



**охрана  
окружающей  
природной  
среды**

**Г.И. Николадзе**

**Улучшение  
качества  
подземных  
вод**

ББК 38.761.1  
Н 63  
УДК 628.036

Печатается по решению секции литературы по инженерному оборудованию редакционного совета Стройиздата.

Рецензенты: — канд. техн. наук *В.Н. Родин* (ЦНИИЭП инженерного оборудования) и инж. *И.Ю. Рубчак*

**Николадзе Г.И.**

**Н 63** Улучшение качества подземных вод. — М.: Стройиздат, 1987. — 240 с., ил. — (Охрана окружающей природной среды).

Систематизированы данные о распространении, условиях залегания и генезисе подземных вод на территории СССР. Даны гигиеническая и технологическая оценка методов, технологических схем и сооружений по улучшению качества подземных вод; при этом рассмотрены основные виды коррекции их свойств — обезжелезивание и деманганация, дефторирование и умягчение, дегазация и стабилизация. Освещен отечественный и зарубежный опыт, а также результаты исследований новых методов обработки подземных вод, выполненные в МИСИ им. В.А. Куйбышева.

Для инженерно-технических и научных работников проектных и научно-исследовательских организаций, а также служб эксплуатации.

3206000000 — 319  
Н \_\_\_\_\_ 167—87  
047(01) — 87

ББК 38.761.1

© Стройиздат, 1987

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из главных задач современности, на которую было обращено особое внимание на XXVII съезде КПСС, является охрана окружающей природной среды и, в частности, водных ресурсов открытых и подземных источников.

В связи с дальнейшим интенсивным развитием народного хозяйства резко возрастает потребление воды для промышленных, сельскохозяйственных и бытовых нужд. По прогнозам Института водных проблем АН СССР, в течение ближайших 10—15 лет водопотребление в стране увеличится в несколько раз, поэтому все большее значение приобретают задачи комплексного и рационального использования водных запасов, включая и подземные воды, усиления борьбы с их загрязнением, совершенствования технологии, повышения эффективности и качества их очистки. Это, в свою очередь, будет способствовать снижению капитальных вложений на сооружение большого числа сооружений водоснабжения, в том числе очистных установок, а также затрат на их эксплуатацию. Объем капитальных вложений в эти сооружения настолько велик, что снижение его даже на 1 % за счет применения новых более прогрессивных технологий кондиционирования воды и оптимальных конструкций дает значительную экономию средств.

Рациональное использование водных ресурсов играет огромную роль в создании материально-технической базы нашего государства. Особенно актуальны вопросы совершенствования технологии доочистки сбросных, промывных и сточных вод для нужд агропромышленного комплекса и технологического водоснабжения, решение которых сохранит среду от загрязнения вредными ингредиентами и создаст огромный водный резерв.

Подземные воды нашей страны часто характеризуются избытком или недостатком фтора, повышенным содержанием железа и марганца, сероводорода, метана, повышенными жесткостью и соленосодержанием. Так, железо- и марганецсодержащие воды широко распространены в Прибалтике, на Кольском полуострове и на Алтае, в Сибири, Казахстане и Якутии, в Белоруссии, на Украине, в центральных и северных областях европейской части страны. Повышенное содержание железа или марганца в воде придает ей металлический или вяжущий привкус, при контакте с воздухом — окраску, вызывает зарастание водораспределительных сетей и водоразборной арматуры, является причиной брака в бумажной, текстильной, пищевой, химической и других отраслях промышленности. Железо является чрезвычайно важным элементом в организме человека и животных, но его повышенное содержание крайне вредно для здоровья. Поступающее в организм железо концентрируется, главным образом, в крови. Как составная часть гемоглобина крови, оно участвует в переносе кислорода, обладая способностью легко переходить из двухвалентного в трехвалентное и обратно, и, кроме того, является биологическим катализатором. При продолжительном поступлении в организм железа происходит перенасыщение печени ферритином — избыток его накапливается в печени в коллоидной форме оксида железа (гемосидерина), разрушающего клетки печени, поэтому содержание железа в питьевой воде не должно превышать 0,3 мг/л.

В практике водоснабжения в последнее время важное значение приобрела проблема содержания в питьевой воде фтора. Как весьма активный в биологическом отношении микроэлемент, с начала 30-х годов нынешнего столетия фтор привлекает особое внимание гигиенистов, стоматологов, токсикологов, санитарных инженеров и других специалистов. Установлено, что недостаток фтора в воде вызывает кариес зубов, а его избыток приводит к заболеванию флюорозом и окостенению скелета.

За последние годы все большее значение в народном хозяйстве приобретают подземные сероводородсодержащие воды как естественный источник водоснабжения. Сероводород ухудшает органолептические свойства воды и повышает ее агрессивность к металлу, поэтому для надежной очистки сероводородсодержащих вод требуются эффективные методы и технологические схемы.

Развитие промышленного и коммунального водоснабжения во вновь осваиваемых регионах страны нередко вызывает необходимость использования в качестве водоисточника метаносодержащих вод. Вопросы удаления метана из воды до недавнего времени в отечественной практике вообще не рассматривались. Однако практика водоподготовки настоятельно требует разработки технологии удаления метана из воды, так как известные методы водоочистки не отвечают условиям взрывобезопасности, и особенно безопасного водоснабжения объектов Западной Сибири и других газо- и нефтедобывающих регионов страны.

В связи с постоянно увеличивающимся потреблением подземных вод возникает необходимость в реконструкции существующих и строительстве новых водоочистных комплексов. Основными направлениями решения задачи являются: совершенствование технологии кондиционирования подземных вод, интенсификация работы водоочистных сооружений, повышение качества их проектирования, строительства и эксплуатации.

Большой вклад в решение проблемы улучшения качества подземных вод внесли советские ученые *И.Э. Апельцин, А.А. Кестальский, В.А. Клячко, Л.А. Кульский, Е.Ф. Кургеев, С.Н. Линевич, А.М. Перлина, Г.Ю. Асс, Ю.И. Федькушев* и др., а также зарубежные специалисты *Х. Китнер, Л. Жачак, Ф. Евртовский, Х. Норделл, К. Лерк, Р. Хиртисс, Т. Пейчев*.

В данной монографии обобщены материалы многолетних исследований автора, а также отечественный и зарубежный опыт по кондиционированию подземных вод. Рассмотрены не только новые методы, технологические схемы, но и отдаленные водоочистные сооружения, а также вопросы стабильности обработанной воды.

В исследованиях по кондиционированию воды кроме автора принимали участие *В.Б. Викулина, Чинь Суан Лай, Г.Т. Кочишвили, А. Сайфуллаев, С.В. Ломаков, А.И. Незаров, В.В. Лазарев, В.В. Комков*.

Автор выражает признательность канд.техн. наук *В.Н. Родину* и инж. *И.Ю. Рубчаку* за ценные замечания, данные при рецензировании рукописи и учтенные автором при ее доработке.

# 1. ГЕНЕЗИС ПОДЗЕМНЫХ ВОД

## 1.1. ОБРАЗОВАНИЕ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Для определения физико-химического и электрического равновесия соединений Fe и Mn, а также изменения во времени характеристик воды в источнике, непосредственно влияющих на технологический процесс ее обработки, необходимо изучить геохимические условия возникновения подземных вод. Большинство способов обработки вод с содержанием Fe и Mn основывается на процессах, происходящих в естественной среде при генезисе этих вод. Генезис железистых и марганцевых вод основывается на общих геохимических законах, которые объясняют распространение и главным образом миграцию химических элементов в земной коре. Существует соотношение, %, характеризующее распространение элементов в земной коре: кислород 49,5, кремний 25,8, алюминий 7,57, железо 4,7, водород 0,88, углерод 0,87, марганец 0,085 и т.д. Железо в этом перечне находится на четвертом месте (после O, Si и Al), марганец — на четырнадцатом и входят в состав минералов земной коры, особенно в кремнистых породах. В природе марганец в чистом виде не встречается, а железо — крайне редко. Миграция элементов происходит под физико-химическим влиянием факторов среды на химические элементы или на породы земной коры: внутренних, обусловленных атомной структурой этих элементов; внешних — термодинамические условия окружающей среды, в которой происходит миграция.

*Внутренние факторы* — структура атомных ядер, которая определяет и отражает стабильность элементов, а также структура электронных оболочек, которая предопределяет скорости миграции и другие физико-химические свойства, — являются определяющими для процессов удаления железа и марганца из воды. Среди них следует выделить основные внутренние факторы: атомная масса — управляет гравитационной концентрацией; атомный объем — формирует кристаллические решетки и устанавливает теснейшие связи между элементами земной коры; переход атомов в ионы — увеличивает скорость миграции; физико-химические свойства соединений (принцип взаимодействия Ле Шателье, на основании которого образуются преимущественно экзотермические соединения, так как они являются наиболее стабильными, а среди них те, которые имеют высшую температуру образования; таким образом железо может входить в состав пород как в виде силикатов, так и оксидов и сульфидов, вследствие аналогичных температур образования); электроотрицательность — свойство атомов отдавать или принимать электроны, которые оказывают непосредственное влияние на поведение элементов, образующих соединения.

Различная растворимость и состояние соединений (коллоидные и молекулярные дисперсии) предопределяют интенсивность миграции, которая является также функцией характеристик кристаллической решетки природных химических соединений (энергии решетки).

*Внешние факторы* миграции, представленные термодинамическими и физико-химическими условиями окружающей среды, обусловлены действием источников энергии. Наиболее важной среди них является космическая энергия, состоящая из лучистой энергии (15% солнечной), энергии гравитации (процесс течения вод, осадочные процессы) и остаточной энергии глубоких геосфер. Определенную роль играет энергия, образующаяся в результате экзотермических реакций и скрытой теплоты кристаллизации. Среди внешних факторов миграции наиболее важными являются следующие: концентрация предопределяет явления растворимости и осаждаемости; температура обусловливает скорость химических реакций и ослабляет энергию решетки; давление обуславливает равновесие растворимости газов в воде; водонепроницаемость пород за счет фильтрации проявляется в миграции элементов вблизи магнитных бассейнов в виде зональных отложений, называемых ореолами рассеяния; окислительно-восстановительный потенциал управляет интенсивностью и направлением окислительных процессов за счет разности потенциалов систем.

Так, например, окислительно-восстановительный потенциал гидроксида железа (II) при переходе в гидроксид железа (III) имеет большую абсолютную величину, чем окислительно-восстановительный потенциал гидроксида марганца (II)



Эта величина определяет стабильность в воде соединений марганца, а не железа; сам процесс окисления железа хорошо известен в технологии обезжелезивания воды. На него влияет pH воды, которая регламентирует режим растворимости и осаждаемости. Генезис железистых и марганцевых вод неразрывно связан с распространением кремнистых пород и миграции элементов и минералов, содержащихся в этих породах.

Силикаты, возникшие в результате соединения кремния с кислородом и металлами, в частности с Fe и Mn, являются наиболее распространенными минералами. Кристаллизованный диоксид кремния в виде кварца входит в состав таких пород, как порфир, гранит, слюдяные сланцы, гнейс и т.д. Вместе с солями некоторых кислот или основных оксидов диоксид кремния приобретает форму аминовых силикатов. Таким образом, подземная вода вступает в контакт с минералами железа и марганца, которые содержатся в кремнистых породах.

Железо в породах распространено в виде: гематита  $\text{OFe}_2$  (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  железистых кварцитов красного цвета или кристаллизованного красного гематита; глинистой железистой охры, лимонита; гидроксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , состоящего из  $\text{FeO}(\text{OH})$ , желтой охры в смеси с глиной; магнетита — оксида железа Fe (II) — Fe (III), иногда  $\text{Fe}_2\text{OH}$  (блестящих черных восьмигранников); железистого карбоната сидерита Fe (II),  $\text{FeCO}_3$ , кристаллизованного в серовато-коричневые ромбоэдри; пирита, сульфита железа  $\text{FeS}_2$ . Степени растворимости характери-

зуются следующим порядком минералов: сидерит, лимонит, магнетит, шамозит, бавалит.

В кремнистых породах содержатся следующие минералы марганца: пиролюзит  $MnO_2$ , псиломелан  $MnO_2 \cdot nH_2O$ , браунит  $Mn_2O_3$ , манганит  $MnO(OH)$ , гаусманит  $Mn_3O_4$ , редокрозит  $MnCO_3$ , родонит  $MnSiO_3$ .

При контакте воды с минералами железа и марганца в определенных условиях нарушения равновесия между внутренними и внешними факторами миграции элементов, а также для восстановления их равновесия происходит растворение (молекулярная дисперсия) или коллоидная дисперсия и отвод соединений железа и марганца. Несомненно, что основную роль в этом процессе играет диоксид углерода, который растворяет эти соединения, а также устанавливает электрохимическое равновесие растворов.

Растворение железа происходит, главным образом, под действием микроорганизмов, а влажность среды препятствует поступлению кислорода в зону, в которой в избытке содержится  $CO_2$ . Если окислительно-восстановительные условия, условия pH и  $HCO_3$  благоприятны на всем пути, растворенное железо может сразу же перейти в подземные воды. В противном случае происходит осаждение гидроксида железа. Однако даже в этих условиях возможна миграция гидроксида железа в виде комплексных ионов с кремнеземом или гуминовой кислотой. Кроме того, гидроксид железа может удерживаться глинами. В глубоких водах железо образуется в результате распада минералов в зонах выветривания. Восстановительная среда в данном случае представлена органическими веществами водоносного слоя. На поверхности железо осаждается в виде  $Fe(OH)_3$ , а на глубине главным образом в виде  $FeS$ .

Известно, что железо и марганец обладают свойством замещать водород в слабоионных водных растворах, так как их атомы легче уступают электроны, чем атомы водорода. Таким образом образуются устойчивые оксиды, которые трудно раскисляются водородом. Однако процесс растворения, дисперсии и отвода окислов и солей железа и марганца подземной водой является весьма сложным и не может быть объяснен лишь химическими реакциями. На процесс влияют многочисленные факторы физико-химического и электростатического происхождения, при контакте с водой вода выступает в качестве дисперсионной среды, а соли железа и марганца в качестве дисперсоидов. Особую роль среди факторов играют поверхностные явления, полярная (ионная) абсорбция, хемосорбция, химическая конденсация и кинетическо-молекулярные явления.

С одной стороны, эти общие кинетико-молекулярные явления передачи, характерные для коллоидных систем, представляют собой диффузию, движение жидкости и равновесие седиментации, а с другой стороны, броуновское движение, диэлектрическую дисперсию и статические флуктуации.

Взаимодействие между водой и окружающей природной средой продолжается непрерывно, поэтому характеристики воды могут постоянно меняться в зависимости от целого ряда факторов, например: температуры окружающей среды; состояния ионизации атмосферы; концентрации кислорода и диоксида углерода, растворенного в воде; окислительно-восстановительного потенциала; изменений маршрута воды; изменения уровней воды; деятельности железистых и марганцевых бакте-

рий и, наконец, расхода воды через живое сечение потока, который зависит непосредственно от продолжительности и интенсивности осадков. Следовательно, могут происходить концентрация и разжижение, химическая или фактическая абсорбция, окисление, восстановление и т.д.

Деятельность ферробактерий в литературе описывается через микроорганизмы вида *Polyspora*, *Cladithric Dichotoma*, *Clonothrix Fusca*, *Leptothrix Ochracea*, *Calionell Feruginea*, *Micothyx* и другие шириной от 0,4 до 5 мкм и длиной от 20 до 10 000 мкм, которые развиваются и размножаются путем деления в железистых водах с рН от 6 до 10 при температуре от 17 до 74°C. Действие бактерий состоит в том, что они собирают оксиды железа и марганца на липкой части своего организма. Железистые органические соединения окисляются под действием отдельных ферментов клеток и образуют железистые соединения, которые удаляются из клетки. Теплота окисления железистых солей используется в протоплазме для развития этих микроорганизмов; отложение оксида железа является питательной средой для развития бактерий. Анаэробное разложение органических веществ, содержащих железо, ведет к образованию в воде некоторых органических соединений.

Таким образом, генезис железистых и марганцевых вод обуславливают множество факторов, поэтому изменение химического состава железистых вод в различных источниках и его изменение во времени в одном и том же источнике можно считать совершенно естественными процессами.

Основными физико-химическими характеристиками грунтовых вод, содержащих железо и марганец, являются следующие: температура; рН; содержание железа и марганца; содержание растворенной углекислоты и кислорода; жесткость воды; содержание органических веществ и ферробактерий; электрический окислительно-восстановительный потенциал; электрокинетический потенциал дисперсий. Практически прогноз качества воды во времени для определенного источника можно сделать лишь на основании обработки статистических данных: следует установить распределение концентраций, характер дисперсии статистических данных и затем с определенной частотой и вероятностью предсказать возможные величины.

Исходя из природы и структуры пород в бассейне подземных вод, можно оценить вероятность обогащения вод соединениями железа и марганца следующим образом.

В кристаллических породах железо переходит незначительно из гранитов (минерал биотит) и в несколько большей степени из амфиболов. Вынос железа из базальтовых пород является более значительным и в определенных условиях составляет 5 . . . 10 мг/дм<sup>3</sup>.

В метаморфических породах (в гнейсах) железо содержится в незначительных количествах, в сланцах его содержание может возрасти вследствие большей кислотности воды.

В осадочных породах железо содержится главным образом в подземных водах аллювиальных отложений рек, в частности в меженном русле и в пойме рек. Наличие железа и марганца в этих водах объясняется отложениями, которые возникают вследствие изменения во времени уровня грунтовых вод, а именно — повышения уровня в ходе паводков, что ведет к осаждению бикарбонатов железа и марганца при взаимодействии с кислородом в верхней части водовмещающей породы. Оксиды  $Fe_2O_3$  и  $Mn_2O_3$  осаждаются в слой при понижении уровня грунтовых



вод и затем, возможно, вновь растворяются при паводке, когда грунтовая вода будет вновь насыщена  $\text{CO}_2$ . Повторение этого явления во времени может привести к обогащению слоя солями железа и марганца. При больших паводках может произойти такое значительное увеличение содержания железа и марганца в водоносных слоях, что под угрозой окажется установка по забору и очистке воды.

В осадочных породах, содержащих торф, уголь, нефтяные продукты, вода зачастую содержит железо в виде солей фульво- и гуминовых кислот.

В известняковых породах вода содержит железо весьма редко, так как  $\text{CO}_2$  связан в карбонаты.

## 1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗО И МАРГАНЕЦ

Так как химические связи между атомами молекул и особенно реакция окисления или восстановления (окислительно-восстановительный потенциал) определяются структурой расположения электронов вокруг ядра и возможностями перехода или взаимодействия электронов. Рассмотрим с этой точки зрения основные составляющие железисто-марганцевых вод.

Марганец и железо входят в категорию тяжелых металлов, имея соответственно плотность 7,43 и 7,86 г/см<sup>3</sup>. Атомная масса марганца равна 54,938, а железа — 55,847. Число электронов соответствует порядковому номеру периодической системы элементов и составляет 25 у атома марганца и 26 у атома железа. В периодической системе оба элемента находятся в соседних группах VII (Mn) и VIII (Fe), располагаются в четвертом периоде системы и, следовательно, имеют четыре орбиты (энергетических уровня), на которых располагаются упомянутые электроны.

На химические свойства элемента значительное влияние оказывает структура внешнего электронного слоя, которая для обоих случаев Mn и Fe является идентичной. Характерным для электронных структур Mn, Fe с различным электроном в предпоследнем слое является то, что они находятся в разных подгруппах периодической системы (переходные элементы), имеют один неполный внешний слой и один неполный внутренний слой. Атомы этого типа могут отдавать электроны внешнего слоя и образовывать до пяти электронов в предпоследнем слое и двухвалентные электроположительные ионы, такие, как  $\text{Mn}^{7+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Образованные таким образом ионы более устойчивы, чем соответствующие атомы, и за счет электровалентных связей образуют твердые вещества с высокой точкой плавления.

Способность вступать в реакцию с элементами, имеющими повышенную электропроницаемость как, например, кислород (электроотрицательность по Паулингу 3,5), сильнее выражена у марганца (1,5), чем у железа (1,8). Следовательно, марганец имеет четче выраженный электроположительный характер, ибо его атомы имеют тенденцию отдавать электроны с внешних слоев.

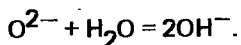
Что касается положения двух металлов в ряду электрохимических напряжений, то при рассмотрении стандартного потенциала при температуре 25°C, можно отметить, что в группе катионов марганца имеет потенциал +1,10 В, а железо +0,44 В. Отсюда также вытекает, что в реакцию марга-

нец вступает с кислородом энергично. Чем энергичнее происходит окисление, тем более устойчивым получается оксид и, следовательно, он труднее раскисляется водородом.

Свойства, обусловленные электронной структурой атомов железа и марганца, объясняют поведение оксидов железа и марганца в процессах обезжелезивания и обезмарганцовывания воды. С этой целью рассмотрим газы  $O_2$  и  $CO_2$ .

Диоксид углерода находится в природе в атмосферном воздухе, а растворенный — почти во всех подземных и поверхностных водах; в связанном состоянии он встречается в форме карбонатов. Значительные концентрации  $CO_2$  в подземных водах, которые могут достигать  $40-60$  мг/дм<sup>3</sup> и более, объясняются главным образом выделением  $CO_2$  из почвы. Углекислая кислота  $H_2CO_3$  образуется в воде за счет гидратации  $CO_2$ , диссоциирует в ионы  $H^+$  и  $HCO_3^-$ , а последние, в свою очередь, частично в ионы  $H^+$  и  $CO_3^{2-}$ , которые уравниваются (равновесие, регулируемое законом действия масс) различными катионами из раствора, например, катионами  $Fe^{2+}$ , образуя  $FeCO_3$  (находится в минерале сидерита) или  $MnCO_3$  (находится в минерале родохрозита). Нормальные карбонаты, в отличие от кислых, нерастворимы в воде, что непосредственно влияет на процессы обработки воды (следовательно, углекислота является активным элементом растворимости соединений железа и марганца). В самом начале процесса обработки необходимо знать концентрацию  $CO_2$  в воде и удалять двуоксид углерода из воды.

Кислород содержится в атмосферном воздухе и в составе большинства минералов. В обычных условиях молекула кислорода двухатомна. Атомы кислорода связаны простой ковалентной и двумя электровалентными связями на каждые три электрона. Кислород является весьма активным по отношению к электронам, что подтверждается его многочисленными соединениями с малоотрицательными элементами. Так, например, низшие окислы железа и марганца переходят в окислы с более высокой степенью окисления. В присутствии воды ион  $O^{2-}$  немедленно переходит в гидроксил



В состоянии  $O_3$  (озон) кислород обладает более высокой окислительной способностью (так как при его разложении образуется атомарный кислород) и поэтому может быть использован в процессах обезжелезивания и особенно деманганации воды параллельно с другими компонентами, применяемыми в процессах корректирования органолептических качеств и при стерилизации воды.

Основные соединения железа и марганца в воде при обычных температурах имеют следующую растворимость, моль·г/дм<sup>3</sup>:

FeS	$6,1 \cdot 10^{-10}$
MnS	$3,7 \cdot 10^{-8}$
$FeCO_3$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
$Fe(OH)_2$	$4,9 \cdot 10^{-6}$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ .....	$2,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ .....	$2,1 \cdot 10^{-8}$

Основные соединения железа и марганца и некоторые их физико-химические характеристики приведены в табл. 1.1.

### 1.2.1. Молекулярные и коллоидные дисперсии железа и марганца в воде

Если генезис железистых и марганцевых вод связывается главным образом с процессами электрохимии и биохимии, которые лежат в основе геохимической миграции элементов, то процессы обработки воды, направленные на ее обезжелезивание и деманганацию, в значительной степени связаны с явлениями из коллоидной химии:

поверхностными явлениями, которые вызывают адсорбцию железа и марганца из молекулярных дисперсий двухвалентных соединений Fe и Mn зернами песка в процессе фильтрования;

электрокинетическими явлениями и, главным образом, электрофорезом, который используется в некоторых технологических процессах по обезжелезиванию;

коагуляцией лиофобных золь в процессе выделения железа и марганца из воды, в ходе которого необходимо применять предварительную обработку, в частности, вод с содержанием гумусовых соединений, которые особенно трудно задерживать в очистных сооружениях.

### 1.2.2. Дисперсные системы соединений железа и марганца в воде

Характерными параметрами дисперсных систем являются размер частиц дисперсной фазы  $d$  и дисперсность  $D$ , равная  $1/d$ ,  $\text{см}^{-1}$ . Дисперсность определяет поведение дисперсных систем и в большей части их основные свойства. Соединения железа и марганца могут встречаться в воде в трех дисперсионных областях: молекулярной, коллоидной, гравиметрической.

*Молекулярные дисперсии* представляют собой дискретные системы, образованные из простых молекул или ионов, и являются стабильными системами в термодинамическом равновесии. Они представлены в основном растворами двухвалентных соединений, в которых железо и марганец уже перешли в воду в результате процессов, описанных ранее. Дисперсность частиц ( $d < 1$  мкм) в этих дисперсиях составляет  $D < 10^7 \text{ см}^{-1}$ .

Основные свойства этих систем обусловлены атомной и молекулярной структурами элементов соединений железа и марганца и были рассмотрены выше. Частицы из этих дисперсий не осаждаются, проходят через все фильтры, диализируют и диффундируют и их нельзя обнаружить с помощью ультрамикроскопа.

