистки воды

В настоящее время запатентованы различные устройства, предназначенные для дозирования и смешивания жидких реагентов с очищаемой водой.

Известен статический струйный смеситель [73] для смешивания очищаемой воды с растворами реагентов в потоке жидкости, выполненный в виде съемного модуля, помещенного в трубопровод, состоящего из камеры смешения каплевидного сечения и оснащенного эжектором, выполненным в виде перфорированной трубки для подачи реагента с определенной ориентацией входных и выходных отверстий по отношению к потокам обрабатываемой воды.

Недостатком данного смесителя является трудоемкость изготовления перфорированных элементов с определенной ориентацией отверстий и конструктивная сложность производства устройства данного сменного модуля смесителя в целом.

Известно устройство для смешения и дозирования реагирующих жидких компонентов [74], выполненное в цилиндрическом корпусе с патрубками подвода очищаемой воды и реагентов, и патрубком отвода очищенной воды, и содержащего камеры для первого и второго реагентов, и камеру смешения, а на валу, выполненном с возможностью вращения, соответственно камер, друг за другом закреплены шнек подачи первого реагента, лопасти гидротурбины и шнек смешения, представляющий собой перемешивающее устройство, при этом патрубок подачи второго реагента в зоне лопастей гидротурбины выполнен тангенциальным, а патрубок подвода очищаемой воды расположен в зоне образования сорбента камеры смешения. В зоне очистки воды камеры смешения установлены направляющий аппарат и гидродинамический излучатель.

Недостатком данного устройства для смешения и дозирования реагирующих жидких компонентов является сложность конструкции, наличие вращающихся элементов, требующих дополнительных энергозатрат на вращение вала и лопастей гидротурбины.

Известен шаровой смеситель [75], содержащий цилиндрический корпус с узлом ввода реагента. При этом цилиндрический корпус содержит шаровые краны предварительного вихреобразования, установленные перед узлом ввода реагента, регулировочные и запорные шаровые краны.

Недостатком данного смесителя является металлоемкость и громоздкость конструкции устройства, а также «ручная» настройка режима ввода реагента и управления процессом смешения жидкости, что требует дополнительного обслуживания при работе водоочистительной установки, снабженной таким устройством.

Известно устройство для коагуляционной обработки сточных вод [76], которое содержит трубопровод подачи сточной жидкости, обводной трубопровод для ввода реагента, при этом в трубопроводе подачи сточной жидкости установлена диафрагма с входным и выходным проходными отверстиями, соединенными между собой каналом, в котором расположены, по крайней мере, две направляющие и одна задерживающая лопасти.

Недостатком известного устройства является сложность конструкции, а также снижение скорости движения потока сточной воды за счет наличия в трубопроводе лопаток, что приводит к снижению эффективности смешения реагента с обрабатываемой водой и снижает скорость процесса водоочистки.

Стоит отметить также, что при использовании всех вышеперечисленных устройств для смешения реагентов с обрабатываемой водой для подачи реагента необходимо применять дополнительное оборудование, например, насос-дозатор, использование которого увеличивает энергопотребление систем водоочистки и повышает затраты на изготовление водоочистных установок.

Усовершенствованные технологии добавления реагентов в воду для очистки описаны в статье [77]. Для реализации поструйной подачи реагента применяется смеситель-хлопьеобразователь, который состоит из дисков и колец с направляющими, что осуществляет создание элементарных струй. Такая упрощенная конструкция, в которой отсутствуют подвижные части и детали повышает эффективность очистки воды.

Еще один метод очистки сточных вод от нефтепродуктов описан Хаскельбергом в статье [78]. Предложен комплексный метод, состоящий из активации окислительных процессов на границе раздела фаз «газ-жидкость» под воздействием импульсного электрического разряда, после чего следует фильтрация на зернистых природных загрузках или сорбентах. Авторы утверждают, что такой комплекс мер способен снизить концентрацию нефтепродуктов с 2,0 до 0,07 мг/л, что соответствует требованиям к воде в водоемах рыбохозяйственного назначения. При воздействии импульсных электрических разрядов в гетерогенной среде происходит формирование активных окислителей, которые взаимодействуют с углеводородами и образуют карбонильные соединения или происходит минерализация органических примесей. После этого следует процесс фильтрации.

Работа [79] посвящена процессу дозировки реагентов при физико-химической очистке сточных вод. В связи с тем, что недостаточное количество растворенного реагента, впрыснутого в сточные воды, приводит к значительному снижению эффекта очистки, а избыточное впрыскивание приводит к быстрому расходованию реагента, разработана система автоматического управления, которая регулирует процесс дозирования реагентов. Авторы утверждают, что такая система проста в управлении, имеет малые энергозатраты и может быть использована как в стационарных, так и мобильных системах очистки сточных вод ограниченной производительности.

В статье [80] рассмотрены возможности использования биомассы микроорганизмов активного ила в качестве флокулянта для интенсификации очистки поверхностных сточных вод. Приведены данные об эффективности отделения взвешенных веществ от жидкой фазы с помощью микроорганизмов активного ила. Показано, что избыточный активный ил можно непосредственно применять в биологических очистных сооружениях, предварительно сгущая его напорной флотацией с предварительным подкислением.

Результаты исследований, проведенных в работах [81, 82], свидетельствуют о высокой эффективности применения эффектов кавитации и вихревых смесителей для интенсификации процесса сорбционной и флотационной очистки воды от нефтепродуктов и повышения степени очистки воды. Эффективность сорбционной очистки нефтесодержащих сточных вод при кавитационном воздействии при различных режимах динамической сорбции повысилась на величину от 13,4% до 21,3% по сравнению с очисткой без воздействия [81].

В работе [83] рассмотрены различные варианты использования эжекторов в качестве смесителя реагентов с очищаемой водой. Эжектор, функционирующий как струйный насос, позволяет дозировать и перемешивать реагент со сточной водой. При этом перемешиванию реагентов с водой способствуют и пузырьки подсосываемого воздуха. Другим перспективным вариантом является применение эжекторов с магнитными элементами. Эффект интенсификации перемешивания под действием магнитного поля различных жидких смесей, одна из которых является электропроводящей, открыт автором работы [83] ранее для смешения различных жидких смесей. Суть эффекта состоит в том, что при движении электролита в

магнитном поле на ионы в растворе воздействует индуцированное электрическое поле, что способствует интенсификации молекулярной диффузии.

В работе [84] разработана экспериментальная установка производительностью до 20 м³/ч, предназначенная для интенсифицированной коагуляционной очистки поверхностных и сточных вод, а также ливневых стоков. Технологический процесс основан на осаждении примесей с коагулированными хлопьями в оптимальных условиях ввода и перемешивания реагентов. Для ускорения осаждения организуется рециркуляция шлама из отстойника, обеспечивающая формирование крупных хлопьев. Проведены опытно-промышленные испытания установки для проверки ее работоспособности при доочистке очищенных сточных вод от взвесей и соединений фосфора на очистных сооружениях г. Подольска Московской области. Производительность установки при экспериментальных исследованиях изменялась от 3 до 15 м³/ч. При стабильной работе отстойника вынос осадка не наблюдался. При длительных опытах производительность составила 8–10 м³/ч; в пересчете на площадь отстойника удельная производительность (скорость) составляет 5–7 м³/(м²·ч). Время выхода на стационарный режим работы установки достигало 5–10 минут. При этом обеспечивалась эффективность очистки по фосфору 80%, перманганатная окисляемость снижалась на 54% и содержание взвесей – на 58%.

В работе [85] предложен способ реагентной обработки воды поверхностного источника с применением концентрированного коагулирования и высокоградиентного перемешивания водовоздушной смеси с раствором коагулянта. Получены экспериментальные данные, подтверждающие эффективность применения предлагаемого способа, позволяющего снизить среднюю дозу коагулянта сульфата алюминия на 30% по сравнению с использованием традиционной технологии реагентной обработки природной воды при сохранении высокого качества очистки воды.

В последнее время технологии очистки воды все более совершенствуются благодаря наноматериалам. В частности, в статье [86] описывается процесс фотокаталитической очистки воды с применением полупроводниковых фотокатализаторов с целью генерирования свободных радикалов для активации процессов окисления органических соединений. В качестве таких фотокатализаторов используются широкозонные полупроводники на основе наноразмерных оксидов титана

(TiO₂) и цинка (ZnO), обладающих высокой фотокаталитической активностью, химической стойкостью, биосовместимостью и малой токсичностью. Для активации фотокаталитических процессов в присутствии этих материалов в работе используют источники излучения с длиной волны, лежащей в ближней ультрафиолетовой (УФ) области ($\lambda < 400$ нм). При этом отмечается, что существует два основных метода обработки воды с использованием фотокаталитического процесса: введение фотокатализатора в порошкообразной форме в воду (суспензионный метод) и формирование фотокатализатора на поверхностях, контактирующих с водой (система с неподвижным слоем, иммобилизованный фотокатализатор). Преимуществом суспензионного метода является то, что площадь границы раздела фаз между поверхностью фотокатализатора и жидкостью значительно больше, чем в системе с неподвижным слоем и, следовательно, происходит более эффективная генерация радикалов или прямое взаимодействие с загрязняющими веществами. Иммобилизованный фотокатализатор позволяет избежать дополнительной операции фильтрации очищаемого раствора по окончании фотокатализа и позволяет эффективно организовать проточный процесс очистки. Авторами работы [86] создана лабораторная установка для фотокаталитической очистки воды от органических загрязнений в проточном реакторе. Установка обеспечивает эффективное тестирование в реальном масштабе времени фотокатализаторов, иммобилизованных на твердых подложках при скорости потока очищаемой воды 0,2-1,2 л/мин. Для инициирования фотокатализа авторами предусмотрена возможность использования источников излучения как УФ, так и видимого диапазонов длин волн. Отбор проб в процессе очистки позволяет регистрировать кинетику очистки воды различными фотокаталитическими материалами и сравнивать их эффективность.

1.3 Мобильные установки очистки воды

В настоящее время существуют различные мобильные установки для очистки воды, которые отличаются применяемыми методами очистки, а также набором входящих в них элементов.

Известна установка очистки вод [87], принцип действия которой основан на применении нескольких химических компонентов и физических воздействий для

получения чистой воды в замкнутом контуре, и которая предназначена для очистки сточных, природных вод из открытых и подземных источников. Установка состоит из трех функциональных блоков: предварительной очистки, коагуляции-флотации, доочистки и обеззараживания. Первый блок служит для первичной очистки воды путем выделения из нее крупных фракций посредством отстаивания и фильтрации. В блоке коагуляции-флотации осуществляется обработка воды в гидродинамическом кавитаторе и смешивание ее с озоно-воздушной смесью, генерируемой из атмосферного воздуха в лампе УФ-излучения, взаимодействие частиц загрязнений с добавляемым коагулянтом, их укрупнение и удаление посредством озонофлотации. Блок доочистки и обеззараживания обеспечивает доочистку воды фильтрацией с применением на финальной стадии одновременной обработки ультразвуком и УФ-излучением.

Недостатками данной установки являются неудовлетворительные массогабаритные показатели из-за наличия реакционных емкостей большого объема, высокое энергопотребление, а также вредное воздействие ультразвука на обслуживающий персонал и людей, находящихся в непосредственной близости к установке.

Существует мобильная малогабаритная станция, представляющая собой установку для очистки воды, смонтированную внутри блок-бокса контейнерного типа [88]. Установка содержит соединенные последовательно трубопроводами входной сетчатый фильтр с вентилем, электрохимический коагулятор, камеру окисления, две камеры коагуляции, напорный фильтр и накопитель чистой воды. Для дезинфекции воды, поступившей в накопитель чистой воды, от бактериальных загрязнителей используется озонатор, соединенный с блоком питания и фильтром для очистки воздуха, кавитатор, расположенный внутри накопителя чистой воды, который соединен с эжектором и насосом в циркуляционный контур и блок разложения остаточного озона.

Недостатками станции является технологическая сложность, длительность процесса обработки воды (> 60 мин), связанная с наличием двух камер коагуляции, повышенный расход электроэнергии из-за наличия в составе станции пяти насосов, озонатора и электрохимического коагулятора, а также необходимость дополнительных расходных материалов в виде электродов для проведения электрокоагуляции.

Известна также мобильная станция очистки воды [89], содержащая сетчатый фильтр, блок окисления, накопитель чистой воды, трубопроводы и вспомогательное

оборудование, в которой между сетчатым фильтром и блоком окисления установлен волоконный фильтр, а блок окисления содержит установку плазменного окисления. Между сетчатым фильтром и волоконным фильтром установлены блок коагуляции и блок эжектирования озонсодержащего газа, а между блоком окисления и накопительной емкостью установлены угольный фильтр и блок консервации. Для поддержания стерильности полученной питьевой воды в ходе хранения и перекачки в нее добавляется активный хлор путем введения дозированных количеств гипохлорита натрия или электрохимического хлорирования.

Недостатками данной станции являются длительность процесса обработки воды, обусловленная наличием нескольких циклов фильтрования с использованием различных видов фильтров, технологическая сложность аппаратного оформления из-за наличия в составе станции водоочистки установки плазменного окисления, устройства мембранного разделения воздуха для получения кислорода с последующим образованием из него озона, угольных озононакопителя и озонодеструктора, а также блока консервации и электрохимического хлорирования. Кроме того, в результате обработки воды активным хлором при определенных условиях возможно ее вторичное загрязнение и как следствие образования опасных для здоровья человека хлорорганических соединений.

Общим недостатком рассмотренных установок является технологическая сложность, большая длительность процесса обработки воды, обусловленная многостадийностью, высокие массогабаритные показатели, а также повышенный расход электроэнергии. В связи с этим подобные установки не могут применяться для очистки воды при ликвидации последствий ЧС.

1.4 Выводы из обзора литературы

На основании обзора литературы, затрагивающего научно-техническую проблему очистки загрязненных поверхностных и сточных вод, были сделаны следующие выводы:

1. Для создания мобильных установок очистки воды в условиях ЧС перспективным является использование мембранных методов. Однако мембранные установки требуют тщательной предварительной подготовки воды. Наличие в воде

трудноокисляемых органических соединений, нефтепродуктов и алюминия, а также эффекты концентрационной поляризации, существенно затрудняют процесс мембранной очистки, что ведет к снижению проницаемости, необходимости частой очистки либо замены дорогостоящих мембран.

2. Наиболее подходящими для предварительной подготовки вод сложного состава являются композиционные коагулирующе-флокулирующие реагенты, в частности алюмокремниевый флокулянт - коагулянт (АКФК), широко исследованный в РХТУ им Д.И. Менделеева. Использование композиционных реагентов является весьма перспективным в связи с тем, что коагулирующе-флокулирующие композиции эффективны для очистки как природных, так и сточных вод. Они с успехом могут заменить коагулянты и флокулянты при их отдельном применении, снизить расход реагентов. Однако использование композиционных реагентов ограничено высоким содержанием остаточного алюминия в очищенных водах. Разработанные и представленные в литературе реагенты практически не проявляют сорбционных свойств, либо проявляют их в достаточно ограниченных условиях. Кроме того, данные реагенты не способны удалять широкий ряд загрязнителей, которым представлены воды, загрязненные в результате ЧС. При этом, учитывая, что свойства этих реагентов существенно зависят от методики изготовления, открываются широкие возможности по улучшению образцов и созданию более эффективных реагентов.

3. Общей проблемой систем предварительной реагентной подготовки воды перед стадией мембранной очистки является поиск оптимального режима дозирования и перемешивания реагентов с водой. Актуальной задачей при разработке систем предварительной подготовки является создание развитого турбулентного режима течения, интенсификация процесса реагентной очистки вод в многофазных системах, повышение эффективности процессов очистки как по удельным энергозатратам, так и по степени очистки. Недостатком существующих устройств для дозирования и смешивания жидкостей (перистальтические насосы, мембранные дозирующие насосы, лопастные перемешивающие устройства) применительно к мобильным установкам очистки воды является относительная сложность конструкции, наличие вращающихся элементов, требующих дополнительных энергозатрат на вращение, недостаточная эффективность перемешивания, характеризующаяся низкими числами Рейнольдса. С учетом того, что система перемешивания для мобильной установки должна быть

конструктивно проста, надежна и не требует дополнительного обслуживания, необходима разработка собственного технического решения для устройства дозирования и смешения реагентов.

4. Недостатками рассмотренных мобильных установок и станции для очистки воды являются технологическая сложность, большая длительность процесса обработки воды, обусловленная многостадийностью, высокие массогабаритные показатели, а также повышенный расход электроэнергии из-за наличия в составе станции подготовки большого количества насосов, систем окисления и других энергозатратных элементов.

2 МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

2.1 Способ получения гибридного алюмокремниевого реагента

На базе реагента АКФК, взятого за прототип, разработан и запатентован новый способ получения модифицированного гибридного алюмокремниевого реагента. Модификация заключалась в разработке способа получения реагента в виде раствора для очистки воды, обладающего одновременно свойствами коагулянта, флокулянта и сорбента [90].

Способ получения гибридного алюмокремниевого реагента включает обработку нефелинового или сиенитового концентрата водным раствором серной кислоты (8-10% (масс.)) при постоянном перемешивании низкооборотной мешалкой с числом оборотов 40-80 об/мин в течение часа, отделение жидкой фазы от твердой и корректировку соотношения алюминия и кремния в полученном растворе реагента так, чтобы оно в пересчете на их оксиды составляло 0,50-0,75.

Продуктами реакции разложения являются твердая кислотонерастворимая часть в виде шлама, составляющего 20-25% от массы исходного сырья, и раствор, который является многокомпонентной неорганической композицией и после корректировки соотношения алюминия и кремния используется как гибридный алюмокремниевый реагент. Соотношение в реагенте алюминия и кремния в пересчете на их оксиды лежит в диапазоне от 0,50 до 0,75. Основными действующими компонентами, входящими в состав полученного реагента, являются сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$, широко используемый в качестве коагулянта, и активная кремниевая кислота $nSiO_2 \cdot mH_2O$, являющаяся неорганическим анионным флокулянтom, а также небольшое количество соединений натрия, калия, железа, преимущественно в виде сульфатов. Кроме того, при данном соотношении алюминия и кремния при введении реагента в воду за счет увеличения равновесной величины рН возможно образование алюмокремниевых цеолитоподобных структур, обладающих повышенной сорбционной способностью [90].

Состояние кремниевой кислоты в полученном растворе алюмокремниевого реагента значительно зависит от концентрации серной кислоты в растворе, используемом для разложения алюмосиликатного сырья. При использовании раствора с концентрацией серной кислоты до 18-20% по массе кремний переходит в раствор в виде

кремниевой кислоты, которая находится в нем в виде золя коллоидных частиц, мономеров и форм с низкой степенью полимеризации. При концентрации серной кислоты выше 20% по массе происходит полимеризация с образованием плохо растворимой поликремниевой кислоты, высаждаемой из раствора вследствие образования силоксановых связей в гелеобразной форме, и слабо проявляющей флокуляционные свойства.

Использование для разложения алюмокремниевых сырьев серной кислоты с концентрацией 8-10% по массе позволяет предотвратить коагуляцию жидкой фазы, а также стабилизировать процесс разложения за счет того, что реакционная масса не подвергается сильному саморазогреву. При концентрациях серной кислоты от 8 до 10% по массе реакционная смесь нагревается до температуры не выше 40°C. Несмотря на то, что отсутствие внешнего нагрева смеси увеличивает продолжительность разложения сырья, процесс протекает стабильно без выпадения скоагулированных частиц кремнекислоты и перехода раствора в состояние геля. Использование для перемешивания низкооборотной мешалки с числом оборотов 40-80 об/мин, способствует стабильному извлечению из сырья в раствор реагента активной кремнекислоты без процесса гелеобразования раствора. Кроме того, предложенный способ является экономичным, позволяет снизить коррозию оборудования и получить реагент непосредственно пригодный к употреблению. К основным достоинствам данного способа можно отнести упрощение технологии получения и аппаратного оформления производства за счет исключения стадии сушки полученного раствора реагента, а также более высокое, по сравнению с прототипом (АКФК), содержание в конечном продукте активной кремниевой кислоты, усиливающей флокулирующее действие реагента.

Для увеличения срока годности после получения реагент разбавляется до состояния 10% водного раствора (рабочий раствор). При этом показатель pH рабочего раствора реагента находится в пределах от 2,0 до 2,5. В этом интервале pH находится изоэлектрическая точка поликремниевых кислот, и процесс поликонденсации идет с минимальной скоростью. Как показали наблюдения, в таком виде реагент сохраняет свои свойства до 6 месяцев.

2.2 Методы исследования гибридного алюмокремниевого реагента

2.2.1 Определение размера и электрокинетического потенциала частиц

Размеры частиц в растворе гибридного реагента были измерены с помощью прибора для исследования размеров наночастиц в коллоидных растворах Nanotrac Ultra 253 (Microtrac Inc.). Измерения, проводимые на Nanotrac, соответствуют стандарту ISO 13321 для анализа размеров частиц методом динамического рассеяния света (DLS) в суспензиях, эмульсиях в органических и неорганических растворителях. Для измерений использовался 1% водный раствор гибридного реагента. Для изменения величины pH раствора гибридного реагента использовались различные дозы 10% водного раствора NaOH.