*Коллоидные системы* образованы из субстантивированных дисперсий с более высокой организацией, называемых мицеллами. Эти дисперсии качественно отличаются от молекулярных дисперсий тем, что являются двухфазными гетерогенными системами с очень большими поверхностями раздела. Дисперсность этих систем составляет  $D = 10^5 \dots 10^7 \text{ см}^{-1}$ , а размер микрореагентов, которые образуют дисперсную фазу, колеблется от 1 до 100 мкм. В этой дисперсионной области находятся железистые

Т а б л и ц а 1.1. Основные соединения железа и марганца

Железные (марганцевые) соединения	Формула		Молекулярная масса		Плотность		Внешний вид, форма, цвет			Растворимость, мг/л		
	Fe	Валентность Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe		Mn	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Степень окисления Fe <sup>2+</sup> = 26 Mn <sup>4+</sup> = 25	Fe	II—IV	VI—VII	Mn	55,85	54,93	7,86	7,20	Серый, металлический, кубический, в воде, растворим в кипящей, ку-гранный, слотах	11	12	13
Карбонат	FeCO <sub>3</sub> (сидерит)	II	II	MnCO <sub>3</sub> (родохрит)	115,86	114,94	3,80	3,12	Трехугольный, серый	Ромбический, в холодной воде, растворим в воде, с CO <sub>2</sub>	Нерастворим в холодной воде, растворим в воде, с CO <sub>2</sub>	Нерастворим в холодной воде, растворим в горячей воде
Хлорид	FeCl <sub>3</sub>	II	II	MnCl <sub>2</sub>	126,74	125,84	2,98	2,98	Шестигрунный, аморфный, зелено-желтый	Кубический, розовый, аморфный, белый	Растворим в воде 100С	Растворим в воде 100С
Гидроксид	Fe(OH) <sub>2</sub>	II	II	Mn(OH) <sub>2</sub>	89,87	88,95	2,58	3,26	Моноклинный, беловатый, в воде, растворим в горячей воде	Трехугольный, белый, в воде, растворим в этиловом спирте	Нерастворим в холодной воде, растворим в горячей воде	Нерастворим в холодной воде, растворим в горячей воде

Оксид	FeO	II	II	MnO	71,85	70,93	2,28	5,43	Ромбический, светло-зеленый желтый	Кубический, растворим в этаноловом спирте	Нерастворим в воде, растворим в этаноловом спирте	Растворим в воде
Сульфат	FeSO <sub>4</sub>	II	II	MnSO <sub>4</sub>	151,91	150,99	5,70	3,25	Черный	Белый красноватый	Растворим в воде, в спирте	Растворим в воде 50С 52
Гидро-сульфат	FeSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	II	II	MnSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	278,02	223,05	Раствор	2,11	Ромбический, светлорозовый	Моноклинный, бледно-розовый	Растворим в воде 00С	Растворим в воде 105,3, нерастворим в спирте
Сульфид	FeS	II	II	Mn	87,91	86,99	4,84	3,99	Шестигранный, угольный, коричневый	Кубический, зеленый, аморфный, красный	Нерастворим в холодной воде	Растворим в воде 180С 0,00047, в разбавленных кислотах
Хлорид	FeCl <sub>3</sub>	III	IУ	MnCl <sub>4</sub>	162,22	196,76	2,80	Раствор	Шестигранный, угольный, черноватый	Красно-коричневый	Растворим в воде 00С 74,4	Раствор
Оксигидроксид	FeO(OH) (лепидокрокит)	III	III	MnO(OH)	88,86	87,94	—	3,26	Ромбический, красноватый	Ромбический, черный, коричневый	Нерастворим в воде, растворим в разбавленных кислотах и горячих осадочных растворах	Нерастворим в воде, растворим в кислотах
Сесквиоксид	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит)	III	III	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (браунит)	159,70	157,86	5,24	4,50	Шестигранный, красный, коричневый	Кубический, тетраэдрический, коричнево-черный	Нерастворим в холодной воде, растворим в НС1	Нерастворим в воде, растворим в кислотах

Продолжение табл. 1.1

Железистые (марганцевые) соединения	Формула		Молекулярная масса		Плотность		Внешний вид, форма, растворимость, мг/л					
	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Оксид	$Fe_3O_4$	II, III	III	$MnO_4$ (гаусманит)	231,55	228,79	5,18	4,18	Кубический чернокрасный	Тетраэдрический, ромбический, черный	Растворим в воде, желтоворим в HCl	Нерастворим в воде, растворим в HCl
Сульфат	$Fe_2(SO_4)_3$	III	III	$Mn_2(SO_4)_3$	399,98	398,04	3,10	—	Ромбический, желтый	Зеленые кристаллы	Трудно растворим в холодной воде, растворим в горячей воде	Разлагается в воде, растворяется в HCl, нерастворим в $H_2SO_4$
Сульфид	$Fe_2S_3$	III	IV	$MnS_2$	119,97	119,05	4,55	3,46	Кубический, ромбический, яркий-желтый	Кубический, черный	Нерастворим в кислотах	Нерастворим в воде, в HCl, растворим в $H_2SO_4$
Двухсид	—	—	IV	$MnO_2$ (пирролюзит)	—	86,93	—	5,03	—	Ромбический, пылевидный, коричневый, черный	—	Нерастворим в воде, растворим в HCl

Трехок- сид	—	У I	$MnO_3$	—	102,93	—	—	Красно- ватый, аморф- ный	—	Растворим в холодной и горячей воде
Гепток- сид	—	У II	$Mn_2O_7$	—	221,86	—	1,8	Красно- ватый, масля- нистый, только раствор	—	Растворим в холодной воде и $H_2SO_4$
Гидрок- сид	$Fe(OH)_2$	У II	Пер- манга- нический	—	106,87	119,84	1,681	Моно- клини- ческий басцвет- ный	Только Растворим 20%-ный раствор 87,2	Разлагается в горячей воде

и марганцевые соединения, которые образуют твердую дисперсную фазу; дисперсионной средой является вода. Соединения представляют собой гидрозоль, называемые суспенсоидами, и входят в категорию гидрофобных золей; дисперсионная фаза гидратирована весьма слабо. Эти золи образуют необратимые гетерогенные системы, которые не находятся в термодинамическом равновесии. Золи проходят сквозь фильтры тонкой очистки, но задерживаются фильтрами сверхтонкой очистки, заметно не осаждаются, не диализируются и весьма незначительно диффундируют, видны в ультрамикроскоп.

Поведение коллоидных дисперсий может быть объяснено на основании структуры мицеллы, которая является дисперсной фазой. Мицелла состоит из внутренней части — ядра с кристаллической структурой, которая объединяет, например, комплекс нейтральных молекул  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Число их зависит от дисперсности золя. Получение нерастворимого вещества, которое образует ядро, может быть отнесено за счет конденсации ионов и молекул двухвалентных соединений, находящихся в молекулярной дисперсии, когда они переходят на более высокую степень окисления. Начавшийся процесс кристаллизации должен вести к постоянному росту ядер и их объединению и завершится явлением коагуляции. Однако во внешней части ядра одновременно с мицеллой образуется и о н о г е н н а я часть, которая дает мицеллярному микроагрегату положительный электрический заряд. По всей вероятности, этот электрический потенциал обусловлен положительными зарядами, которые получают ионы  $\text{Fe}^{+2}$  в результате потери электрона  $e^-$  в процессе окисления. Этот электрический потенциал препятствует росту и скоплению ядер и удерживает в состоянии дисперсии всю систему гидрозоль. Естественно, что соответствующее влияние оказывает и броуновское движение. На уровне стабилизирующих ионов происходит гидратация, которая приводит к образованию мицеллярного комплекса в диспергентной среде.

Ионная сфера вокруг ядра образована из двойного электрического слоя: внутри — удерживаемые ядром ионы с положительным зарядом в моноионном слое, снаружи — более диффузный слой с уменьшающейся к наружной части концентрацией антиионов, которые выходят за слой скольжения, расположенный на расстоянии двух-трех молекул от твердого тела (адсорбционный слой жидкой фазы на коллоидных частицах, которые перемещаются вместе с ней). Разница между числом положительных зарядов ионов и числом отрицательных зарядов антиионов, находящихся внутри плоскости скольжения, определяет величину  $\xi$ -потенциала, который играет значительную роль в общем равновесии гидрофобных гидрозоль.

*Простые дисперсии или суспензии* охватывают область частиц размером  $d > 100$  мкм, которые имеют дисперсность  $D < 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Эти частицы видны под обычным микроскопом, они осаждаются по истечении определенного времени, не способны к диализу и диффузии, не проходят через тонкие бумажные фильтры. Соединения железа и марганца из коллоидных дисперсий переходят в это состояние суспензии за счет коагуляции мицелл.



### 1.2.3. Физико-химические свойства гидрозолей железа и марганца

Молекулярно-кинетические свойства, такие, как броуновское движение и диффузия, пропорциональны  $D$ , а скорость седиментации, фильтрующая способность и мутность обратно пропорциональны  $D$ .

Броуновское движение является кинетическим свойством коллоидных дисперсий и результатом нескомпенсированных (у односторонних малых частиц) импульсов движущихся молекул на мицеллярные микроагрегаты в десятки и сотни раз большие, чем молекулы.

Гипсометрическое распределение дисперсных систем обуславливает значительную разницу концентрации коллоидных частиц (равным образом как в случае газов или суспензий) по высоте дисперсной среды.

Диффузионный процесс выравнивает концентрации в диспергентной среде, вследствие молекулярного движения в растворах и броуновского движения в гидрозолях. Скорость диффузии характеризуется коэффициентом диффузии, который, по Эйнштейну, зависит от перемещения броуновского движения.

### 1.2.4. Поверхностные явления, адсорбция и электрокинетические явления: электрофорез и $\zeta$ -потенциал

Гидрозоли отличаются в качественном отношении от молекулярных дисперсий тем, что являются многофазовыми системами с большими поверхностями раздела. Для коллоидных дисперсий удельная поверхность  $S_0$  колеблется при  $D = 10^5 \dots 10^7$  в пределах  $S_0 = 60 \dots 6000 \text{ м}^2/\text{см}^3$  диспергированного вещества.

Благодаря большому запасу свободной поверхностной энергии  $F = \gamma S$ , которая прямо пропорциональна поверхностному напряжению  $\gamma$ , на поверхности жидкостей существует нескомпенсированный слой толщиной  $1 \dots 3$  молекулы. Этот слой должен оказывать на нижний слой очень большое внутреннее давление  $p_i$ , которое уменьшается при увеличении температуры. Для воды с  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_0 = 75,64 \text{ эрг}/\text{см}^2$ , а при  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_0 = 71,97 \text{ эрг}/\text{см}^2$ , а  $p_i = 11\,000 \text{ Н}/\text{м}$ . Для твердых тел поверхностное напряжение во много тысяч раз больше.

Адсорбция представляет собой концентрацию вещества на поверхности раздела между двумя фазами. Для случая железистых и марганцевых соединений в воде рассмотрим адсорбцию на зернах, из которых состоят фильтрующие слои установок (обычно это зерна песка, доломита и др.). В адсорбции происходит в основном только действие поверхностных явлений. В этом случае, когда в процессе концентрации дисперсной фазы (адсорбат) на гранулах материала (адсорбента) происходят химические реакции, это явление становится хе м о с о р б ц и е й (например, задержание двухвалентного марганца на зернах песка, покрытых пленкой оксида марганца).

В адсорбции электронов важную роль играют электрические силы. Чем выше валентность иона, тем лучше он будет адсорбироваться. Именно поэтому адсорбция соединений марганца на частицах песка значительнее, чем соединений железа.

При равной валентности на явление адсорбции оказывают большое влияние радиус иона и степень его гидратации. Чем меньше радиус ( $Mn^{+2}/0,46\text{Å}$ ;  $Fe^{+3}/0,64\text{Å}$ ), тем больше адсорбционная способность.

*Электрокинетические явления* объясняют природу и электрические свойства дисперсных коллоидных систем. Они выражаются в виде электродвижущей силы при относительном перемещении между дисперсными частицами и диспергентной средой и называются с е д и м е н т а ц и о н н ы м п о т е н ц и а л о м, или в смещении частиц к одному из электродов при приложении внешней электродвижущей силы и называются *электрофорезом*.

На границе между фазами возникает электрический потенциал  $\zeta$ , величина которого определяется в зависимости от скорости электрофореза, см/с (уравнение Гельмгольца-Смолуховского)

$$\mu = (\zeta E \epsilon) / (4 \cdot 3,14 \eta l),$$

где  $E$  — прикладываемая электродвижущая сила;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная дисперсионной среды;  $\eta$  — вязкость среды;  $l$  — расстояние между электродами.

Как и процесс электролиза, электрофорез представляет собой двусторонний процесс на двух электродах. На одном электроде концентрируются коллоидные частицы, а на другом — антиионы из раствора с зарядом, противоположным мицеллам.

У наиболее стабильных зелей потенциал  $\zeta$  может составлять от 40 до 60 мВ: для гидрозоль  $Fe(OH)_3$  с частицами размером 100 мкм  $\zeta = +44$  мВ, а с частицами 37 мкм  $\zeta = +50$  мВ. Потенциал глиняного гидрозоль с размером частиц 100 мкм составляет  $-49$  мВ, а суспензий поверхностных вод — от  $-10$  до  $-15$  мВ.

### 1.2.5. Устойчивость гидрозоль железа и марганца

Как правило, лиофобные гидрозоль имеют гораздо меньшую устойчивость, чем молекулярные дисперсии. В потере устойчивости определенную роль играет процесс коагуляции гидрозоль.

Н.П. Песков ввел понятия *кинетической стабильности* — равновесия между гравитационными силами и броуновским движением (стабильность, которая увеличивается с дисперсностью и температурой)

и *агрегативной стабильности* — способности коллоидных частиц сохранять дисперсность за счет отталкивающих электростатических сил (стабильность, которая уменьшается с ростом температуры и активизацией броуновского движения по причине более частых столкновений частиц, что в конечном счете ведет к агломинации).

Стабильность гидрофобных гидрозоль обеспечивается ионогенной защитой, которая препятствует скоплению мицеллярных ядер. Чем больше потенциал  $\zeta$ , тем больше стабильность гидрозоль. Однако стабильность не объясняется лишь потенциалом  $\zeta$  и отталкивающими электрическими зарядами частиц, так как иногда отмечалось, что состояние стабильности сохраняется даже тогда, когда потенциал  $\zeta$  равен нулю, а иногда она увеличивается с уменьшением потенциала.

Согласно последним теориям стабильности зольей, это явление обусловлено гидратными слоями вокруг мицелл, которые обладают определенной подвижностью. Сила, которая порождает их и препятствует сближению частиц, названа "силой раскола".

### 1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МАРГАНЕЦ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ВОД В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Приведем элементы, по которым можно характеризовать воду: главные ионы отражают взаимоотношения воды с искаженными породами:  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{SO}_4^-$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Na}^+$ ; растворенный  $\text{Fe}^{2+}$ ; сухой остаток; электрическое удельное сопротивление; жесткость; ингредиенты, определяющие процессы обезжелезивания — деманганации: pH; свободный диоксид углерода, растворенный кислород; сульфиды; органические вещества (гуминовые кислоты).

Основными факторами с точки зрения обезжелезивания — деманганации являются: жесткость, степень минерализации и растворенные газы. Все категории воды входят в три группы в зависимости от глубины нахождения:

поверхностные и подпочвенные воды, способные быстро реагировать на изменения температуры в зависимости от времени года;

подземные воды с глубины 8—100 м, имеющие постоянную температуру, близкую к температуре пород, в которых они находятся;

воды большой глубины (100 и более м), температура которых определяется геотермическими ступенями; геотермическая ступень представляет собой расстояние, м, при опускании на которое в глубь Земли по вертикали температура повышается на  $1^\circ\text{C}$ . Это расстояние варьирует в пределах 5—150 м и составляет в среднем в Европе 33 и 40 м в Америке.

Воды разделены на 7 классов, каждый из которых, в свою очередь, разделен на категории согласно табл. 1.2.

#### Класс 1

Категорию 1А представляют воды с повышенным удельным сопротивлением, кислотным pH, малой жесткостью, красно-коричневого цвета, содержащие кислород с пониженным содержанием  $\text{CO}_2$ . Эти воды требуют всегда обработки известковым молоком до получения удельного сопротивления 35—40 Ом·м; при меньших значениях железо растворяется повторно.

Категорию 1Б представляют воды с малой жесткостью, кислые, лишенные кислорода, бесцветные, но в контакте с воздухом становятся красными. Требуют обработки щелочными веществами.

#### Класс 2

Категории 2 (А, Б и В) очень близки к категориям 1 (А и Б), но выгодно отличаются с точки зрения обработки более высокой жесткостью. Эти воды могут становиться железистыми при исчезновении кислорода.

#### Класс 3

Воды категории 3А с жесткостью ниже 7 мг-экв/л с содержанием  $\text{O}_2 = 7-8$  мг/дм<sup>3</sup> легче обрабатываются, когда их удельное сопротивление сохраняется в пределах 35—40 Ом·м.

Воды категории 3Б могут быть железистыми из-за отсутствия кислорода; они вызывают появление ферробактерий и не позволяют окислять двухвалентные соединения.

Таблица 1.2. Характеристика вод

Геологическое происхождение	Категория вод	Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	Удельное сопротивление, Ом·м	pH	Жесткость, мг-экв		O <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Содержание CO <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		Органические вещества КМПО <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
					Ж <sub>о</sub>	Ж <sub>к</sub>		свободный	агрессивный к мрамору	

Класс 1. Воды с очень мелкой жесткостью и очень низкой минерализацией

Гранитные, вулканические породы, гнейсы, сланцы, песчаники и кремнистые пески	1А, Поверхностные	0-50	600	6,5	0-0,6	-	7-9	Пониженное	Пониженное	Незначительное содержание (гуминовые кислоты)
	1Б, Подземные	0-50	600	5,4	0-0,6	-	Следы	60	60	-

Класс 2. Воды с малой жесткостью и слабой минерализацией

Известняковые или полевошлатовые граниты, известняково-кремнистые, щелочные породы, сланцы, пески и известняково-кремнистые наносы	2А, Поверхностные или подпочвенные	40-120	100	7,0	0,9-2,4	-	9	Пониженное	Пониженное	-
	2Б, Подземные глубинные	40-120	100	5,7	0,9-2,2	-	Следы	60	Повышенное	-
	2В, Подземные глубинные слабо солевые	-	-	-	-	-	Следы	Повышенное	Повышенное	-

*Класс 3. Воды со средней жесткостью и слабой минерализацией*

Известняки из юрских зон, известняковые наносы и др.	3А. Ключевые поверхностные или подпочвенные	200—500	30	7,0	2,8—7,0	0,5—1,25	6—9	Уравновешенный	0	—
	3Б. Бурильные глубинные или насосные	200—500	30	7,0	2,8—7,0	0,5—1,25	Следы	Присутствует	Следы, иногда агрессивный	Присутствуют

*Класс 4. Воды с большой жесткостью и минерализацией*

Известняки, доломит и др.	4А. Двууглекислая	500—1000	8—20	6,8—7,5	8,0—13,0	4,0—6,5	Присутствует	Уравновешенный	0	Присутствуют
Двууглекислые известняки и др.	4Б. Двууглекислая сульфатная	500—1000	8—20	7,0	8,0—13,0	4,0—6,5	Присутствует	Присутствует	Присутствует	—

*Класс 5. Воды с очень большой жесткостью и минерализацией*

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), известняковые породы, мел, магнезит	Воды большой глубины	1000	0,4—0,9	7,0	12—24	—	Следы	—	—	—
---	----------------------	------	---------	-----	-------	---	-------	---	---	---

*Класс 6. Воды с малой жесткостью и большой минерализацией*

Глубокое бурение, глины с Мп и Fe	То же	1000—3000	—	7,0—8,3	Малая	—	Следы	—	—	—
-----------------------------------	-------	-----------	---	---------	-------	---	-------	---	---	---

#### Класс 4

Воды класса 4 имеют пониженное удельное сопротивление и поэтому являются сильно агрессивными, в особенности воды категории 4Б, если имеют повышенное содержание гипса и свободной угольной кислоты. Если эти воды добываются бурением, то возможно появление анаэробных ферробактерий. Могут обрабатываться путем аэрации.

#### Класс 5

Воды класса 5 являются водами больших глубин, богатыми сульфатами, хлоридами, магнием и растворимым железом; содержат мало кислорода или совсем лишены его; близки к водам класса 4, будучи сильно агрессивными.

#### Класс 6

Воды класса 6 из глубоких колодцев, с малой жесткостью, бедные  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , но богатые хлоридами. Являются сильно агрессивными и имеют низкое сопротивление благодаря сильной минерализации двууглекислым натрием и хлоридами; часто богаты  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### Класс 7

Воды класса 7 являются очень мягкими водами, богатыми  $\text{CO}_2$ , имеют малое удельное сопротивление и очень агрессивны.

**Вывод:** устранение факторов растворения Fe и Mn должно производиться с учетом того, что природные воды разных категорий требуют различной обработки.

Удаление из воды железа и марганца нельзя считать процессом отдельной обработки этих элементов. Он является процессом совместной обработки определенной категории воды.

### 1.4. ГЕНЕЗИС МЕТАНА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

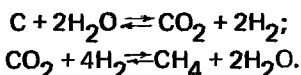
Генезис метана, растворенного в водах, может быть самым разнообразным: биогенным, термокаталитическим, метаморфическим и глубинным. Доля этих составляющих различного происхождения в растворенных газах природных вод зависит от условий их формирования.

Возникновение газообразных и жидких углеводородов (метана и его гомологов) зависит от концентрации органического вещества в осадочных породах. В случае когда органический материал осажден вместе с минеральными составляющими осадков, под воздействием микробактериальной деятельности в недрах происходит его превращение в высшие нефтяные углеводороды. Их возникновение в так называемых нефтематеринских слоях — часть процесса стабилизации органических молекул с наименьшим запасом свободной энергии. Среди них различаются молекулы, обогащенные углеродом (карбонизация) или углеродом и водородом (битуминизация). Процессы карбонизации и битуминизации в природных условиях проходят одновременно с разной интенсивностью, а поэтому их продукты представлены в породах в очень разнообразных соотношениях. Мобильной, мигрирующей составляющей продуктов этого процесса являются газообразные и жидкие углеводороды, часть гуминовых веществ и асфальтосмолистых соединений.

Литифицированное органическое вещество в составе горных пород претерпевает постепенное изменение (карбонизацию) в зависимости от нарастания мощности осадочных толщ (давления и температуры). В первой фазе процесса углефикации (превращение торфа в бурый и каменный уголь) образуются главным образом метан и CO; количество метана и его гомологов (этана, пропана) увеличивается при дальнейшем превращении каменного угля в антрацит и даже в графит. При вторичной миграции этих газов образуются газовые и газоконденсатные месторождения. На их периферийных участках, так же как и по окраинам месторождений нефти, происходят латеральный и вертикальный переносы подземными водами газообразных составляющих. Таким образом возникают газовые ореолы, проявляющиеся в виде повышенных концентраций газов в подземных водах, а иногда и в почвенном воздухе перекрывающих отложений. В нарушенных областях седиментации газовые аномалии чаще всего встречаются на глубинах 100—150 м. В тектонических сложных районах эти аномалии проявляются на глубинах от 5 до 25 м.

Возникновение газообразных углеводородов, особенно метана, обусловлено микробиологической деятельностью так называемых метановых бактерий, которые способны сопротивляться высоким температурам до 100°C. Оптимальной температурой для жизнедеятельности является температура 40—45°C. При микробиологическом разложении нефти возникают метан и его гомологи. Кроме метановых бактерий, таких, как *Methanobakterium suboxidans*, существует целый ряд бактерий, ассимилирующих метан или этан и высшие газообразные углеводороды.

Углеводородные газы химического происхождения являются составной частью газовых экзгалий действующих вулканов и совместно с водными конденсатами могут проникать в подземные воды. При высокой температуре и давлении метан возникает при взаимодействии углекислых веществ и воды, что описывается следующими реакциями:



По некоторым подсчетам, объем растворенных в пластовых водах нефтегазоносных бассейнов и вне их углеводородных газов (главным образом метана) на несколько порядков превышает их промышленные и прогнозные запасы. Огромное количество углеводородов присутствует в осадочных бассейнах в форме газа, растворенного в подземных водах за пределами залежей углеводородов.

Высокие концентрации метана (69,5 — 99,9%) установлены в подземных водах Северного Кавказа. Каждому нефтегазоносному бассейну свойственны характерные газонасыщенность вод и определенный газовый состав. Но особый геохимический интерес представляет метан, содержащийся в водах на территориях, где не обнаружены нефтяные и газовые залежи. Образование его связывают обычно с термokatалитическими процессами преобразования органического вещества. Растворенный метан нефтегазоносных районов совершенно не изучен.

Изменение значений градиента концентраций CH<sub>4</sub> в верхних слоях литосферы исследовалось Ю.С. Шиловым и Ф.А. Макаренко. Установлено неравномерное нарастание растворимости метана в недрах, что объясняется неравномерным увеличением газоемкости пластовой системы при

различных температурах недр (установлено неравномерное увеличение газоемкости пластовой системы). Повышение температуры до 75... 85°C сопровождается понижением растворимости метана, а дальнейшее нагревание воды приводит к увеличению его растворимости, особенно при 150... 160°C.

Растворимость метана в природных условиях зависит от температуры, минерализации вод и давления. При парциальном давлении метан имеет следующую растворимость:

Температура вода, °С	0	10	20	30	40	60	80	100
Растворимость метана, мг/л	39,8	29,9	23,9	19,7	16,9	14	12,7	12,2

Растворимость метана снижается при повышении температуры и при 80–90°C ее значение будет минимальным. С увеличением газонасыщенности воды роль температуры повышается. При равном соотношении газа и воды, при изменении температуры от 20 до 80°C упругость метана возрастает от 34 до 60 кг/см, то при газовом факторе 2,5:1 в том же интервале температур упругость метана возрастает от 105 до 187 кг/см. В первом случае упругость возросла на 26 кг/см, во втором – на 82 кг/см. Аналогично поведение метана при высоких температурах. Так, при снижении температуры со 160 до 80°C при газовом факторе 2,5:1 упругость метана возрастает на 82 кг/см. Рост упругости при снижении температур в интервале 130–90–80°C при более низких газонасыщениях меньше.

По опытным данным О. Кальберсона, Дж. Мак-Кета, А.Ю. Намиота и других исследователей, значительное влияние на растворимость газов оказывает концентрация солей в водах. Растворимость метана при температуре 5°C в пресной воде составляет 48,1 см<sup>3</sup>/л, при минерализации 1 г/моль и той же температуре 35,5 см<sup>3</sup>/л и при минерализации 5 г/моль – 10,3 см<sup>3</sup>/л. Уменьшение растворимости газов с ростом минерализации раствора прослеживается для всех газов, но заметнее в растворах меньшей минерализации и более резко проявляется для метана и азота, по сравнению с менее растворимыми газами. По мнению А.Ю. Намиота и М.М. Бондаревой, коэффициенты Сеченова для основных солевых компонентов пластовых вод – хлористого натрия и хлористого кальция – приблизительно равны при выражении концентрации в грамм-эквивалентах на единицу объема или массы.

Растворимость метана при давлениях насыщения 1,3, 25 и 50 кг/см<sup>2</sup> изучали А.А. Черепенников, М.Р. Лозовский и др. При давлении 1 кг/см<sup>2</sup> и температуре 4–5°C растворимость метана в растворе NaCl + CaCl<sub>2</sub> по сравнению с его растворимостью в растворе NaCl, снижается на 30–35% независимо от концентрации соли, а при 45°C на 35–39%. При 45°C и минерализации 2 г-моль/л растворимость метана одинакова как в растворе NaCl, так и в растворе NaCl + CaCl<sub>2</sub>; при концентрации солей 4 г-моль/л растворимость его в растворе NaCl + CaCl<sub>2</sub> на 12% меньше, чем в растворе NaCl. При давлениях 3,25 и 50 кг/см<sup>2</sup> опытных данных недостаточно.

С повышением давления насыщения объем растворенного газа увеличивается. Наибольшие изменения растворимости наблюдаются при пониженных давлениях – до 100–200 кг/см<sup>2</sup>. При дальнейшем росте давления растворимость углеводородных газов остается постоянной.

В нефтегазоносных и артезианских бассейнах в составе растворенных



газов пластовых вод преобладают три компонента: углеводороды, азот и диоксид углерода. Другие компоненты содержатся в крайне незначительных количествах. На некоторых месторождениях нефти и газа, в частности в подземных водах Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна, содержатся кроме вышеуказанных газов растворенные в воде сероводород и избыточное железо. В соответствии с составом растворенных газов выделяют четыре класса: углеводородный (метановый), азотный, углекислый, смешанный. В каждом классе выделено три типа газов. Класс газов определяют компонентом, содержание которого более 50%; тип газа определяют компоненты, содержание которых равно или более 25%.

### 1.5. ГЕНЕЗИС СЕРОВОДОРОДНЫХ ВОД

По данным Л.А. Яроцкого, на территории СССР имеется свыше 150 крупных месторождений сероводородных подземных вод, которые расположены более чем в 30 областях и республиках Советского Союза.

Сероводород концентрацией 4,3–4,6% в воздухе образует взрывоопасную смесь. В воде сероводород растворяется, дает слабую двуосновную кислоту. Из-за различия первой ( $K_1 = 8,7 \cdot 10^{-8}$ ) и второй ( $K_2 = 3,6 \cdot 10^{-13}$ ) констант диссоциации сероводород дает два ряда солей — средние сульфиды типа  $CaS$  и кислые гидросульфиды типа  $Ca(HS)_2$ . Сульфиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Сульфиды щелочно-земельных металлов плохо растворимы, но вследствие гидролиза переходят в растворимые гидросульфиды. Сульфиды тяжелых металлов также плохо растворимы. Степень диссоциации сероводородной кислоты в растворе 0,1 N составляет 0,07%. Формы сероводородных соединений в природной воде находятся в зависимости от величин pH среды.

Как видно из вывода, при  $pH \leq 5$  преобладающей в воде является форма  $H_2S$  — 99,91 и больше, а при  $pH \geq 6$  —  $HS^-$ . Появление в воде ионов  $S^{2-}$  возможно при  $pH \geq 10$  или в результате ионизации в сильно разбавленных растворах.

pH	$H_2S$	$HS^-$	$S^{2-}$
4	99,91	0,09	—
5	92,1	0,90	—
6	91,66	8,34	—
7	52,35	47,65	—
8	8,81	90,19	—
9	1,09	98,91	—
10	0,11	99,89	0,002

Степень окисления серы в форму  $H_2S$  равна двум, поэтому в реакциях сероводород обычно проявляет восстановительные свойства. Являясь энергичным восстановителем, сероводород обычно окисляется, отдавая 2, 6 и 8 электронов. При этом сульфид-ион  $S^{2-}$  окисляется до  $S^0$ ,  $S^{+4}$  или  $S^{+6}$  в зависимости от условий.

В содержащей сероводород воде разрушаются бетонные сооружения, так как происходит реакция между соединениями кальция и сероводородом либо продуктами его окисления кислородом воздуха



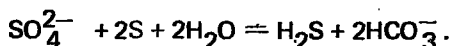
Образовавшийся сульфид кальция представляет собой очень нестойкое соединение, легко вымывается из бетона, что приводит к его разрушению.

При одновременном содержании в воде сероводорода и железа образуется тонкодисперсная взвесь сульфида железа. Вследствие образования гальванической пары сульфид железа — железо происходит интенсивная коррозия металлических трубопроводов.

Сероводород, содержащийся в подземных водах, может быть химического и биохимического происхождения. Сероводород химического происхождения образуется преимущественно в результате вулканических и термометаморфических явлений, химической сульфатредукции, термокатализа и др.

В работе Н.И. Плотникова развивается гипотеза о термокаталитическом разложении сероорганических соединений на больших глубинах. Образование глубинного сероводорода связано вначале с процессами взаимодействия серы и рассеянного органического вещества в сульфатно-карбонатных комплексах с последующим разложением сероорганических соединений нефти и битума при погружении пород на большие глубины, где температура и давление превышают порог стабильности этих соединений.

Ведущая роль в образовании сероводорода принадлежит процессам биохимической сульфатредукции. Биологическое и биогенное образование сероводорода происходит в результате процесса разложения белковых веществ, содержащих серу, и при восстановлении сульфатов. Решающую роль при биогенном образовании сероводорода выполняют так называемые сульфатредуцирующие бактерии. Установлено, что в процессе жизнедеятельности сульфатвосстанавливающие бактерии используют разнообразные сульфатные минералы (гипс, барит, целестин, сульфаты металлов) и органические соединения (в основном метановые углеводороды средней молекулярной массы до  $\text{C}_{20}$  —  $\text{C}_{22}$ ). Реакция идет по схеме



Большое влияние на развитие сульфатвосстанавливающих бактерий оказывают концентрация солей в подземных водах, температура и давление. Оптимальным для активной жизнедеятельности этих бактерий считаются температура от 20 до 80°C, а гидростатическое давление до 40 МПа. Бактерии развиваются в воде при широком диапазоне значений  $E_h$  и pH. Кроме этого, развитие процесса сульфатредукции имеет место лишь при наличии движения воды. В закрытых структурах, где водообмен отсутствует, пластовая микрофлора не развивается и присутствие сероводорода можно объяснить только его древним биохимическим происхождением.

В процессе формирования сульфидных вод решающее значение имеют следующие природные факторы и условия: литологофациальный состав водовмещающих пород и нефтегазоносность осадочной толщи; геоструктурные условия; гидрогеохимическая обстановка; гидродинамические и геометрические условия.

В качестве основного источника органического вещества предпочтение обычно отдается скоплениям жидких углеводородов. Особенностью

многих нефтяных месторождений является развитие процесса сульфатредукции в сопутствующих им водах, причем особенно интенсивно этот процесс протекает на водонефтяном контакте. Сульфатвосстанавливающие бактерии успешно развиваются и вырабатывают сероводород, используя молекулярный водород. Не менее важным условием процесса сульфатредукции, как известно, является наличие сульфатов. Главнейшим источником их поступления в подземные воды служат гипсы и ангидриты, а также сульфаты морской воды и сульфаты, образовавшиеся при окислении и разложении колчеданной серы.

Из многочисленных параметров, определяющих гидрогеохимическую обстановку формирования сульфидных вод, характерны  $E_h$ , pH,  $H_2S + HS^- + S_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ . Предельным значением развития сульфатредуцирующих бактерий является величина pH, равная от 4,15 . . . 5 до 8,5 . . . 9,92.

Формирование сульфидов в подземных водах, их концентрирование и рассеяние определяются гидродинамическими и гидрохимическими условиями. Процесс сульфатредукции тесно связан с интенсивностью водообмена и отсутствует в зоне весьма замедленного водообмена. Геотермические условия формирования сульфидных вод разнообразны. Залегая на разной глубине в районах различного геотермического режима, сульфидные воды характеризуются широким диапазоном колебаний температур от 5 до 100°C и выше. Несмотря на влияние температуры на жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий, температурный фактор не является решающим при формировании сульфидных вод биогенного происхождения.

На основании сопоставления катионного и анионного состава природных сероводородных вод можно сделать заключение о том, что наиболее распространенными типами сероводородных вод являются: хлоридно-натриевые; хлоридно-гидрокарбонатные натриевого состава; сульфатные и (сульфатно-гидрокарбонатные) натриевого состава; хлоридно-сульфатные различного катионного состава.

Анализ данных физических и химических свойств сероводородных вод был проведен С.Н. Линевичем (табл. 1.3).

**Т а б л и ц а 1.3.** Общая классификация-характеристика основных подземных сероводородных вод СССР

Классификация источников по основным качественным показателям воды	Количество источников, %, к общему количеству основных источников в пределах СССР
Содержание в воде сероводорода	
$\Sigma H_2S$ , мг/л:	
≤ 10	11,3
≤ 50	58,3
≤ 100	16,5
> 100	25,2
Величина водородного показателя воды:	
pH < 7	28,8
pH = 7	14,3
pH > 7	56,9

Классификация источников по основным качественным показателям воды	Количество источников, %, к общему количеству основных источников в пределах СССР
--	---

Величина общей минерализации воды, г/л:

$\leq 1$	11,6
$\leq 2$	33,2
$\leq 3$	39,3
$\leq 10$	69,6

Ионный состав воды:

$\text{Ca}^{2+}$	58,9
$\text{Mg}^{2+}$	25,0
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	73,2
$\text{Cl}^-$	69,6
$\text{SO}_4^{2-}$	39,3
$\text{HCO}_3^-$	46,4

Температура воды, °C:

холодные $< 20$	69,8
средние $20-37$	17,9
горячие $> 37$	12,3

## 1.6. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ВИДЫ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫХ ВОД

В зависимости от ионного состава воды содержание фтора изменяется в широких пределах. Повышению растворимости соединений фтора способствуют сульфаты, гидрокарбонаты, температура и увеличение pH воды. По имеющимся данным, в природных водах фтор может присутствовать в виде  $\text{F}^-$ ;  $\text{HF}^-$  и  $\text{HF}_2^-$ . При нейтральной и щелочной реакциях и раз-

бавленном растворе (каким обычно является природная вода) почти весь фтор присутствует в виде фтор-иона  $\text{F}^-$ . При кислой реакции уменьшается количество  $\text{F}^-$  и возрастает содержание  $\text{HF}^-$  и недиссоциированной  $\text{HF}$ .

Из-за повышенных концентраций фтора значительная часть подземных вод территории СССР не может быть использована без обработки для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Так, содержание фтора в подземных водах средней полосы РСФСР (Московская, Горьковская, Калининская, Костромская, Владимирская и другие области), Закавказья (районы Сочи, Сухуми, Тбилиси), Украины (районы Харькова, Полтавы, Чернигова), Казахстана, Коми АССР колеблется в пределах 2,5–5 мг/л. В Молдавской ССР почти повсеместно подземные воды характеризуются повышенным содержанием фтора, а в некоторых случаях его концентрации достигают 12 мг/л.

Все фторсодержащие подземные воды СССР по характерным особенностям качественного состава можно условно разделить на три типа вод.

Нейтральные воды (Черноземная зона РСФСР, Казахстан Украина, Закавказье) характеризуются сравнительно невысокой щелочностью (3... 6 мг-экв/л), жесткостью до 5... 7 мг-экв/л, значениями рН в пределах 6,0... 7,5. Концентрация фтора в таких водах обычно колеблется в пределах 2,5... 5,0 мг/л.

Щелочные воды (Молдавская ССР) характеризуются отсутствием жесткости, высокой щелочностью до 30 мг-экв/л, рН до 9 и наличием сероводорода. Содержание фтора в таких водах наиболее велико и находится в пределах 4... 12 мг/л.

Жесткие воды (ряд районов Московской области, Башкирии, Коми АССР) — жесткость до 25 мг-экв/л, щелочность до 6 мг-экв/л и рН в пределах 7—8. Содержание фтора в таких водах составляет всего лишь 2,5—3,5 мг/л.

В связи с тем, что диапазон допустимых концентраций фтора в питьевой воде от физиологически полезных и токсических очень мал — от 0,7—1,5 мг/л, задача поддержания оптимальных его остаточных концентраций является сложной и трудоемкой.

## **2. ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ — ДЕМАНГАНАЦИЯ ВОДЫ**

### **2.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ — ДЕМАНГАНАЦИИ ВОДЫ**

Оптимальное обезжелезивание — деманганация базируется на знании качества природных вод с точки зрения их агрессивности к железу и марганцу, процессов обезжелезивания — деманганации воды, влияния физико-химических свойств подземных вод на процессы обезжелезивания — деманганации, возможностей исключения агрессивности воды в зависимости от характеристик природных вод.

Изучение явления генезиса железистых и марганцовистых вод показывает, что железо и марганец присутствуют в воде в результате разложения пород под воздействием физических и химических факторов. В основе любого химического разложения находится вода, которая в чистом состоянии (при рН = 7) оказывает достаточно слабое разлагающее действие, в то время как кислотные и щелочные растворы растворяют минералы намного быстрее. Кислород, диоксид углерода, азотная и серная кислоты, гуминовые комплексы, аммиак и хлориды являются основными веществами, растворенными в природных водах, они вместе с микроорганизмами ускоряют разложение пород.

В Советском Союзе имеется много обширных зон с углеродной и сульфатной агрессивностью. Углеродная агрессивность, обусловленная диоксидом углерода, играет важную роль в процессе разложения. Так, эффект разрушения кремневых минералов водами, содержащими углекислый газ, — намного выше, чем в случае его отсутствия. Очень важно также наличие в воде соединений серы для образования сероводорода (одного из наиболее важных восстановительных агентов в природе) в результате следующих процессов: бактериального восстановления сульфатов, бактериального воздействия на свободную серу, реакции сульфидов с углекислым газом и водой, а также разложения сернистых органических соединений.

В кислой среде при восстановительных условиях железо стремится перейти в раствор в двухвалентной форме. Железо (II) преобладает над железом (III), поскольку количество свободного кислорода в литосфере недостаточно для окисления всех электроположительных элементов до наиболее высокого состояния окисления.

Рассмотренные факторы совместно с восстановительными условиями в почве определяют переход соединений железа и марганца в растворимую двухвалентную форму. Кроме этих факторов процесс растворения железа в воде ускоряют течение воды и повышенная температура, сопровождающаяся интенсивными процессами испарения, а также изменением уровня подпочвенных вод. Повышение температуры увеличивает скорость химических реакций и растворимость продуктов. В проточной подземной воде наблюдается непрерывное питание агрессивными веществами и интенсификация переноса продуктов агрессивности. Все эти ингредиенты агрессивности представляют собой факторы растворения железа и марганца.

Воды с содержанием свободного диоксида углерода более 15 мг/дм<sup>3</sup> при средней карбонатной жесткости и содержании сульфат-иона более 50 мг/дм<sup>3</sup>, а также мягкие и очень мягкие воды с содержанием кислорода более 5 мг/дм<sup>3</sup> считаются водами, способными растворять железо и марганец.

Явления растворения железа и марганца по своей природе электрохимического порядка и представляют собой реакции окисления металла, в результате которой он теряет электроны и входит в раствор в виде положительных ионов или соединяется с отрицательными ионами в растворе.

Таким образом, изучение железистых и марганцовистых вод предполагает знание воды как движущего элемента растворения железа и марганца, контакта между водой и этими двумя элементами и взаимодействия между ними. Следовательно, чрезвычайно важно знать характеристики вод, способствующие растворению железа и марганца, и методы, которыми можно оказывать влияние на это действие.

Разные категории воды требуют неодинаковой обработки для обеспечения нерастворимости в ней железа и марганца, поэтому необходимо начинать с изучения качества воды, т.е. ее физико-химических свойств и иметь классификацию вод с точки зрения их способности растворять минералы, которые содержат интересующие нас элементы — железо и марганец.

## 2.2. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ – ДЕМАНГАНАЦИИ ВОДЫ

Обезжелезивание и деманганация воды основываются на ряде физико-химических процессов, которые должны выбираться в зависимости от цели обработки воды. К ним относятся:

окисление растворимых соединений железа (II) и марганца (II) и перевод в нерастворимые соединения в зависимости от бикарбонатной щелочности воды; значения pH; содержания кислорода, растворенного в воде; содержания свободной углекислоты; окислительно-восстановительного потенциала; карбонатной жесткости воды, наличия сероводорода и ферробактерий, давления воздуха, температуры, наличия азотатов и др.;

Удаление из воды агрессивного свободного диоксида углерода — процесс окисления железистых и марганцовистых соединений — зависит от бикарбонатной щелочности и карбонатной жесткости воды, температуры и давления воздуха, насыщенной концентрации газа в воде, наличия сульфатов и др.;

десорбция из воды сероводорода повышает окислительно-восстановительный потенциал воды и зависит от значения pH, присутствие сероводорода затрудняет процесс окисления железистых и марганцовистых соединений путем аэрации;

окисление органических веществ, содержащихся в воде, необходимо в тех случаях, когда их концентрация высока и поэтому вредит действию каталитического окисления двухвалентных соединений железа и марганца тем, что фильтрующий материал покрывается желатиновой пленкой, и в то же время для окисления этих веществ расходуется растворенный в воде кислород;

коагулирование коллоидных соединений железа и марганца с целью задержания их в отстойниках и фильтровальных аппаратах, что зависит от щелочности воды, природы коагулянтов, продолжительности реакции, скорости перемешивания и др.;

отстаивание воды при ее обработке щелочными и абсорбирующими веществами зависит от способа обработки;

реагентное окисление двухвалентного железа и марганца, используемое в том случае, когда аэрационные способы не могут быть применены или не дают результата;

подщелачивание воды щелочными реагентами применяется для вод с пониженной бикарбонатной щелочностью;

фильтрация воды, содержащей железо и марганец, применяют для задержания железа и марганца в зернистой загрузке фильтра в результате явлений адсорбции, хемосорбции или каталитического окисления; зависит от состояния дисперсии соединений железа и марганца в воде, их концентрации, значения pH, содержания растворенного в воде кислорода, от предшествующих обработок, окислительно-восстановительного потенциала воды во время фильтрации и др.;

удаление ферробактерий или мanganобактерий требует всегда обработки окислительными веществами;

извлечение гуминовых соединений железа или марганца — наиболее сложный процесс обезжелезивания — деманганации воды — является фактически сочетанием процессов аэрации, обработки окисляющими, подщелачивающими и коагулирующими веществами, специального фильтрации и др.

Факторами, влияющими на перечисленные процессы, являются: минеральная или органическая природа соединений железа и марганца; бикарбонатная щелочность воды; реакция pH; концентрация свободной углекислоты; карбонатная жесткость воды; растворенный в воде кислород; окислительно-восстановительный потенциал; гуминовые соединения; ферро- и мanganобактерии; температура и удельное сопротивление воды; аммиак; нитриты; нитраты; хлориды; сероводород; сульфиды; сульфаты; концентрация железа и марганца в воде; степень окисления и дисперсии соединений марганца и железа. Все эти факторы определяют выбор технологической схемы и сооружений обезжелезивания — деманганации воды.

## 2.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕССЫ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ – ДЕМАНГАНАЦИИ ВОДЫ

### 2.3.1. Минеральная или органическая природа соединений железа и марганца

Железо содержится в воде в форме минеральных соединений (железистые соли железа двухвалентного и трехвалентного) или в форме органических соединений гуминовых кислот, некоторых жирных кислот, соединений с органическими веществами (комплексированных), обычно кислыми солями. Проблема минерального и органического происхождения железа и марганца в воде является проблемой двух категорий вод: вод, богатых гуминовыми кислотами и имеющих чрезвычайно агрессивный характер, и вод, в которых гуминовых кислот нет.

Присутствие железа и марганца в форме органических комплексных соединений чрезвычайно затрудняет обработку. Положение осложняется тем, что органические вещества сосуществуют с соединениями железа и марганца и создаются условия для развития ферро- и манганобактерий.

С точки зрения водообработки всегда имеется различие между минеральной и органической формами происхождения железа и марганца в воде. В случае минерального происхождения схема обработки является более простой, в случае органического — обработка оказывается более трудоемкой и сложной, и требует больших затрат как при строительстве, так и в процессе эксплуатации. Обработка этих двух категорий воды с гуминовыми кислотами и без них различна даже при отсутствии железа и марганца.

### 2.3.2. Бикарбонатная щелочность воды

Бикарбонатная щелочность воды определяется способностью реагировать с ионами водорода до значения pH, соответствующего образованию угольной кислоты (или диоксида углерода и воды). Щелочность влияет на процесс удаления углекислоты и окисления железа (II) и является определяющим фактором при выборе технологических схем обезжелезивания — деманганации.

Щелочность воды характеризуется содержанием в воде ионов бикарбоната  $\text{HCO}_3^-$ , карбоната  $\text{CO}_3^{2-}$  и гидроксида  $\text{OH}^-$  и реже боратов, силикатов, фосфатов, гидросульфатов и других и определяется в виде постоянной щелочности P и полной щелочности T или щелочности m. Постоянная щелочность P определяется в присутствии фенолфталеина при pH = 8,4, а полная щелочность T или щелочность m — в присутствии метилоранжа при pH = 5,1.

В случае содержания железа и марганца в растворимой форме важно знать щелочность, обусловленную бикарбонатом  $\text{HCO}_3^-$ . Щелочность можно вывести из соотношений (табл. 2.1) по ионам, определяющим щелочность (в мг-экв/л или мг/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCO}_3$  или CaO).

Полная щелочность m вод, у которых постоянная щелочность P равна нулю, обуславливается бикарбонатами. Наиболее благоприятные условия для обезжелезивания — деманганации воды — при постоянной щелочности P = 0 и щелочности m, превышающей 2 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Для вод с большой бикарбонатной щелочностью удаление диоксида углерода мож-



Т а б л и ц а 2.1. Расчет соотношений щелочности

Результат титрования	Щелочность гидроксида $\text{OH}^-$	Щелочность карбоната $\text{CO}_3^{2-}$	Щелочность бикарбоната $\text{HCO}_3^-$
$P=0$	0	0	T
$P=T/2$	0	2P	$T-2P$
$P=T/2$	0	2P	0
$P=T/2$	$2P-T$	$2(T-P)$	0
$P=T$	T	0	0

но обеспечить путем аэрации, при которой соединения железа и марганца нерастворимы, так как скорость окисления железа (II) растет с увеличением бикарбонатной щелочности.

### 2.3.3. Реакция воды pH

Реакция воды pH определяет ее действие как растворителя в соответствии с ее кислой или основной реакцией, т.е. значением pH. Молекулы воды диссоциируют. Общим условием равновесия ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  является:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K,$$

где  $K = 10^{-14}$  представляет собой температурную постоянную при  $23^\circ\text{C}$ .

В чистой дистиллированной воде содержится равное число ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Электролиз дистиллированной воды показывает, что в  $1 \text{ дм}^3$  концентрация ионов водорода составляет  $85 \cdot 10^{-9} \text{ г} \approx 10^{-7} \text{ г}$ .