Электрокинетический потенциал частиц измеряли при помощи прибора для исследования заряда и кинетики коагуляции дисперсий – StabiSizer (Partical Metrix). В StabiSizer возвратно-поступательные движения поршня создают поток образца в небольшом цилиндрическом объеме. Противоионы диффузного слоя смещаются, вызывая поляризацию заряженной мицеллы дисперсной системы, которая регистрируется как потенциал течения. Измеренный таким образом потенциал отражает величину электрокинетического ζ -потенциала на границе скольжения (через уравнение Гельмгольца-Смолуховского). Также могут быть измерены общий заряд мицеллы золя и изоэлектрическая точка ($pH_{изт}$), что позволяет оценить стабильность коллоидных систем (суспензий, эмульсий) с размером дисперсной фазы вплоть до 100 мкм.

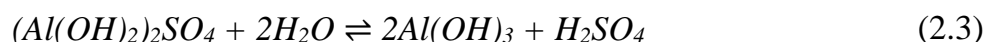
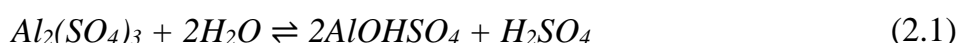
2.2.2 Подходы к моделированию процесса очистки воды гибридным алюмокремниевым реагентом

При добавлении гибридного реагента в воду вначале происходит реакция диссоциации и гидролиз алюмокремниевых квасцов с выделением свободных ионов и гидроксидов алюминия. Образовавшиеся частицы принимают участие в обмене с катионами диффузного слоя гидрофобных примесей воды. Вследствие этого происходит сжатие диффузного слоя и уменьшение их агрегативной устойчивости, приводящее к

коагуляции. Второй активный компонент – активная кремниевая кислота является флокулянт, который осуществляет мостиковую связь коагулятов, образующихся в ходе процесса укрупнения частиц при коагуляции. В соответствии с этим в первую очередь должна быть исследована зависимость концентрации, образующихся в процессе гидролиза свободных ионов и гидроксидов алюминия, от величины рН раствора и начальных концентраций ионов алюминия.

2.2.2.1 Моделирование процесса гидролиза компонента гибридного алюмокремниевого реагента – сульфата алюминия

Как известно, в растворе сульфата алюминия происходит ступенчатый гидролиз по многозарядному катиону:



В процессе гидролиза возникают незаряженные соединения $Al(OH)_3$, обладающие сильной коагулирующей способностью [91]. При этом общая концентрация алюминия Al_{Σ} в качестве неорганических мономеров будет определяться суммой концентраций различных гидроксокомплексов алюминия [92]:

$$Al_{\Sigma} = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3^0] + [Al(OH)_4^-] \quad (2.4)$$

При использовании общих уравнений равновесия химических реакций для описания реальных растворов необходимо использовать метод активностей ионов, согласно которому в эти уравнения вводят некие числа вместо концентрации для учета взаимодействия ионов раствора. В соответствии с этим перепишем уравнение (2.4) с учетом активностей a компонентов процесса гидролиза ($a = \gamma c$), где в круглых скобках обозначим активности соответствующих веществ:

$$Al_{\Sigma} = (Al^{3+}) \cdot \left\{ \frac{1}{\gamma_{Al^{3+}}} + \frac{K_1}{(H^+) \gamma_{(Al(OH))^{2+}}} + \frac{K_2}{(H^+)^2 \gamma_{(Al(OH)_2)^+}} + \frac{K_3}{(H^+)^3 \gamma_{(Al(OH)_3)^0}} + \frac{K_4}{(H^+)^4 \gamma_{(Al(OH)_4)^-}} \right\} \quad (2.5)$$

где γ_i – коэффициент активности i – ого компонента раствора ($\log(\gamma_i) = -Az_i^2\sqrt{I_c}$, $A = -0,511$ – постоянная, не зависящая от заряда иона и ионной силы раствора, но зависящая от диэлектрической постоянной растворителя и температуры, z_i – заряд иона i – ого компонента раствора, $I_c = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^n c_i z_i^2$ – ионная сила раствора, c_i – молярная концентрация i – ого компонента раствора [93]), а соответствующие константы равновесия: $\log_{10}(K_1) = -5,02$, $\log_{10}(K_2) = -9,3$, $\log_{10}(K_3) = -15$, $\log_{10}(K_4) = -23,57$.

Используя константы равновесия и уравнение (2.5) можно определить концентрации продуктов гидролиза ($n = 0 \dots 4$) общей формулой:

$$(Al(OH)_n^{(3-n)+}) = \frac{K_n \times (Al^{3+})}{(H^+)^n \times \gamma_{Al(OH)_n^{(3-n)+}}} \quad (2.6)$$

На основании уравнений равновесия процесса гидролиза (2.1) - (2.3) и уравнения (2.6) определяется распределение концентраций продуктов гидролиза сульфата алюминия в зависимости от равновесного значения pH и концентрации растворенной соли алюминия.

2.3 Методика экспериментального исследования процессов очистки модельных растворов с использованием гибридного алюмокремниевого реагента

Экспериментальные исследования процессов очистки модельных растворов, имитирующих состав загрязненных вод, проведены с использованием гибридного алюмокремниевого реагента, его прототипа – реагента АКФК и активирующих добавок. Соотношение содержания алюминия и кремния, в использованном растворе гибридного реагента, в пересчете на их оксиды составило 0,55. В качестве модельных были использованы растворы, содержащие такие виды загрязнителей, как: тяжелые металлы, нефтепродукты, соли жесткости, взвешенные вещества с концентрациями в несколько раз выше норм ПДК по СанПиН 1.2.3685-21 [94]. Данные загрязнители являются наиболее распространенными как в природных, так и в сточных водах, в том числе, загрязненных в результате ЧС. Моделирование состава вод проводилось согласно правилам приготовления модельных растворов [95].

Модельные растворы с заданной концентрацией железа и меди готовились путем добавления в дистиллированную воду определенного количества их солей $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ соответственно. После перемешивания при помощи магнитной мешалки приготовленные растворы отстаивались до установления стационарной концентрации загрязнителей, после чего отфильтровывались через бумажный фильтр и использовались для исследований. Модельные растворы, содержащие нефтепродукты, готовились путем диспергирования в воде трансформаторного масла. Исходная концентрация железа, меди и нефтепродуктов в модельных растворах составляла 10 мг/л, а pH растворов находился в диапазоне от 6,8 до 7,5. В емкости, содержащие модельные растворы, добавлялись дозы 20, 30, 40, 50 и 70 мг/л (в пересчете на оксид алюминия) рабочего раствора гибридного алюмокремниевого реагента. После этого проводилось перемешивание смеси лопастной мешалкой (120 об/мин) в течение 20 – 30 секунд, фильтрация через бумажный фильтр и химический анализ. Для сравнения, в дополнительно приготовленный модельный раствор, содержащий медь, добавлялись аналогичные дозы (в пересчете на оксид алюминия) 2% водного раствора алюмокремниевого флокулянта-коагулянта (АКФК) производства НПП “Тривектр”.

Модельные растворы с заданной концентрацией солей жесткости готовились путем добавления в дистиллированную воду соли $CaCl_2$ с последующим перемешиванием при помощи магнитной мешалки. Исходная жесткость модельных растворов составляла 27 и 12 Ж°. Реагентную обработку проводили при помощи различных комбинаций следующих реагентов: 10 мл/л 10% раствора кальцинированной соды Na_2CO_3 , 5 мл/л 10% раствора ортофосфата натрия $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, а также 30 мг/л (в пересчете на оксид алюминия) рабочего раствора гибридного реагента. После этого проводилось перемешивание смеси лопастной мешалкой (120 об/мин) в течение 20 – 30 секунд., фильтрация через бумажный фильтр и химический анализ.

Модельные растворы с заданной концентрацией взвешенных веществ готовились путем добавления в дистиллированную воду взвеси каолина (белой глины). Для исследования кинетики осаждения взвешенных веществ при самопроизвольном отстаивании (без реагентов), а также при отстаивании с использованием гибридного алюмокремниевого реагента и реагента АКФК при их идентичной дозе 30 мг/л (в

пересчете на оксид алюминия), использовались модельные суспензии с концентрацией 150 мг/л.

Концентрации железа, меди, алюминия, а также взвешенных веществ определяли фотометрическим методом при помощи спектрофотометра Spekol 1300. Определение содержания нефтепродуктов в воде проводилось при помощи системы МЭТ-НП-РС. Сущность этой методики определения нефтепродуктов связана с определением содержания маслорастворимого красителя (судан, азобензол), предварительно растворенного в модельном углеводороде (дизельное топливо, бензин, толуол и другие). Определение общей жесткости осуществлялось титриметрическим методом.

2.4 Методика расчета водоводяного и водовоздушного эжекторов

Эжекторы – устройства, в которых осуществляется процесс инжекции, заключающийся в передаче кинетической энергии одного потока другому путем непосредственного контакта (смешения потоков). Принципиальная схема эжектора с основными параметрами изображена на рисунке 2.1.

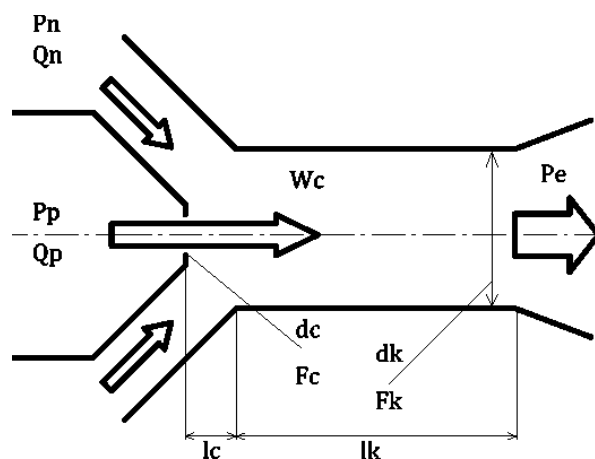


Рисунок 2.1 – Схема эжектора

Основные параметры эжектора

- P_p – давление воды на входе
- P_n – давление инжектируемого потока
- P_e – давление смеси на выходе из эжектора
- Q_p – объемный расход воды
- Q_n – объемный расход инжектируемой среды
- d_c – диаметр рабочего сопла
- d_k – диаметр проточной камеры
- l_c – расстояние до проточной камеры
- l_k – длина проточной камеры

Строгий расчет гидродинамического течения в эжекторе представляет значительные трудности, поэтому используют приближенные модели, основанные на экспериментальных данных [96, 97]. При этом весьма удачным является применение уравнения импульсов. Это уравнение учитывает основной вид необратимых потерь энергии, имеющих место в струйных аппаратах, так называемые "потери на удар". Последние определяются главным образом отношением масс и скоростей

инжектируемой и активной сред. При работе водовоздушного эжектора масса инжектируемого воздуха оказывается в тысячи раз меньше массы рабочей воды и не может, поэтому, в какой-либо степени изменить скорость струи рабочей воды. Применение в данном случае уравнения импульсов для взаимодействующих потоков, аналогично выводу расчётных уравнений для однофазных аппаратов, позволяет лишь качественно объяснить процессы в эжекторе. В связи с этим предложенные до настоящего времени различными авторами методы расчета водовоздушных и водоводяных эжекторов представляют собой по существу эмпирические зависимости, позволяющие получить результаты, приближающиеся к экспериментальным данным.

Задача эмпирического расчета водоводяного эжектора состояла в оценке геометрических параметров и давления на выходе из эжектора $(d_c, d_k, l_k, l_c, P_e)$ по заданным значениям давления на входе в эжектор P_p , давления инжектируемого потока P_n , а также активного Q_p и инжектируемого потоков Q_n (граничные условия). При этом диаметр сопла водоводяного эжектора d_c выбирался исходя из необходимого условия турбулентности потока с целью реализации интенсивного перемешивания реагента и воды и увеличения скорости коагуляции:

$$Re = \frac{4Q_p}{\pi d_c \nu} \gg Re_{кр}, \quad (2.7)$$

где Re – число Рейнольдса, $Re_{кр}$ – критическое число Рейнольдса ($Re_{кр} \approx 2300$ для цилиндрических труб), Q_p – объемный расход воды, м³/ч, ν – кинематическая вязкость воды, м²/с.

Основной геометрический параметр водоводяного эжектора f_0 , определяемый как отношение площадей сечения камеры смешения F_k и сопла F_c , находится по формуле [96]:

$$f_0 = A_0(1 + U_0)^2 - 2U_0^2, \quad (2.8)$$

где $U_0 = Q_n/Q_p$ – коэффициент инжекции при заданных значениях потоков, $A_0 = k_A f_0^{0.18}$, k_A – коэффициент, зависящий от числа Рейнольдса.

Задав диаметр сопла d_c , и оценив число Рейнольдса, можно определить коэффициент k_A и с помощью выражения (2.8) найти значение f_0 , после чего определить остальные геометрические параметры эжектора [96]:

$$d_k = d_c \sqrt{f_0} \quad (2.9)$$

$$l_c = 1,7 / f_0^{0,2} \quad (2.10)$$

$$l_k = 53,75 - l_c \quad (2.11)$$

Относительный перепад давления в системе h_0 можно найти из выражения:

$$h_0 = \frac{P_e - P_n}{P_p - P_n} = \frac{k_\mu}{f_0} (f_0 - 1,5)^{0,06}, \quad (2.12)$$

где k_μ – коэффициент, зависящий от числа Рейнольдса.

Задача эмпирического расчета водовоздушного эжектора состояла в определении коэффициента инжекции U_0 и геометрических параметров эжектора по заданным значениям давлений (P_p, P_n, P_e) и объемному расходу воды Q_p (граничные условия).

Соотношение для оптимального значения f_0 водовоздушного эжектора выглядит следующим образом [97]:

$$f_0 = \left(\frac{1 + U_0}{0,85} \right)^2 \quad (2.13)$$

С другой стороны,

$$f_0 = \frac{P_p - P_n}{P_e - P_n} = h_0^{-1} \quad (2.14)$$

Определив f_0 по известным значениям давлений с помощью (2.14) и далее определив с помощью (2.13) величину U_0 , можно вычислить объемный расход инжектируемого воздуха Q_n , а также геометрические параметры эжектора. Диаметр сопла d_c находится из выражения [97]:

$$d_c = \sqrt{\frac{4F_c}{\pi}} = \sqrt{\frac{4Q_p}{0,95\pi\sqrt{2f_0\nu_p(P_e - P_n)}}}, \quad (2.15)$$

где ν_p – удельный объем воды ($10^{-3} \frac{м^3}{кг}$).

Длина камеры смешения l_k и расстояние до нее сопла l_c находятся из формул [97]:

$$l_k = 10d_k \quad (2.16)$$

$$l_c = (1 \div 1,5)d_k \quad (2.17)$$

Оценка режима гидродинамической кавитации в водовоздушном эжекторе осуществляется на основе расчета числа кавитации χ [98].

$$\chi = \frac{2(P_p - P_s)}{\rho v_c^2}, \quad (2.18)$$

где P_p – гидростатическое давление набегающего потока, Па, P_s – давление насыщенного пара, Па, ρ – плотность воды, кг/м³, v_c – скорость в сечении сопла, м/с.

2.5 Экспериментальная оценка коэффициента инжекции водоводяного эжектора

Задача экспериментального исследования водоводяного эжектора состояла в определении оптимального режима работы устройства, т.е. в получении данных о зависимости коэффициента инжекции водоводяного эжектора от избыточного давления на входе в эжектор. По данной зависимости можно судить об эффективности работы эжектора.

Установление зависимости коэффициента инжекции водоводяного эжектора от давления на входе в эжектор проводилось на стенде, схема которого представлена на рисунке 2.2.

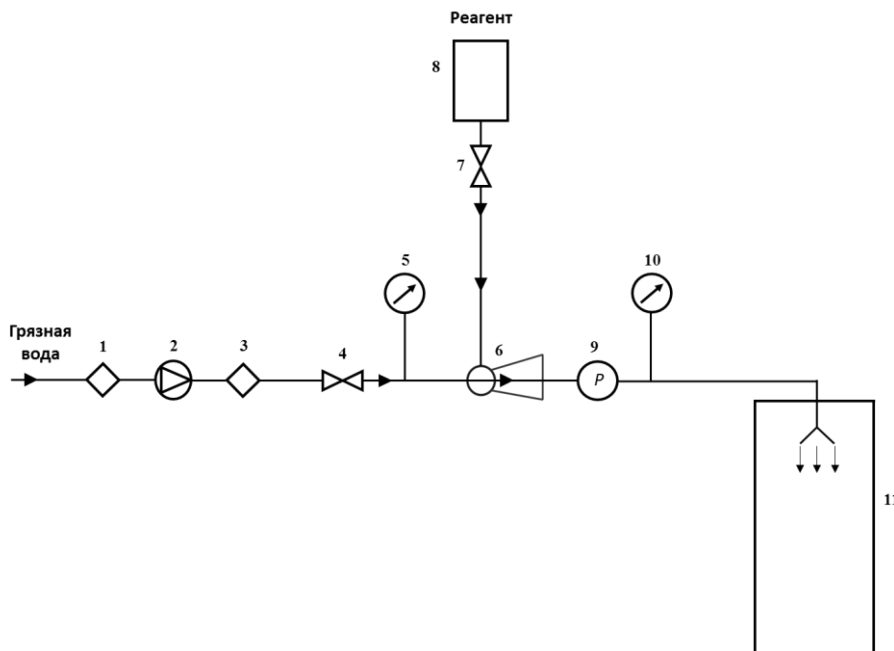


Рисунок 2.2 – Схема исследовательского стенда

1, 3 - фильтр; 2 - центробежный насос; 4, 7 - кран; 5, 10 - манометр; 6 - эжектор; 8 - емкость для реагента; 9 - расходомер; 11 - приемная емкость

Вода, с помощью насоса 2 через фильтр грубой очистки 1 и фильтр механической очистки 3, поступает из емкости для хранения в контур реагентной обработки. За счет снижения давления в камере смешения эжектора, при прохождении потока воды через эжектор 6 создается разрежение и происходит приток раствора реагента из емкости 8. Суммарный поток воды и реагента, прошедший через расходомер 9, через диффузор истекает в приемную емкость 11.

По окончании эксперимента определяется суммарный объем смеси, прошедший за единицу времени через контур, а также объем реагента, инжесктированного из емкости 8. Давление на входе в эжектор регулируется с помощью крана 4 и измеряется манометром 5. Давление на выходе измеряется манометром 10. Для изменения потока инжесктируемого реагента также используется регулировочный клапан 7.

2.6 Методика исследовательских испытаний экспериментального образца мобильной мембранной установки очистки воды на модельных и реальных водах

Для проведения исследований процессов очистки модельных вод, содержащих отдельно тяжелые металлы, нефтепродукты и соли жесткости, были подготовлены соответствующие растворы с концентрацией загрязнителей в 10 и более раз выше норм ПДК по СанПиН 1.2.3685-21 [94]. Исследования проводились при температуре окружающего воздуха 20 ± 3 °С, относительной влажности воздуха от 45 до 80% и атмосферном давлении от 750 до 770 мм рт. ст. Концентрации железа, марганца, меди, алюминия, определяли фотометрическим методом при помощи спектрофотометра Spekol 1300. Определение содержания нефтепродуктов в воде проводилось при помощи системы МЭТ-НП-РС. Определение общей жесткости осуществлялось титриметрическим методом.

Для определения основных показателей и физико-химического состава реальных загрязненных вод до и после очистки использовались методы хроматографического, электрохимического, колориметрического и фотоколориметрического анализа. Анализы проведены в аккредитованной испытательной лаборатории «Чистая вода» при кафедре общей химии НИЯУ МИФИ на поверенном оборудовании: весы аналитические AR2140, анализатор «Флюорат-02-2М», хроматограф жидкостной «Стайер», спектрофотометр

Specol 1300, спектрометр эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой ProfilePlus, рН-метр 150 МИ с использованием методов, указанных в документации: ГОСТ 31859-2012, ГОСТ 33045-2014, ГОСТ 31868-2012, ПНДФ 14.1:2:4.165-2000, ГОСТ 31867-2012, ГОСТ 31870-2012.

Для количественного анализа качества воды на разных стадиях очистки был предусмотрен отбор проб обрабатываемой воды. Отбор проб проводился в соответствии с ГОСТ 24481-80. В стеклянные стаканы емкостью 1000 см³ отбирались пробы по 500 – 1000 см³ исходной загрязнённой воды, воды после блока предварительной подготовки, устройства микрофльтрации и устройства обратного осмоса. Пробы исходной воды и воды после блока предварительной подготовки отфильтровывались через бумажный фильтр от оставшихся взвешенных веществ и хлопьев. Перед отбором проб стаканы не менее двух раз ополаскивались дистиллированной водой. Результаты анализа очищенной воды после блока предварительной подготовки, устройства микрофльтрации и устройства обратного осмоса сравнивались с нормативными показателями качества воды по СанПиН 1.2.3685-21 [94].

3 РАСЧЕТНАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследование гибридного алюмокремниевого реагента

3.1.1 Результаты определения размера и электрокинетического потенциала частиц

В результате измерений было обнаружено, что размеры частиц в растворе гибридного реагента сильно зависят от величины pH раствора и варьируются от 1 до 1000 нм (Рисунок 3.1).