Наличие диоксида углерода играет важную роль в регулировании pH; при фотосинтезе благодаря потреблению углекислоты pH воды растет. Значение pH некоторых природных вод составляет:

торфяная вода . . . . .	4-4,5
дождевая вода . . . . .	5,3
ручьевая вода в болотистых областях . . . . .	6,4
родниковая вода в известняковых областях . . . . .	6-6,6
озерная и речная вода в известняковых областях . . . . .	6,5-7
озерная и речная вода в известняковых областях . . . . .	8-8,4
болотная вода с травянистой растительностью (активным фотосинтезом) . . . . .	9,6
морская поверхностная вода . . . . .	8,1-8,4
морская вода в лиманах (активный фотосинтез) . . . . .	8,6
морская вода на глубине 1000 м в Черном море (содержит $\text{H}_2\text{S}$ ) . . . . .	7,3
солончаковая вода . . . . .	10

Значение pH играет важную роль в осаждении гидроксидов. Установлены значения pH, при которых осаждаются некоторые гидроксиды:

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ . . . . .	3
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ . . . . .	8
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ . . . . .	8

Вода без кислорода, но содержащая диоксид углерода переносит коллоидальный  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Согласно Аткинсу, осаждение  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  начинается при  $\text{pH} = 3$ , т.е. в виде раствора, а ионы  $\text{Fe}^{2+}$  переносятся только очень кислыми водами, которые редко встречаются в естественных условиях (шахтные воды).

Осаждение железа в виде гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  начинается при  $\text{pH} = 5,1$ , но при  $\text{pH} = 7$  является неполным, поэтому железистые соли переносятся природными водами в значительных количествах, в то время как железные соли не переносятся. Ионы марганца в растворе переносятся при значениях  $\text{pH}$  до 8...9,5.

В зависимости от величины  $\text{pH}$  вода переносит органические коллоиды железа или адсорбированное ими железо, ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (очень редко, поскольку этот гидроксид весьма неустойчив), а также  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  в коллоидальной форме.

Для процессов обработки имеют значение: ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  коллоидальные  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и органические коллоиды железа и марганца, среди которых преобладают  $\text{Fe}^{2+}$ .

Величина  $\text{pH}$  влияет на способность фильтрующего материала удерживать железо, так при повышении  $\text{pH}$  эта способность возрастает. Вместе с карбонатной жесткостью воды и бикарбонатной щелочностью величина  $\text{pH}$  определяет эффективность фильтрования и необходимость аэрации перед фильтрованием. Кроме того, величина  $\text{pH}$  влияет на выбор глубины процесса аэрации воды и на необходимость ее обработки окислительными, щелочными и коагулирующими реагентами.

### 2.3.4. Диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ )

Диоксид углерода растворен почти во всех поверхностных или подземных водах и находится в почве в связанном состоянии в виде карбонатов:  $\text{CaCO}_3$  (известняк);  $\text{MgCO}_3$  (магнетит);  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  (доломит);  $\text{FeCO}_3$  (железистый карбонат) или  $\text{MnCO}_3$  (марганцовистый карбонат). Диоксид углерода может растворяться в воде в разных пропорциях в зависимости от его парциального давления, образуя растворы угольной кислоты. Из всего объема диоксида углерода, растворенного в воде, лишь часть ( $\approx 1\%$ ) присутствует в виде угольной кислоты, а остальной находится в форме растворенного газа.

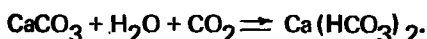
В поверхностных водах содержание растворенного диоксида углерода обычно понижено ( $\approx 5,4 \text{ мг/дм}^3$ ); подземная вода имеет обычно содержание  $\text{CO}_2$  15...40  $\text{мг/дм}^3$ , но может достигать и до 150  $\text{мг/дм}^3$ , особенно в зонах, где происходит разложение органических веществ под действием микроорганизмов.

Растворенный в воде диоксид углерода представляет собой наиболее важный фактор, который удерживает железо и марганец в состоянии раствора. Обезжелезивание и деманганация заключаются в удалении свободного, растворенного в воде диоксида углерода, а именно того количества, которое сообщает воде агрессивные свойства. Однако его десорбция зависит от ряда факторов, среди которых наиболее важными являются бикарбонатная щелочность воды, карбонатная жесткость и значение  $\text{pH}$ .

Способность воды растворять и разъедать металлы базируется на ее электролитических свойствах, зависящих от содержания в ней растворенных веществ; происходит электрохимический перенос электронов, который зависит от значения  $\text{pH}$ , содержания кислорода, железных солей и нейтральных солей ( $\text{NaCl}$ ), от скорости циркуляции и от растворенных органических веществ.

Вода воздействует на минералы, содержащие железо, или на металлические трубопроводы лишь в тех случаях, когда скорость воздействия превышает скорость образования защитного известнякового слоя (экрана между водой и металлом). Вода, благодаря своему химическому составу, растворяет известняк и не может осадить защитный известняковый слой на металлических поверхностях, с которыми она вступает в контакт. Все проявления агрессивности по отношению к известняку являются непосредственно коррозионными факторами, т.е. факторами воздействия на металлы. В первую очередь к ним относятся: угольная кислота, кальций, хлориды, сульфаты, а также кислород, содержание которого в воде для образования защитного слоя составляет 5 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, факторы, обуславливающие удержание железа и марганца в состоянии растворимости, имеют не только электрохимическую, но и химическую природу и зависят первоначально от углеродистого содержания воды: угольной кислоты —  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , бикарбонатного иона —  $\text{HCO}_3^-$ , карбонатного иона —  $\text{CO}_3^{2-}$  и иона  $\text{Ca}^{2+}$ .

Основное уравнение углеродного равновесия воды имеет вид



По содержанию диоксида углерода с точки зрения химического явления агрессивности воды подразделяются на следующие: воды, которые откладывают и осаждают известняк (инкрустирующие воды); воды, разъедающие и растворяющие известняк (агрессивные воды), воды, не способные растворять и осаждать известняк (воды с углеродным равновесием).

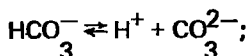
Угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , образующаяся в воде путем гидратации диоксида углерода, диссоциирует в две ступени — на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ , а затем на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , в соответствии с уравнениями:



с постоянной равновесия

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 3 \cdot 10^{-7}$$

и



с постоянной равновесия

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 6 \cdot 10^{-11}. \quad (2.1)$$

Эти две ступени равновесия зависят от количества ионов водорода. С ростом содержания ионов  $H^+$  (уменьшением значения pH) равновесное состояние все в большей степени осуществляется за счет образования  $HCO_3^-$  и соответственно  $H_2CO_3^*$ . Через ионы водорода диоксид углерода воздействует на величину pH воды, и при удалении  $CO_2$  значение pH возрастает.

Кислые карбонаты растворимы и являются активными элементами, вызывающими растворимость соединений железа и марганца, поэтому в самом начале обработки является крайне важно для выбора схемы обезжелезивания и деманганации знать концентрацию свободной углекислоты в воде и удалить ее.

При рассмотрении равновесия диоксида углерода в воде необходимо всегда установить разницу между "свободным" и "агрессивным"  $CO_2$ . В присутствии углекислого кальция диоксид углерода образует двууг-

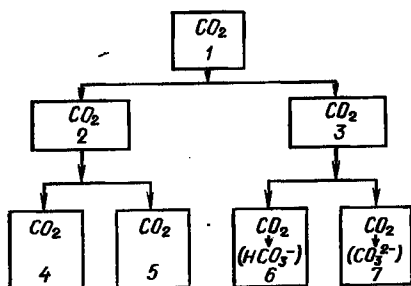


Рис. 2.1. Схема равновесия диоксида углерода в воде  
 1 — полный; 2 — свободный; 3 — в бикарбонатах; 4 — агрессивный; 5 — равновесный; 6 — полусвязанный; 7 — связанный

лекислый кальций, что приводит к снижению кислотности раствора. Увеличение содержания диоксида углерода в воде, где  $CO_2$  находится в равновесии с твердым карбонатом, вызывает переход в раствор нового количества карбоната. Снижение содержания  $CO_2$  в воде ведет к отложению некоторого эквивалентного количества карбоната.

Весь содержащийся в воде диоксид углерода состоит из (рис. 2.1): полностью связанного  $CO_2$  в виде монокарбонатов, например, карбонатов кальция и магния ( $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ ), которые не удаляются при кипячении;

полусвязанного диоксида углерода в виде бикарбонатов, например, двууглекислого кальция и двууглекислого магния (половина полусвязанного  $CO_2$  улетучивается при нагревании);

свободного диоксида углерода, который находится в воде в форме газа или растворен в ней в виде гидроксида ( $CO_2$  и соответственно  $H_2CO_3^*$ ); данному количеству углекислого кальция соответствует определенное количество уравновешенного свободного диоксида углерода, обеспечивающее сохранение углекислого кальция в растворе, так называемый собственный диоксид углерода — не обладает разъедающими свойствами; остаток, т.е. избыток сверх количества, необходимого для равновесия, имеет свойство разъесть металлы и растворы и поэтому называется агрессивным диоксидом углерода.

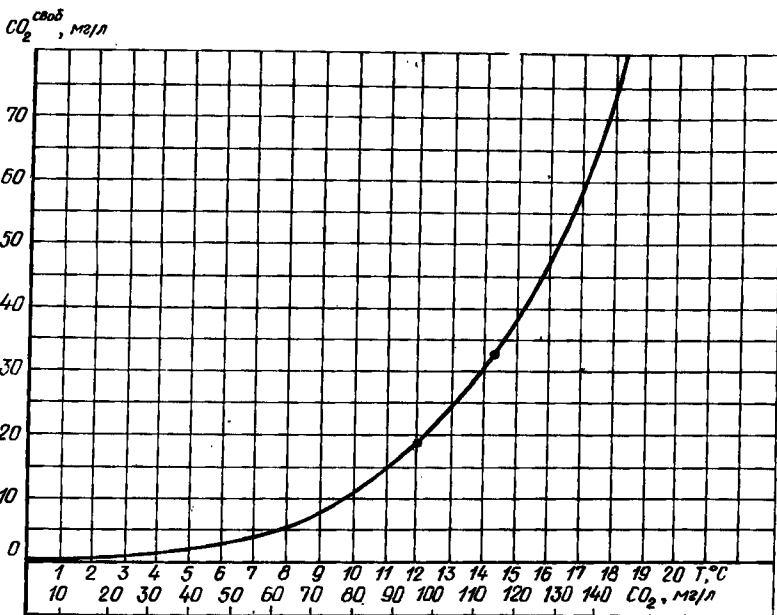


Рис. 2.2. Кривая равновесия между свободным диоксидом углерода, растворенным в воде, и карбонатной жесткостью воды

Количество свободного диоксида углерода превышает количество свободного диоксида углерода, необходимое для сохранения двууглекислого кальция в растворенном состоянии, и этот избыток будет увеличиваться пропорционально увеличению в растворе двууглекислого кальция. Тильманс и Гесснер установили корреляцию между карбонатной жесткостью воды и содержанием  $\text{CO}_2$ , обеспечивающим равновесие (рис. 2.2). Количество свободного диоксида углерода, необходимое для стабилизации определенного количества двууглекислого кальция в растворе, увеличивается в присутствии других солей кальция и уменьшается при наличии солей других оснований. Поэтому данные, действительные для равновесия  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2$  (рис. 2.2), претерпевают изменения, если в растворе присутствуют и другие соли или если часть карбонатной жесткости обусловливается двууглекислым магнием. Согласно Тильмансу, диоксид углерода должен удаляться не полностью, а лишь в том количестве, при котором кислотность превышает щелочность солей карбонатов, т.е. до тех пор, пока количество свободного  $\text{CO}_2$ , содержащегося в воде, не станет больше необходимого для сохранения химического равновесия существующих карбонатов.

Для определения агрессивного характера исходной воды необходимо, чтобы химический анализ всегда давал следующие данные: анионно-катионное равновесие; свободный  $\text{CO}_2$ ; полный  $\text{CO}_2$ ; удельное сопротивление воды; температуру воды, необходимую для принятия констант; реакцию pH воды.

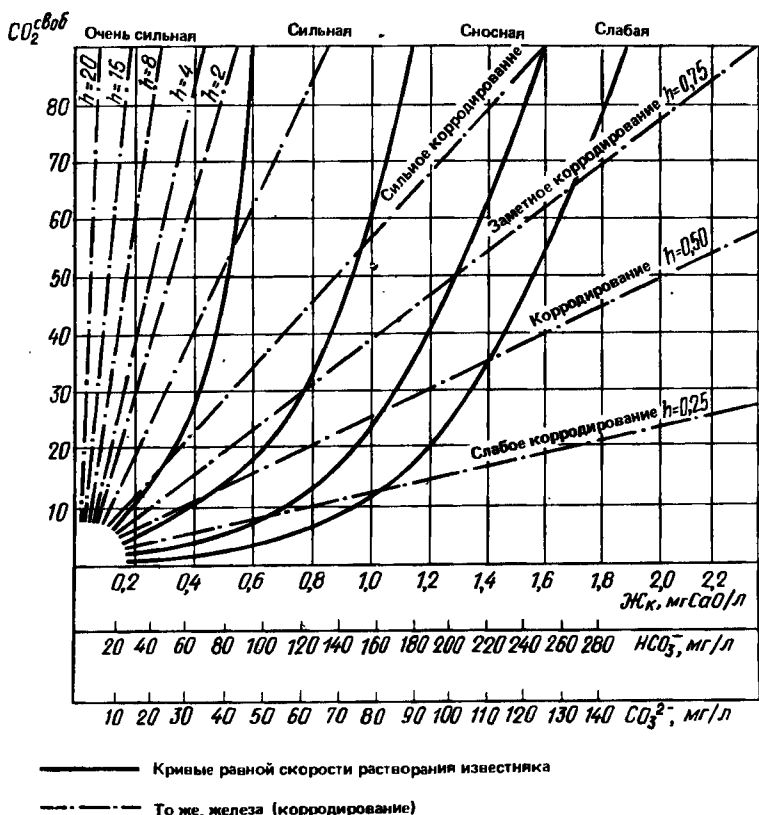


Рис. 2.3. Агрессивность вод по отношению к бетону и металлу (по Мюдлейну)

Конкретным указанием на агрессивный характер воды с содержанием  $CO_2$ , обуславливающим растворение и разведение железа, является кривая Мюдлейна (рис. 2.3). Кривая устанавливает коррозионную активность воды в зависимости от содержания свободного  $CO_2$  и карбонат жесткости. Избыток свободного  $CO_2$  по отношению к кривой слабого корродирования, отнесенный к карбонатной жесткости воды, представляет собой количество  $CO_2$ , которое необходимо устранить для обезжелезивания и деманганации.

Ионы хлоридов или сульфатов в агрессивной воде могут влиять на смещение равновесия реакции образования двууглекислого кальция, определяя появление агрессивного диоксида углерода даже без непосредственного участия в реакции. При расчете содержания агрессивного  $CO_2$  поэтому необходимо учитывать также и соли, растворенные в воде, особенно хлориды и сульфаты.

### 2.3.5. Карбонатная жесткость воды

При выборе схем обезжелезивания и деманганации воды особое значение имеет карбонатная жесткость, обусловленная двууглекислым кальцием, который при контакте с воздухом разлагается с выпадением в осадок  $\text{CaCO}_3$ . Степень агрессивности воды зависит, в первую очередь, от количества содержащегося в ней диоксида углерода в зависимости от карбонатной жесткости воды, поскольку увеличение жесткости приводит к возрастанию количества  $\text{CO}_2$ , необходимого для равновесия. Коррозийное действие диоксида углерода проявляется только тогда, когда содержание  $\text{CO}_2$  превышает  $15 \text{ мг/дм}^3$  в воде со средней карбонатной жесткостью.

Малая жесткость воды от 0 до  $2,16 \text{ мг-экв/л}$  является существенным фактором агрессивности. Вода с малой жесткостью вызывает отмучивание гидроксида кальция и одновременно имеет низкое pH, что приводит к разложению гидросиликатов и обеспечивает непосредственный контакт с содержащимися в них железом и марганцем.

Таким образом, соотношения между карбонатной жесткостью, pH и содержанием  $\text{CO}_2$  показывают, какое количество агрессивного диоксида углерода должно быть удалено для обеспечения нерастворимости соединений железа и марганца (рис. 2.3).

### 2.3.6. Содержание кислорода

Кислород является самым распространенным элементом в литосфере; в связанном состоянии содержится в воде, породах, органических и неорганических соединениях;  $1 \text{ дм}^3$  воды может содержать при насыщении от  $14,6 \text{ мг}$  при  $0^\circ\text{C}$  до  $7,7 \text{ мг}$  при  $30^\circ\text{C}$  растворенного кислорода. Воды с малой и очень малой карбонатной жесткостью (до  $2,16 \text{ мг-экв/л}$ ) становятся агрессивными при содержании кислорода свыше  $5 \text{ мг/дм}^3$ . В водах с карбонатной жесткостью ниже  $4 \text{ мг-экв/л}$  не отмечается содержания кислорода свыше  $8 \text{ мг/дм}^3$ .

Кислород очень реактивен и обладает большим сродством по отношению к электронам. Это свойство используется в процессе обезжелезивания — деманганации путем аэрации воды. При этом низшие оксиды железа и марганца переходят в оксиды с высшим состоянием окисления. Этот процесс особенно зависит от бикарбонатной щелочности и значения pH воды. Кислород в состоянии озона обладает повышенным окислительным действием и может использоваться в процессах обезжелезивания и деманганации воды.

### 2.3.7. Окислительно-восстановительный потенциал

Явления окисления и восстановления заключаются в переносе электронов, т.е. между двумя системами существует разность напряжений (разность потенциалов); ток течет от высокого уровня к низкому, от восстановительного элемента к окислительному. В результате образуется ряд электрохимических напряжений, в котором каждый элемент отдает электроны элементам, расположенным под ним. За нулевую точку (0) условно принимается потенциал нормального водородного электрода (при  $18^\circ\text{C}$ ) при концентрации электролита  $1 \text{ ион-г/дм}^3$ . Потенциал эле-

Т а б л и ц а 2.2. Стандартный потенциал некоторых элементов

Металлы	Red	$O_2 + e^-$	$E_0, В$
Неблагородные, легко окисляе- мые, восстано- вительные	$Mn^{2+}$	$Mn^{3+} + e^-$	+1,51
	$2H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+1,23
	Mn	$Mn^{2+} + 2e^-$	+1,10
	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^-$	+0,77
	Fe	$Fe^{2+} + 2e^-$	+0,44
	$4OH$	$O_2 + 2H_2O + 4e^-$	+0,25
	$H_2$	$2H + 2e^-$	0,00
Окислительные	$Mn(OH)_2 + OH^-$	$Mn(OH)_3 + e^-$	-0,40
	$Fe(OH)_2 + OH^-$	$Fe(OH)_3 + e^-$	-0,50
	$S^2$	$S + 2e^-$	-0,48

ментов, располагающихся на шкале катионов над водородом, обозначается плюсом. Чем выше находится элемент по отношению к водороду (табл. 2.2), тем сильнее его восстановительное действие и тем легче он окисляется.

В окислительно-восстановительных процессах реагент, который окисляется, является восстановительным агентом, а реагент, который восстанавливается, — окислительным агентом. Каждый элемент является восстановительным для элемента, расположенного ниже на шкале катионов и окислительным по отношению к расположенному выше.

Редокспотенциал,  $E$ , определяется соотношением

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(O_x)}{(Red)}, \quad (2.2)$$

где  $(O_x)$  — молярная концентрация (активность) окисленного тела;  $(Red)$  — молярная концентрация восстановленного тела;  $T$  — температура, К;  $R$  — общая постоянная газов, равная 8,32 Дж;  $n$  — число перенесенных электронов (валентность);  $F$  — число Фарадея, равное 96,540 Кл;  $E_0$  — нормальный потенциал при  $(O_x) = (Red)$ .

Отношение  $2,303 \frac{RT}{F}$  в зависимости от температуры имеет следующие значения:

$^{\circ}C$ . . . . .	10	15	20	25	30
отношение $2,303 \frac{RT}{F}$ . . . . .	0,05617	0,05716	0,05816	0,05915	0,06014

При температуре  $25^{\circ}C$  формула (2.2) примет вид

$$E_h = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{(O_x)}{(Red)}. \quad (2.3)$$

Железо и марганец являются восстановительными элементами, которые окисляются путем отдачи электронов и, таким образом, железо и марга-



нец в результате окисления становятся двухвалентными ионами, которые могут образовывать следующие молекулярные растворы:



а при дальнейшем окислении:



Тенденция к притягиванию электронов измеряется электроотрицательностью, которая составляет для кислорода 3,5, для железа 1,8 и для марганца 1,5.

Окислительно-восстановительный потенциал представляет собой разность потенциалов, которая устанавливается между неразъедаемым электродом и окислительно-восстановительной системой вида (2.5). Величина потенциала для этой системы вычисляется по формуле

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{n} \ln \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})}, \quad (2.6)$$

где  $(\text{Fe}^{3+})$  — молярная концентрация трехвалентного железа;  $(\text{Fe}^{2+})$  — молярная концентрация двухвалентного железа.

Редокspotенциал сопоставим со стандартным потенциалом водорода. Значение этого потенциала для системы



при  $t = 25^\circ\text{C}$  определяется формулой

$$E_h = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}_2)}. \quad (2.8)$$

Принимается, что  $E_0 = 0$  при  $(\text{H}_2) = (\text{H}^+)$ , а при давлении 0,1 МПа  $\text{H}_2 = 1$ .

Отсюда получается

$$E_h = -0,059 \text{ рН}, \quad (2.9)$$

поскольку  $-\log (\text{H}^+) = \text{рН}$ .

Реакции, при которых образуются или осаждаются труднорастворимые соединения  $\text{FeCO}_3$ ,  $(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{FeS}$ , называются реакциями осаждения. Железо в этих соединениях находится в прямых электрохимических связях с  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{S}^{2+}$ , а равновесие растворов зависит от ионных концентраций этих соединений. Таким образом, образование растворов железа и марганца и их осаждение происходят в результате окислительно-восстановительных реакций или редоксреакций, представляющих меру энергии окисления или тенденцию системы к истечению электронов.

Окислительная способность системы растет с ростом редокспотенциала, а редокспотенциал системы снижается при повышении температуры. Редокспотенциал, необходимый для окисления железа марганца, снижается с ростом значения pH воды. В зоне с повышенным редокспотенциалом железо остается в форме оксида или гидроксида. Введение в воду кислорода повышает значение редокспотенциала.

Восстановительные условия поддерживаются органическими веществами, сульфопротеинами:  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $H_2S$ ,  $N$ ,  $NH_4$ ,  $H_2$ ,  $OH^-$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $S_2^-$ .

Если потенциал пары ниже значения, определяемого уравнением (2.8), то соответственно значение pH понижено, и для восстановления равновесия будет выделяться водород.

Для воды, содержащей кислород с  $n = 4$ :

$$E_h = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log(O_2) - 0,059 \text{ pH}, \quad (2.10)$$

а для  $O_2 = 1$

$$E_h = 1,23 - 0,059 \text{ pH}. \quad (2.11)$$

Если редокспотенциал пары превышает указанное значение, то это вызовет выделение кислорода.

Потенциал  $E_h$ , pH, температура и содержание солей характеризуют устойчивое состояние  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в воде. Выражения потенциалов  $E_h$  окислительно-восстановительных реакций соединений железа, которые были установлены на основании ранее приведенных уравнений, являются следующими:

$$E_h = 1,229 + 0,0147 \log(O_2) - 0,059 \text{ pH};$$

$$E_h = 0,771 + 0,059 \log \frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})};$$

$$E_h = 0,14 + 0,0075 \log \left( \frac{SO_4^{2-}}{S^{2-}} \right);$$

В подземных водах потенциал  $E_h$  имеет величину от  $-0,48$  до  $+0,55$  В. Установлено, что аэрация считается удовлетворительной, когда после нее значение  $E_h$  превышает  $0,10-0,14$  В.

*Зависимость процесса фильтрования от окислительно-восстановительного потенциала, содержания  $H_2S$ , Mn и pH воды*

Значение редокспотенциала может определять эффективность каталитического окисления железа (II) в процессе фильтрования через "формированный" песок. Выражение для редокспотенциала системы  $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$  в функции pH и концентрации  $Fe^{2+}$  при температуре  $20^\circ C$  имеет вид

$$E_h = 0,77 - 0,177(\text{pH} - 1,5) - 0,058 \log(\text{Fe}^{2+}).$$

Содержание  $\text{Fe}^{2+}$  в обработанной воде должно быть не более 0,3 мг/дм<sup>3</sup>:

$$\text{Fe}^{2+} = \frac{0,3 \cdot 10^{-3}}{55,86} = 0,54 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г};$$

$$E_h = 1,34 - 0,177\text{pH}. \quad (2.12)$$

Если значение  $E_h$ , измеренное после "упрощенной" аэрации, превышает значение  $E_h$ , вычисленное по формуле (2.12), то это означает, что  $\text{Fe}^{2+}$  переходит в  $\text{Fe}^{3+}$  путем окисления и, следовательно, концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  в обработанной воде будет меньше 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Если измеренное  $E_h$  ниже, чем по формуле (2.12), то необходимо вводить в воду окислитель для повышения pH воды.

В воде, содержащей соединение серы (ионы гидросульфита  $\text{HS}^-$  или сульфита  $\text{S}^{2-}$ ), редокспотенциал системы  $\text{S}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HS}$  или  $\text{HS}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ :

$$E_h = E_0 - 0,03 \log(\text{S}^{2-}). \quad (2.13)$$

Установлено, что при одном и том же значении pH для воды с соединениями серы значение  $E_h$  получается меньшим и, следовательно, система (2.13) является восстановительной для системы (2.12), т.е. для воды без серы. Присутствие сероводорода нарушает процесс удерживания  $\text{Fe}^{2+}$  вследствие снижения  $E_h$  и восстановления  $\text{Fe}^{3+}$ .

Для системы

$$\left. \begin{aligned} \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- &\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}, \\ E_h &= 1,23 - 0,12\text{pH} - 0,03 \log(\text{Mn}^{2+}). \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

Система (2.14) является окислительной для системы (2.12), поскольку она повышает  $E_h$  среды. Если  $E_h$  воды ниже значения, определяемого формулой (2.14), то будет происходить окисление  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  и восстановление  $\text{Mn}^{4+}$ , который переходит в раствор. В этом случае использование "модифицированного" песка для задержания железа (II) оказывается неэффективным. Однако, если  $E_h$  воды повышает значение, определяемое формулой (2.14), то на песке фильтров будет осаждаться  $\text{MnO}_2$ , играющий роль окислителя для  $\text{Fe}^{2+}$ .

*Корректирование потенциала  $E_h$*

Редокспотенциал повышается при введении в воду кислорода и при исключении сероводорода, а при одном и том же потенциале  $E_h$  после осаждения гидроксида железа (III) растет с уменьшением значения  $\text{HCO}_3^-$ .

Нормальный редокспотенциал изменяется линейно в функции pH так, что при повышении pH на единицу нормальный редокспотенциал сни-

жается на 0,06 В и, таким образом, при повышении величины  $E_h$  осаждение  $Fe(OH)_3$  может происходить при более низком рН.

Таким образом, значение потенциала  $E_h$  является важным показателем при выборе технологической схемы обезжелезивания и деманганации воды. Как следует из экспериментальных проверок, это значение необходимо указывать совместно с бикарбонатной щелочностью воды и содержанием в ней свободного углекислого газа. На основании экспериментов можно утверждать, что для окисления железа (II) путем простой аэрации получить значение  $E_h > 0,10-0,14$  В необходимо, но оно не является полностью решающим при выборе схемы обработки. Тем не менее обязательна проверка этого значения во время аэрации, поскольку снижение редокспотенциала может привести к восстановлению железа (III) в двухвалентное и прохождению его сквозь фильтры и в то же время создать благоприятные условия для развития ферро- и марганобактерий. Кроме того, чем больше редокспотенциал, тем выше скорость окислений железа (II).

### 2.3.8. Гуминовые комплексы

Гуминовые комплексы являются восстановительными элементами для железа (III) и вместе с ним образуют гуминовые комплексы железа, представляющие собой очень устойчивые коллоидальные растворы. Некоторые растения и животные после отмирания накапливаются и создают вещества, называемые гумусами, которые образуют сложную коллоидальную систему, нерастворимую в воде, но способную образовывать коллоидальные растворы. Поскольку частицы гумуса заряжены отрицательно, они адсорбируют положительные ионы электролитов в растворе, и образуют гуминовые соединения, называемые гуматами.

Гуминовые соединения железа (III) обычно нерастворимы, но становятся легко растворимыми при изменении рН. Они амфотерны, т.е. имеют свойство реагировать как кислота в присутствии основания и как основание в присутствии кислоты. Растворы — носители гумуса — повышают растворимость минералов, благоприятствуя переходу их в раствор в форме гуминовых комплексов. Влияние гумуса на этот процесс называется двояким. Во-первых, диоксид углерода, высвобождающийся из гумуса в результате деятельности микробов или вследствие химических реакций, действует на минералы как растворитель путем повышения концентрации ионов водорода в воде, вызывая тем самым химическое искажение и создавая растворимые бикарбонаты. Во-вторых, гуминовые комплексы, благодаря их способности видоизменять и адсорбировать катионы, играют важную роль в разрушении пород.

Воды, содержащие гуминовые комплексы, принадлежат к нежелательной категории воды (исключая некоторые виды промышленности, где эти виды могут быть использованы) и обработка таких вод сложна, поскольку методы простой аэрации и фильтрования не дают удовлетворительных результатов. Таким образом, с точки зрения обработки эти воды принадлежат к особой категории.

Гуминовые комплексы железа и марганца содержатся в воде в виде гуминовых кислот из кислых вод, богатых углекислотой и обладающих комплексобразующими и растворяющими свойствами, сообщают ей агрессивные свойства. В водораспределительных сетях и установках эти воды вызывают отделение известковой и глинистой пленки, вы-

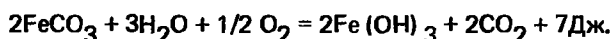
полняющей защитную роль для трубопроводов, и открытая или недостаточно защищенная часть металла подвергается коррозионному действию этих чрезвычайно агрессивных вод. Вследствие комплексообразующих свойств, особенно у вод из торфяных или горных районов, кислые воды обладают естественными моющими свойствами и применяются в некоторых производствах: легкой промышленности при мытье шерсти, в керамической и гончарной промышленности (используется вязущий характер этих вод по отношению к глине). Благодаря моющим свойствам кислые воды образуют естественную пену в зонах, где вода никогда не загрязнялась синтетическими моющими средствами.

### 2.3.9. Ферробактерии

Переход железа и марганца в три формы — органическую, восстановленную минеральную и окисленную минеральную — обуславливается мангано- и ферробактериями, а окисление железа в кислой среде может происходить химически только при их вмешательстве. Ферробактерии разделяются на три группы: минерализирующие, окислительные и восстановительные.

Минерализующие бактерии, свойственные железу, могут быть аэробными и анаэробными. Аэробные бактерии разъедают органическую материю, высвобождая железо (III) в окисленной нерастворимой форме гидроксида. Анаэробные бактерии разрушают органическую материю, высвобождая железо в восстановленной форме, а иногда восстанавливают и серу, образуя сероводород и сульфид железа.

Окислительные аэробные бактерии, называемые сидеробактериями или ферробактериями, характерны для цикла железа и живут в проточных и стоячих водах, колодцах и почвах. Среда должна содержать немного кислорода, железа (II), железистые соли, органические вещества, азот, а также иметь повышенное содержание диоксида углерода и относительно пониженное pH. Окислительные аэробные бактерии делятся на 3 группы: нитевидные и стеблевые, которые живут колониями, и одноклеточные, живущие изолированно или парами. Все они имеют оболочку, пропитанную железом (III), потребляют азот и углерод, используют железо (II) в качестве источника энергии в процессе хемикотрофического восстановления диоксида углерода



Высвобожденная энергия очень мала (одна молекула железа высвобождает при окислении только 3,5 Дж), однако при этом окисляется очень большое количество железистых соединений. Таким образом, благодаря окислительным аэробным бактериям образуются соединения железа (III) и марганца (IV).

Другая группа бактерий окисляет железо (II) анаэробно в присутствии нитратов, железистой соли и водорода. Нитраты восстанавливаются, а  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Еще одной группой, которая вызывает анаэробное корродирование металлических трубопроводов, являются сульфобактерии. Они окисляют поверхность металла, переводят железо в раствор и восстанавливают соли серы. Восстановительные бактерии являются анаэробными, однако выдерживают и присутствие кислорода.

Обилие в воде ферробактерий свидетельствует о наличии органической материи, железа (II) и марганца (II), которые вызывают появление значительного количества ипсистых отложений гидроксида железа (III) коричневого цвета; их масса может в 500 раз превосходить массу бактерий. То же самое относится и к марганобактериям. Присутствие в воде ферро- и марганобактерий указывают на восстановленное состояние и автоматически требует фильтрования воды через зернистые слои и обработки ее хлором или перманганатом калия, а иногда механическими методами удаления бактерий из труб.

### 2.3.10. Температура воды

Температура воды обуславливает концентрацию ее насыщения газами: кислородом, метаном, углекислотой и сероводородом, определяемую коэффициентом абсорбции  $\alpha$  (коэффициентом Генри). Значение этого коэффициента различно для разных газов и снижается с ростом температуры воды, уменьшая величину концентрации насыщения согласно соотношению

$$C_s = \alpha p, \quad (2.15)$$

где  $C_s$  — концентрация насыщения газа в воде;  $p$  — парциальное давление газа в атмосфере.

В табл. 2.3 приведены значения коэффициента абсорбции газов  $\alpha$  в чистой воде при различных температурах, мг/дм<sup>3</sup> на 0,1 МПа парциального давления.

Т а б л и ц а 2.3. Значение коэффициента  $\alpha$  в зависимости от температуры

Газ	°C			
	0	10	20	30
N	28,8	32,2	19,4	17,0
O <sub>2</sub>	70,5	54,8	44,8	38,2
CO <sub>2</sub>	3380,0	2350,0	1470,0	1310,0
H <sub>2</sub> S	7150,0	5360,0	4060,0	—
CH <sub>4</sub>	39,8	30,0	23,7	19,8

Температура воды влияет на процесс аэрации (с ростом температуры растворимость углекислоты и кислорода падает), а также на величину окислительно-восстановительного потенциала (он снижается с ростом температуры).

### 2.3.11. Удельное сопротивление воды

Удельное сопротивление воды  $\rho$ , Ом·м, представляет собой величину, обратную электрической проводимости воды:

$$\rho = R \frac{A}{l}, \quad (2.16)$$

где  $R$  — сопротивление воды электрическому току, протекающему между двумя электродами, Ом;  $A$  — площадь электродов, см<sup>2</sup>;  $l$  — расстояние между электродами, см.

Удельное сопротивление воды может быть измерено, а поскольку оно зависит от количества электролита в воде, его можно использовать для контроля химического качества воды. Удельное электрическое сопротивление воды тем меньше, чем больше она содержит растворенных веществ (электролитов). Измерив удельное сопротивление воды, можно установить изменения, происшедшие в ее минералогии. Так, по изменению удельного сопротивления можно узнать происходит ли непосредственное просачивание в подземные воды поверхностных вод, поскольку подземные воды в общем случае более минерализованы, а дождевая вода содержит очень мало растворенных веществ.

Дистиллированная вода имеет наибольшее удельное сопротивление около 1000 Ом·м; удельное сопротивление природных вод составляет от 6 до 600 Ом·м. Повышенным удельным сопротивлением, сопровождающимся повышенной жесткостью и кислотным рН, обладает вода с сильным растворяющим и коррозионным воздействием на железо, требующая всегда обработки щелочными реагентами. В случае повышенной жесткости воды этой обработке может предшествовать аэрация.

Знание удельного сопротивления воды очень важно для выбора схемы обезжелезивания—деманганации, поскольку при удельном сопротивлении более 40 Ом·м вода растворяет железо и марганец. Снижение величины удельного сопротивления до 30 . . . 40 Ом·м производится добавлением СаО, а его повышение — деминерализацией при условии сохранения карбонатной жесткости воды.

### 2.3.12. Аммиак, нитриты, нитраты

Для оценки воды с точки зрения ее растворяющих свойств обработки в случае обезжелезивания—деманганации необходимо учитывать присутствие в воде аммиака, нитритов и нитратов.

Аммиак попадает в воду в результате действия микроорганизмов, которые потребляют кислород, имеющийся в азотсодержащих органических веществах.

Азотистый ангидрид  $N_2O_3$  является составным элементом азотитов, образующихся благодаря присутствию нитрифицирующих бактерий, которые окисляют аммиак, либо в результате превращения нитратов в нитриты за счет потребления кислорода. Присутствие  $N_2O_3$  указывает на существование аммиачных соединений, не успевших полностью окислиться.

Азотный ангидрид  $N_2O_5$  находится в растворе в форме азотной кислоты  $HNO_3$  или в форме азотатов железа, магния или кальция и его присутствие указывает на то, что аммиачные продукты полностью минерализованы.

В случае содержания в водах аммиака, нитритов, нитратов всегда необходима обработка хлором. Необходимое количество хлора для окисления железа (II) и марганца (II) повысится при наличии в воде аммиака. В результате процессов потребления кислорода из воды при превращении нитратов в нитриты во время фильтрования возможно понижение редокспотенциала.

### 2.3.13. Хлориды

Хлориды, находящиеся в природных водах, могут иметь минеральное происхождение, связанное с растворением пород, либо органическое, вызванное инфильтрацией поверхностных вод. Чтобы их действие не влияло на железо и соответственно вода не была агрессивной по отношению к трубопроводам, содержание хлоридов в воде должно быть не более 30 мг/дм<sup>3</sup>.

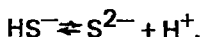
Ионы хлора могут смещать равновесие реакции образования бикарбоната кальция и привести к появлению агрессивного диоксида углерода даже без непосредственного участия в реакции. Поэтому при расчете содержания агрессивного CO<sub>2</sub> необходимо учитывать и соли, растворенные в воде, особенно хлориды и сульфаты, которые оказывают электрохимическое коррозионное действие и активируют электролитические свойства воды.

### 2.3.14. Сероводород, сульфиды и сульфаты

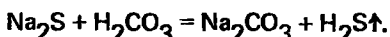
Сероводород содержится в сернистых минеральных водах и в водах, где происходит гниение остатков растений и животных. Это бесцветный газ с неприятным запахом, имеет среднюю растворимость в воде 3,85 г H<sub>2</sub>S на 1 дм<sup>3</sup> воды при 20°C и давлении 0,1 МПа. Его водный раствор обладает слабой кислотностью вследствие электролитической диссоциации



В сильно разведенных растворах электролитически диссоциирует и ион HS<sup>-</sup>

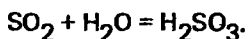


Соли сероводорода называются сульфидами. Поскольку сероводород является более слабой кислотой, чем угольная кислота, он выводится из сульфидов, которые превращаются в карбонаты

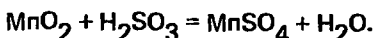


Сероводород может быть окислен в водном растворе и, следовательно, представляет собой восстановительный агент. Даже кислород воздуха медленно окисляет растворенный в воде сероводород.

Оксиды серы также обладают сильными восстановительными свойствами, например, диоксид серы SO<sub>2</sub>:



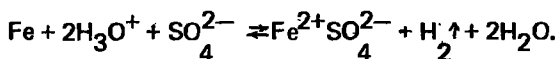
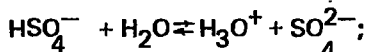
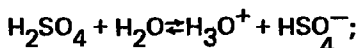
Сильным восстановителем является сернистая кислота, восстанавливающая марганец (IV) до двухвалентного



В почве и подземных водах имеются сульфаты в виде солей серной кислоты. Металлы, окислительный потенциал которых выше, чем у во-

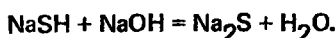
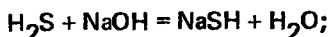


дорода, реагируют с разбавленной серной кислотой, образуя соответствующие сульфаты:



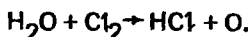
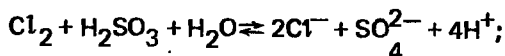
Предельная концентрация сульфатов в питьевой воде (ГОСТ 2874—82) составляет 500 мг/дм<sup>3</sup>, что намного превышает концентрации, допустимые с точки зрения растворения и корроирования железа. В этом случае максимально допустимая концентрация сульфатов составляет только 50 мг/дм<sup>3</sup>.

При контакте сероводорода с едким натром происходят реакции:



В результате получается сульфид натрия, который имеет основное действие.

В контакте с хлором происходят реакции:



И, наконец, сероводород в воде может быть окислен перманганатом калия, галогенами и кислородом и может быть обработан едким натром для восстановления кислотности воды.

### 2.3.15. Органические вещества

Содержащиеся в воде органические вещества оказывают неблагоприятное воздействие на процесс обезжелезивания деманганации в тех случаях, когда их количество превышает определенные пределы. Для окисления органических веществ требуется количество кислорода, большее чем для окисления соединений железа (II), и марганец (II). В фильтрах органические вещества создают желатиновые пленки на гранулах зерен загрузки, что затрудняет процесс адсорбции и хемосорбции.

В водах с органическими веществами следует использовать следующие реагенты для их окисления: хлор, перманганат калия, озон, диоксид хлора и др.

## 2.4. ОСАЖДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Реакции, в которых образуются или осаждаются тяжелорастворимые соединения, такие, как  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{FeS}$ , называются реакциями осаждения. Для того чтобы охарактеризовать концентрации этих веществ в воде используется произведение растворимости  $P_S$ .

Труднорастворимое вещество  $\text{AnCm}$ , состоящее из  $n$  анионов и  $m$  катионов, распадается в воде, согласно следующему общему уравнению:



где  $m^-$  — число отрицательных зарядов анионов;  $n^+$  — число положительных зарядов катионов.

$P_S$  определяется как произведение концентраций ионов, которые получены в результате растворения вещества

$$P_S = (\text{A}^{m-})^n (\text{C}^{n+})^m. \quad (2.18)$$

При заданной температуре  $P_S$  является постоянным и характеризует данное вещество.

Если мы обозначим через  $S$  молярную концентрацию вещества при насыщении в соответствующем растворе (число молей на 1 л воды), то концентрации ионов из уравнения (2.18) будут следующими:

$$(\text{A}^{m-}) = nS; (\text{C}^{n+}) = mS. \quad (2.19)$$

Так как из каждой молекулы ( $a$  мы имеем  $S$  молекул) образуются  $n$  анионов ( $\text{A}^{m-}$ ) и  $m$  катионов ( $\text{C}^{n+}$ ), а

$$P_S = (nS)^n (mS)^m \quad (2.20)$$

или

$$P_S = n^n m^m S^{m+n}. \quad (2.21)$$

В соединениях  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeS}$  и  $\text{FeCO}_3$  железо находится в прямых электрохимических отношениях с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ , а равновесие растворов зависит от их ионных концентраций. На основании уравнения (2.21) можно написать произведения растворимостей основных соединений железа в воде. В уравнения (2.22) ... (2.29) были внесены соответствующие значения  $P_S$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ :

$$(\text{Fe}^{2+}) (\text{OH}^-)^2 = S_2 = 1,8 \cdot 10^{-15}; \quad (2.22)$$

$$(\text{Fe}^{3+}) (\text{OH}^-)^3 = S_3 = 6 \cdot 10^{-38}; \quad (2.23)$$

$$(\text{Fe}^{2+}) (\text{CO}_3^{2-}) = S_{\text{Fe}} = 2,11 \cdot 10^{-11}; \quad (2.24)$$

$$(\text{Fe}^{2+}) (\text{S}^{2-}) = S_S = 4 \cdot 10 \cdot 10^{-19}; \quad (2.25)$$

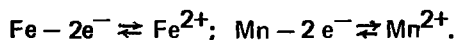
$$(\text{H}^+) (\text{OH}^-) = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,008 \cdot 10^{-14}; \quad (2.26)$$

$$\frac{(\text{HCO}_3^-) (\text{H}^+)}{(\text{H}_2) (\text{CO}_3)} = K'_1 = 4,16 \cdot 10^{-7}; \quad (2.27)$$

$$\frac{(\text{CO}_3^{2-}) (\text{H}^+)}{(\text{HCO}_3^-)} = K'_2 = 4,81 \cdot 10^{-11}; \quad (2.28)$$

$$\frac{(\text{FeOH}^{2+}) (\text{H}^+)}{(\text{Fe}^{3+})} = K'_3 = 6,0 \cdot 10^{-3}. \quad (2.29)$$

Соединения железа и марганца в воде вступают главным образом в окислительно-восстановительные реакции. Поэтому образование растворов железа и марганца и их осаждение выражаются в виде окислительно-восстановительных реакций, которые устанавливают между элементами электровалентные связи. Эти реакции характеризуются тем, что они являются обратимыми и к ним применяется закон действия масс. Железо и марганец являются восстановительными элементами, которые при окислении отдают электроны. Железо окисляется в двухвалентные ионы, способные образовывать растворы (молекулярные дисперсии):



Образованный двухвалентный ион, окисляясь, переходит в трехвалентный:



Способность атома принимать электроны измеряется электроотрицательностью. Электроотрицательность представляет собой единицу энергий, которая высвобождается, когда происходит обмен электронами. Взаимодействие между атомами с большой электроотрицательностью (например,  $E_O = 0,8$  кДж/моль) и атомами с малой электроотрицательностью (например,  $E_{\text{Fe}} = 0,4$  и  $E_{\text{Mn}} = 0,35$ ) ведет к электровалентным связям с обменом электронами (от атома Fe, который становится ионом  $\text{Fe}^{2+}$ , к атому O, который становится  $\text{O}^{2-}$ ), а взаимодействие между атомами с малой разницей в электроотрицательности ведет к ковалентным связям. В электровалентных связях (с пере-

ходом электронов между атомами) кислотное число совпадает с валентностью атома и числом отданных или принятых электронов.

В гидроксиде железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  элементы будут находиться в состоянии окисления:  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{O}^{2-}$ ;  $\text{H}^+$ .

Используя выражения (2.2) ... (2.14), можно приступить к изучению областей стабильности (соответственно областей осаждения) соединений железа в воде источника.

Уравнения равновесия для реакций осаждения соединений железа в воде, условия разграничения областей осаждения, а также концентрация в активностях ( $\text{Fe}^{2+}$ ), ( $\text{Fe}^{3+}$ ), ( $\text{FeOH}^{2+}$ ) и ( $\Sigma\text{Fe}$ ) систематизированы в табл. 2.4.

Т а б л и ц а 2.4. Области осаждения соединений железа и состояния окисления  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ , в зависимости от pH, содержания  $\text{HCO}_3^-$  и потенциала  $E_h$

Условия осаждения	Соединения железа			
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{FeCO}_3$	$\text{FeCO}_3$	$\text{FeS}$
Уравнения электрохимического равновесия	$E_{ha} = 1,074 + 0,059 - 0,118 \text{ pH}$		$E_{hb} = 0,275 + 0,0075 \log(\text{SO}_4^{2-}) - 0,075 \log(\text{HCO}_3^-) - 0,0675 \text{ pH}$	
	$\log O_{2a} = -10,51 + 4,01 \log(\text{HCO}_3^-) - 4,01 \text{ pH}$		$\log O_{2b} = -64,9 + 0,510 \log(\text{SO}_4^{2-}) - 0,510 \log(\text{HCO}_3^-) - 0$	
Условия разграничения областей осаждения	$E_h > E_{ha}$ или $\log O_2 > \log O_{2a}$	$E_h < E_{ha}$ или $\log O_2 < \log O_{2a}$	$E_h > E_{hb}$ или $\log O_2 > \log O_{2b}$	$E_h < E_{hb}$ или $\log O_2 < \log O_{2b}$
Максимальное содержание $\text{Fe}^{2+}$	$\log \text{Fe}^{2+} = 17,8 - 17,95 E_h - 3 \text{ pH}$ (1)	$\log(\text{Fe}^{2+}) = -0,36 - \log(\text{HCO}_3^-) - \text{pH}$ (3)	$\log(\text{Fe}^{2+}) = \frac{E_h - 0,0075 \log(\text{SO}_4^{2-})}{0,0075}$	
	$\log(\text{Fe}^{2+}) = -2,98 - 0,25 \log O_2 - \text{pH}$ (2)		$-37,06 + 8 \text{ pH}$ (4)	
	$\text{Fe}^{2+}$ увеличивается с уменьшением $E_h$ и pH	$(\text{Fe}^{2+})$ в области осаждения $\text{FeCO}_3$ не зависит от $E_h$ . Содержание $(\text{Fe}^{2+})$ увеличивается с уменьшением $(\text{HCO}_3^-)$ и pH	$(\text{Fe}^{2+})$ возрастает в воде с большим pH и с уменьшением $(\text{SO}_4^{2-})$	
То же, $\text{Fe}^{3+}$	$\log(\text{Fe}^{3+}) = +4,768 - 3 \text{ pH}$ (5)	$\log(\text{Fe}^{3+}) = 17 E_h - 13,42 - \log(\text{HCO}_3^-) - \text{pH}$ (6)	$\log(\text{Fe}^{3+}) = 150,28 E_h - \log(\text{SO}_4^{2-}) - 50,12 + 8 \text{ pH}$ (7)	

Условия осаднения	Соединения железа			
	Fe(OH) <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	FeS
	Содержание (Fe <sup>3+</sup> ) в природных водах весьма незначительно по сравнению с (Fe <sup>2+</sup> )			
Максимальное содержание FeOH <sup>2+</sup>	$\log(\text{FeOH}^{2+}) = -6,99 - 2\text{pH} \quad (8)$	$\log(\text{FeOH}^{2+}) = -15,642 + 16,95E_h - \log(\text{HCO}_3^-) \quad (9)$	$\log(\text{FeOH}^{2+}) = -52,34 + 150,28E_h - \log(\text{SO}_4^{2-}) + 9\text{pH} \quad (10)$	
	Содержание (FeOH <sup>2+</sup> ) намного больше, чем содержание (Fe <sup>3+</sup> ), однако остается относительно небольшим в природных водах с pH > 3			
То же, Σ(Fe)	$E_h < 0,4;$ $(\text{Fe}^{2+})$ находим по (5); $E_h = 0,4 \text{ pH} < 7;$ $(\text{Fe}^{2+})$ находим по (5); $E_h = 0,4 \text{ pH} > 7$ $(\text{FeOH}^{2+})$ находим по (8)	$E_h < 0,4 (\text{Fe}^{2+})$ по (3); $E_h = 0,4 \text{ pH} < 7;$ $(\text{Fe}^{2+})$ по (3); $E_h = 0,4 \text{ pH} > 7;$ $(\text{FeOH}^{2+})$ по (9); $E_h = 0,6 \text{ pH} < 5;$ $(\text{Fe}^{2+})$ по (3); $E_h = 0,6 \text{ pH} > 5;$ $(\text{FeOH}^{2+})$ по (9)		$(\text{Fe}^{2+})$ находим по (4)

Для того чтобы получить содержание  $[\text{Fe}^{2+}] = (\text{Fe}^{2+})/\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$  можно считать, что коэффициент активности  $\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$  приблизительно имеет ту же величину, что и  $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ , которая описывается следующим уравнением:

$$P\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 4,94\mu^{0,5}/(1 + 1,85\mu^{0,5}) - 1,6\mu, \quad (2.30)$$

где  $\mu = 0,5(C_1z_1^2 + C_2z_2^2 + C_3z_3^2 + \dots + C_nz_n^2)$  — ионная сила раствора (в ряде исследований указывается, что когда вода имеет минерализацию до 1,0 г/л, величинами коэффициента активности можно пренебречь); С — молярная концентрация ионов в растворе (число грамм-молекул на 1 кг раствора); Z — валентность соответствующих ионов.