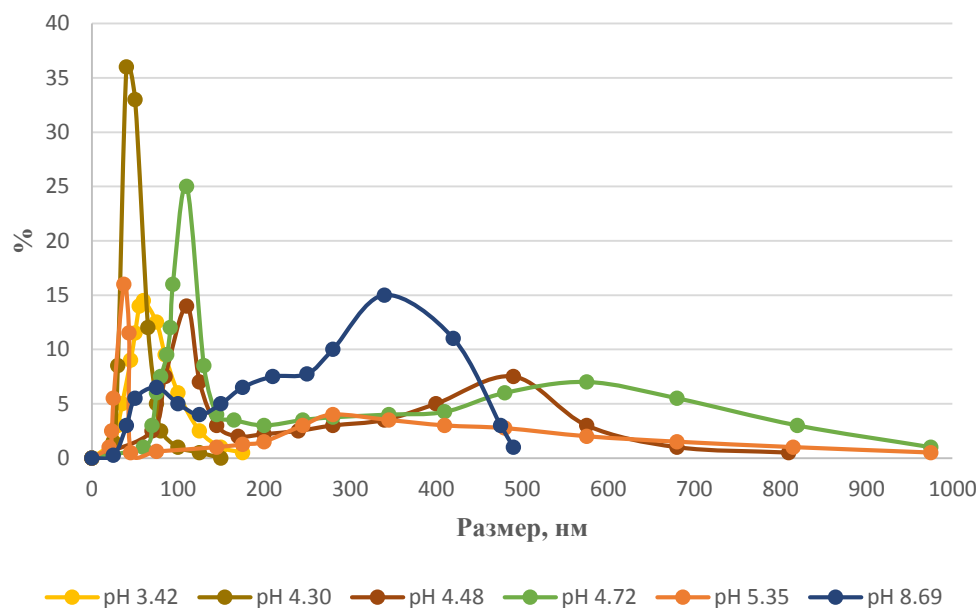


Рисунок 3.1 – Функции распределения частиц по размерам для 1% раствора гибридного реагента при различных pH (pH=3,42 – исходный 1% раствор гибридного реагента без добавления NaOH)

Исследования показали, что при $\text{pH} > 3,5$ наблюдается увеличение среднего размера частиц в растворе реагента. Это связано с тем, что увеличение pH приводит к изменению поверхностного потенциала частиц и интенсивному формированию более крупных наночастиц. На рисунке 3.2 показано изменение функций распределения частиц по размерам для 1% водного раствора гибридного реагента в зависимости от времени, прошедшего со дня изготовления. При анализе результатов был сделан вывод, что при «старении» реагента средний размер частиц дисперсной фазы также увеличивается, что связано с их коагуляцией. При этом система является полидисперсной и в ней всегда присутствуют агрегаты размером 200-400 нм и 2-50 нм.

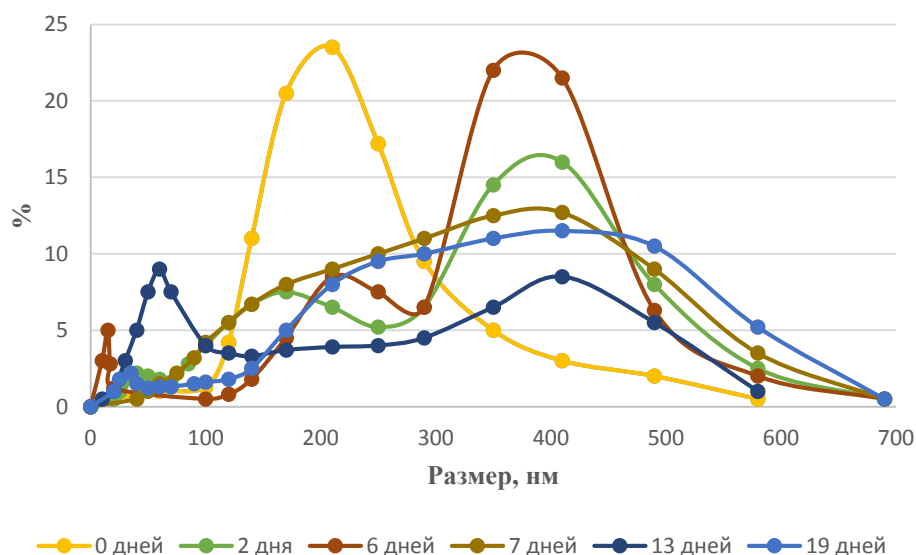


Рисунок 3.2 – Функции распределения частиц по размерам для 1% раствора гибридного реагента в зависимости от времени, прошедшего со дня изготовления

На рисунке 3.3 представлена зависимость электрокинетического потенциала частиц от величины рН в различных водных растворах гибридного реагента.

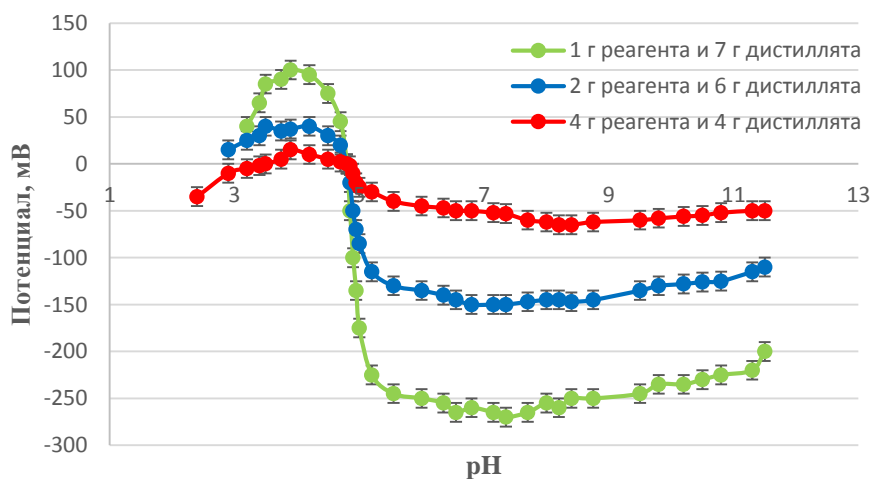


Рисунок 3.3 – Зависимость электрокинетического потенциала частиц от величины рН

В качестве таких растворов были использованы образцы с соотношением количества реагента и дистиллированной воды 2:6, 4:4 и 1:7. Исследования показали, что при рН от 3,5 до 5,5 наблюдается изменение ζ -потенциала частиц в растворах на величину от 100 до -250 мВ. В этом диапазоне рН находится изоэлектрическая точка

растворов $pH_{\text{нэт}} = 4,8$. Также показано, что ζ -потенциал увеличивается с разбавлением реагента при фиксированном pH, что означает большую устойчивость раствора.

3.1.2 Результаты моделирования процесса гидролиза компонента гибридного алюмокремниевого реагента – сульфата алюминия

На основе уравнения (2.6) построены распределения продуктов гидролиза сульфата алюминия в зависимости от равновесного значения pH раствора (рисунок 3.4).

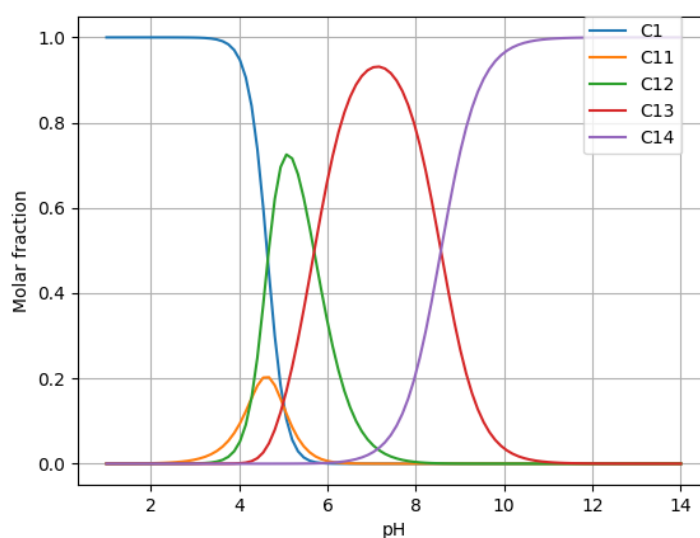


Рисунок 3.4 – Мольная доля продуктов гидролиза сульфата алюминия при различных pH; C1 соответствует концентрации ионов алюминия $(Al(H_2O)_6)^{3+}$, C11 – концентрации $(Al(OH))^{2+}$, C12 – концентрации $(Al(OH)_2)^+$, C13 – концентрации $(Al(OH)_3)^0$, C14 – концентрации $(Al(OH)_4)^-$

Как видно из рисунка 3.4, при значениях $pH < 4$ алюминий в растворе присутствует преимущественно в виде сильно гидратированного иона алюминия – гидроксокомплекса $(Al(H_2O)_6)^{3+}$, а в интервале значений pH от 9 до 10 практически весь алюминий в растворе представлен алюминат-ионом $(Al(OH)_4)^-$. В условиях нейтральной среды $pH = 6-8$ преобладающими соединениями алюминия в растворе являются незаряженные частицы $(Al(OH)_3)^0$. Полученные распределения хорошо согласуются с распределениями гидроксокомплексов алюминия в зависимости от pH раствора, представленными в [99].

На основании уравнений равновесия процесса гидролиза (2.1) - (2.3) и уравнения (2.6) построены графики распределения концентрации продуктов гидролиза сульфата алюминия в зависимости от равновесного значения рН и концентрации растворенной соли алюминия (рисунки 3.5 а, б и рисунок 3.6), из которых можно определить количественное влияние соли $Al_2(SO_4)_3$ на раствор.

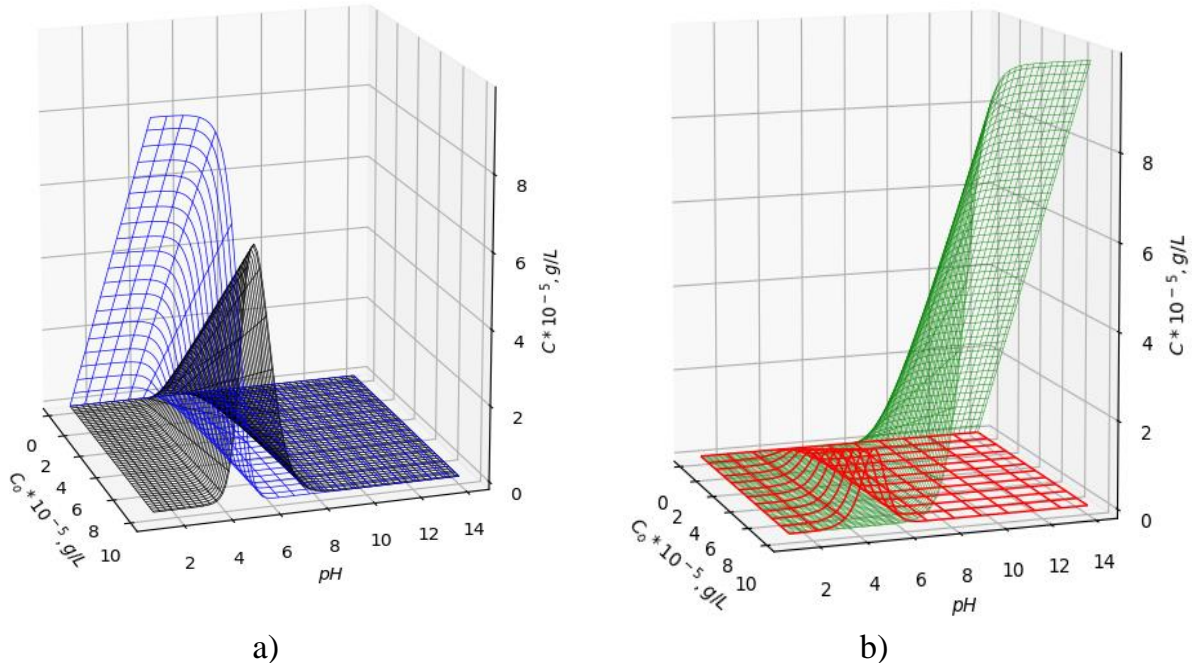


Рисунок 3.5 – График распределения концентрации продуктов гидролиза сульфата алюминия в зависимости от равновесного значения рН и концентрации растворенной соли алюминия; C_0 – концентрация соли алюминия, C1 (синий) соответствует концентрации ионов алюминия $(Al(H_2O)_6)^{3+}$, C11 (красный) – концентрации $(Al(OH))^{2+}$, C12 (черный) – концентрации $(Al(OH)_2)^+$, C14 (зеленый) – концентрации $(Al(OH)_4)^-$

Из рисунков 3.5 а, 3.5 б и 3.6 видно, что характер зависимостей концентраций продуктов гидролиза от рН при малых концентрациях соли алюминия C_0 соответствует зависимостям, представленным на рисунке 3.4. Наиболее интересна зависимость концентрации, образованных незаряженных частиц $(Al(OH)_3)^0$, от равновесного значения рН и концентрации соли алюминия в растворе, представленная на рисунке 3.6. Данные частицы являются активным компонентом процесса коагуляции, влияют на агрегативную устойчивость раствора и кинетику процессов коагуляции-флокуляции.

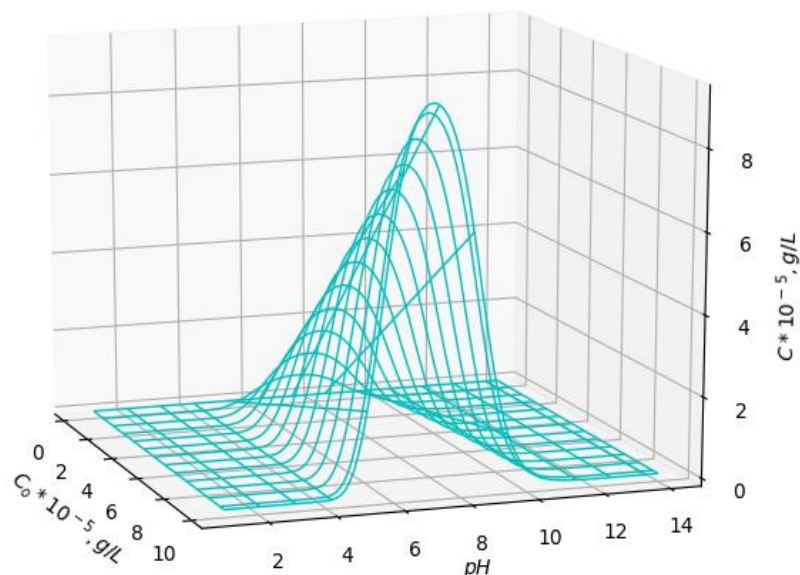


Рисунок 3.6 – График распределения концентрации $(Al(OH)_3)^0$ в зависимости от равновесного значения pH и концентрации растворенной соли алюминия

В результате ступенчатых реакций, описанных уравнениями (2.1) - (2.3), образуются мономерные соединения алюминия, высвобождается протон, и значение pH раствора понижается. Каждая последующая реакция сдвигает pH раствора в кислотную зону. Учитывая это, возможно описать изменение pH среды в зависимости от концентрации $Al_2(SO_4)_3$. На рисунке 3.7 представлен теоретический и экспериментальный график зависимости pH от концентрации $Al_2(SO_4)_3$ в растворе.

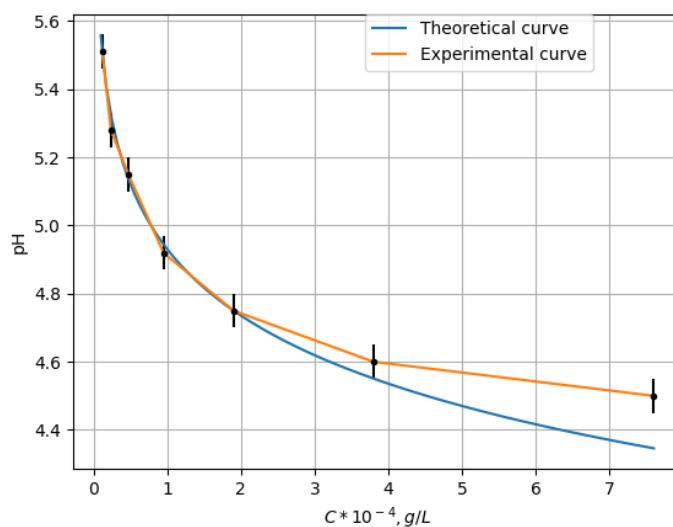


Рисунок 3.7 – График изменения pH раствора в зависимости от концентрации $Al_2(SO_4)_3$ в растворе

Первая экспериментальная точка была получена в растворе с $7,5 \cdot 10^{-4}$ кг сульфата алюминия на 1 м^3 воды, после чего раствор разбавлялся в 2 раза для получения раствора с содержанием сульфата алюминия $3,75 \cdot 10^{-4}$ кг/м³. Процесс повторялся до тех пор, пока содержание $Al_2(SO_4)_3$ не достигло $0,12 \cdot 10^{-4}$ кг/м³. Как видно из рисунка 3.7, отклонение экспериментальных результатов от теоретических не превышает 5%.

Таким образом, экспериментальные исследования по изменению pH раствора в зависимости от концентрации растворенного сульфата алюминия согласуются с численными исследованиями математической модели процесса гидролиза, что позволяет прогнозировать оптимальную дозу реагента для различных начальных концентраций загрязнителей и увеличить эффективность очистки воды.

Полученные результаты позволяют определить диапазон значений pH и доз сульфата алюминия при которых образуется наибольшее количество частиц $(Al(OH)_3)^0$, являющихся активным компонентом процесса коагуляции, влияющих на агрегативную устойчивость коллоидной системы и дальнейшую кинетику процессов коагуляции-флокуляции.

3.2 Экспериментальное исследование процессов очистки модельных растворов с использованием гибридного алюмокремниевого реагента

Для решения задачи выбора дозы реагента и исследования его эффективности в сравнении с прототипом, в работе проведены экспериментальные исследования процессов очистки модельных растворов, имитирующих состав загрязненных вод.

3.2.1 Результаты очистки модельных растворов, содержащих тяжелые металлы и нефтепродукты

Результаты экспериментальных исследований процессов очистки модельных растворов с общим железом, медью и нефтепродуктами гибридным алюмокремниевым реагентом, а также результаты сравнительной очистки реагентом АКФК модельного раствора с медью представлены на рисунке 3.8.

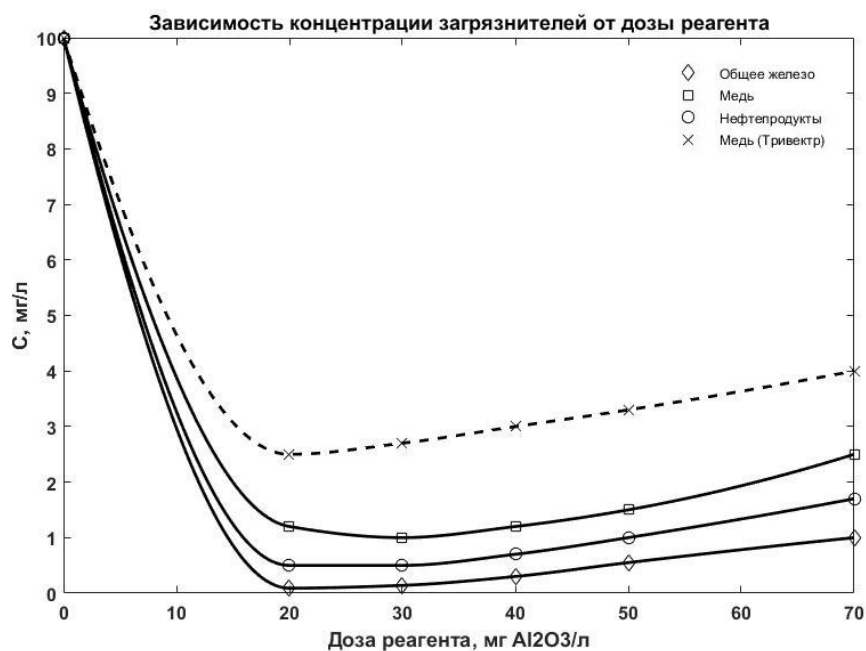


Рисунок 3.8 – Зависимость концентрации загрязнителей от дозы реагента

Установлено, что оптимальной дозой гибридного реагента для очистки воды от общего железа является доза 20-30 мг/л в пересчете на оксид алюминия. При этом степень очистки $\alpha = (C_0 - C_1) / C_0 \cdot 100\%$ (C_0 – начальная концентрация загрязнителя, C_1 – концентрация загрязнителя после очистки) достигает значений свыше 99%. Оптимальная доза для очистки воды от меди и нефтепродуктов также составляет 20-30 мг/л. При этом концентрация меди снижается на 90%, а концентрация нефтепродуктов на 95%. Значения pH, соответствующие данным дозам реагента, находятся в пределах от 6,0 до 8,0, что объясняет наличие экстремума. При больших дозах реагента значения pH снижаются и выходят за оптимальный диапазон, и, следовательно, падает эффективность и степень очистки воды. При дозах менее 20 мг/л коагуляция продуктов гидролиза гибридного реагента не наблюдается, что объясняется более высокими значениями равновесного pH. В этом случае наблюдается зона устойчивости коллоидной системы (добавление электролита при его малых концентрациях не ведет к коагуляции).

Для сравнения: при использовании реагента АКФК степень очистки воды от меди в аналогичных условиях составляет лишь 75% (пунктирная линия на рисунке 3.8), что на 15% меньше.

На рисунке 3.9 представлены соответствующие графики зависимости концентрации остаточного алюминия от дозы реагента в данных растворах.