Для определения величин  $[\text{HCO}_3^-] = \frac{(\text{HCO}_3^-)}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}$  можно принять:

$$\gamma_{\text{HCO}_3^-} = -0,5\mu^{0,5} \text{ для } \mu < 0,18;$$

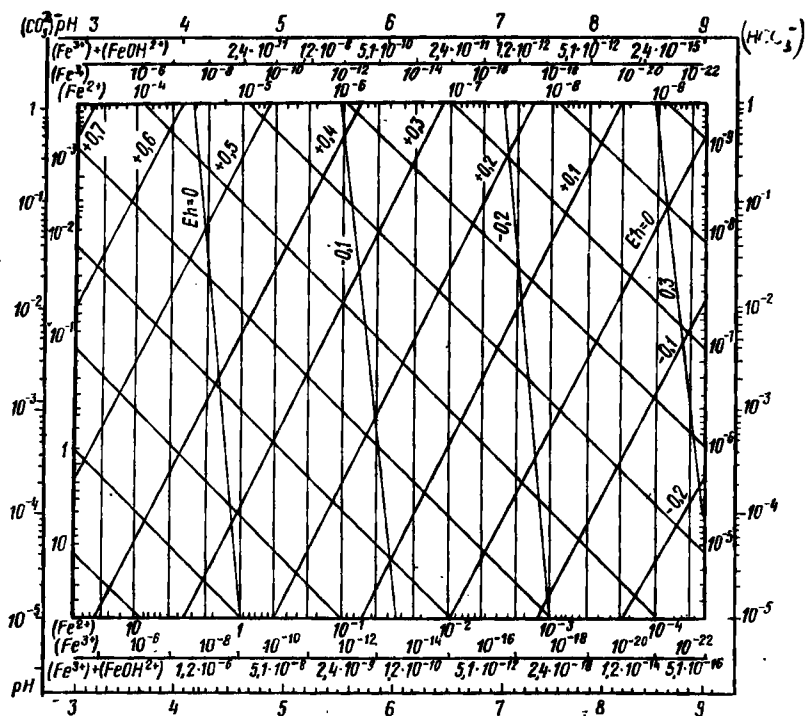


Рис. 2.4. Распределение областей осаждения железа в зависимости от различных потенциалов  $E_H$ , pH воды и концентрации  $\text{HCO}_3^-$

$$\gamma_{\text{HCO}_3^-} = -0,009 + 0,546 (\mu - 0,049)^{1/3} \text{ для } \mu \text{ до } 0,68.$$

На рис. 2.4 показана диаграмма для определения областей осаждения в зависимости от pH,  $(\text{HCO}_3^-)$  и  $E_H$  в соответствии с уравнениями равновесия и условиями разграничения этих областей. Границы областей осаждения между  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{FeCO}_3$  показаны наклонными линиями  $E_H$  с направлением слева снизу — направо вверх, в границы областей осаждения между  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{FeS}$  показаны наклонными  $E_H$  с направлением справа снизу — налево вверх.

Максимальные концентрации (Fe) показаны в области  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{FeS}$  — вертикальными линиями, а в области  $\text{FeCO}_3$  — наклонными линиями слева сверху — направо вниз. Отсчет производится по горизонтальной шкале  $(\text{Fe}^{2+})$  соответственно  $(\text{Fe}^{3+})$  и  $(\text{FeOH}^{2+})$ . На этой же диаграмме показано содержание по активности  $(\text{Fe}^{2+})$ ,  $(\text{Fe}^{3+})$  и  $(\text{FeOH}^{2+})$  в различных зонах осаждения.

Из диаграммы видно, что при одинаковом потенциале  $E_H$  область осаждения гидроксида железа (III) возрастает с уменьшением величин  $\text{HCO}_3^-$ ; при увеличении  $E_H$  осаждение гидроксида железа (III) возможно

при более низком рН, а область осаждения увеличивается.

Осаждение в области сульфида железа возможно только в кислых водах, а область осаждения незначительно возрастает с уменьшением  $\text{HCO}_3^-$ . Область осаждения сульфида железа значительно увеличивается при уменьшении  $E_h$  (особенно при его отрицательных величинах).

Область осаждения карбоната железа возрастает вместе с потенциалом  $E_h$  в широком диапазоне рН одновременно с увеличением концентрации  $\text{HCO}_3^-$ . Область осаждения увеличивается с ростом  $E_h$  до величин, больших нуля, однако при высоком рН процесс осаждения благоприятно протекает лишь в кислой среде.

Для подземных вод (см. табл. 2.4) преобладающее содержание железа в воде во всех областях осаждения обусловлено активностями  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{FeOH}^{2+}$ . Следовательно, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  представляют лишь незначительную часть активности железа в воде в естественных условиях, а их концентрация при  $\text{pH} < 6,5$  составляет менее  $10^{-5}$ . Все расчеты содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в подземных водах должны увязываться с ошибками, связанными с отбором и сохранением проб, с процессами аэрации и окисления, которые происходят даже в течение забора или в ходе ее транспортирования в подводящей системе к водоочистой установке.

## 2.5. КОРРЕКЦИЯ ПОТЕНЦИАЛА $E_h$ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ В ВОДУ КИСЛОРОДА, УДАЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И СЕРОВОДОРОДА

Потенциал  $E_h$  вместе с рН, температурой и содержанием солей характеризует состояние стабильности железа в воде. В подземных водах величины  $E_h$  составляют от  $-0,48$  до  $+0,55$  В. Д. Вирт и Г. Маркрев, изучая влияние  $E_h$  на задержание железа на 170 установках по обезжелезиванию воды, пришли к выводу, что процесс аэрации происходит эффективно, если потенциал  $E_h > +0,10$ В. В ходе этих исследований было также установлено, что процесс обезжелезивания тормозится при наличии в воде органических веществ, когда их содержание превышает  $3 + 0,15 (\text{Fe}^{2+})$  мг/дм<sup>3</sup> (в расчете на  $\text{KMnO}_4$ ).

Потенциал  $E_h$  возрастает при введении в воду кислорода. Так, при увеличении содержания кислорода всего лишь на несколько мг/дм<sup>3</sup> потенциал  $E_h$  возрастает более чем на 0,1 В. Потенциал  $E_h$  увеличивается также при росте рН в результате удаления диоксида углерода.

### 2.5.1. Предварительная аэрация воды

Аэрация является классическим методом для удаления сероводорода, диоксида углерода и введения в воду кислорода. С целью коррекции потенциала  $E_h$  необходимо, чтобы рН воды после аэрации было более 6,8, а щелочность воды — более 2 мг-экв/дм<sup>3</sup>. При фильтрации воды, содержащей железо (II), его каталитическое окисление обеспечивается следующим минимальным содержанием кислорода, мг/л

$\text{Fe}^{2+}$ .....	10	6	4
$\text{O}_2$ .....	8	7	5

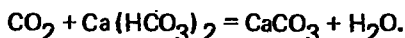
Предварительная аэрация вод, содержащих железо и марганец, во многих случаях проводится также для удаления из воды сероводорода, который, являясь раскисляющей (восстанавливающей) системой железистых и марганцовых соединений, вызывает уменьшение потенциала  $E_H$  воды.

Таким образом, удаление диоксида углекислого газа способствует увеличению pH, а удаление сероводорода — коррекции (увеличению) потенциала  $E_H$  и, следовательно, десорбция этих газов способствует обеспечению условий равновесия, в котором соединения железа (II) и марганца (II) окисляются затем в трехвалентное состояние. Если удаление свободного диоксида углерода и сероводорода происходит практически мгновенно в момент аэрации, то введение в воду кислорода зависит от интенсивности, длительности и продолжительности аэрации, а также от степени насыщения кислородом. Интенсивность ввода кислорода в воду зависит от типа аэрационных установок (разбрызгивающие насадки, окислительные роторы, установки для ввода воздуха и т.д.).

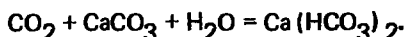
### 2.5.2. Химическая коррекция содержания кислорода и диоксида углерода

В технологических процессах, в которых не выполняется предварительная аэрация или в которых одной аэрации недостаточно, удаление углекислоты и введение кислорода можно произвести химическим способом.

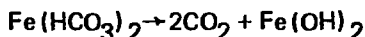
Удаление диоксида углерода можно достигнуть обработкой воды известковым молоком



Полученные нейтральные карбонаты удаляются из воды на очистных сооружениях. Следует отметить, что дозирование известкового молока должно производиться весьма точно (0,635 мг/дм<sup>3</sup> CaO на 1 мг/дм<sup>3</sup> свободной CO<sub>2</sub>), так как появление избытка диоксида углерода в обрабатываемой воде влечет за собой растворение карбонатов



В результате реакций получается кислый карбонат, который повторно растворяется и проходит через очистные сооружения, нарушая тем самым технологический процесс. Кроме того, в стехиометрических расчетах необходимо учитывать, что за счет разложения в воде бикарбонатов железа в гидрат оксида железа



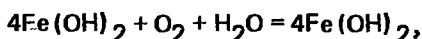
получается определенное количество диоксида углерода, которое должно учитываться при подсчете CaO.

Введение в воду кислорода может быть реализовано за счет предварительного хлорирования воды:





Доза хлора устанавливается на основании стехиометрического расчета. Для случая окисления гидроксида железа (II):



соотношение масс  $\text{Fe} : \text{O} = 7$ . Практика показывает, что для этой реакции необходима доза хлора 1,6 г  $\text{Cl}/\text{дм}^3$  на 1 г  $\text{Fe}^{2+}/\text{дм}^3$ , что соответствует использованию хлора (приблизительно 10%).

## 2.6. КОАГУЛИРОВАНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА И ИХ ЗАДЕРЖАНИЕ ВО ВЗВЕШЕННОМ СЛОЕ

Выше указывалось, что стабильность зольей железа, частицы которых имеют положительные заряды, обусловлена довольно высоким  $\zeta$ -потенциалом от +0,3 до 0,5 В. Необходимым коагулятором является анионный электролит, который вызывает агрегацию частиц и, следовательно, ведет к уменьшению дисперсности. Этот процесс объясняется структурными изменениями двойного слоя и уменьшением механической прочности сольватационных слоев ионов, рассеянных вокруг коллоидных частиц за счет воздействия добавки коагулирующего электролита.

Порогом коагуляции является минимальная концентрация коагулятора  $C$ ,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ , которая может вызвать явную коагуляцию за относительно короткое время. Коагуляционная способность электролита обозначается  $P = 1/C$ . Для коагулирующих анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  пороги коагуляции,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ , по сравнению с гидрозодем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , составляют

$$C_{\text{Cl}^-} : C_{\text{SO}_4^{2-}} = 9,0 : 0,205.$$

Органические ионы обладают большей способностью к коагуляции благодаря своему высокому адсорбционному потенциалу.

Как правило, коагуляция происходит при критическом потенциале  $\zeta_{\text{кр}} > 0$ . Если  $\zeta < \zeta_{\text{кр}}$ , то происходит коагуляция, которая протекает тем быстрее, чем ближе значения  $\zeta_{\text{кр}}$ -потенциала стоят к нулю. Для гидрофобных гидрозолей потенциал, как правило, равен +30 мВ.

Однако в процессе обезжелезивания и деманганации весьма редко используют коагуляторы для уменьшения  $\zeta$ -потенциала, как правило, лишь в случае наличия в воде гумусовых или органических соединений. В целом воздействие аэрации или предварительного хлорирования и коррекции pH за счет добавки известкового молока вполне достаточно для того, чтобы перевести гидрозоль в область  $\zeta$ -потенциала, способствующего дальнейшему процессу удаления железа и марганца путем фильтрования. Именно поэтому в технологическую схему обезжелезивающих установок последних лет не включены отстойники, в которых на отдельных установках было отмечено ухудшение седиментации соединений железа и марганца из-за пептизации. Это явление объясняется также тиксотропными свойствами откладывающихся в отстойниках гелей железа, у которых при взбалтывании или перемешивании разрушается внутренняя неустойчивая структура, и они снова переходят в золи. Единственными типами декантаторов, которые используются в

процессе удаления соединений железа и марганца после предварительного коагулирования, являются осветлители со взвешенным осадком. Однако их рекомендуется использовать лишь в специальных случаях, например, при больших концентрациях в воде железа и марганца (более 20 мг/дм<sup>3</sup>).

За рубежом для этой цели используют осветлители с суспензионным слоем (типа "Коридор", "Циркулятор", "Пульсатор") или с рециркуляцией слоя (типа "Ускоритель", "Контактный флокулятор" и др.). Нго-Ван Шихом были проведены специальные исследования по использованию осветлителей со взвешенным слоем (декантатор типа "Коридор") для задержания железа. Было определено, что оптимальные восходящие скорости в суспензионном слое изменяются от 0,7 мм/с в водах, обрабатываемых только известковым молоком, до 1,1 мм/с для случая добавления активного диоксида кремния (до 4 мг/дм<sup>3</sup>). При средней высоте суспензионного слоя от 1,65 до 2,30 м достигалась неполная производительность (80 . . . 90%). Эти исследования показали, что высота зоны осветления не должна превышать 1,25 . . . 1,50 м. Осадок, который образовывался в осветлителе, имел влажность, равную 98,1 . . . 98,5 %. Ил и суспензионный слой становятся нестабильными при pH = 6,6.

При исследовании были отмечены явления нестабильности технологического процесса и производительности вследствие изменения расхода декантатора, колебания доз реактивов, неритмичного удаления ила и т.д. Все это замедлило внедрение этих установок в широком масштабе. Осветлители не нашли применения, так как при малых концентрациях железа и марганца их производительность незначительна. Взамен рекомендуются тонкослойные отстойники.

## 2.7. УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ФИЛЬТРОВАНИЕМ

Фильтрация является обязательной ступенью в процессе обезжелезивания — деманганации воды. В зависимости от того, какая поступает вода на фильтры [с преобладанием железа (II) или железа (III)], различают две самостоятельные технологии удаления железа в процессе фильтрации.

### 2.7.1. Фильтрация вод с содержанием железа (II) и марганца (II)

При задержании железа на зернах фильтрующего слоя в нем одновременно происходит реакция окисления и реакция гидролиза. Важную роль в процессе задержания играют явления катализа и адсорбции. В результате образуются очень прочные и постоянные связи между сформировавшимися гидроксидами и зернами фильтрующего слоя, что придает процессу фильтрации большую стабильность и независимость от гидродинамических условий процесса.

Этот тип фильтрации характерен для вод, которые поступают в фильтр с содержанием железа (III) меньше 40% общего содержания железа. Такие условия могут быть созданы путем умеренной аэрации, удаления контактных фаз и экспозицией между степенью аэрации и фильтрации.

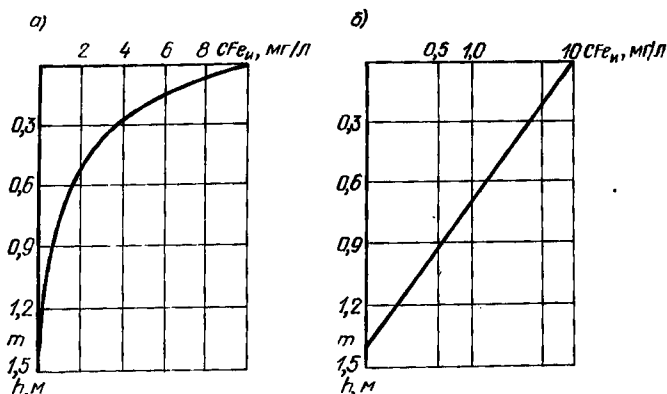


Рис. 2.5. Содержание железа в фильтрате в зависимости от толщины фильтрующего слоя в условиях эксперимента [ $\text{pH} = 6,5 \dots 7,3$ ;  $v = 10$  м/ч;  $T = 15^\circ\text{C}$ ;  $d_{\text{ср}} = 1,23$  мм;  $H = 0,05$  МПа (потери напора)] в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах

Процесс удаления железа (II) методом фильтрования протекает согласно следующему уравнению:

$$CFe_{\text{ф}} = CFe_{\text{H}} e^{\lambda h}, \quad (2.31)$$

где  $CFe_{\text{ф}}$  — содержание железа в воде, мг/дм<sup>3</sup>, после прохождения через фильтрующий слой высотой  $h$ , м;  $CFe_{\text{H}}$  — содержание железа в неочищенной воде, мг/дм<sup>3</sup>;  $\lambda$  — постоянная скорости фильтрования, которая зависит от скорости фильтрования  $v$ , температуры  $t$ , pH воды, эквивалентного диаметра фильтрующего слоя  $d_3$  и от  $CFe_{\text{H}}$ .

Эксперименты, проведенные для установления выражения постоянной  $\lambda$ , показали, что неочищенная вода на входе в фильтр должна иметь минимальное содержание кислорода.

Многочисленные эксперименты свидетельствуют о том, что графическое изображение в полулогарифмических координатах задержания железа по высоте  $h$  фильтрующего слоя всегда имеет форму прямой (рис. 2.5). Путем экспериментального определения выражения  $\lambda$  из (2.31) было получено следующее уравнение:

$$CFe_{\text{ф}} = CFe_{\text{H}} e^{-(3\text{pH} - 18,8) t^{0,74} h \frac{1}{\sqrt{0,78 d_3 CFe_{\text{H}}^{0,1}}}} \quad (2.32)$$

Практическая проверка этого уравнения для определения скорости фильтрования, при которой в определенных температурных условиях и при определенном фильтрующем слое получают желаемое отношение  $CFe_{\text{H}}/CFe_{\text{ф}}$ , показала, что оно правомерно в следующих границах:  $\text{pH} = 6,3 \dots 7,3$ ;  $d = 1 \dots 2$  мм;  $CFe_{\text{H}} < 10$  мг/дм<sup>3</sup>;  $CFe_{\text{H}}^{3+} < 0,35 CFe_{\text{H}}$ ;  $t = 6 \dots 18^\circ\text{C}$ ;  $v < 60$  м/ч и при уменьшении pH в процессе фильтрова-

ния, по крайней мере, на 0,1 единицы. Последнее требование обусловлено окислением железа (II), которое, образуя в фильтре ионы водорода, ведет к уменьшению pH и, следовательно, к уменьшению способности фильтра задерживать железо (например, при содержании  $Fe^{2+} = 10 \text{ мг/дм}^3$  это ухудшение происходит при карбонатной жесткости менее 4,2 мг-экв). Падение pH может быть откорректировано предварительным подщелачиванием воды.

Таким образом, скорость фильтрования увеличивается вместе с pH, температурой, допустимой в обработанной воде концентрацией железа, ростом толщины фильтрующего слоя и уменьшается с увеличением гранулометрического состава фильтрующего слоя и содержания железа в неочищенной воде.

Для уравнения (2.32) на рис. 2.6 вычерчены графики, которые были составлены для наиболее неблагоприятных температурных условий подземной воды  $t = 10^\circ\text{C}$ , для трех обычных высот фильтрующего слоя 1,00; 1,25 и 1,50 м при  $d_{\text{ср}} = 1,25 \text{ мм}$  и для условия, что профильтрованная вода не выходя из фильтра имеет минимальное содержание железа  $CFe_{\text{ф}} \leq 0,3 \text{ мг/дм}^3$ .

Связь между длительностью фильтроцикла  $t$ , потерями напора на фильтре  $H$  и скоростью фильтрования  $v$ , которая была установлена в ходе испытаний, показана на рис. 2.7 (связь определена для фильтроцикла  $t = 24 \text{ ч}$ ).

Максимальные потери напора  $H$  в конце фильтроцикла допускаются в размере 2 м на открытых фильтрах и 5 м на напорных фильтрах, в соответствии с их конструктивными размерами.

Кривые 1, 5 с диаграммы 8 для  $N = 2 \text{ м}$  и  $d_z = 1,3 \text{ мм}$  были перенесены на рис. 2.6. Подобным образом разграничивается область применимости уравнения (2.32), чтобы не превышались допустимые потери напора за сутки. Выходящие за область применимости кривые pH показаны пунктирной линией.

Следовательно, ограничение скорости фильтрования необходимо при содержании железа более 6...7 мг/дм<sup>3</sup> и при  $\text{pH} > 7$ , а также при содержании железа менее 0,8 мг/дм<sup>3</sup>, когда вследствие больших скоростей фильтрования  $v > 25 \text{ м/ч}$ , к концу фильтроцикла происходит значительная коагуляция фильтрующего слоя.

Разграничение области применимости уравнения (2.32) на рис. 2.6 определяет выбор скорости фильтрования таким образом, чтобы удовлетворялись два условия: содержание железа в фильтрате было бы меньше 0,3 мг/дм<sup>3</sup> и потеря напора в фильтрах не превышала в конце цикла 2 м.

Графики на рис. 2.7 могут рассматриваться как гарантийные для разграничения скоростей фильтрования в зависимости от максимально допустимых за сутки работы потерь напора, так как они составлены для верхнего предела pH, который соответствует максимальной коагуляции.

Собственный опыт, а также эксперименты, проведенные в США, ГДР и СРР, показывают, что на всех испытываемых установках в неочищенной воде и в промывной воде фильтров присутствуют железосодержащие микроорганизмы. Проводились специальные эксперименты по влиянию железобактерий на процесс фильтрования. Было установлено, что фильтры, функционирующие без ферробактерий, значительно ухуд-

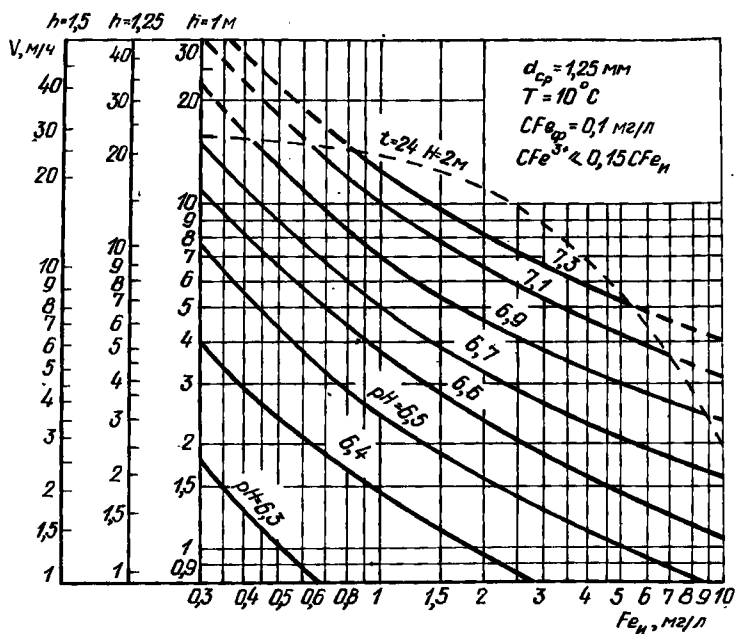


Рис. 2.6. Зависимости  $v = f(CFe_{II}, \rho H)$  в логарифмической форме

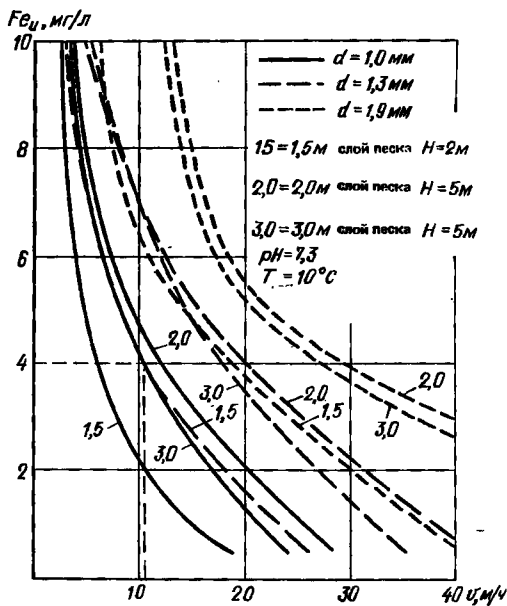


Рис. 2.7. Зависимости  $v = f(CFe_{II})$  при  $t = 24 \text{ ч}$ ,  $H = 2-5 \text{ м}$

шают свою нормальную производительность, которая описывается уравнением (2.32). Так, при предварительном удалении ферробактерий при концентрации  $Fe^{2+} = 7 \text{ мг/дм}^3$  содержание железа в профильтрованной воде возросло с 0,6 до 2,4 мг/дм<sup>3</sup>.

В процессе задержания железа (II) и марганца (II) непосредственно в фильтре необходимо, чтобы фильтрующий материал адаптировался к процессу путем покрытия гидроксидом железа (III), после чего фильтрование происходит в условиях, описанных выше.

### 2.7.2. Фильтрование воды, содержащей железо (III)

Для сильно азрированных вод гидролиз и окисление железа (II), которое преобразуется в нерастворимый гидроксид железа (III), происходят до того, как вода поступает в фильтр. В этом случае процесс задержания железа является более сложным, чем при фильтровании железа (II), так как здесь имеют место явления седиментации, скопления мицелл на уже задержанных частичках, адсорбция на зернах фильтрующего материала. В отличие от фильтрования железа (II), извлечение которого основывается на стабильных силах притяжения между задержанным гидроксидом и зернами фильтрующей загрузки (эти силы незначительно зависят от гидродинамических условий фильтрующего слоя), при фильтровании железа (III) эти силы значительно слабее и, таким образом, задержание гидроксида железа (III) непосредственно связано с гидродинамическими условиями фильтрования.

Процесс становится типичным для фильтрования железа (III), начиная с отношения  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}} \geq 0,5$ ; при этом следует учитывать следующее:

качество загрузки фильтра изменяется во времени в течение одного фильтроцикла;

длительность фильтроцикла тесно связана с условиями технологического процесса (скоростью фильтрования, pH, агрегатным состоянием хлопьев и т.д.);

в течение фильтроцикла могут происходить отрывы отложений и повторное вовлечение их в фильтрат.

В настоящее время фильтрование такого типа применяется в исключительных случаях, когда технологический процесс требует наличия декантаторов или обработки воды реагентами, которые вызывают окисление железа до процесса фильтрования. Эти фильтры применяются также для вод с содержанием железа более 20 мг/дм<sup>3</sup> (III). Хлопьеобразные частицы суспензий при фильтровании железа требуют, как правило, большего гранулометрического состава фильтрующего слоя с целью избежать коагуляции поверхности фильтра и, следовательно, диктуют меньшие скорости фильтрования. Оптимальным здесь будет использование каркасно-засыпных фильтров.

### 2.7.3. Зависимость процесса фильтрования от окислительно-восстановительного потенциала, содержания сероводорода и pH воды

Для системы



при температуре 20°C выражение  $E_h$  в зависимости от pH и концентрации железа (II) описывается следующим уравнением:

$$E_h = 0,77 - 0,177(\text{pH} - 1,5) - 0,058 \lg [\text{Fe}^{2+}]. \quad (2.34)$$

Если введем условие, что содержание  $[\text{Fe}^{2+}]$ , моль · г, в обработанной воде должно быть максимально 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, т.е.

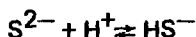
$$[\text{Fe}^{2+}] = (0,3 \cdot 10^3) / 55,85 = 0,54 \cdot 10^{-5},$$

то получим

$$E_h = 1,34 \dots 0,177 \text{ pH}. \quad (2.35)$$

Если  $E_h$  воды больше, чем потенциал по уравнению (2.35), железо (II) переходит в железо (III) путем окисления таким образом, что  $C_{\text{Fe}^{2+}} < 0,3 \text{ мг/дм}^3$ . Если  $E_h$  воды после предварительной аэрации не превышает потенциал  $E_h$  по (2.35), то необходимо вносить в воду окислитель (хлор, озон) или известковое молоко для увеличения pH.

Для подземных вод, в которых содержатся соединения серы (ионы гидросульфида или сульфида) в растворе, уравнение



имеет постоянную распада

$$\frac{(\text{S}^{2-})(\text{H}^+)}{(\text{HS}^-)} = K_1 = 10^{-13}; \quad \text{HS}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}; \quad (2.36)$$

$$\frac{(\text{HS}^-)(\text{H}^+)}{\text{H}_2\text{S}} = K_2 = 10^{-7}. \quad (2.37)$$

Общая концентрация сернистого водорода

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = (\text{S}^{2-}) + (\text{HS}^-) + (\text{H}_2\text{S}).$$

Введя величины постоянных из уравнений (2.36) и (2.37), получим:

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = (\text{S}^{2-}) [1 + (\text{H}^+)/K_1 + (\text{H}^+)^2/K_1K_2]. \quad (2.38)$$

Окислительно-восстановительный потенциал



в интервале pH = 6 ... 8 будет равен

$$E_h = E_{h_0} - 0,03 \lg (\text{S}^{2-}). \quad (2.40)$$

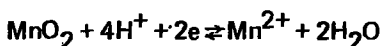
Заменяя в уравнении (2.40) значение  $(\text{S}^{2-})$  из уравнения (2.38) и подставив  $E_h = -0,48$ , получаем:

$$E_h = -0,48 + 0,03[1 + (H^+) / K_1 + (H^+)^2 / K_1 K_2] - 0,03 \lg C_{H_2S} \quad (2.41)$$

Если изобразить графически кривые  $E_h - pH$  систем (2.33) и (2.39) в соответствии с уравнениями (2.35) и (2.41), то можно заметить, что при одинаковой величине  $pH$ , согласно уравнению (2.35),  $E_h$  больший, чем потенциал  $E_h$ , согласно уравнению (2.41). Следовательно, система (2.39) является восстановителем (раскислителем) системы (2.33).

Проведенные эксперименты по фильтрованию железистых вод с содержанием или без содержания сероводорода подтвердили приведенные теоретические выводы о том, что присутствие сероводорода мешает процессу обезжелезивания в фильтрах из-за уменьшения  $E_h$  и восстановления железа (III).

Эта проблема может быть рассмотрена также для случая присутствия в воде соединений марганца



с окислительно-восстановительным потенциалом

$$E_h = 1,23 - 0,12 pH - 0,03 \lg (Mn^{2+}). \quad (2.42)$$

Если потенциал  $E_h$  меньше, чем потенциал по уравнению (2.42), то будет происходить окисление железа (II) в железе (III) и восстановление марганца (IV) в марганец (II), который будет переходить в раствор. В этом случае использование песка, предварительно обработанного окислами марганца с целью создания окислительной среды в процессе обработки, не эффективно, так как со временем эти окислы растворяются. Если же  $E_h$  больше, чем потенциал по уравнению (2.42), то отложения окислов марганца на зернах загрузки будут происходить без внешних воздействий. Это явление неоднократно наблюдалось на практике, как и окислительный эффект системы марганец (II) в задержании железа (II) на фильтрах.

## 2.8. ОБРАБОТКА ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ГУМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Гуминовые комплексы железа и марганца, образовавшиеся адсорбированием положительных ионов Fe и Mn раствора отрицательно заряженными частицами гумуса, очень тяжело обрабатываются, поскольку гуминовые вещества — весьма стойкие защитные коллоиды, препятствующие осаждению железа и марганца. Таким образом, при обработке вод, содержащих гуминовые комплексы железа и марганца, возникает проблема дестабилизации защитных гуминовых коллоидов с целью осаждения коллоидального железного гидроксида и коллоидальных гидроксидов марганца. Снижение защитного действия гуминовых коллоидов и декантация вследствие этого железа и марганца из гуминовых комплексов могут быть произведены окислением защитных коллоидальных веществ или добавлением в воду разведенных электролитов, которые в зависимости от реакции  $pH$  воды вызывают эффект ослабления либо полного прекращения защитного действия. В этой ситуации



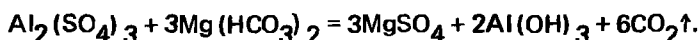
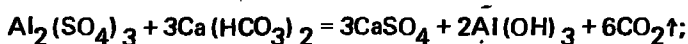
способ простой азрации и фильтрования является недостаточным и приходится использовать окислительные и коагулирующие реагенты. Для уменьшения доз коагулянта следует применять катализаторы коагулирования и подщелачивающие вещества с целью поддержания значения рН (свыше 7,2), наиболее благоприятного для флокуляции. В некоторых случаях требуется отдельно осажать защитные коллоиды и удерживать их в осветлителе, а затем обрабатывать коагулянтом с целью осаждения коллоидов железа и марганца.

Устойчивость зелей железа, частицы которых имеют положительный заряд, обусловлена в основном повышенными значениями электрокинетического  $\zeta$ -потенциала 0,3 . . . 0,5 В. Коагулянтом служит анионовый электролит, который является ведущим в процессе агломерации частиц, так как изменяет структуру двойного слоя и устраняет механическое сопротивление частиц сольватации ионов, рассеянных вокруг коллоидальных частиц. Минимальная концентрация коагулянта С, мг/л, которая может вызвать явную коагуляцию в относительно короткое время, называется степенью коагуляции. Обратная величина  $\rho = 1/C$  обозначает коагуляционную способность электролита. Коагуляция происходит при критическом значении  $\zeta$ -потенциала и тем быстрее, чем ближе к нулю величина этого потенциала. Значение  $\zeta$ -потенциала зависит от рН воды, ее щелочности и карбонатной жесткости.

Обычно предварительное хлорирование воды или добавление известкового молока, а иногда азрацию являются достаточными для приведения гидрозоля в область  $\zeta$ -потенциала, благоприятную для коагуляции, и только в случае гуминовых комплексов или органических веществ в воде приходится прибегать к коагулянтам.

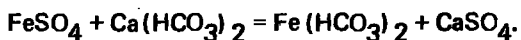
### 2.8.1. Коагулянты, используемые в случае гуминовых комплексов железа и марганца

Сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  при растворении в воде соединяется с двууглекислым кальцием или магнием, снижая карбонатную жесткость воды и, образуя в результате гидроксид алюминия согласно реакциям:



Гидроксид алюминия дисперсно разделяется в воде на мелкие положительно заряженные частицы и нейтрализует отрицательный электрический заряд коллоидальных частиц, содержащихся в воде.

Железистый сульфат  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , растворенный в воде, реагирует с двууглекислым кальцием или магнием, образуя в результате кислое двууглекислое железо и серноокислый кальций или магний



Как и гидроксид алюминия, кислое двууглекислое железо обладает свойством нейтрализации электрических зарядов коллоидальных частиц.

## 2.8.2. Благоприятные условия коагуляции

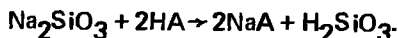
Для того чтобы в воде происходила коагуляция коллоидальных суспензий, вода должна иметь достаточную карбонатную жесткость, в противном случае ее необходимо подщелачивать гашеной известью или кальцинированной содой. Между дозой щелочного реагента, карбонатной жесткостью воды и дозой коагулянта, которую требуется ввести, существует следующее соотношение:

$$D_{щ} = (0,05D_K - Ж_K + 2) \kappa,$$

где  $D_{щ}$  — доза щелочного реагента, мг/л;  $D_K$  — доза чистого сернокислого алюминия, мг/л;  $Ж_K$  — карбонатная жесткость, мг-экв/л;  $\kappa$  — количество щелочного реагента, мг/л, необходимое для повышения щелочности воды на 1 мг-экв/л: 10 — для извести  $[Ca(OH)_2]$ ; 14,3 — для едкого натра (NaOH); 18,9 — для кальцинированной соды ( $Na_2CO_3$ ).

Значения pH и температуры воды играют существенную роль в процессе коагуляции. Так, для сернокислого алюминия химические реакции коагуляции происходят в диапазоне значений  $pH = 5,5-8,0$ ; для железистого сульфата —  $pH = 8,5-11,0$ . При температуре воды ниже  $4 \dots 50^\circ C$  химические реакции коагуляции протекают очень медленно. Для того чтобы не повышалась доза коагулянта, необходимо интенсивное перемешивание.

Скорость седиментации флоккул зависит от их величины, формы и плотности. При одной и той же дозе коагулянта величина флоккул зависит от времени перемешивания. Скорость образования флоккул падает при удлинении времени перемешивания и повышении его скорости. При добавлении в воду коллоидального раствора с отрицательными зарядами происходит взаимная коагуляция двух коллоидальных растворов с противоположными зарядами, а также быстрая флокуляция коагулянта. Этот коллоидальный раствор, образованный из частиц с отрицательными электрическими зарядами, благоприятствует процессу флокуляции и называется катализатором коагуляции. Использование катализаторов коагуляции существенно снижает требуемую дозу коагулянта. Существуют две категории катализаторов коагуляции: категория, увеличивающая размеры флоккул путем образования полимерной цепи молекул, и категория, повышающая плотность флоккул при использовании глины. При удалении из воды железа и марганца наиболее часто в качестве катализатора используется активированный кремнезем  $SiO_2$ , который принадлежит обеим категориям. Активированный кремнезем готовится из кремнекислого натрия и кислоты (или хлора), в результате чего образуется натриевая соль используемой кислоты и метакремниевая кислота согласно реакции



Полученная метакремниевая кислота полимеризуется, зарождая коллоидальный раствор кремниевой кислоты. В качестве активирующего реагента для кремнезема обычно используются серная кислота, хлор или сернокислый алюминий.

Кроме активированного кремнезема в качестве катализаторов коагуляции в процесса обезжелезивания-деманганации используют также

анионовые полифосфаты, активные угли и др.

Применение катализаторов коагуляции дает следующие технико-экономические преимущества:

повышается скорость флокуляции и получаются более крупные, более плотные и более прочные хлопья;

процесс коагуляции происходит в более широком диапазоне значений pH и температуры;

в 2 . . . 3 раза увеличивается скорость седиментации образующихся хлопьев, что облегчает процесс фильтрования.

Современным средством для установления условий флокуляции является определение электрокинетического  $\zeta$ -потенциала

$$\zeta = (4\pi\delta e) / D,$$

где  $e$  — заряд частицы или разность потенциалов между частицей и жидкостью;  $\delta$  — толщина слоя вокруг частицы, в котором происходит падение потенциала;  $D$  — диэлектрическая постоянная частицы.

Оптимальное значение электрокинетического потенциала для коагуляции коллоидальных растворов железа и марганца составляет 0,03 В.

Гуминовые комплексы марганца часто появляются в воде водохранилищ. Хорошие результаты получаются при использовании алюмината натрия в смеси 5:1 с едким натром, применяемым в виде 5%-го водного раствора. Гидроксид натрия препятствует отделению трехоксида алюминия, который образует корки на трубопроводах. По сравнению с использованием сернокислого алюминия, этот метод имеет преимущество в том, что коагуляция гуминовых комплексов происходит при очень низких значениях pH, и они могут быть задержаны при фильтровании. При использовании сернокислого алюминия бывают также случаи, когда образующийся трехоксид алюминия проникает сквозь фильтры в виде очень мелкого песка, который откладывается в трубопроводах слоями около 0,7 мм, вызывающими большие сопротивления, в результате чего увеличиваются затраты энергии на подачу воды.

Описанный метод коагуляции может быть улучшен путем добавления в качестве катализатора коагуляции 1%-го раствора желтого декстрина (продукта разложения крахмала), который исключается в процессе коагуляции и позволяет удлинить фильтроцикл вдвое.

### 2.8.3. Использование фосфатов при обезжелезивании-деманганации воды

В практике водоснабжения отмечаются случаи, когда необходимое водоснабжение какого-либо объекта до того, как может быть сооружена установка обезжелезивания-деманганации. В подобных случаях эффективно использовать фосфаты, так как они обеспечивают сохранение частиц окисленного железа в дисперсном состоянии и не происходит их скопление. Это качество фосфатов не может сохраняться постоянно, поэтому их дозирование должно производиться с избытком, чтобы остаточные количества фосфатов могли сохраняться в течение всего времени пребывания воды в распределительной системе.

Поскольку существует много различных видов фосфатов, реагирующих по-разному в зависимости от физико-химических характеристик воды, необходимо определить наиболее эффективный вид фосфата,

его оптимальную концентрацию и значение рН, при которых результат оптимален. Для обработки воды чаще всего используются ортофосфаты: двухаммониевый фосфат  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , трехнатриевый фосфат  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , динатриевый фосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; однатриевый фосфат  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и полифосфаты (натриевый гексаметафосфат)  $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6$ , натриевый триполифосфат  $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ , четырехнатриевый пирофосфат  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Фосфаты всегда применяются перед аэрацией или хлорированием воды.

## 2.9. УСТРАНЕНИЕ ФЕРРО- И МАНГАНОБАКТЕРИЙ

Ферро- и мanganобактерии создают серьезные трудности при эксплуатации установок для обработки воды. В верхней части, слоя песка в фильтрах ферробактерии образуют муциллоинозные скопления, которые не удаляются полностью при промывке и создают в слое песка, глубокие трещины 1,0 . . . 5,0 см, в результате чего фильтрование получается неравномерным. Сквозь эти трещины ферробактерии попадают в регулирующий резервуар и распределительную сеть.

Удаление ферро- и мanganобактерий из установок водоснабжения требует применения следующих мер обработки и ухода:

полного обезжелезивания и деманганаии максимум до 0,05 мг/л (Fe + Mn);

периодической промывки колодцев, водоводов и распределительных сетей водой, содержащей не менее 10 мг/л хлора;

подщелачивания воды колодцев и водопроводов известковым молоком до рН = 9,0 . . . 9,5;

введения в технологическую схему обработки предварительных фильтров столченым коксом, имеющим среднюю зернистость 1 . . . 5 мм. и высотой 1,4 м, в которых предусматривается возможность промывки восходящим потоком воды с интенсивностью 6 . . . 8 л/(с·м<sup>2</sup>) (использование предварительных фильтров улучшает функционирование осветлительных фильтров за счет их разгрузки от ферробактерий, исключающей образование трещин в песке фильтров, что дает возможность получать более высокие скорости фильтрования и удлинять фильтроцикл);

чистки или замены песка в фильтрах, пропитанного ферробактериями;

улучшения системы промывки фильтров;

периодической проверки давления в сети — выявления возможных сужений, вызванных отложением ферробактерий (в отдельных зонах трубопровод должен быть прочищен или даже заменен);

периодических химических и биологических анализов обработанной воды.

Выполнения в качестве защитной меры предварительного хлорирования воды такой дозой, чтобы в сети обеспечивалось содержание остаточного хлора порядка 0,3 . . . 0,5 мг/л.

## 2.10. ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ — ДЕМАНГАНАЦИИ ВОДЫ

Железисто-марганцовистые воды с точки зрения обработки могут быть разделены на три группы А, Б и В по критериям, определяемым физико-

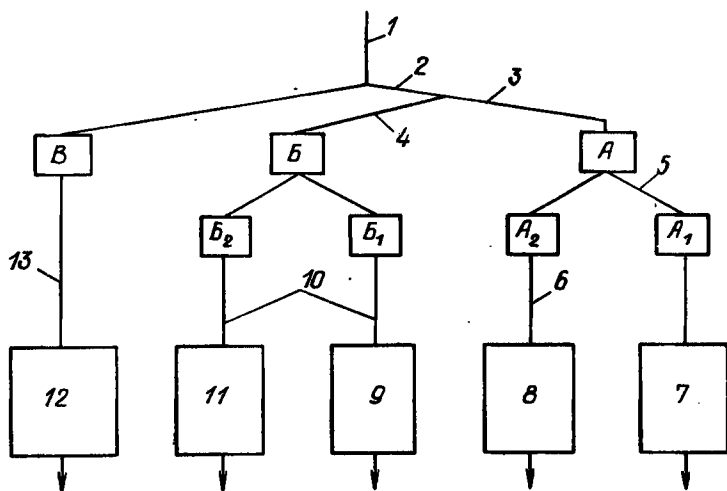


Рис. 2.8. Общая схема методов обезжелезивания-деманганации воды  
 1 — исходная вода; 2, 13 — вода с содержанием соответственно железа и марганца минерального происхождения и в форма гуминовых комплексов; 3 и 4 — воды высокой и низкой щелочности; 5 и 6 — воды со щелочностью выше и ниже 4 мг-экв/л (но на ниже 2 мг-экв/л); 7 — аэрация и фильтрование; 8 — аэрация с использованием вакуумно-эжакционных аппаратов и фильтрование (возможно предварительна хлорирование и известкование); 9 — обработка щелочными реагентами и фильтрование; 10 — воды с бикарбонатной щелочностью ниже 2 мг-экв/л; 11 — обработка окислителями и фильтрование; 12 — обработке коагулянтами (и флокулянтами), сильными окислителями и фильтрование

химическими показателями, и каждой из групп соответствует специфическая обработка по определенной технологической схеме (рис. 2.8). Параметры обработки также могут быть установлены на основе учета влияния физико-химических факторов природных вод на процессы обезжелезивания-деманганации, рассмотренных выше.

В основу разделения вод на указанные три группы положены: знание природы соединений железа и марганца в обрабатываемой воде (минеральная или органическая); знание возможностей удаления углекислого газа из обрабатываемой воды.

### 2.10.1. Природа соединений железа и марганца

Воды, содержащие железо и марганец в минеральной форме, обрабатываются иначе, чем воды с гуминовыми комплексами железа и марганца, требующие более сложных технологических схем. Для исходной воды, подлежащей обработке, в первую очередь устанавливается природа соединений железа и марганца — минеральная или органическая. Воды, в которых железо и марганец находятся в минеральной форме, принадлежат группам А или Б, а воды, содержащие гуминовые комплексы железа и марганца, относятся к группе В.

## 2.10.2. Возможности десорбции диоксида углерода

Изучение явления генезиса железа и марганца в воде и влияния всех факторов, способствующих их сохранению в растворимом состоянии, показывает, что для обеспечения нерастворимости железа и марганца необходимо устранить препятствующие факторы, среди которых наиболее существенным является агрессивный свободный диоксид углерода.

С удалением диоксида углерода, кроме эффекта сохранения железа и марганца в нерастворимом состоянии, решается задача устранения агрессивности воды, вызывающей коррозию трубопроводов. Десорбция диоксида углерода зависит от бикарбонатной щелочности, а также от карбонатной жесткости воды, которая является отправной точкой для определения технологической схемы обезжелезивания-деманганации.

Согласно изложенному выше, диоксид углерода можно удалять различными способами аэрации либо химическими способами. Устранение  $\text{CO}_2$  с помощью аэрации может быть произведено только при средней, большой или очень большой карбонатной жесткости (табл. 2.6), поэтому знание карбонатной жесткости необходимо для выбора схемы обработки.

**Т а б л и ц а 2.6.** Возможности удаления  $\text{CO}_2$  в процессе обезжелезивания-деманганации в зависимости от карбонатной жесткости воды

Тип вод	Группа	Карбонатная жесткость, мг-эquiv/л	Возможности удаления $\text{CO}_2$
Очень мягкие	Б	0–1,05	Обработка щелочными веществами
Мягкие		1,05–2,1	
Средние	А	2,1–3,85	Эффективные системы
Жесткие	А	> 3,85	Аэрация
Очень жесткие		> 10,5	

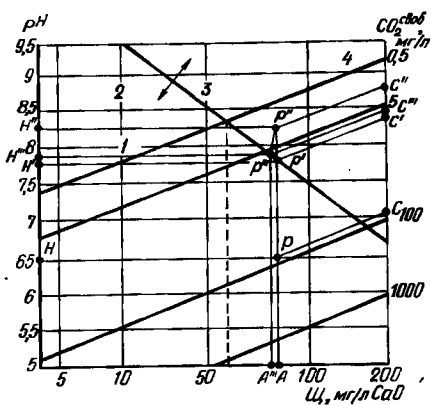
Реакция рН является показателем для определения необходимости устранения диоксида углерода. Например,  $\text{CO}_2$  нужно удалять, если при рН=7 карбонатная жесткость превышает следующие значения:

$J_{\text{CO}_2}$ , мг-эquiv/л . . . . .	< 1.0	1–2	2–4	> 4
$\text{CO}_2^{\text{agr}}$ , мг/л . . . . .	> 3	> 5	> 7	≥ 10

Проблема окисления железа и марганца и перевод их из растворимой формы в нерастворимую представляют собой проблему изменения углекислого основания воды.

Из графика Аллопо-Дюбена видно, что удаление агрессивного диоксида углерода зависит от щелочности воды (рис. 2.9). Прямая равновесия на этом графике объединяет точки, соответствующие нейтральной или равновесной воде, т.е. воде без карбонатов, не осаждающей и не разъедающей кальций, и с диоксидом углерода, который обеспечивает равновесие щелочно-земельных бикарбонатов (т.е. кальция и магния). Агрессивная вода представлена точкой Р, у которой рН равно Н, щелоч-

Рис. 2.9. График Аллопо-Дюбена  
 1 — растворимость углекислого газа при  $T = 15^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении; 2 — кислые агрессивные воды; 3 — прямая равновесия; 4 — щелочные инкрустирующие воды



ность —  $A$ , а содержание свободного диоксида углерода  $C$  находится выше предела растворимости, при аэрации постепенно теряет свободный  $\text{CO}_2$ , и символическая точка поднимается параллельно оси ординат. Если, достигнув прямой равновесия, приостановить аэрацию, то получится нейтральная вода с символической точкой  $R'$ , в которой  $C' < C$ ,  $A' = A$  и  $H' > H$ . При продолжении аэрации воды символическая точка  $R'$  переходит в точку  $R''$  над прямой равновесия, и в этом случае содержание  $\text{CO}_2$  оказывается недостаточным для сохранения в равновесии всех щелочноземельных бикарбонатов, часть которых, уже не находящаяся в равновесии, разлагается, высвобождая диоксид углерода и образуя карбонаты, которые теперь сохраняются в перенасыщенном растворе, а вода приобретает основной характер. При осаждении карбонатов символическая точка перемещается по кривой  $R'' - R'''$  и точка  $R'''$  на прямой равновесия, соответствующая щелочности  $A''' < A'$ , достигается, когда все щелочеземельные карбонаты, присутствующие в перенасыщенном растворе, выпадут в осадок.