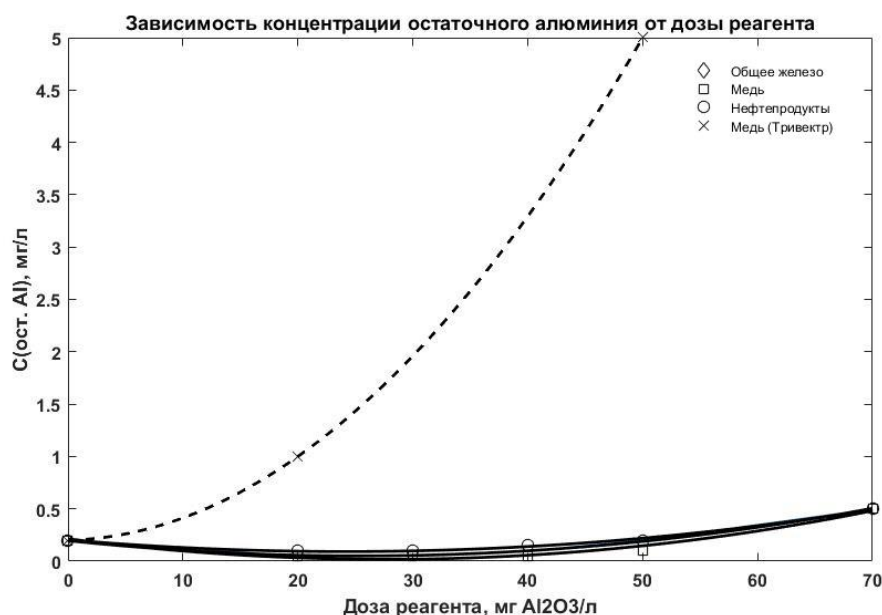


Рисунок 3.9 – Зависимость концентрации остаточного алюминия от дозы реагента

Минимальное значение концентрации остаточного алюминия наблюдается при дозах гибридного реагента 20-30 мг/л. При этом концентрация существенно ниже нормы ПДК для питьевой воды по СанПиН 1.2.3685-21 [94], равной 0,2 мг/л, чего нельзя сказать о реагенте АКФК. При его использовании наблюдается рост концентрации остаточного алюминия в очищенной воде (пунктирная линия на рисунке 3.9).

Предполагается, что снижение концентрации остаточного алюминия реализуется за счет формирования в процессе очистки алюмокремниевых цеолитоподобных структур, а механизм формирования таких структур сходен с механизмом образования синтетических цеолитов.

Предполагаемая схема образования мезопористых алюмокремниевых структур, представлена на рисунке 3.10. Кремнекислородные тетраэдры являются основными структурными единицами (рисунок 3.10, а). Для нейтрализации катиона кремния Si^{4+} необходимы 4 аниона кислорода, которые будут оставлены с зарядом -1 для связи с другими тетраэдрическими группами $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Такие связи будут создаваться посредством объединения атома O^{2-} , находящегося на общей вершине, и будут устойчивыми, позволяя образовывать сложные комплексные анионные радикалы по

вершинам основной структурной единицы (рисунок 3.10, б, в). Возможны различные комбинации основных структурных единиц, например, двойные островные структуры (рисунок 3.10, б), кольцевые структуры, образованные из n тетраэдров (рисунок 3.10, в), непрерывные цепочки, содалитовые ячейки (рисунок 3.10, г).

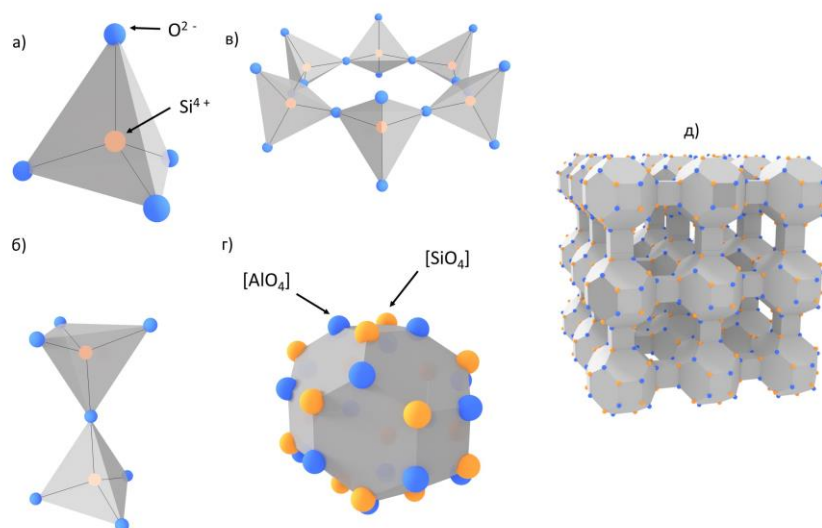


Рисунок 3.10 – Схема образования алюмокремниевых структур,
 а – основная структурная единица силиката $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [100]; б, в – вторичные структуры;
 г – содалитовая ячейка, д – алюмокремниевый каркас типа LTA

Наибольший интерес представляют каркасные фигуры, образованные из кольцевых структур, поскольку они могут создавать массивные объемные цеолитоподобные структуры (рисунок 3.10, д) с помощью 4 кислородных связей на одной из граней. Поскольку атомы Si^{4+} изоморфны по отношению к атомам Al^{3+} , то возможно замещение кремнекислородных тетраэдров на алюмокислородные в каркасных структурах. Это приводит к тому, что $[\text{AlO}_4]$ в комплексном анионном радикале увеличивает его отрицательный заряд, что в свою очередь приводит к необходимости компенсации положительно заряженным одновалентным катионом, например, Na^+ или K^+ [101].

Таким образом, в процессе экспериментальных исследований определены оптимальные дозы реагента при очистке модельных растворов, содержащих тяжелые металлы и нефтепродукты. Кроме того, установлено, что наиболее благоприятные

условия для процесса коагуляции, при применении гибридного реагента, достигаются при нахождении равновесной величины рН очищаемой воды в пределах от 6,0 до 8,0, что подтверждает результаты, полученные при моделировании (подраздел 3.1.2). В этом диапазоне рН полимерные формы активной кремниевой кислоты, имеющие высокий отрицательный заряд, активно адсорбируют, образовавшиеся в результате гидролиза гидроксокомплексы алюминия и катионы металлов загрязнителей. В результате дальнейшего взаимодействия происходит укрупнение дестабилизированных частиц, образование между ними связей и, вследствие изоморфизма алюминия и кремния, формирование алюмокремниевых структур, «захватывающих» загрязняющие вещества. При этом наблюдается не только хемосорбция загрязнителей на поверхности структур, но и объемная сорбция (абсорбция) загрязнителей в их внутреннее пространство. В результате этого происходит интенсивное оседание образовавшихся агломератов, и, как следствие, снижение концентрации остаточного алюминия в очищенной воде.

Исследования показали, что остаточное содержание алюминия в воде после обработки гибридным алюмокремниевым реагентом, при верном выборе дозы не превышает 0,02 – 0,05 мг/л, что косвенно показывает, что алюминий находится в связанном состоянии в виде алюмокремниевых комплексов.

Таким образом, в отличие от сульфата алюминия и реагента АКФК, при очистке вод гибридным алюмокремниевым реагентом, остаточное содержание алюминия в очищенной воде оказывается на порядок ниже и удовлетворяет нормативам ПДК для питьевой воды по СанПиН 1.2.3685-21 [94]. В соответствии с этим при использовании данного реагента для предварительной подготовки воды перед стадией мембранной очистки отсутствует проблема загрязнения поверхности мембран алюминием.

В процессе экспериментальных исследований также установлено, что доза гибридного реагента 20-30 мг/л в пересчете на оксид алюминия для очистки воды от общего железа является оптимальной в широком диапазоне начальных концентраций железа (диапазон от 3 до более 100 ПДК). Степень очистки при этом составляет более 99%. При больших дозах реагента концентрация железа в очищенной воде начинает повышаться и при дозе 50-70 мг/л превышает предельно допустимую. При этом величина рН смещается в более кислотную зону ($\text{pH} < 6$), в растворе преобладают свободные ионы алюминия, что приводит к росту концентрации остаточного алюминия.

При очистке от меди доза гибридного реагента 20-30 мг/л в пересчете на оксид алюминия также является оптимальной в широком диапазоне начальных концентраций меди (диапазон от 2 до 18 ПДК). Наибольший эффект, при котором концентрация меди снижается до минимальных значений достигается для вод с начальным 2 и 4 кратным превышением ПДК. При этом степень очистки достигает значений около 90%. Для вод с начальным 9 и 18 кратным превышением ПДК концентрация меди снижается на 70%, но не опускается ниже предельно допустимой. При больших дозах реагента концентрация меди в очищенной воде, как и в случае с железом начинает повышаться и при дозе 50-70 мг/л в 2 и более раз превышает предельно допустимую. При этом снижается величина водородного показателя ($pH < 6$) и, следовательно, возрастает концентрация остаточного алюминия.

Для экспериментов с другим тяжелым металлом – марганцем, было также подготовлено несколько модельных растворов с различной начальной концентрацией загрязнителя. В процессе очистки установлено, что оптимальная доза реагента для очистки от марганца в широком диапазоне начальных концентраций составляет 20-30 мг/л в пересчете на оксид алюминия.

Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют о высокой эффективности гибридного алюмокремниевого реагента при очистке вод, содержащих тяжелые металлы и нефтепродукты. При этом реагент проявляет не только коагуляционные, но и сорбционные свойства.

3.2.2 Результаты очистки модельных растворов, содержащих соли жесткости

В таблице 3.1 представлены результаты исследований по умягчению сильно жесткой воды с начальной жесткостью 27 Ж°.

Умягчение проводилось тремя различными способами:

1. Добавление в воду 10 мл/л 10% раствора Na_2CO_3 и 30 мг/л (в пересчете на оксид алюминия) рабочего раствора гибридного реагента.
2. Добавление в воду 10 мл/л 10% раствора Na_2CO_3 и 5 мл/л 10% раствора $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$.

3. Добавление в воду 10 мл/л 10% раствора Na_2CO_3 , 5 мл/л 10% раствора $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ и 30 мг/л (в пересчете на оксид алюминия) рабочего раствора гибридного реагента.

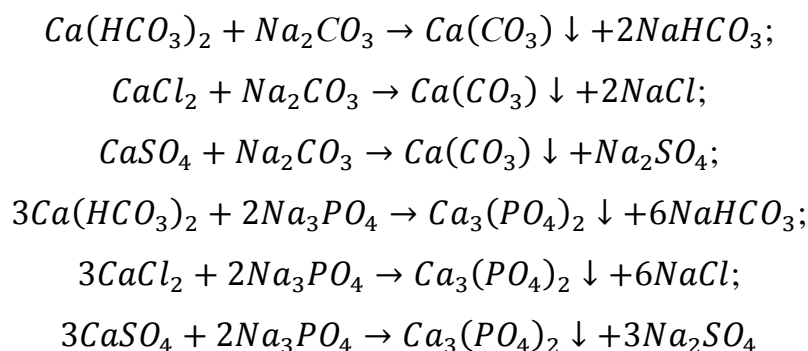
Таблица 3.1 – Результаты умягчения воды

Параметр	Исходная вода	Способ умягчения		
		1	2	3
Жесткость, Ж°	27,0	12,0	4,5	1,0
Фосфаты, мг/л	0,0	0,0	15,0	3,5
Натрий, г/л	0,12	0,4	4,0	0,2
рН	7,61	7,35	8,00	7,50

При добавлении в воду 10 мл/л 10% раствора Na_2CO_3 и 30 мг/л (в пересчете на оксид алюминия) рабочего раствора гибридного реагента жесткость воды снижается с 27 до 12 Ж° (способ 1). При добавлении совместно с 10 мл/л 10% раствора Na_2CO_3 5 мл/л 10% раствора $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ интенсивность осветления резко повышается, при этом жесткость воды снижается до 4,5 Ж° (способ 2). Однако в данном случае наблюдается повышенная концентрация «остаточных» фосфат-ионов в обработанной воде, которая составляет 15 мг/л. При одновременном введении 10 мл/л 10% раствора Na_2CO_3 , 5 мл/л 10% раствора $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ и 30 мг/л (в пересчете на оксид алюминия) рабочего раствора гибридного реагента концентрация солей жесткости снижается до 1 Ж° (способ 3). При этом концентрация фосфат-ионов уменьшается до значения, соответствующего нормативу ПДК для питьевой воды по СанПиН 1.2.3685-21 [94].

Таким образом, в процессе экспериментальных исследований установлено, что степень очистки от солей жесткости сильно зависит от начальной жесткости воды и вида реагентов, вводимых в воду в процессе очистки. Для умягчения сильно жесткой воды (12 Ж° и более) необходимо применять раствор Na_2CO_3 совместно с раствором $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ и гибридного реагента. При этом способе степень очистки достигает значений более 96%. Для умягчения воды средней жесткости (до 12 Ж°) достаточно использовать раствор Na_2CO_3 совместно с гибридным реагентом.

Процесс снижения карбонатной и некарбонатной жесткости по предложенному методу с использованием раствора Na_2CO_3 и раствора $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ описывается следующими реакциями (для магния аналогично):



Использование гибридного реагента позволяет существенно повысить скорость протекания реакций, интенсифицировать процесс очистки, а также снизить содержание натрия и фосфат-ионов, привнесенных в воду при добавлении растворов Na_2CO_3 и $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. При этом возможно получить воду, общая жесткость которой соответствует нормативам ПДК для питьевой воды по СанПиН 1.2.3685-21 [94].

3.2.3 Исследование кинетики осаждения железа (III) и взвешенных веществ

Результаты исследования кинетики осветления модельных суспензий, загрязненных коллоидным железом (III), представлены на рисунке 3.11.

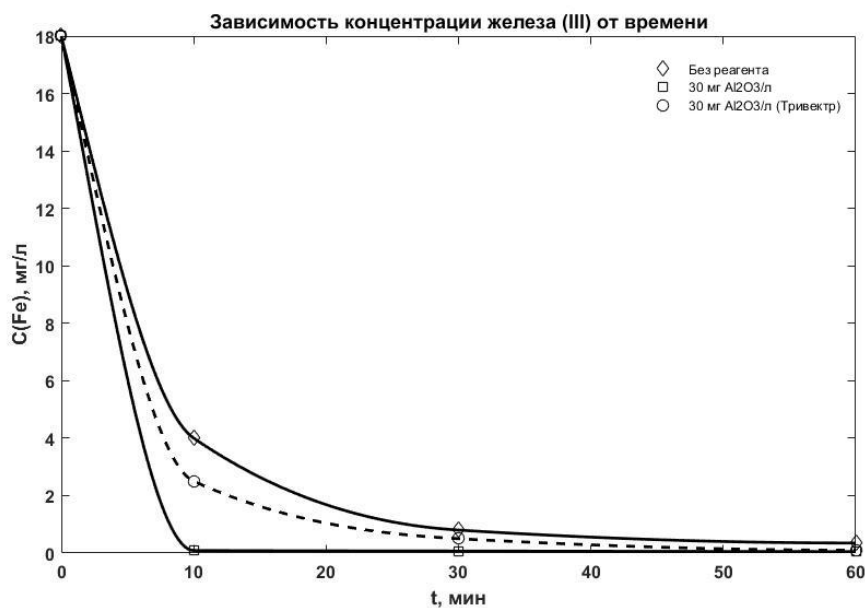


Рисунок 3.11 – Зависимость концентрации железа (III) от времени

На рисунке представлен график зависимости концентрации железа (III) от времени при осветлении модельного раствора, содержащего железо с концентрацией 18 мг/л. Эксперимент проведён в два этапа. На первом этапе исследовалась кинетика осветления раствора без добавления реагента. На втором этапе исследовалась кинетика осветления идентичных растворов с добавлением дозы 30 мг/л гибридного алюмокремниевого реагента и идентичной в пересчете на оксид алюминия дозы реагента АКФК. Пробы воды для анализа отбирались с одного уровня через равные промежутки времени. Выяснено, что при добавлении гибридного реагента концентрация железа (III) за 10 мин снижается на 99,5%, при добавлении реагента АКФК (пунктирная линия на рисунке 3.11) концентрация железа (III) за то же время снижается на 86%. При этом без использования реагентов эффект снижения концентрации на 99,5% достигается за 4 часа. Следовательно, в данном случае гибридный реагент выступает в роли интенсификатора процесса осветления, увеличивая его скорость более чем в 20 раз.

На рисунке 3.12 представлен график зависимости концентрации взвешенных веществ (каолина) от времени осветления при использовании гибридного реагента и реагента АКФК при их идентичной дозе 30 мг/л (в пересчете на оксид алюминия), а также при самопроизвольном гравитационном осаждении.

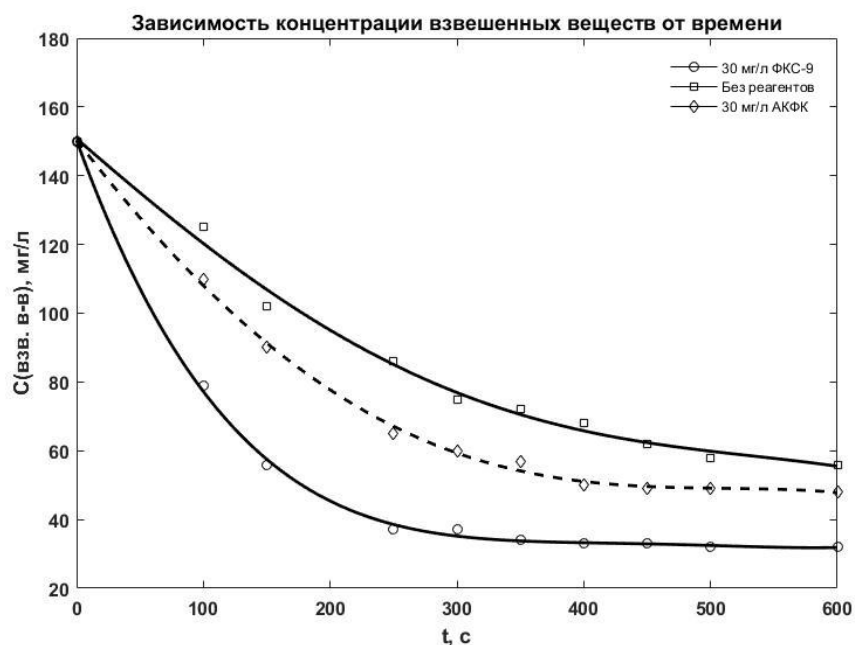


Рисунок 3.12 – Зависимость концентрации взвешенных веществ (каолина) от времени

Видно, что наиболее высокая степень осветления достигается в случае применения гибридного реагента (30 мг/л). Уже через 10 минут после введения реагента концентрация каолина от начальной 150 мг/л составляла менее 40 мг/л, в то время как при использовании реагента АКФК концентрация составляла около 60 мг/л. Это свидетельствует о более высокой эффективности использования гибридного реагента в качестве интенсификатора процесса осветления глиносодержащих вод, чем реагента АКФК.

Таким образом, степень осветления воды, содержащей Fe(III) и взвешенные вещества (каолин) при использовании гибридного алюмокремниевого реагента, за фиксированное время выше чем у прототипа (промышленного аналога) на 13,5% и 14% соответственно.

3.3 Расчет водоводяного и водовоздушного эжекторов

На основании зависимостей (2.7) – (2.18) был проведен эмпирический расчет водоводяного и водовоздушного эжекторов. Результаты расчета представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты расчета эжекторов

Показатель	Эжектор	
	Водоводяной	Водовоздушный
Объемный расход воды Q_p , м ³ /ч	0,200	0,195
Объемный расход инжектируемой среды Q_n , м ³ /ч	0,010	0,143
Коэффициент инжекции U_0	0,05	0,73
Коэффициент расширения камеры смещения f_0	1,55	4,16
Давление воды на входе $P_p \cdot 10^5$, Па	4,0	4,0
Давление смеси на выходе $P_e \cdot 10^5$, Па	2,4	1,0
Давление инжектируемого потока $P_n \cdot 10^5$, Па	1,00	0,05
Диаметр рабочего сопла $d_c \cdot 10^{-3}$, м	2,0	1,6

Продолжение таблицы 3.2

Диаметр проточной камеры $d_k \cdot 10^{-3}$, м	2,5	3,3
Длина проточной камеры $l_k \cdot 10^{-3}$, м	38,7	33,0
Расстояние до проточной камеры $l_c \cdot 10^{-3}$, м	15,0	5,0
Число кавитации χ	–	1,1
Число Рейнольдса Re	35 300	–

В результате эмпирического расчета были оценены предварительные геометрические параметры водоводяного эжектора и давление на выходе (d_c, d_k, l_k, l_c, P_e). Диаметр сопла водоводяного эжектора d_c выбирался исходя из необходимого условия турбулентности потока ($Re \gg Re_{кр}$) с целью реализации интенсивного перемешивания реагента и воды и увеличения скорости коагуляции. Как видно из таблицы, число Рейнольдса при заданном объемном расходе воды и диаметре сопла существенно превышает критическое значение, что свидетельствует о турбулентности течения.

Также были оценены предварительные геометрические параметры водовоздушного эжектора и объемный расход инжектируемой среды (d_c, d_k, l_k, l_c, Q_n). Оценка режима гидродинамической кавитации в водовоздушном эжекторе осуществлялась на основе расчета числа кавитации χ . Как видно из таблицы, число кавитации при заданном объемном расходе воды, давлении на входе в эжектор и диаметре сопла составило 1,1, что практически соответствует кавитационному (двухфазному) течению.

Для более полного понимания процессов, происходящих внутри эжекторов, и ответа на принципиальный вопрос будут ли работать эжекторы с такой геометрией, было проведено моделирование устройств методами численной гидрогазодинамики с учетом граничных условий и рассчитанных геометрических параметров. Результаты моделирования водоводяного эжектора представлены на рисунках 3.13 и 3.14.

На рисунке 3.13 изображен профиль давлений водоводяного эжектора. Видно, что при движении потока вдоль эжектора падение давления составляет порядка $3 \cdot 10^5$ Па, причем на выходе из сопла наблюдается минимальное значение давления, меньшее, чем атмосферное, благодаря чему осуществляется приток вещества через инжектирующий патрубок эжектора.

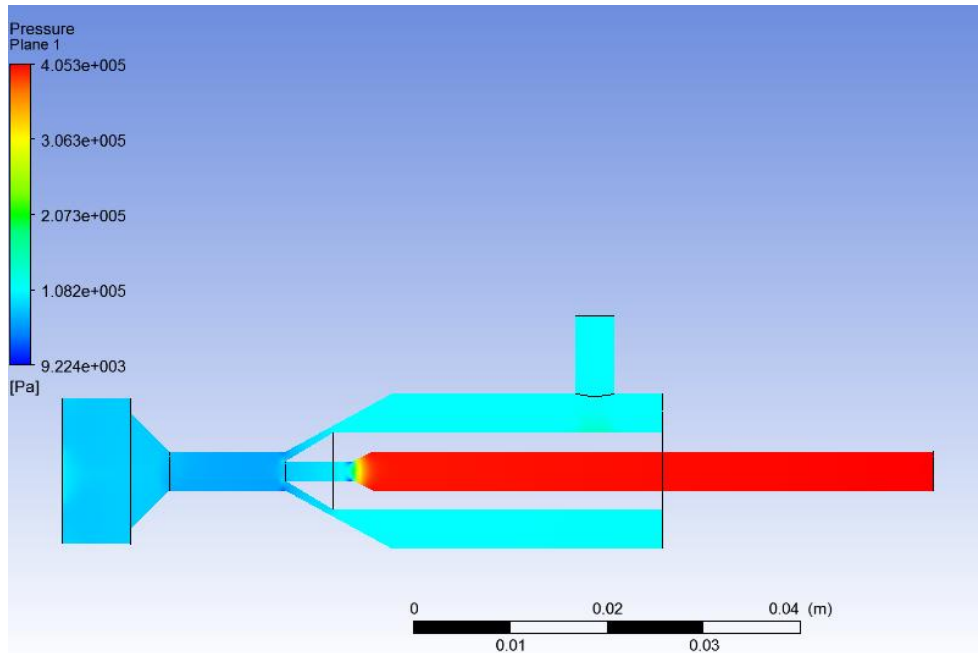


Рисунок 3.13 – Профиль давлений водоводяного эжектора

На рисунке 3.14 показан профиль скоростей водоводяного эжектора. Максимальную скорость вода имеет на выходе из сопла, после чего по мере приближения к диффузору эжектора скорость потока уменьшается.

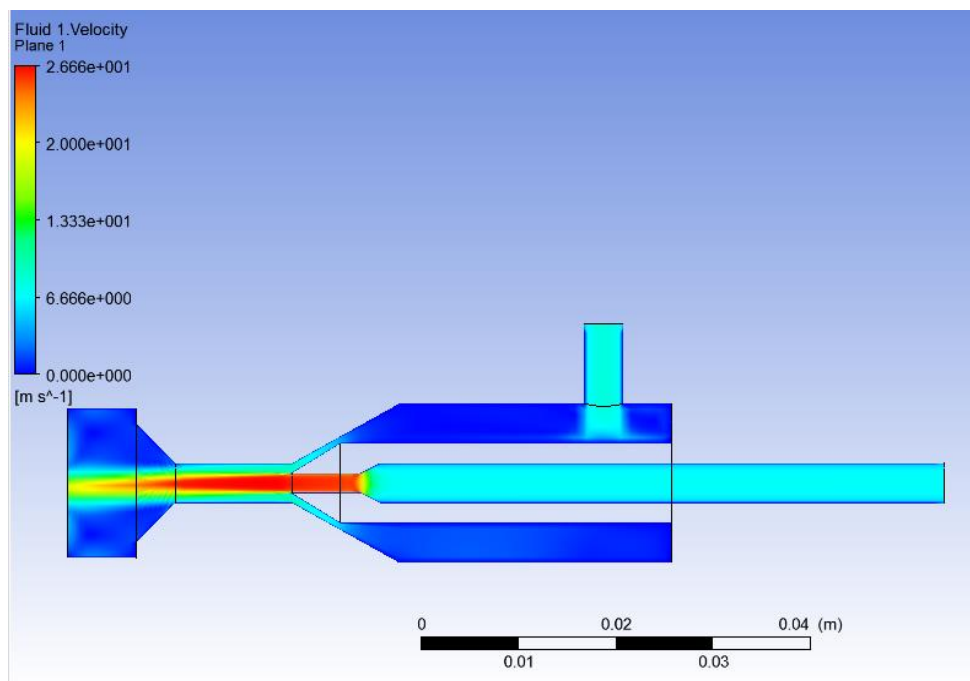


Рисунок 3.14 – Профиль скоростей водоводяного эжектора

Таким образом, в результате моделирования водоводяного эжектора установлено, что для заданных граничных условий (давления на входе в эжектор P_p , давления инжектируемого потока P_n , а также активного Q_p и инжектируемого потоков Q_n), рассчитанные геометрические параметры эжектора (таблица 3.2) позволяют обеспечить необходимый коэффициент инжекции.

Результаты моделирования водовоздушного эжектора представлены на рисунках 3.15 и 3.16. На рисунке 3.15 изображено соотношение объемных долей воды и воздуха в водовоздушном эжекторе при открытом инжектирующем клапане, полученное в результате моделирования.

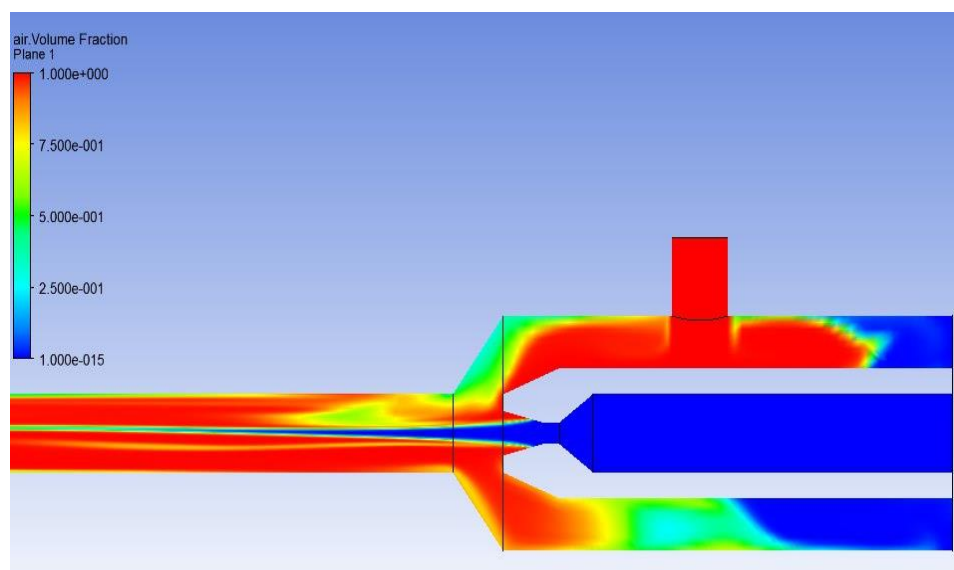


Рисунок 3.15 – Объемные доли воды (синий) и воздуха (красный)

Видно, что в эжекторе происходит интенсивное инжектирование воздуха, приводящее к возникновению сжатой водовоздушной эмульсии в смесительной камере (красный цвет соответствует доле газовой фазы – 100%, жидкой – 0%; синий цвет – доле газовой фазы 0%, жидкой – 100%). На рисунке 3.16 показана область образования кавитации в водовоздушном эжекторе. Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление жидкости становится ниже некоторого критического значения. На рисунке 3.16 красный цвет соответствует доле жидкой фазы равной 100%, газовой – 0%. Видно, что в некоторой области на выходе из сопла наблюдается двухфазное состояние (доля жидкой фазы 60%, доля газовой фазы 40%) т.е. образование кавитационного факела, что свидетельствует о наличии кавитации в данной геометрии.

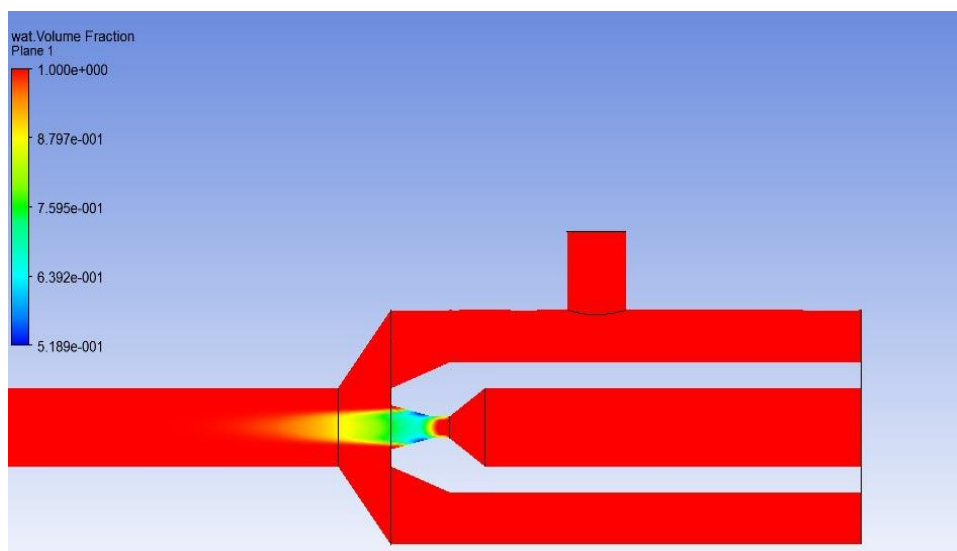


Рисунок 3.16 – Область образования кавитации в водовоздушном эжекторе

В результате численного моделирования были проверены геометрические параметры водовоздушного эжектора, полученные при предварительном эмпирическом расчете. Рассчитанные параметры эжектора (таблица 3.2) позволяют обеспечить необходимый коэффициент инжекции.

Таким образом, на основании результатов предварительного эмпирического расчета и численного моделирования, была подтверждена возможность создания водоводяного и водовоздушного эжекторов, которые при заданных внешних параметрах (давление, расход) и рассчитанных геометрических параметрах могли бы обеспечить необходимый коэффициент инжекции по реагентам и воздуху, а также режим гидродинамической кавитации. После этого была разработана конструкторская документация и произведено изготовление эжекторов.

3.4 Результаты экспериментальной оценки коэффициента инжекции водоводяного эжектора

На рисунках 3.17 и 3.18 представлены, полученные в результате эксперимента, зависимости активного и инжектируемого потоков от давления на входе в водоводяной эжектор при открытом регулировочном клапане 7 (см. рисунок 2.2).

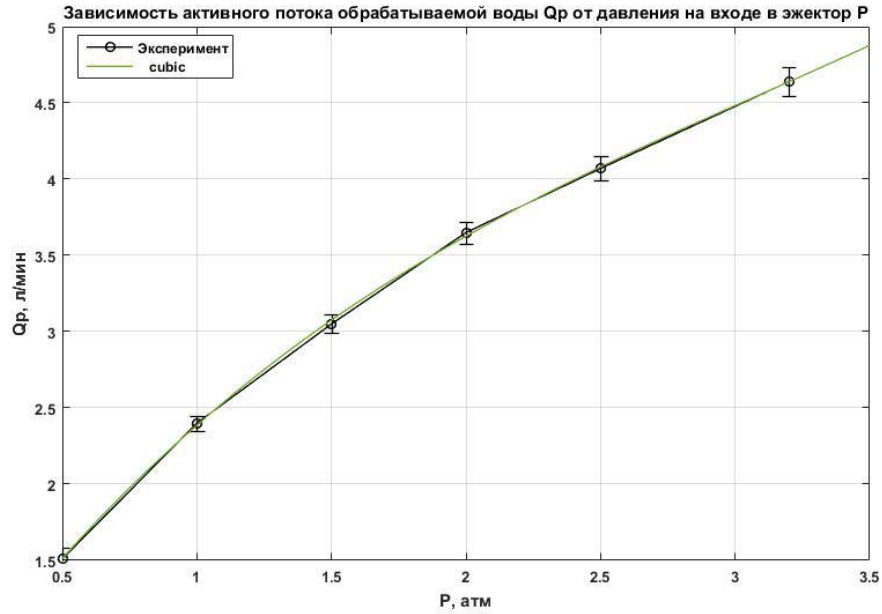


Рисунок 3.17 – Зависимость активного потока от давления на входе в эжектор

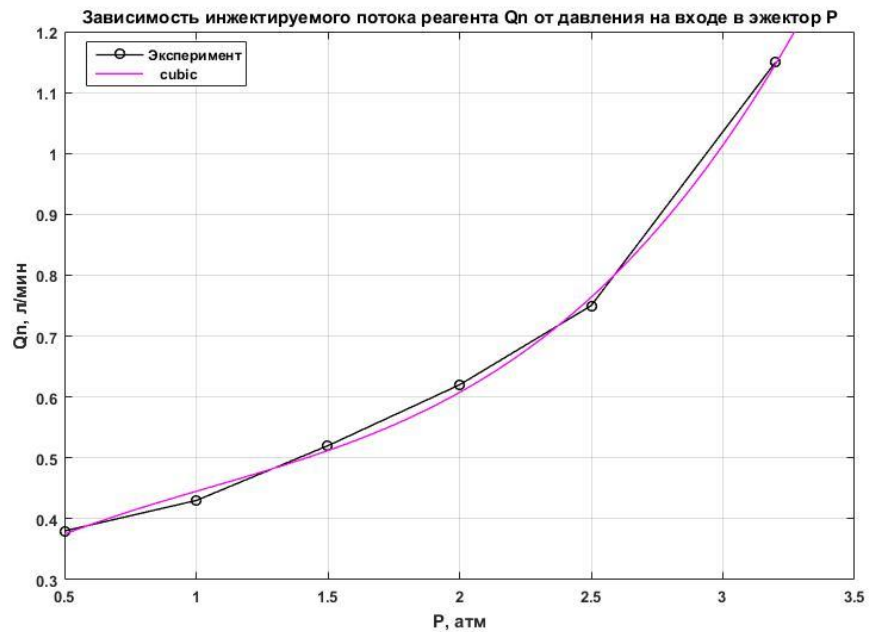


Рисунок 3.18 – Зависимость инжектируемого потока от давления на входе в эжектор

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что при увеличении давления пропорционально растет активный и инжектируемый поток, причем характер роста потоков различный. Следствием этого является вид результирующего графика зависимости коэффициента инжекции U_0 водоводяного

эжектора от давления на входе в эжектор. График представлен на рисунке 3.19. При первоначальном увеличении давления от 0,5 до 1 атм коэффициент инжекции начинает снижаться, достигая минимума при значении избыточного давления 1,5 атм. При дальнейшем увеличении давления коэффициент инжекции остается постоянным и лишь при значениях избыточного давления свыше 2,0 атм коэффициент инжекции начинает повышаться до более высоких значений, что связано с резким увеличением потока инжектируемой среды за счет большего разрежения, создаваемого эжектором.

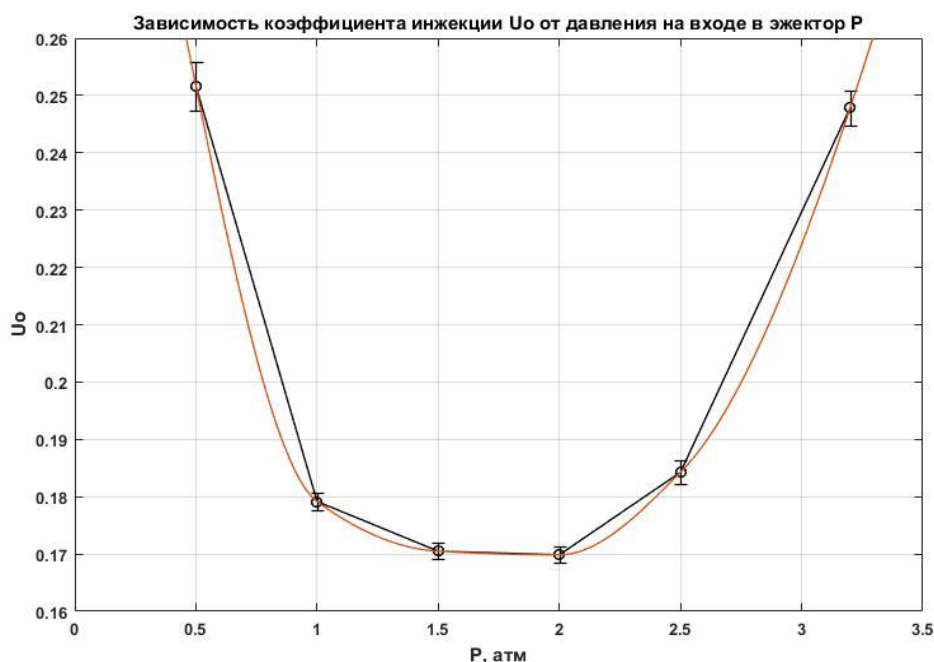


Рисунок 3.19 – Зависимость коэффициента инжекции от давления на входе в эжектор

Таким образом, регулировкой давления на входе в эжектор, регулируется поток воды, который требуется очистить за единицу времени, а также соответствующий этому потоку объем инжектируемой среды (реагентов), требуемой для очистки. Для установления нужного порядка коэффициента инжекции, т.е. для снижения величины инжектируемого потока реагентов также может использоваться регулировочный клапан 7. Путем частичного перекрытия клапана 7 можно получить семейство кривых, подобных изображенной на рисунке 3.19, отличающихся диапазоном значений коэффициентов инжекции. Данные кривые будут расположены ниже, т.к. изображенная на графике кривая получена при полностью открытом регулировочном клапане 7 и, следовательно, соответствует максимальным значениям потоков реагентов.

В результате экспериментов также выяснено, что коэффициент инжекции U_0 практически не зависит от величины противодействия для приемной емкости, глубина которой не превышает одного метра (рисунок 3.20).

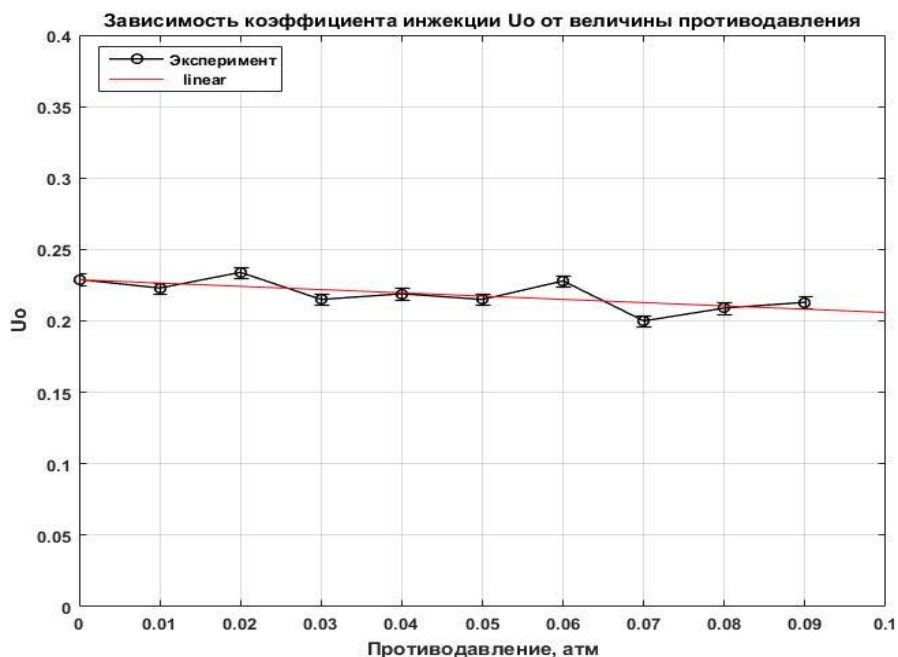


Рисунок 3.20 – Зависимость коэффициента инжекции от величины противодействия

На основании результатов экспериментальных исследований водоводяного эжектора можно заключить, что изготовленное устройство является более производительным, чем предсказано расчетно ($U_{\text{РАСЧЕТН.}}^{\text{MAX}} = 0,05$; $U_{\text{ЭКСП.}}^{\text{MAX}} = 0,225$ при давлении 4 атм). Разработанный эжектор может охватывать более широкий диапазон значений величин потоков инжектируемых реагентов. Величины потоков могут варьироваться от десятков миллилитров до более чем литра в минуту. Это дает возможность использовать при очистке как разбавленные, так и концентрированные растворы реагентов.

4 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗЦА МОБИЛЬНОЙ МЕМБРАННОЙ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ

4.1 Разработка блока предварительной подготовки воды

В связи с тем, что недостаточное либо избыточное количество реагента, введенного в очищаемые воды, приводит к значительному снижению степени очистки, необходимо применение эффективного устройства дозирования реагента. Кроме того, важным фактором является режим перемешивания, интенсификация процесса реагентной очистки воды. Ввиду конструктивных особенностей и недостатков существующих устройств для дозирования и смешивания жидкостей, в том числе эжекционного типа, они не могут быть применены в разрабатываемой установке.

Автором данной работы было разработано и запатентовано новое устройство дозирования и смешения реагентов [102]. Для повышения степени очистки воды, снижения удельных энергозатрат и увеличения производительности установки введение реагентов и смешивание с очищаемой водой предлагается осуществлять в интенсивном гидродинамическом поле, создаваемом струйными смесителями – эжекторами. В качестве элемента для дозирования и смешивания реагентов с водой предложено использовать водоводяной эжектор. Для окисления примесей загрязненных вод кислородом воздуха, а также обеззараживания воды предложено использовать водовоздушный эжектор, работающий в режиме гидродинамической кавитации. Такая реагентная подготовка должна позволить произвести эффективный перевод большинства основных загрязняющих веществ в легко удаляемую твердофазную взвесь, снизить влияние концентрационной поляризации и сделать возможным дальнейшую очистку мембранными методами. Кроме того, использование эжекторов должно обеспечить надежность и компактность системы перемешивания, поскольку в них отсутствуют движущиеся части, и эжекторы имеют относительно небольшие размеры.

На рисунке 4.1 приведена принципиальная гидравлическая схема блока предварительной подготовки воды на основе устройства дозирования и смешения реагентов, включающего разработанные эжекторы.

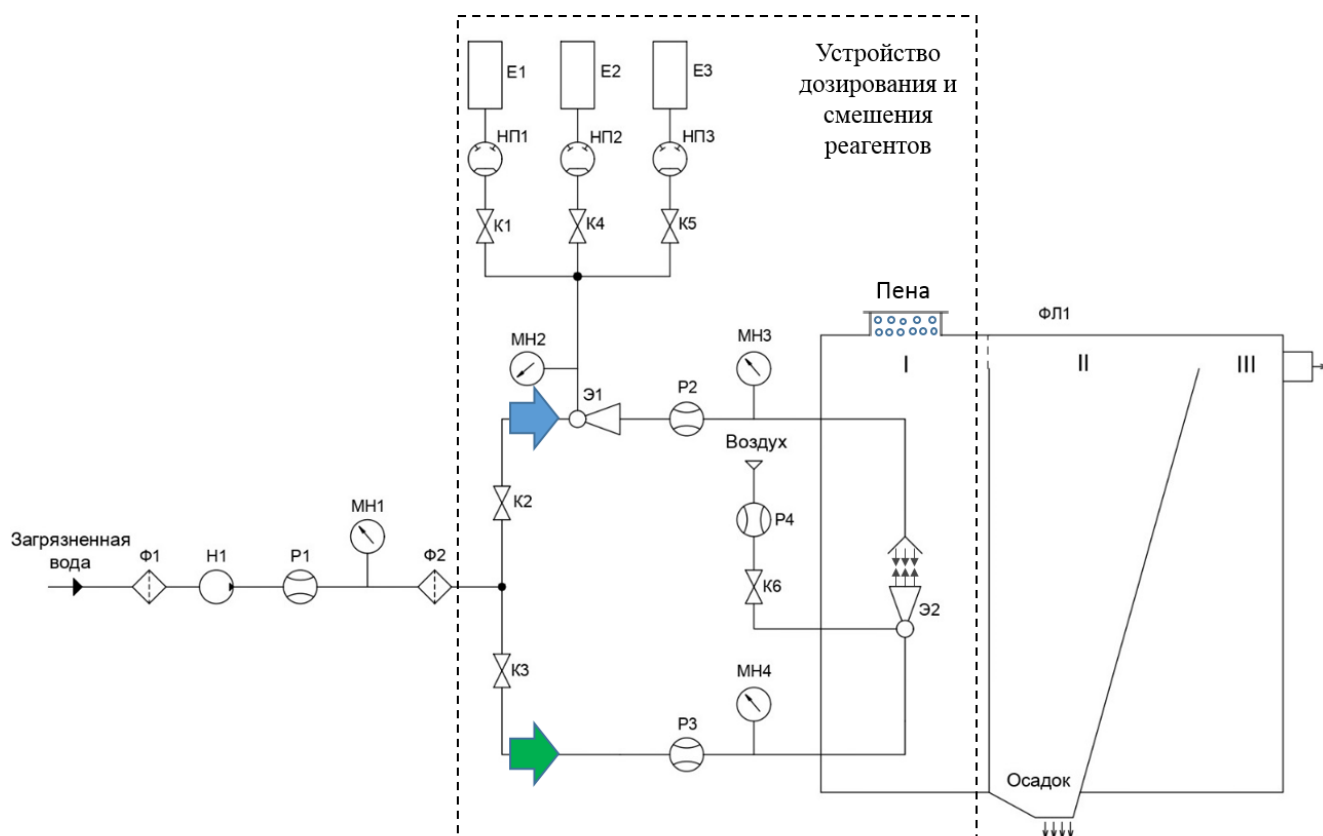


Рисунок 4.1 – Принципиальная гидравлическая схема блока предварительной подготовки: Ф1...Ф2 - фильтр; Н1 - центробежный насос; НП1...НП3 - перистальтические насосы; Р1...Р4 - расходомер; МН1...МН4 - манометр; Е1...Е3 - емкость; К1...К6 - кран; Э1, Э2 - эжектор; ФЛ1 - флотатор

Блок предназначен для удаления грубодисперсных частиц, а также укрупнения и последующего извлечения тонкодисперсных загрязнений различной природы. Фильтры механической очистки Ф1 и Ф2 устанавливаются для очистки обрабатываемой воды от грубодисперсных частиц, таких как песок, ил, глина. Сетчатый фильтр грубой очистки Ф1 предназначен для удаления крупных механических частиц и устанавливается перед входным всасывающим насосом Н1. Другой магистральный фильтр механической очистки Ф2 с меньшей пропускающей способностью предназначен для удаления более мелких частиц и устанавливается после входного насоса Н1. При выходе из насоса поток воды посредством Т-образного разветвителя (тройника), установленного на напорном трубопроводе, разделяется на два потока в объемном соотношении 1:4, 1:3 либо 2:3. Величины каждого из потоков регулируются кранами К2 и К3, которые также

служат для поддержания оптимального давления в линиях каждого из трубопроводов. Каждая из линий трубопровода снабжена контрольно-измерительными приборами: манометрами и расходомерами.

Поток воды меньшего объема (синяя стрелка), проходящий по трубопроводу ввода реагентов, регулируется краном К2. Линия трубопровода ввода реагентов блока предварительной подготовки оснащена водоводяным эжектором Э1, работающим в режиме дозатора и смесителя реагентов с обрабатываемой водой. За счет снижения давления в камере смешения эжектора при прохождении потока воды через эжектор создается разрежение и происходит приток растворов реагентов из емкостей Е1, Е2 и Е3. Смешанный поток реагентов с водой направляется в реакционную камеру флотатора ФЛ1, внутри которой он истекает в полость камеры через направленный вертикально вниз коленообразный патрубок, снабженный на выходе диффузором. При разработке конструкции флотатора учитывалось, что коэффициент инжекции практически не меняется при изменении глубины погружения диффузора в реакционную камеру флотатора (рисунок 3.20).

Поток воды большего объема (зеленая стрелка), проходящий по трубопроводу кавитационной обработки воды, регулируется краном К3. Проходя по трубопроводу поток воды поступает в нижнюю входную часть реакционной камеры флотатора ФЛ1, где непосредственно в камере флотатора установлен водовоздушный эжектор Э2. В водовоздушном эжекторе в поток обрабатываемой воды через патрубок ввода воздуха из атмосферы инжектируется воздух. Объемный расход воздуха регулируется краном К6, а его величина определяется при помощи ротаметра Р4. Эжектор работает в кавитационном режиме, позволяющем проводить обеззараживание воды за счет ударных волн, образующихся при схлопывании кавитационных пузырьков.

Таким образом в реакционной камере флотатора ФЛ1 происходит соударение и эффективное смешивание потоков обеих линий трубопровода, благоприятствующее быстрому распределению реагентов во всем объеме обрабатываемой воды и образованию скоагулированных хлопьев, которые удаляются в виде флотошлама (пены) в верхней части зоны флотации. Рабочая камера флотатора разделена на три зоны. В зоне флотации I происходит удаление загрязнений (флотоагрегатов), всплывающих с пузырьками воздуха, далее вода попадает в зону формирования и осаждения хлопьев

осадка II с последующим его удалением. Далее осветленная вода поступает в зону предварительной фильтрации III. Общее время пребывания воды в камере флотатора составляет не более 15 мин. В результате весь получаемый флотошлам и осадок направляется на утилизацию, а осветленная вода поступает в блок мембранной очистки.

Блок предварительной подготовки содержит три емкости E1, E2 и E3. Емкость E1 предназначена для рабочего раствора извести (известкового молока), а емкость E3 для дополнительного реагента (например, для умягчения воды). Емкость E2 предназначена для гибридного алюмокремниевого реагента. Гибридный реагент заправляется в емкость E2 в виде готового рабочего раствора с необходимой концентрацией (10%). Все емкости оснащены уровнемерами жидкости. В зависимости от состава, концентрации загрязнений, показателя pH и других характеристик очищаемой воды, ввод растворов извести и дополнительного реагента осуществляют при необходимости. Расход рабочих растворов извести, гибридного реагента и дополнительного реагента регулируется кранами K1, K4 и K5 соответственно. В качестве дозатора и смесителя с водой растворов извести, гибридного реагента и дополнительного реагента используется водоводяной эжектор Э1. Для обеспечения стабильного режима работы и нивелирования фактора изменения гидростатического напора во всасывающей патрубке водоводяного эжектора Э1 при снижении уровня растворов реагентов в емкостях E1, E2 и E3 используются перистальтические насосы НП1, НП2 и НП3.

4.2 Разработка блока мембранной очистки

Разрабатываемая мобильная мембранная установка должна быть предназначена для очистки загрязненных вод произвольного, сложного состава с многократным превышением ПДК [94] по основным загрязнителям. Кроме того, к установке предъявляются дополнительные требования по массогабаритным показателям. Она должна быть предназначена для размещения в автомобилях и получения чистой воды в полевых условиях и условиях ЧС. Для доведения показателей качества воды до требуемых характеристик после блока предварительной подготовки воды в работе предложено использовать блок мембранной очистки на основе технологии микрофильтрации и технологии обратного осмоса.

Принципиальная гидравлическая схема блока мембранной очистки представлена на рисунке 4.2.

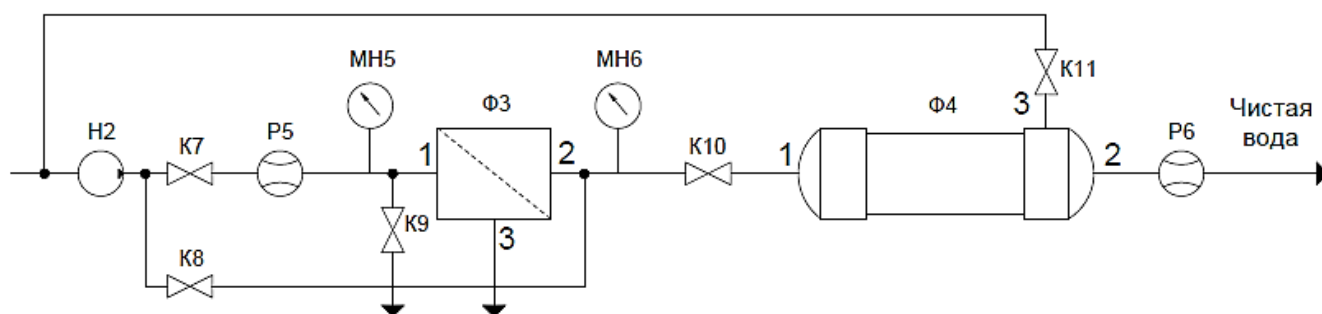


Рисунок 4.2 – Принципиальная гидравлическая схема блока мембранной очистки:

Н2 - насос; Р5, Р6 - расходомер; МН5, МН6 - манометр; Ф3 - устройство микрофльтрации, Ф4 - устройство обратного осмоса; К7...К8 - кран

Блок мембранной очистки включает устройство микрофльтрации Ф3 и устройство обратного осмоса Ф4. Технология микрофльтрации выбрана в связи с необходимостью извлечения, укрупненных в результате реагентной обработки тонкодисперсных и коллоидных примесей с размерами порядка 10^{-5} - 10^{-7} м, и отделения их от жидкой фазы. Устройство микрофльтрации изображено на рисунке 4.3.

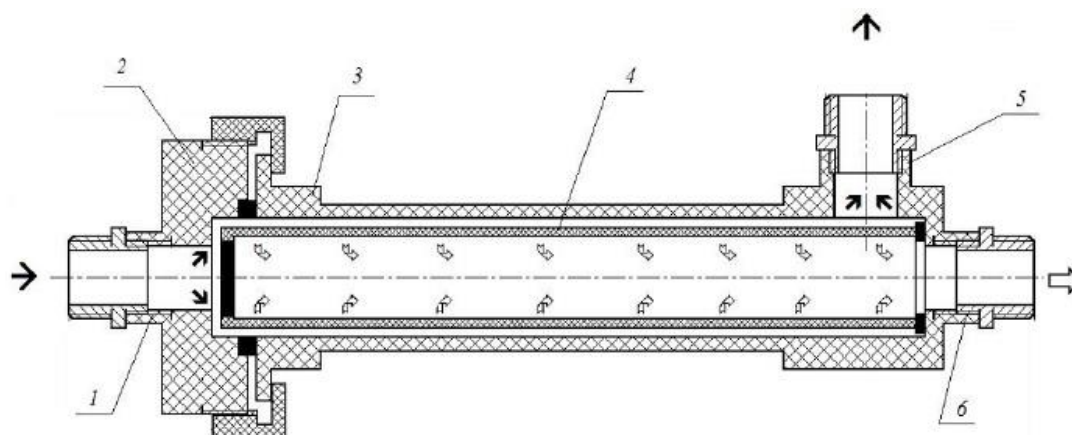


Рисунок 4.3 – Устройство микрофльтрации

Устройство представляет собой цилиндрический сосуд, включающий корпус 3, крышку 2, фильтроэлемент 4 с мембраной, расположенной снаружи трубки, а также патрубки подвода питательной воды 1, вывода пермеата 6 и концентрата 5.

Принцип работы устройства заключается в следующем. Вода под давлением (около $6 \cdot 10^5$ Па) попадает через патрубок 1 в зазор между корпусом фильтра 3 и фильтроэлементом с мембраной 4. Проходя через поры мембраны, загрязненная вода очищается и через отводной патрубок вывода пермеата 6 выходит в очищенном виде. Загрязняющие вещества задерживаются на поверхности селективного слоя мембраны и смываются через патрубок вывода концентрата 5. Удельная производительность устройства зависит от степени загрязненности воды. Если она составляет около 50% расхода питательной воды, то потеря давления не превышает $0,5 \cdot 10^5$ Па. Это дает возможность использовать устройство обратного осмоса без дополнительных насосов. Регенерация устройства осуществляется при снижении расхода более чем на 30% путем обратной промывки. Промывная вода подается в патрубок 6, выход промывной воды осуществляется через патрубок 5. Длительность регенерации составляет около 1 минуты, перепад давления при регенерации составляет до $2,5 \cdot 10^5$ Па. Периодичность регенерации зависит от степени загрязненности воды и в среднем составляет 100 часов.

В устройстве микрофильтрации используется мембрана, изготовленная Институтом структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН) по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из пористого карбида титана TiC с нанесенным селективным слоем. Тонкость фильтрации мембраны составляет около 0,3 мкм. Выбор данных мембран обоснован тем, что они обладают высокими показателями по основным фильтрационным характеристикам и регенерируемости. Кроме этого мембраны на основе карбида титана обладают высокой коррозионной и термической стойкостью.

После устройства микрофильтрации очищенная от взвесей вода поступает в устройство обратного осмоса Ф4. Устройство применяется в тех случаях, когда солесодержание очищенной воды после стадии микрофильтрации не удовлетворяет заданным требованиям и предназначено для очистки воды от растворенных солей. При этом пермеат устройства обратного осмоса является конечным продуктом (чистая вода), а концентрат поступает на вход устройства микрофильтрации либо сбрасывается. В данной работе в качестве фильтрующего элемента в устройстве обратного осмоса использована стандартная мембрана, выполненная из тонкопленочного полиамидного композита (Hunan Ovay Technology Co., Ltd., Китай).

4.3 Разработка экспериментального образца мобильной мембранной установки очистки воды

В соответствии с принципиальными гидравлическими схемами блоков предварительной подготовки и мембранной очистки (рисунок 4.1 и 4.2) разработана конструкторская документация и смонтирован экспериментальный образец мобильной установки (рисунок 4.4).



Рисунок 4.4 – Экспериментальный образец мобильной установки

Установка имеет производительность до 200 л/ч и позволяет проводить очистку вод различной степени загрязненности, а также исследовать степень очистки на разных стадиях.

В таблице 4.1 приведены основные характеристики разработанного экспериментального образца в сравнении с аналогами.

Таблица 4.1 – Характеристики мобильных станций очистки воды

Показатель	Станция комплексной водоочистки «КОВ-1,0» ¹	BLUE B POWER, <i>EMWG Srl.</i> (Италия) ²	Мобильная мембранная установка водоочистки
Удельные энергозатраты, кВт·ч/м ³	4,0	6,0	2,6
Габаритные размеры, м	3,0×2,5×2,6	1,1×2,8×1,4	2,1×0,8×1,1
Занимаемый объем, м ³	19,5	4,4	1,9
<p>¹ Группа предприятий «ГИРД»: официальный сайт. https://gird.ru/cat/spectekhnika/peredvizhnye-laboratorii/stancija-kompleksnoj-vodoochistki-serii-kov/</p> <p>² EMWG S.r.l. https://www.emwg.eu/en/products/9-mobile-drinking-water-treatment-plants/8-blue-b-power.html</p>			

На основе приведенных данных можно заключить, что разработанный образец мобильной установки имеет меньшие габаритные размеры, чем приведенные аналоги, а также требует значительно меньших (от 1,5 до 2,5 раз) удельных энергозатрат. Это достигается благодаря простоте конструкции, отсутствию энергозатратных элементов (за исключением насосов), а также использованию эжекционных смесителей, не требующих дополнительных энергозатрат на дозирование и перемешивание реагентов.

Кроме того, в установке предусмотрен блок обработки осадка, предназначенный для сбора и последующего обезвоживания скоагулированных взвесей и концентратов после блока предварительной подготовки, а также блока мембранной очистки. Блок обработки осадка представляет собой обезвоживатель мешкового типа, в котором осадок вод по напорному трубопроводу поступает в приёмную камеру фильтра, откуда через сливную горловину – в мешок из нетканого материала, а отфильтрованная вода

сливается в придонный сборник. По мере заполнения шламом мешок снимается и вывозится на утилизацию.

Стоит отметить, что большинство существующих мобильных станций и установок очистки воды относятся к контейнерному типу, что существенно затрудняет их транспортировку и монтаж, а также заметно увеличивает их стоимость. Что касается разработанной установки, то она может помещаться в автомобили и использоваться экстренными службами для очистки различных видов вод при ликвидации последствий ЧС. При этом монтаж частей установки в местах проведения очистки будет занимать не более 5 мин, а время выхода на рабочий режим не более 15 минут.

4.4 Результаты исследовательских испытаний экспериментального образца мобильной мембранной установки очистки воды на модельных и реальных водах

С целью проверки разработанного экспериментального образца мобильной установки и соответствия показателей очищенной воды нормативам СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» в работе проведены испытания по очистке модельных растворов и реальных загрязненных вод.

4.4.1 Испытание на модельных растворах

В результате исследований, представленных в главе 3, были определены оптимальные дозы гибридного реагента для очистки воды от тяжелых металлов, которые составили 10-15 мл/л 10% раствора (20-30 мг/л в пересчете на оксид алюминия). В соответствии с этим, для проведения повторных исследований по очистке воды от тяжелых металлов на установке, был выбран коэффициент инжекции водоводяного эжектора 0,010 – 0,015. Для проведения повторных исследований по очистке воды от нефтепродуктов был выбран коэффициент инжекции 0,025 – 0,035. Для очистки воды от солей жесткости на инжектирующий вход водоводяного эжектора подавалась доза 10 мл/л 10% раствора Na_2CO_3 и доза 15 мл/л (30 мг/л в пересчете на оксид алюминия) рабочего раствора гибридного реагента.

4.4.1.1 Исследование очистки от тяжелых металлов

Результаты исследований очистки модельного раствора, содержащего тяжелые металлы, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты очистки модельного раствора, содержащего тяжелые металлы

Параметр	Ед. изм.	Зона отбора пробы воды			Значение норматива по СанПиН 1.2.3685-21
		1	2	3	
		Исходная загрязнённая	После блока пред-подготовки	После микро-фильтрации	
рН	б/р	6,8	6,7	7,0	6,0–9,0
Железо общее	мг/л	3,0	0,05	0,01	0,3
Марганец	мг/л	1,0	0,05	0,01	0,1
Медь	мг/л	25,0	1,8	0,01	1,0
Алюминий	мг/л	0,2	0,1	0,05	0,2

Степень очистки от железа, марганца и меди после блока предварительной подготовки с эжекционным вводом и перемешиванием реагента составила 98, 95 и 93% соответственно. Для сравнения: в лабораторных экспериментах при начальной концентрации 25 мг/л степень очистки от меди не превышала 70%.

Содержание остаточного алюминия в обработанной воде уменьшилось по сравнению с начальным значением. Степень очистки воды после устройства микрофильтрации по всем металлам составила более 99%.

4.4.1.2 Исследование очистки от нефтепродуктов

Результаты исследований очистки модельного раствора, содержащего нефтепродукты, представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты очистки модельного раствора, содержащего нефтепродукты

Параметр	Ед. изм.	Зона отбора пробы воды			Значение норматива по СанПиН 1.2.3685-21
		1	2	3	
		Исходная загрязнённая	После блока пред-подготовки	После микро-фльтрации	
рН	б/р	7,3	6,9	6,5	6,0–9,0
Нефтепродукты	мг/л	2,0	0,1	0,02	0,1

Степень очистки воды от нефтепродуктов после блока предварительной подготовки с эжекционным вводом и перемешиванием реагента составила 95%, после устройства микрофльтрации – 99%.

4.4.1.3 Исследование очистки от солей жесткости

Результаты исследований очистки модельного раствора, содержащего соли жесткости, представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты очистки модельного раствора, содержащего соли жесткости

Параметр	Ед. изм.	Зона отбора пробы воды			Значение норматива по СанПиН 1.2.3685-21
		1	2	3	
		Исходная загрязнённая	После блока пред-подготовки	После микро-фльтрации	
рН	б/р	7,5	9,0	6,7	6,0–9,0
Жесткость общая	Ж°	30	5	1	7

Жесткость воды после блока предварительной подготовки с эжекционным вводом и перемешиванием растворов Na_2CO_3 и гибридного реагента снизилась на 25 °Ж. Для сравнения: в лабораторных экспериментах жесткость воды при идентичной реагентной обработке снизилась всего на 15 °Ж. Таким образом, путем реагентной обработки удалось снизить жесткость воды до значения, соответствующего нормативу ПДК для питьевой воды по СанПиН 1.2.3685-21 [94].

4.4.1.4 Сравнение способов ввода реагентов

На рисунке 4.5 представлена диаграмма степени очистки воды от исследуемых загрязнителей после реагентной очистки с эжекционным перемешиванием в сравнении с показателями, полученными в результате лабораторных экспериментов с перемешиванием лопастной мешалкой (стандартное перемешивание – 120 об/мин).

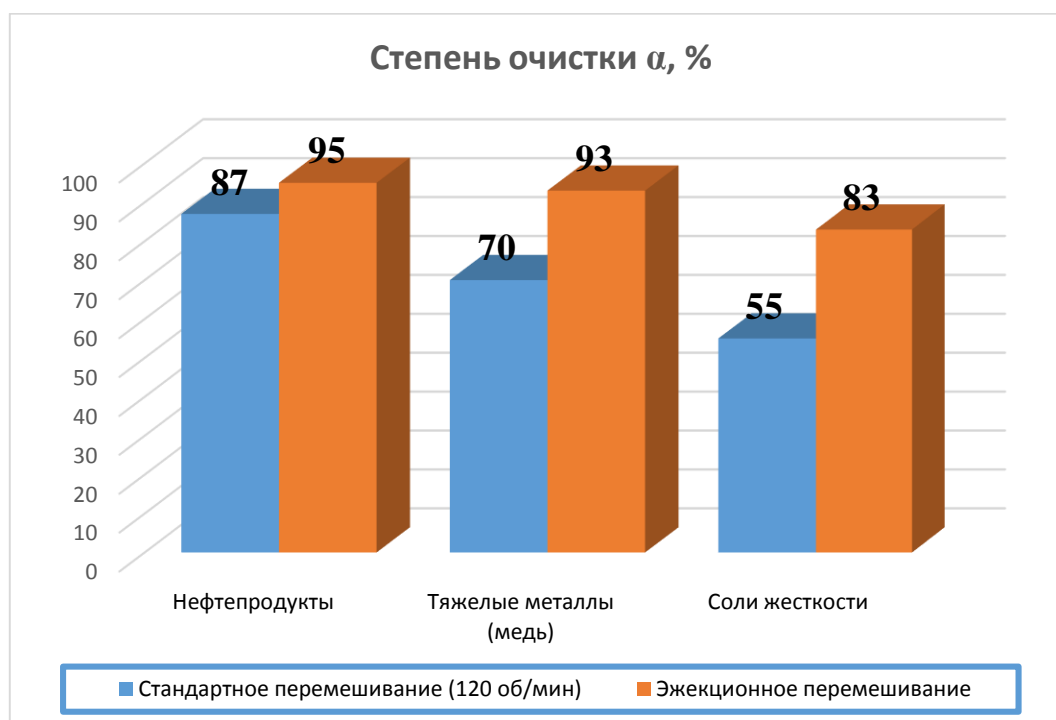


Рисунок 4.5 – Сравнительная диаграмма показателей степеней очистки воды

Видно, что степень очистки воды от солей жесткости и тяжелых металлов при использовании эжекционных смесителей повышается более чем на 20%, а степень очистки воды от нефтепродуктов на 8% по сравнению со стандартным перемешиванием.

Коэффициент отбора пермеата $\theta = P/F$ (P – поток пермеата, F – поток питания) устройства мембранной микрофльтрации может быть определен из уравнений баланса:

$$F = P + W \quad (4.1)$$

$$FC_F = PC_P + WC_W \quad (4.2)$$

С учетом (4.1) и (4.2):

$$\theta = \frac{C_F - C_W}{C_P - C_W} \quad (4.3)$$

Предполагая, что концентрация загрязнителя в потоке концентрата $C_W = C_F - C_P$, можно определить коэффициент отбора пермеата устройства мембранной микрофльтрации как:

$$\theta_{\text{мембр}} = \frac{C_{P \text{ мембр}}}{2C_{P \text{ мембр}} - C_{F \text{ мембр}}} \quad (4.4)$$

С учетом того, что $C_{F \text{ мембр}} = C_{P \text{ реаг}}$ и $C_{P \text{ реаг}} = C_{F \text{ реаг}}(1 - \alpha)$, где α – степень очистки воды после блока предварительной подготовки, получим окончательное выражение для $\theta_{\text{мембр}}$:

$$\theta_{\text{мембр}} = \frac{C_{P \text{ мембр}}}{2C_{P \text{ мембр}} - C_{F \text{ реаг}}(1 - \alpha)} \quad (4.5)$$

Как видно из формулы (4.5), коэффициент отбора пермеата устройства мембранной микрофльтрации определяется через концентрации загрязнителей в потоке пермеата после данной стадии мембранной очистки $C_{P \text{ мембр}}$ и концентрации загрязнителей в потоке питания, подаваемом на стадию предварительной реагентной очистки $C_{F \text{ реаг}}$.

Таким образом, получая более чистый продукт при одинаковой начальной концентрации загрязнителя ($C_{F \text{ реаг}} = \text{const}$) за счет большей величины α при использовании разработанного блока предварительной подготовки и сохранении производительности блока ($P_{\text{реаг}} = F_{\text{мембр}} = \text{const}$), можно при сохранении качества очищенной воды (одинаковой концентрации загрязнителя в потоке получаемого продукта $C_{P \text{ мембр}} = \text{const}$) повысить удельную производительность устройства микрофльтрации до 3,7 раза при очистке воды от нефтепродуктов и солей жесткости, и до 4,3 раза при очистке от тяжелых металлов (медь).

4.4.2 Испытание на реальных загрязненных водах

На базе разработанного экспериментального образца мобильной установки были проведены исследовательские испытания по очистке реальных загрязненных вод. В качестве реальных загрязненных вод были выбраны фильтрационные воды полигона ТКО «Ядрово» (г. Волоколамск Московской области), содержащие целый ряд органических и неорганических токсичных соединений в концентрациях, существенно превышающих максимально допустимые значения нормативных показателей сточных вод, предназначенных для сброса в общесплавные и бытовые системы водоотведения¹, а также сточные воды завода цветной металлургии с высокой концентрацией тяжелых металлов и нефтепродуктов.

Результаты исследований очистки фильтрационных вод на экспериментальном образце установки на различных стадиях представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты очистки фильтрационных вод

Параметр	Ед. изм.	Зона отбора пробы воды				Значение норматива для сброса ¹
		1	2	3	4	
		Фильтрационные воды	После блока пред-подготовки	После микро-фильтрации	После обратного осмоса	
Коэффициент пропускания, %	%	2	97	99	> 99	–
ХПК, мг/л	мг/л	12 000	1790	1020	120	500
БПК ₅ , мг/л	мг/л	500	100	60	1	300
Хлорорганические соединения, мг/л	мг/л	1050	315	131	2	350
Аммиак и аммонийные соли, мг/л	мг/л	510	303	77	1,5	2,0
Фосфаты, мг/л	мг/л	20,0	9,0	0,7	0,2	3,5

¹ Правила холодного водоснабжения и водоотведения (утверждены постановлением Правительства Российской Федерации от 29 июля 2013 г. № 644).

В качестве реагентов для обработки были использованы хлорид железа $FeCl_3$, который необходим для первичного осветления фильтрационных вод, и гибридный алюмокремниевый реагент. Доза обработки фильтрационных вод хлоридом железа (III) составляла 1,35 г/л. Доза рабочего раствора гибридного реагента составляла 50 мг/л (в пересчете на оксид алюминия). Данные дозы являются оптимальными с точки зрения равновесной величины рН и были определены в ходе предварительных лабораторных экспериментов (пробного коагулирования).

Как следует из приведенных данных, после стадии предварительной подготовки величина ХПК и БПК₅ снижается на 85% и 80% соответственно. Коэффициент пропускания света, определяющий мутность и цветность вод, повышается на 95%. Содержание хлорорганических соединений, аммонийных солей и фосфатов снижается на 70%, 41% и 55% соответственно. Следующая стадия очистки – микрофильтрация позволяет произвести доочистку и повысить степень очистки фильтрационных вод по основным загрязнителям до 85–97%, а обратный осмос доводит степень очистки до более чем 99%. Таким образом, после очистки фильтрационных вод на экспериментальном образце установки основные показатели ХПК и БПК₅ существенно меньше максимально допустимых значений нормативных показателей сточных вод, предназначенных для сброса в общесплавные и бытовые системы водоотведения (согласно Правилам холодного водоснабжения и водоотведения), составляющих 500 и 300 мг/л соответственно. Максимальная величина выхода очищенных вод составляет около 90%.

Результаты исследований очистки сточных вод из пруда-отстойника завода цветной металлургии, содержащих преимущественно тяжелые металлы и нефтепродукты, на экспериментальном образце установки на различных стадиях представлены в таблице 4.6. Доза гибридного реагента для обработки сточных вод составила 30 мг/л (в пересчете на оксид алюминия).

Как следует из таблицы 4.6, степень очистки сточных вод после стадии микрофильтрации по всем показателям составляет более 99%, после стадии обратного осмоса достигает 99,9% по тяжелым металлам и 99,7% по нефтепродуктам. При этом разработанный блок предварительной подготовки обеспечивает удаление большинства загрязнений на начальном этапе очистки, а блок мембранной очистки обеспечивает

очистку воды до требуемых характеристик. Такая система позволяет снизить влияние концентрационной поляризации на стадию мембранной очистки, а также существенно повысить эффективность очистки воды в целом.

Таблица 4.6 – Результаты очистки сточных вод

Параметр	Ед. изм.	Зона отбора пробы воды				Значение норматива по СанПиН 1.2.3685-21
		1	2	3	4	
		Сточные воды	После блока пред-подготовки	После микро-фильтрации	После обратного осмоса	
Железо общее	мг/л	6,0	0,1	0,01	<0,01	0,3
Медь	мг/л	28,0	5,4	0,2	0,03	1,0
Марганец	мг/л	5,0	0,1	0,01	<0,01	0,1
Алюминий	мг/л	0,2	0,05	0,01	<0,01	0,2
Нефтепродукты	мг/л	20,0	0,8	0,2	0,06	0,1

Относительная погрешность результатов измерений, представленных в таблицах 4.2 – 4.6, составляет не более 5%.

Таким образом, показатели воды, полученные после очистки на экспериментальном образце установки, удовлетворяют нормам ПДК по СанПиН 1.2.3685-21 [94]. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности разработанного экспериментального образца мобильной мембранной установки очистки воды.

Что касается стоимости очищенной воды, то она в основном определяется стоимостью затраченной электроэнергии и расходных материалов – обратноосмотических мембран. Мембраны фильтров, изготовленные по технологии СВС, не вносят существенный вклад в стоимость очистки воды, поскольку могут использоваться многократно после регенерации. С учетом удельных энергозатрат установки 2,6 кВт·ч/м³ и средней стоимости электроэнергии в России в 2024 году 4 руб/(кВт·ч) примерная стоимость очищенной воды составит 10,4 руб/м³. Используя

стандартный коэффициент 1,25, учитывающий амортизацию и эксплуатационные затраты, можно оценить затраты на получение чистой воды равными 13 руб/м³, что существенно ниже чем у установок-аналогов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан новый способ получения модифицированного гибридного алюмокремниевого реагента в виде раствора для очистки воды, обладающего одновременно свойствами коагулянта, флокулянта и сорбента.

2. Установлены закономерности процессов очистки воды с использованием гибридного алюмокремниевого реагента на основе результатов математического моделирования и экспериментальных исследований. Показана эффективность гибридного алюмокремниевого реагента по сравнению с промышленным аналогом (прототипом) при очистке модельных растворов, содержащих наиболее распространенные загрязнители – тяжелые металлы, нефтепродукты, соли жесткости и взвешенные вещества. Степень очистки от меди на 15% выше, чем у промышленного аналога – реагента АКФК, а степень осветления воды, содержащей Fe(III) и взвешенные вещества, за одно и тоже время выше на 13,5% и 14% соответственно. Определены оптимальные дозы реагента в зависимости от начальной концентрации загрязнителей в воде.

3. Показано, что использование гибридного алюмокремниевого реагента позволяет более чем на порядок (до 0,02–0,05 мг/л) снизить концентрацию токсичного остаточного алюминия в очищенной воде по сравнению с другими алюмосодержащими реагентами за счет формирования в процессе очистки алюмокремниевых цеолитоподобных структур, обладающих эффектом объемной сорбции в диапазоне pH от 6,0 до 8,0.

4. На основании гидродинамического расчета и результатов моделирования разработаны струйные смесители – эжекторы, а также новое устройство эжекционного дозирования и смешения реагентов, позволившее дозировать растворы реагентов в широком диапазоне значений коэффициентов инжекции и обеспечившее повышение степени очистки от солей жесткости и тяжелых металлов более чем на 20%, а от нефтепродуктов – на 8% по сравнению со стандартным перемешиванием лопастной мешалкой (120 об/мин) за счет реализации процесса перемешивания в интенсивном гидродинамическом поле при $Re \gg Re_{кр}$.

5. Разработан блок предварительной подготовки (предочистки) на основе устройства эжекционного дозирования и смешения реагентов, и блок мембранной очистки воды на основе устройства микрофльтрации с использованием мембраны из пористого карбида титана и устройства обратного осмоса с использованием мембраны, выполненной из тонкопленочного полиамидного композита. Доказано, что использование разработанного блока предварительной подготовки способствует значительному повышению удельной производительности устройства микрофльтрации до 3,7 раза при очистке воды от нефтепродуктов и солей жесткости и до 4,3 раза при очистке от тяжелых металлов (медь) при сохранении степени очистки.

6. Разработан экспериментальный образец мобильной мембранной установки очистки поверхностных вод в условиях чрезвычайных ситуаций с блоками предварительной подготовки и мембранной очистки. Показано, что установка обеспечивает необходимую степень очистки реальных загрязненных вод вплоть до 99% по тяжелым металлам и нефтепродуктам после стадии микрофльтрации и до 99,9% по тяжелым металлам и 99,7% по нефтепродуктам после стадии обратного осмоса при минимальных среди аналогов удельных энергозатратах, которые составляют 2,6 кВт·ч/м³.

Таким образом, разработанная мобильная мембранная установка очистки воды является универсальной и многофункциональной и может с успехом применяться как экстренными службами при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций, так и в полевых условиях для получения чистой, в том числе питьевой воды. Монтаж частей установки в местах проведения очистки будет занимать не более 5 минут, а время выхода на рабочий режим не более 15 минут. Эти преимущества достигаются за счёт совместного применения эффективной системы предварительной подготовки с использованием композиционного алюмокремниевого реагента, эжекционных смесителей, а также применения мембранных технологий. Кроме того, разработанная система предварительной подготовки воды, может быть масштабирована и использована в процессах опреснения воды. Это и определяет перспективы дальнейшей разработки темы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голиков А. П. География мирового водопотребления: состояние, динамика, перспективы / А. П. Голиков, Н. А. Казакова // Вісник Харківського національного університету імені ВН Каразіна. Серія: Міжнародні відносини. Економіка. Країнознавство. Туризм. – 2018. – № 8. – С. 17–25.
2. Николадзе Г. И. Водоснабжение / Г. И. Николадзе, М. А. Сомов. – Москва: Стройиздат, 1995. – 688 с. – ISBN 5-274-01420-8.
3. Фрог Б. Н. Водоподготовка: Учебное пособие для вузов / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – Москва: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с. – ISBN 5-274-01420-8.
4. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков. – Москва: ДеЛи принт, 2004. – 326 с. – ISBN 5-94343-079-2.
5. Эленгорн С. М. Промышленная система водоподготовки производства АОЗТ «МТТ» / С. М. Эленгорн // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. – №11. – С. 5.
6. Анализ существующих технологии водоподготовки на тепловых электростанциях / Б. М. Ларин, Е. Н. Бушуев, М. Ю. Опарин, Н. В. Бушуева // Энергосбережение и водоподготовка. – 2002. – № 2. – С. 11–19.
7. Ходжкис Т. Технология получения чистой воды / Т. Ходжкис // Чистые помещения и технологические среды. – 2003. – № 3. – С. 13–19.
8. Орлов Н. С. Методология разработки комплексных систем очистки жидких технологических сред на основе баромембранных процессов: дис. ... докт. техн. наук: 05.17.18 / Орлов Николай Савельевич; науч. конс. Ю. И. Дытнерский; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2000. – 405 с.
9. Орлов Н. С. Жидкофазные мембранные системы для медицины, биотехнологии, пищевой и других отраслей промышленности / Н. С. Орлов // Применение новейших мембранных технологий в промышленности и экологии. – 1997. – С. 17–22.

10. Каграманов Г. Г. Исследование очистки водных растворов от катионов с помощью керамических мембран / Г. Г. Каграманов, Р. Г. Качаров, А. А. Дубровин // Хим. технология. – 2001. – № 1. – С. 42–47.
11. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Ю. И. Дытнерский. – Москва: Химия, 1986. – 272 с.
12. Горохов В. А. Микрофльтрационные стерилизуемые установки из коррозионностойких сплавов / В. А. Горохов // Конверсия в машиностроении. – 2002. – № 3. – С. 19–23.
13. Ультрафилтрация – технология будущего / А. Г. Первов, Е. В. Дудкин, Н. Б. Мотовилова, А. П. Андрианов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 9. – С. 9–12.
14. Андрианов А. П. Оптимизация процессов обработки воды методом ультрафилтрации / А. П. Андрианов, А. Г. Первов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – № 6. – С. 7–9.
15. SHS membranes based on materials of mica-like structure / V. I. Uvarov, M. I. Alymov, A. R. Kachin [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 558, № 1. – P. 012053.
16. Юрчевский Е. Б. Очистка воды от органических загрязнений с использованием мембранных технологий водоподготовки / Е. Б. Юрчевский, А. Г. Первов, М. А. Пичугина // Энергосбережение и водоподготовка. – 2016. – № 5. – С. 32–45.
17. Лин М. М. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методами нанофилтрации и ионного обмена / М. М. Лин, Е. Н. Фарносова, Г. Г. Каграманов // Химическая промышленность сегодня. – 2017. – № 8. – С. 30–35.
18. Combined ion exchange–nanofiltration process for water desalination: II. Membrane selection / N. Hilal, V. Kochkodan, H. Al Abdulgader, D. Johnson // Desalination. – 2015. – Vol. 363. – P. 51–57.
19. Бойко Н. И. Применение мембранных технологий в очистке воды / Н. И. Бойко, В. А. Одарюк, А. В. Сафонов // Технологии гражданской безопасности. – 2014. – Т. 11. – №. 2 (40). – С. 64–69.

20. Повышение проницаемости мембран при разделении жидких высокомолекулярных полидисперсных систем / С. П. Бабенышев, С. А. Емельянов, В. Е. Жидков, Д. С. Мамай, Н. А. Шапаков // Вестник АПК Ставрополя. – 2014. – № 4 (16). – С. 12–16.
21. Труберг А. А. Влияние концентрации растворенных веществ в стоках сульфатных целлюлозно-бумажных заводов на селективность полупроницаемых мембран / А. А. Труберг, О. В. Синос, Г. В. Терпугов // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 11. – С. 38–42.
22. Свитцов А. А. Особенности комбинированного реагентно-мембранного метода очистки минерализованных вод / А. А. Свитцов, Л. Е. Копылова, Н. В. Голованева // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2015. – № 5. – С. 28–31.
23. Вязьмикина К. И. Интенсификация процесса очистки поверхностных сточных вод мембранным и реагентным методами / К. И. Вязьмикина // Молодежный научно-технический вестник. – 2012. – № 4. – С. 15.
24. Application of several pretreatment technologies to a wastewater effluent of a petrochemical industry finally treated with reverse osmosis / M. C. Vincent-Vela, S. Alvarez-Blanco, J. Lora-Garcia [et al.] // Desalination and Water Treatment. – 2015. – Vol. 55, № 13. – P.3653–3661.
25. Sari M. A. Reverse osmosis fouling during pilot-scale municipal water reuse: evidence for aluminum coagulant carryover / M. A. Sari, S. Chellam // Journal of Membrane Science. – 2016. – Vol. 520. – P. 231–239.
26. Effect of integrated pretreatment technologies on RO membrane fouling for treating textile secondary effluent: Laboratory and pilot-scale experiments / Z. Yin, C. Yang, C. Long, A. Li // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 332. – P. 109–117.
27. Bench-scale and pilot-scale evaluation of coagulation pre-treatment for wastewater reused by reverse osmosis in a petrochemical circulating cooling water system / F. H. Wang, H. T. Hao, R. F. Sun [et al.] // Desalination. – 2014. – Vol. 335, № 1. – P. 64–69.
28. Khan M. H. Optimizing the industrial wastewater pretreatment by activated carbon and coagulation: Effects of hydrophobicity/hydrophilicity and molecular weights of dissolved organics / M. H. Khan, D. H. Ha, J. Jung // Journal of Environmental Science and Health, Part A. – 2013. – Vol. 48, № 5. – P. 534–542.

29. Драгинский В. Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. С. Гетманцев. – Москва: [б. и.], 2005. – 571 с. – ISBN: 5-9900481-1-4.
30. Гандурина Л. В. Коагулирующее-флокулирующие реагенты для очистки воды / Л. В. Гандурина, О. А. Пислегина // Вода. Технология и экология. – 2007. – № 1. – С. 36–55.
31. Ивлеева А. М. Современные методы очистки воды: учебное пособие / А. М. Ивлеева, С. В. Образцов, А. А. Орлов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 78 с.
32. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами / Е. Д. Бабенков, АН СССР, Ин-т физ. химии. – Москва: Наука, 1977. – 356 с.
33. Повышение эффективности работы сооружений при очистке питьевой воды: монография / С. М. Эпоян, Г. И. Благодарная, С. С. Душкин, В. А. Сташук; Харьк. нац. акад. гор. хоз-ва. – Харьков: ХНАГХ, 2013. – 190 с. – ISBN 978-966-695-292-2.
34. Альтернативные реагенты для очистки сточных вод пищевых предприятий / С. Б. Зуева, Л. В. Голубева, О. А. Семенихин, Е. О. Ноздрин // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2011. – Т. 7. – № 5. – С. 104–106.
35. Мусина У. Ш. Щелочные реагенты для очистки промышленных сточных вод / У. Ш. Мусина // Известия Российского Государственного Педагогического Университета Им. А.И. Герцена. – 2013. – № 163. – С. 83–93.
36. Ларионов Ю. В. Биология внутренних вод / Ю. В. Ларионов, Б. А. Скопинцев. – Ленинград: Наука, Информ. Бюлл, 1969. – 84 с.
37. Кульский Л. А. Активная кремнекислота и проблема качества воды / Л. А. Кульский, В. Ф. Накорчевская, В. А. Слипченко, АН УССР, Ин-т коллоидной химии и химии воды. – Киев: «Наукова думка», 1969. – 238 с.
38. Schenk J. E. Chemical interactions of dissolved silica with iron (II) and (III) / J. E. Schenk, J. Waller, Jr. Weber // Journal-American Water Works Association. – 1968. – Vol. 60, № 2. – P. 199–212.
39. Лебедева Н. С. Свойства взвесей, образующихся в процессах обработки воды, и их влияние на работу очистных сооружений: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.00.00 / Лебедева Нина Сергеевна; ВНИИ ВОДГЕО. – Москва, 1954. – 20 с.

40. Кульский Л. А. Основы технологии кондиционирования воды / Л. А. Кульский, АН УССР, Ин-т общей и неорганической химии. – Киев: Изд-во АН УССР, 1963. – 452 с.
41. Накорчевская В. Ф. Исследование флокулирующих свойств кремнекислоты при очистке природных высокоцветных вод сернокислым алюминием: автореф. дис. ... канд. техн. наук: / Накорчевская Валентина Федосьевна; Киевский инж. -строит. ин-т. – Киев, 1968. – 28 с.
42. Давлатмиров Д. Применение активной кремневой кислоты для улучшения качества природной воды на напорной водопроводной станции города Душанбе / Д. Давлатмиров, Ш. К. Шарипов // Вестник таджикского технического университета. – 2015. – Т. 1. – № 29. – С. 85–88.
43. Сусликов В. Л. К обоснованию предельно допустимой концентрации кремниевой кислоты в питьевой воде / В. Л. Сусликов, В. Д. Семенов, Л. С. Ляшко // Гигиена и санитария. – 1979. – № 11. – С. 19–24.
44. Файншилль Я. Л. Исследование основных закономерностей работы камер хлопьеобразования со слоем взвешенного осадка автореф. дис. ... канд. техн. наук / Файншилль Я. Л.; ВНИИ ВОДГЕО. – Москва, 1970. – 24 с.
45. Эпоян С. М. Использование активированных растворов реагентов при подготовке экологически чистой питьевой воды / С. М. Эпоян, С. С. Душкин // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2013. – № 63. – С. 62–66.
46. Очищення води з природних джерел водопостачання реагентно-баромембранним методом / З. Шкавро, В. Кочкодан, Г. Бардарска, Х. Добрев // Наук. зап. НаУКМА. Сер. Хім. науки і технології. – 2009. – Т. 92. – С. 28–31.
47. Соколенко Л. М. Коагулянты и флокулянты: анализ и оценка современного технологического уровня производства: Аналитический обзор / Л. М. Соколенко. – Черкассы: Черкасский НИИТЭХИМ, 2001. – 37 с.
48. Алексеева Г. Н. Новые виды алюмосодержащих коагулянтов, их промышленные испытания при водоподготовке / Г. Н. Алексеева, Л. И. Танков, Н. Л. Шипкова // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2006»: Материалы III Междунар.

науч.-практ. конф. / ООО НПО «Темп»; под общей редакцией С. Н. Линевич. – Новочеркасск, 2006. – С. 42.

49. Очистка сточных вод алюмокремниевым флокулянт-коагулянт / Н. Е. Кручинина, А. Е. Бакланов, А. Е. Кулик [и др.] // Экология и промышленность России. – 2001. – № 3. – С. 19–22.

50. Пат. 3990869 США, МКИ B01D 47/00. Process for controlling pollution and contamination in paint or lacquer spray booths / Steven W. Forney. – N 525409; заявл. 20.11.74; опубл. 09.11.76.

51. Пат. 4600513 США, МКИ C02F 1/56. Composition for the clarification and detackification of paint spray booths wastes / Akihiko Mizutani, Hiroyoshi Mu-rayama, Kohsaka Arakava, Saburo Tanaka. – N 647823; заявл. 05.09.84; опубл. 15.07.86.

52. Пат. 4800039 США, МКИ C02F 5/10, 1/00. Flocculation of suspended solids from aqueous solutions / Hassick Denis E. Miknevich Joseph P. – N 22179; заявл. 05.05.87; опубл. 24.01.89.

53. Новаков И. А. Водорастворимые полимер-коллоидные комплексы полигидроксихлорида алюминия и полиакриламида в процессах разделения модельных и реальных дисперсий / И. А. Новаков, С. С. Радченко, Ф.С. Радченко // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 10. – С. 1699–1706.

54. Кунденко С. Б. Реагентная очистка различных видов сточных вод трехкомпонентной композицией / С. Б. Кунденко, Ю. А. Коваленко // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2021. – № 1 (46). – С. 96–105.

55. Пат. 4332693 США, МКИ C02F 5/10. Agent for the purification of waste waters and process for its production / Piepho Ralf F. – N 240874; заявл. 05.03.81; опубл. 01.06.82.

56. Пат. 2156741 Российская Федерация, МПК C02F 1/56, 101/30, 103/38. Коагулянт для очистки воды от лакокрасочных материалов / Гандурина Л. В, Буцева Л. Н, Штондина В. С. – N 99127515/12; заявл. 22.12.1999; опубл. 27.09.2000.

57. Коагулянты для очистки краскосодержащих сточных вод окрасочных производств / Л. В. Гандурина, Л. Н. Буцева, В. С. Штондина, Е. В. Фомичева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 4. – С. 33–35.

58. Гетманцев С. В. Использование современных коагулянтов в практике российских водоочистных предприятий / С. В. Гетманцев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – № 4. – С. 38–40.

59. A new flocculant-coagulant with potential use for industrial wastewater treatment / М. Н. Jusof Khadidi, N. K. Al-Shorgani, E. Ali [et al.] // 2nd International Conference on Environment, Energy and Biotechnology. – 2013. – Vol. 51, № 26. – P. 139–142.

60. Пат. 2131849 Российская Федерация, МПК C02F 1/52, C01G 49/06, B01D 21/01. Способ получения коагулирующе-флокулирующего реагента и способ обработки воды / Петрова В. И, Касиков А. Г, Захаров В. И, Арешина Н. С, Зерщикова Д. В. – N 97119802/25; заявл. 02.12.97; опубл. 20.06.99.

61. Мельникова Н. Б. Критерии эффективности композиции на основе катионных полиэлектролитов при очистке сточных вод целлюлозно-бумажного производства / Н. Б. Мельникова, В. Г. Соколов, Л.И. Молвина // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 3. – С. 414–420.

62. Новаков И. А. Об образовании поликомплексов на основе полиакриламида и солей алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45. – № 8. – С. 1340.

63. Исследование свойств водных растворов полимер-коллоидных комплексов полиакриламида и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Пастухов, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47. – № 1. – С. 73–77.

64. Кирик С. Д. Гидротермальная устойчивость мезоструктурированного силиката МСМ-41 с точки зрения траектории его формирования / С. Д. Кирик, В. А. Парфенов // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия «Химия». – 2011. – Т. 4. – № 1. – С. 50–72.

65. Лагунцов Н. И. Нанотехнологии в процессах очистки воды / Н. И. Лагунцов, Ю. П. Нешименко, Д. Ю. Феклисов // Сборник тезисов докладов научно-технологических секций Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08» / Государственная корпорация "Российская корпорация нанотехнологий". – Москва, 2008. – С. 609–611.

66. Пислегина О. А. Влияние состава органоминеральных флокулянтов на эффективность их применения для очистки сточных вод / О. А. Пислегина, Л. В. Гандурина // Вода: экология и технология: Тезисы/VI Международный конгресс. – Москва, 2006. – С. 445.
67. Применение флокулянта-коагулянта АКФК в процессах электрофлотационной очистки сточных вод от нефтепродуктов / Е. В. Матвеева, В. А. Колесников, Ю. И. Капустин, Н. Е. Кручинина // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 7. – С. 44–49.
68. Алюминий-содержащие коагулянты для очистки поверхностных вод / А. Д. Смирнов, Н. Е. Кручинина, И. В. Бурбаева, Н. А. Тимашева // Экология и промышленность России. – 2005. – № 8. – С. 4–7.
69. Извлечение радионуклидов цезия из водных растворов методами коагуляции и сорбции / Н. Е. Кручинина, А. Е. Бакланов, Л. В. Иложева, Н. А. Тимашева // Известия Академии промышленной экологии. – 1999. – № 2. – С. 87–90.
70. Интенсификация флотационной очистки нефтезагрязненных вод с предварительной ультразвуковой активацией реагента / И. З. Аитова, Г. Б. Векслер, Г. Ю. Гольберг, М. С. Муллакаев // Известия московского государственного технического университета МАМИ. – 2012. – Т. 4. – № 2 (14). – С. 129–135.
71. Кузин Е. Н. Технология коагулянтов на основе отходов апатит-нефелиновой флотации в инженерной защите объектов окружающей природной среды: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01, 03.02.08 / Кузин Евгений Николаевич; науч. рук. Н. Е. Кручинина; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2015. – 168 с.
72. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод / М. Г. Гордиенко, Н. Е. Кручинина, Е. Н. Кузин, А. А. Войновский // Безопасность в техносфере. – 2012. – № 4. – С. 21–25.
73. Пат. Российская Федерация, МПК В01F. Статический струйный смеситель / Александров В. А., Какалов И. Л., Куранов Н. П., Чуносков Д. В. – N 2008105998/22; заявл. 20.02.2008; опубл. 20.08.2008.
74. Пат. Российская Федерация, МПК С02F 1/58, G01F 11/00. Устройство для смешения и дозирования реагирующих жидких компонентов / Мингазетдинов И. Х.,

Буданов А. Р, Кулаков А. А, Кудрявцева Е. С. – N 2009119668/22; заявл. 25.05.2009; опубл. 20.10.2009.

75. Пат. Российская Федерация, МПК В01F 5/06. Шаровой смеситель / Коробка М. И. – N 2012112073/05; заявл. 28.03.2012; опубл. 20.11.2012.

76. Пат. Российская Федерация, МПК С01F 1/00. Устройство для коагуляционной обработки сточной жидкости / Шевченко А. А. – N 2014128259/05; заявл. 10.07.2014; опубл. 27.10.2014.

77. Сапожников С. Ю. Режимы смешения реагентов флокулянтов с технологической водой при очистке сточных вод дражных полигонов / С. Ю. Сапожников // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 3. – С. 389–392.

78. Повышение эффективности удаления нефтепродуктов из сточных вод / М. Б. Хаскельберг, Л. Н. Шиян, Я. И. Корнев [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 32–35.

79. Система автоматического управления процессом дозировки реагентов при физико-химической очистке сточных вод / С. Ю. Андреев, В. И. Кулапин, А. С. Колдов, И. В. Пантюшов // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2008. – Т. 2. – С. 164–165.

80. Ксенофонов Б. С. Интенсификация процессов очистки воды с использованием биофлокулянта / Б. С. Ксенофонов, Е. Е. Гончаренко // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э Баумана. Серия «Естественные науки». – 2016. – № 3 (66). – С. 118–127.

81. Дубровская О. Г. Интенсификация процессов сорбционной очистки нефтесодержащих сточных вод с использованием гидротермодинамических эффектов кавитации / О. Г. Дубровская, В. А. Кулагин // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2016. – Т. 9. – № 2. – С. 268–279.

82. Вилавский Е. И. Интенсификация процессов флотационной очистки промышленных сточных вод от нефтепродуктов / Е. И. Вилавский, С. Р. Масакбаева, М. Г. Баймухамбетова // Universum: технические науки. – 2016. – № 11 (32). – С. 8–14.

83. Ксенофонтов Б. С. Эжекторы для перемешивания очищаемой воды с реагентами / Б. С. Ксенофонтов // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23. – № 8. – С. 8–10.

84. Испытание опытно-промышленной установки интенсифицированной коагуляционной очистки «ИКО-Р» / М. В. Явтушенко, С. Ю. Ларионов, А. А. Пантелеев [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016. – № 2. – С. 44–50.

85. Очистка воды поверхностного источника с применением безреагентных способов интенсификации процессов коагуляции / М. А. Сафронов, И. А. Лушкин, А. С. Кочергин, А. А. Зебрев // Новый университет. Серия: Технические науки. – 2014. – № 12. – С. 57–62.

86. Установка для фотокаталитической очистки воды от органических загрязнений в проточном реакторе / А. В. Баглов, А. А. Радионов, Е. Б. Чубенко [и др.] // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. – 2018. – № 4 (114). – С. 45–50.

87. Пат. 113263 Российская Федерация, МПК C02F 1/24, 3/02. Установка по очистке сточных вод / Курников А. С, Мизгирев Д. С, Почкалов О. Л, Шалларь А. В. – N 2011120593/05; заявл. 20.05.2011; опубл. 10.02.2012.

88. Пат. 142624 Российская Федерация, МПК C02F 1/463. Мобильная малогабаритная станция очистки воды / Лукашевич О. Д, Патрушев Е. И, Филичев С. А, Патрушева Н. Е. – N 2014103909/12; заявл. 04.02.2014; опубл. 27.06.2014.

89. Пат. 156852 Российская Федерация, МПК C02F 9/08, 1/72, B01D 36/02. Мобильная станция очистки воды / Петров С. В, Петров Д. С, Волков М. В, Дубов О. В, Самсонов О. Е. – N 2014153400/05; заявл. 26.12.2014; опубл. 20.11.2015.

90. Пат. 2661584 Российская Федерация, МПК C01F 7/74, C02F 1/52, 1/28, C01B 33/26. Способ получения гибридного алюмокремниевого реагента для очистки природных и промышленных сточных вод и способ очистки природных и промышленных сточных вод этим реагентом / Александров Р. А, Курчатов И. М, Лагунцов Н. И, Феклистов Д. Ю. – N 2017111285; заявл. 04.04.2017; опубл. 17.07.2018.

91. Feng X. Effects of low temperature on aluminum (III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies / X. Feng, B. Zhang, L. Chery // Journal of Environmental Sciences. – 2008. – Vol. 20, № 8. – P. 907–914.

92. Van Benschoten J. E. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride / J. E. Van Benschoten, J. K. Edzwald // *Water Research*. – 1990. – Vol. 24, № 12. – P. 1519–1526.
93. Theoretical investigation on the dimerization of the deprotonated aquo ion of Al (III) in water / Z. Qian, H. Feng, Z. Zhang [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2009. – № 3. – P. 521–529.
94. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: Санитарные правила и нормы: дата введения 2021-03-01 / Главный государственный санитарный врач Российской Федерации (постановление № 2 от 2021-01-28). – Изд. официальное. – М.: Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации, 2021. – 469 с.
95. ГОСТ Р 51871-2002 Устройства водоочистные. Общие требования к эффективности и методы ее определения: государственный стандарт Российской Федерации: дата введения 2003-07-01 / Госстандарт России. – Изд. официальное. – Москва: Госстандарт России, 2002. – 35 с.
96. Кулак А. П. Приближенный расчет струйных насосов / А. П. Кулак, А. Б. Шестозуб, В. И. Коробов // *Прикладна гідромеханіка*. – 2011. – Т. 13. – № 1. – С. 29–34.
97. Соколов Е. Я. Струйные аппараты / Е. Я. Соколов, Н. М. Зингер. – Москва: Энергоатомиздат, 1989. – 352 с.
98. Рождественский В. В. Кавитация / В. В. Рождественский. – Ленинград: Судостроение, 1977. – 248 с.
99. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская ; Атомиздат. – Москва, 1979. – 192 с.
100. Пат. 80425 Україна, МПК C02F 1/52, C01F 7/00, 7/26, 7/28, 7/48, 7/56, 7/60, B01J 14/00. Спосіб одержання коагулянту / Кашковський В. І, Войновський В. В, Зубенко О. В. – N 20041109134; заявл. 08.11.2004; опубл. 25.09.2007.
101. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. Часть 1 / В. И. Захаров, В. Т. Калинин, В. А. Матвеев, Д. В. Майоров; РАН, Кольский научный центр. – Апатиты: [б. и.], 1995. – 133 с.

102. Пат. 163042 Российская Федерация, МПК C02F 1/24, B01F 5/04. Устройство дозирования и смешения реагентов / Александров Р. А, Курчатov И. М, Феклистов Д. Ю. – N 2015156438/05; заявл. 28.12.2015; опубл. 10.07.2016.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Охрана объектов интеллектуальной собственности

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2661584

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНОГО
АЛЮМОКРЕМНИЕВОГО РЕАГЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ
ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И
СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЭТИМ РЕАГЕНТОМ**

Патентообладатель: *Публичное акционерное общество
"Аквасервис" (RU)*

Авторы: *Александров Роман Алексеевич (RU), Курчатов Иван
Михайлович (RU), Лагунцов Николай Иванович (RU),
Феклистов Дмитрий Юрьевич (RU)*

Заявка № 2017111285
Приоритет изобретения 04 апреля 2017 г.
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 17 июля 2018 г.
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 04 апреля 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 163042

УСТРОЙСТВО ДОЗИРОВАНИЯ И СМЕШЕНИЯ
РЕАГЕНТОВ

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" (НИЯУ МИФИ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015156438

Приоритет полезной модели 28 декабря 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 15 июня 2016 г.

Срок действия патента истекает 28 декабря 2025 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Излиев Г.П. Излиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 169396

МОБИЛЬНАЯ УСТАНОВКА ОЧИСТКИ ВОДЫ

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" (НИЯУ МИФИ) (RU)*

Авторы: *Александров Роман Алексеевич (RU), Курчатov Иван Михайлович (RU), Лагунцов Николай Иванович (RU), Феклистов Дмитрий Юрьевич (RU)*

Заявка № 2016125961

Приоритет полезной модели 29 июня 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 16 марта 2017 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 29 июня 2026 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **163 042** (13) **U1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ**

QV1K Государственная регистрация договора о распоряжении исключительным правом

Вид договора: лицензионный

Лицо(а), предоставляющее(ие) право использования:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" (RU)

Лицо, которому предоставлено право использования:

Закрытое акционерное общество "СТРОЙГИДРОПРИВОД" (RU)

Дата и номер государственной регистрации договора: 07.07.2017 РД0226966

Условия договора: неисключительная лицензия сроком на 5 лет на территории РФ.

Дата внесения записи в Государственный реестр: 07.07.2017

Дата публикации: 07.07.2017

RU 163042 U1

RU 163042 U1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **169 396** (13) **U1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ**

QV1K Государственная регистрация договора о распоряжении исключительным правом

Вид договора: лицензионный

Лицо(а), предоставляющее(ие) право использования:

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" (RU)**

Лицо, которому предоставлено право использования:

Закрытое акционерное общество "СТРОЙГИДРОПРИВОД" (RU)

Дата и номер государственной регистрации договора: 07.07.2017 РД0226966

Условия договора: **неисключительная лицензия сроком на 5 лет на территории РФ.**

Дата внесения записи в Государственный реестр: 07.07.2017

Дата публикации: 07.07.2017

RU 1 6 9 3 9 6 U 1

RU 1 6 9 3 9 6 U 1