Если через  $R$  обозначить точку, в которой прямая равновесия пересекает кривую растворимости  $\text{CO}_2$  при температуре  $15^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении, то становится очевидным, что с помощью аэрации можно получать неагрессивную воду только из агрессивных вод с символической точкой, лежащей справа от точки  $R$ . Нейтральные воды с символической точкой левее точки  $R$  в результате аэрации становятся агрессивными. Из диаграммы Аллопо-Дюбена видно, что точка  $R$  соответствует щелочности  $2 \text{ мг-экв/л}$ .

Следовательно, для определения возможности обеспечения нерастворимости железа и марганца при помощи аэрации необходимо знать карбонатную жесткость воды, обусловленную карбонатом кальция, бикарбонатной и карбонатной щелочностью воды, т.е. знать щелочности  $m$  и  $P$ , из которых бикарбонатная щелочность может быть рассчитана. Удаление свободного  $\text{CO}_2$ , а следовательно, обеспечение нерастворимости железа и марганца может быть произведено с помощью аэрации только для вод, у которых аэрацией можно устранить агрессивность и соответственно удалить агрессивный  $\text{CO}_2$ , т.е. для вод с бикарбонатной щелочностью более  $2 \text{ мг-экв/л}$ .

Из анализа графика Аллопо-Дюбена также следует, что, если вода имеет большую бикарбонатную щелочность, то путем аэрации можно

повысить значение pH за счет удлинения периода аэрации, и при этом щелочность воды не упадет ниже 2 мг-экв/л в результате осаждения карбонатов кальция. Длительность аэрации благоприятно влияет на процессы удаления  $\text{CO}_2$  и окисления растворимых солей железа только у вод с бикарбонатной щелочностью, превышающей 2 мг-экв/л.

Таким образом, с точки зрения обезжелезивания — деманганации воды, в которых железо и марганец содержится в минеральной форме, подразделяются на две категории (рис. 2.8) :

воды, из которых агрессивный  $\text{CO}_2$  можно удалить аэрационным методом, т.е. воды с бикарбонатной щелочностью, превышающей 2 мг-экв/л, и соответственно с карбонатной жесткостью более 2,1 мг-экв/л — воды группы А;

воды, из которых агрессивный  $\text{CO}_2$  не удаляется с помощью аэрации, т.е. воды с бикарбонатной щелочностью менее 2 мг-экв/л и карбонатной жесткостью ниже 2,1 мг-экв/л — воды группы Б.

Разделение железистых и марганцовистых вод на группы А, Б и В означает разделение их на три группы, различающиеся по трудности обработки.

### 2.10.3. Классификация железо- и марганецсодержащих вод с точки зрения обработки

Итак, на основании физико-химических показателей неочищенной воды железистые и марганцовистые воды делятся с точки зрения их обработки на три группы. Первым критерием дифференциации является природа железа и марганца в воде. Воды, в которых железо и марганец находятся в минеральной форме, принадлежат одной из групп А или Б, а воды, содержащие железо и марганец в органической форме, относятся к группе В.

Второй критерий — бикарбонатная щелочность воды, мг-экв/л, — определяет классификацию вод, содержащих железо и марганец в минеральной форме, на две категории: воды с повышенной щелочностью более 2 мг-экв/л (группа А), и воды с пониженной щелочностью менее 2 мг-экв/л (группа Б). Воды группы А с большой щелочностью, в свою очередь, разделяются с точки зрения оптимального применения аэрационных и фильтрующих установок на две подгруппы  $A_1$  и  $A_2$ . Воды с пониженной щелочностью также могут быть разделены на две группы по способу обработки: обработка щелочными веществами (подгруппа  $B_1$ ) или обработка окислительными веществами (подгруппа  $B_2$ ).

### 2.10.4. Обработка вод групп А и Б

*Обработка вод группы А с большой бикарбонатной щелочностью* (рис. 2.10). Воды, имеющие бикарбонатную щелочность более 2 мг-экв/л, могут быть обработаны простой аэрацией и фильтрованием при соблюдении следующих условий:

должно быть первоначально установлено количество агрессивного свободного  $\text{CO}_2$ , подлежащего удалению, в зависимости от карбонатной жесткости воды и значения pH;

аэрация применяется только в том случае, когда железо находится в форме ионов железа (II);



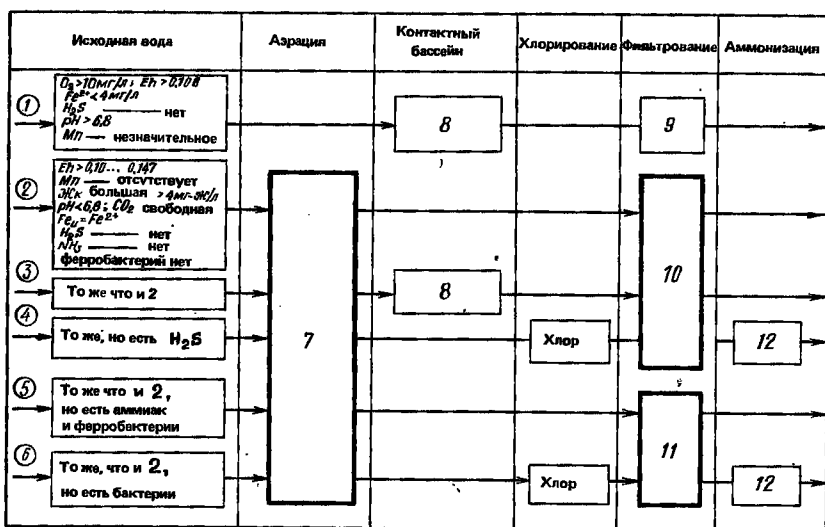


Рис. 2.10. Технологические схемы обезжелезивания-деманганации вод с большой бикарбонатной щелочностью (воды группы А)

1–6 — различные виды исходной воды; 7 — метод аэрации зависит от исходной щелочности воды и от количества кислорода, необходимого для окисления железа (II) и других веществ; 8 — экспозиция определяется экспериментально; 9 — открытые или напорные фильтры, фильтры с модифицированной загрузкой; 10 — в течение всего фильтрационного цикла  $E_h > 0,10 \dots 0,14 \text{ В}$ ; 11 — если  $E_h < 0,10 \text{ В}$ , то во время фильтрования в воду добавляют хлор или перманганат калия; 12 — остаточный хлор превышает  $0,3 \text{ мг/л}$

количество железа (II), мг/л, определяет количество кислорода, мг/л, необходимого в воде для обеспечения каталитического окисления железа при прохождении сквозь песочные фильтры:

$Fe^{2+}$ .....	10	6	4
$O_2$ .....	8	7	5

система аэрации выбирается в зависимости от необходимого в воде количества кислорода в конце аэрационного процесса, от количества обрабатываемой воды, а также от значения бикарбонатной щелочности воды;

чем больше бикарбонатная щелочность воды, тем меньше требуется кислорода для окисления двухвалентного железа;

для обеспечения эффективности процесса аэрации воды необходимо, чтобы редокспотенциал воды перед фильтрованием превышал  $0,10 \dots 0,14 \text{ В}$ . Сохранение редокспотенциала выше  $0,14 \text{ В}$  требуется и во время фильтрования воды. Это условие является необходимым, но недостаточным. Установлено, что воды с достаточно высоким редокспотенциалом ведут себя неудовлетворительно в процессе обезжелезивания-деманганации, если их бикарбонатная щелочность недостаточно велика. Величина редокспотенциала влияет на скорость окисления двухвалентных соединений, особенно в марганцовых;

в случае когда неочищенная вода содержит много кислорода и имеет большую карбонатную жесткость, можно получить окисление железа (II), используя контактные бассейны без разбрызгивания воды;

для вод, содержащих сероводород, простая аэрация и фильтрование недостаточны, их рекомендуется хлорировать. В целях экономии хлора целесообразно производить аэрацию воды, с помощью которой осуществляется частичное удаление сероводорода, с последующим хлорированием для удаления его остатка, фильтрованием и возможно аммонизацией для устранения остаточного хлора;

воды, содержащие ферробактерии и марганец, также рекомендуется хлорировать;

воды, содержащие аммиак, необходимо азрировать и обрабатывать окислительными веществами (хлором, озоном и возможно перманганатом калия) для предотвращения падения редокспотенциала в фильтрах, вызванного снижением количества кислорода в воде в результате нитрификации, происходящей в них;

воды, содержащие марганец (II), после азрации следует фильтровать через слой кокса (гравия), хлорировать и фильтровать на скорых фильтрах с "омарганцованным песком";

использование способа азрации и фильтрования без хлорирования является более трудным для вод, содержащих органические вещества, поскольку окислительная способность таких вод ограничивается значением  $(3 + 0,15) \text{ Fe}^{2+} \text{ мг O}_2/\text{л}$  (по потреблению  $\text{KMnO}_4$ ).

Следовательно, схематически воды с бикарбонатной щелочностью более 2 мг-экв/л могут обрабатываться методами азрации, фильтрования и возможно хлорирования; воды с бикарбонатной щелочностью ниже 2 мг-экв/л, а также воды, в которых железо и марганец находятся в форме гуминовых комплексов, не могут быть обработаны только азрацией и фильтрованием, в них требуется добавлять щелочные, коагулирующие и сильные окислительные вещества.

Воды с большой щелочностью свыше 2 мг-экв/л разделяются, в свою очередь, на две подгруппы —  $A_1$  со щелочностью от 2 до 4 мг-экв/л, воды которой превращаются в воды с малой щелочностью (ниже 2 мг-экв/л), и подгруппу  $A_2$  со щелочностью свыше 4 мг-экв/л.

*Подгруппа  $A_1$ .* Воды подгруппы  $A_1$  имеют среднюю карбонатную жесткость (от 2,35 до 4,0 мг-экв/л) и обрабатываются азрацией и фильтрованием. Однако, поскольку скорость окисления железа падает по мере приближения бикарбонатной щелочности к пределу 2 мг-экв/л, а устранение диоксида углерода у вод со средней жесткостью происходит медленнее, значение pH повышается медленно. В результате окисление железа и марганца протекает медленнее, и поэтому в процессе обезжелезивания-деманганции необходимы очень эффективные системы азрации, предварительное хлорирование воды через слой "обкатанного" кокса, фильтры с "формированным" песком, проверка редокспотенциала во время фильтрования и очень тщательная эксплуатация.

Во время эксплуатации или при испытаниях на опытных установках эти воды выходят из подгруппы  $A_1$  из-за переменного характера бикарбонатной щелочности, временной жесткости и полного содержания солей в неочищенной воде, которые летом достигают минимальных значений, приближающихся или падающих ниже указанных пределов (бикарбонатная щелочность 2 мг-экв/л, карбонатная жесткость 2,35 мг-

экв/л). В то же время содержание органических веществ в неочищенной воде при разливах максимально, что необходимо учитывать при выборе схемы обработки, особенно в тех случаях, когда речь идет об обработке поверхностных вод, либо вод, образовавшихся в результате просачивания сквозь берег. Иногда в результате разливов гуминовые кислоты из поверхностных вод проникают в слой подпочвенных вод. В такие периоды эксперименты на опытных установках и даже постоянные установки не дают удовлетворительные результаты.

Аэрация и фильтрование вод этой категории требуют особого внимания, и может случиться так, что из-за повреждений, условий эксплуатации либо некорректного выполнения экспериментов не будут получены желаемые результаты. Поэтому, помимо общих предписаний по выбору технологической схемы обработки, относящихся к водам группы А, для вод подгруппы А<sub>1</sub> дополнительно рекомендуется следующее:

1. Применять наиболее эффективные системы аэрации — только открытые системы аэрации, причем в зависимости от дебита рекомендуются: для больших расходов — аэрационные башни с пульверизацией воды соплами через пакеты труб, расположенные перпендикулярными слоями, а для малых расходов — как можно более мелкая пульверизация воды с высотой 3 м, с падением в форме зонга, при помощи спринклеров. Ступенчатые водопады, наложенные желоба, водопады с отверстиями и другие сооружения недостаточно эффективны для удаления CO<sub>2</sub> и их нельзя использовать для вод этой категории.

2. Эффективность аэрации обеспечивается хорошей форсированной вентиляцией аэрационной камеры, что позволяет снизить давление воздуха при вводе его в камеру и тем самым облегчить удаление газов.

3. Поскольку при аэрации этих вод из них удаляется CO<sub>2</sub>, а CaCO<sub>3</sub> осаждается, может случиться, что щелочность азрированной воды упадет ниже 2 мг-экв/л. Дальнейшее увеличение продолжительности аэрации уже не дает эффекта нерастворимости, так как вода приобретает в результате аэрации более агрессивный характер.

4. Для того чтобы вода не приобретала агрессивного характера, необходимо иметь в виду, что у вод, карбонатная жесткость которых не превышает 4,2 мг-экв/л, содержание кислорода не должно быть выше 8 мг/л.

5. Для вод подгруппы А<sub>1</sub> не рекомендуется использовать контактные бассейны.

6. Фильтрование железа (II) также зависит от карбонатной жесткости, с ростом которой увеличивается поле окисления и флокуляции Fe(OH)<sub>3</sub>. При средней карбонатной жесткости требуется большая высота фильтрующего слоя и сохранение во время фильтрования растворенного в воде кислорода.

7. Скорость окисления марганца при аэрации зависит от значения pH. У вод со средней карбонатной жесткостью, вследствие более затрудненного удаления диоксида углерода, значение pH воды растет медленнее, а окисление марганца происходит с большим трудом. Для вод, которые, помимо железа, содержат и марганец, совершенно необходимо после аэрации и хлорирования осуществлять фильтрование через слой "обкатынного" кокса, возможно, с промежуточными воздушными слоями и через фильтры с "формированным" песком.

8. Для вод с карбонатной жесткостью от 2,1 до 3,85 мг-экв/л не ре-

комендуется использовать фильтры под давлением, так как в этом случае удаление  $\text{CO}_2$  получается недостаточным.

9. В случае природных вод со щелочностью до 3 мг-экв/л, которые содержат только железо, для предотвращения снижения щелочности воды в технологическую схему требуется предварительно вводить ступень обработки известковым молоком, отстаивание и двойное фильтрование (либо коксовые предварительные фильтры и скорые фильтры). Ступень обработки известковым молоком и отстаивание следует использовать при эксплуатации лишь в случаях чрезмерного снижения щелочности воды в зависимости от времени года. В обычных условиях эксплуатации подщелачивания не нужно.

10. При обработке вод подгруппы  $A_1$ , которые, помимо железа, содержат и марганец, в технологической схеме следует также предусматривать, кроме аэрации и хлорирования, фильтрование через слой кокса с последующим простым фильтрованием (либо двойное фильтрование через "модифицированный" песок), и обработку известковым молоком (для интервала щелочности 2 . . . 4 мг-экв/л). Обработку щелочным реагентом также следует использовать лишь в крайних случаях:

11. Если во время фильтрования происходит снижение содержания кислорода, растворенного в воде, то положение можно улучшить добавлением непосредственно в фильтры хлора или небольшого количества перманганата калия.

12. Необходимо учитывать, чем ниже значение pH, тем более высокий редокспотенциал требуется для каталитического окисления  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Это окисление происходит при пониженном pH, если бикарбонатная щелочность более высокая.

13. В случае необходимости обработки вод подгруппы  $A_1$  известковым молоком его доза должна устанавливаться так, чтобы карбонатная жесткость обработанной воды не превышала 3,85 . . . 4,2 мг-экв/л и не требовалось последующее умягчение воды, которое удорожает процесс обработки.

14. Точным указателем необходимости введения  $\text{CaO}$  является удельное сопротивление неочищенной воды, которое должно сохраняться в пределах 30 . . . 40 Ом·м, а воды с более высоким удельным сопротивлением должны обрабатываться известковым молоком.

15. Ступень подщелачивания следует использовать лишь в крайних случаях и всегда предпочитать ей усовершенствование системы аэрации и использование кокса и "модифицированного" песка, а возможно и хлорирование воды.

16. Избыточное хлорирование не следует производить, если вода не содержит ферробактерий, в особенности для вод с высоким содержанием железа и марганца, поскольку кислая среда, созданная образовавшейся соляной кислотой, вызывает повторное растворение железных и марганцевых соединений.

Таким образом, воды подгруппы  $A_1$  с бикарбонатной щелочностью от 2 до 4 мг-экв/л требуют применения глубокой аэрации и фильтрования с точки зрения удаления диоксида углерода и введения кислорода, поскольку в противном случае подщелачивание этих вод станет постоянным.

*Подгруппа  $A_2$ .* Воды подгруппы  $A_2$  по своим характеристикам требуют самых простых способов обработки. Эта подгруппа включает воды с карбонатной жесткостью более 3,85 мг-экв/л и соответственно бикарбо-

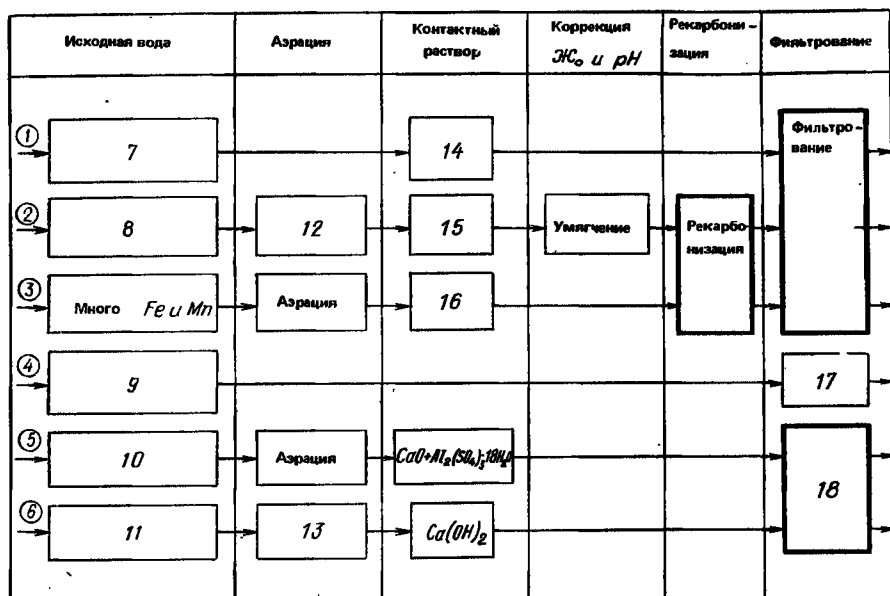


Рис. 2.11. Технологические схемы обезжелезивания-деманганации вод с пониженной бикарбонатной щелочностью (воды подгруппы Б<sub>1</sub>) путем подщепачивания  
 1–6 – различные виды исходной воды; 7 – Щ < 2 мг-экв/л;  $J_0$  – 1,0... 4,0 мг-экв/л,  $Fe_{II} = Fe^{2+}$  марганец отсутствует; 8 – железо (II), марганец (II), много свободной  $CO_2$ , pH < 7,2;  $J_0$  > 4 мг-экв/л; 9 – воды низкой и средней жесткости, содержащие железо, марганец, сероводород и свободный диоксид углерода; 10 – воды, содержащие железо без марганца,  $J_0$  < 4 мг-экв/л, pH = 6,5... 6,8; 11 – воды с железом и марганцем, много свободного диоксида углерода, pH ≤ 6,5,  $J_0$  < 2 мг-экв/л; 12 – аэрация для уделения диоксида углерода; 13 – аэрация, фильтрация через мраморную крошку; 14 – при введении соды щелочность повышается до 2,4... 3,0 мг-экв/л; pH не повышается; 15 – при введении извести повышается жесткость, щелочность повышается до 2,0... 2,4 мг-экв/л, pH до 9; 16 – при введении едкого натра щелочность повышается до 10... 12 мг-экв/л, pH – до 9,5, жесткость неизменна; 17 – фильтрация через магномассу; 18 – фильтрация через песок (керамзит)

натной щелочностью свыше 4 мг-экв/л. Помимо общих рекомендаций для группы А необходимо отметить следующее:

1. Схемы обработки могут состоять из аэрации путем пульверизации или последовательных водопадов и простого либо двойного фильтрования.

2. Для вод с содержанием железа более 10 мг/л и марганца более 1 мг/л рекомендуется метод фильтрования через коксовый слой и скорые фильтры с модифицированным песком или двойное фильтрование (контактные + скоростные фильтры) на фильтрах с модифицированным песком.

3. Возможно также использование контактных бассейнов или смесителей воздух – вода под давлением и фильтров под давлением в тех слу-

чаях, когда содержание  $O_2$  в воде велико, содержание  $CO_2$  понижено, а редокспотенциал неочищенной воды высок.

#### Группа Б с малой бикарбонатной щелочностью

✓ Воды с бикарбонатной щелочностью ниже 2 мг-экв/л не могут обрабатываться только путем аэрации и фильтрования, а требуют добавления щелочных реагентов либо использования окислителей. Таким образом, обработка выбирается в зависимости от условий экономической эффективности, и воды разделяются на две подгруппы.

Обработка вод подгруппы Б<sub>1</sub> щелочными реагентами (рис. 2.11).

Обработка вод, содержащих железо и марганец, методом повышения их щелочности производится путем использования углекислого натрия, известкового молока или едкого натра. В этом случае необходимо иметь в виду следующее:

1. Воды с карбонатной жесткостью около 2,1 мг-экв/л, содержащие диоксид углерода, могут обрабатываться одновременно аэрацией с добавлением щелочных реагентов.

2. Удаление  $CO_2$  может производиться только системами аэрации очень высокой эффективности, требуется повышение давления в сопле при использовании спринклеров, мощная вентиляция в аэрационной камере и тщательная эксплуатация.

3. Удаление диоксида углерода из вод с очень малой карбонатной жесткостью (0–1,05 мг-экв/л) невозможно путем простой аэрации, и этот вид обработки предусматривается в технологических схемах только в случаях, когда аэрации требуют другие дефекты воды (цвет, вкус, запах, органические вещества,  $H_2S$  и др.).

В основном используются следующие виды обработки вод щелочными веществами:

1. Обработка кальцинированной содой (углекислым натрием) —  $Na_2CO_3$  — дорогостоящий процесс, который позволяет повысить бикарбонатную щелочность воды до 2,4–2,6 мг-экв/л. Поскольку рН не повышается, этот вид не рекомендуется для вод, содержащих, помимо железа, марганец, так как полное окисление марганца путем аэрации происходит при рН = 9,5.

2. Обработка вод известковым молоком —  $CaO$  — менее дорогостоящий процесс, который вызывает повышение не только бикарбонатной щелочности воды, но и значения рН. Недостатком является повышение карбонатной жесткости воды. Этот вид обработки рекомендуется для вод, содержащих железо и марганец, которые в процессе использования в любом случае требуют умягчения. Для вод с малой жесткостью эта система экономически невыгодна. Для вод с карбонатной жесткостью около 2,1 мг-экв/л полезна аэрация воды перед обработкой известковым молоком.

3. Обработка воды едким натром —  $NaOH$  — имеет преимущество в том, что вызывает повышение бикарбонатной щелочности воды до 2,4 мг-экв/л и значения рН без увеличения жесткости. Этот вид обработки рекомендуется для вод, содержащих железо и марганец, с бикарбонатной щелочностью менее 2 мг-экв/л, однако требуется последующая повторная карбонизация воды для снижения рН до нейтрального значения (особенно для некоторых производств, как, например, текстильного, производства красителей, нуждающихся в воде с рН = 7).

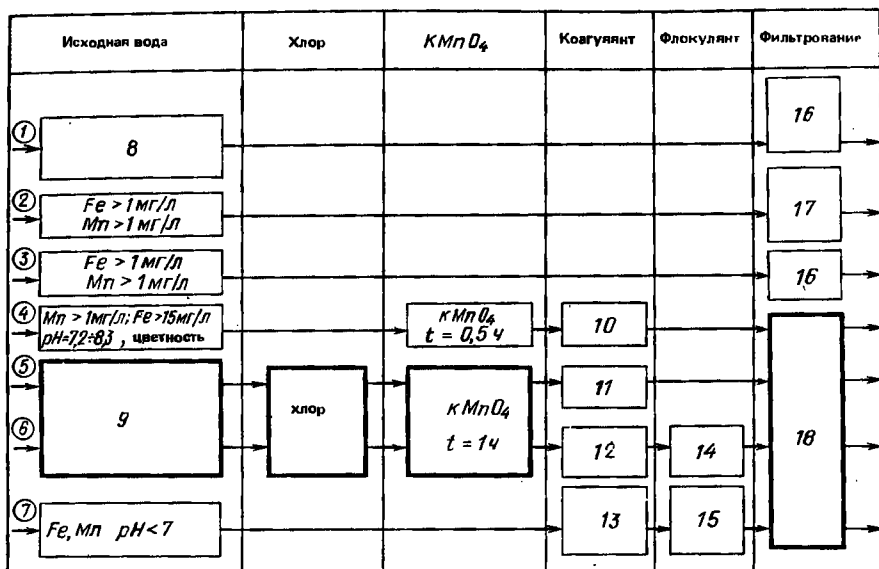


Рис. 2.12. Технологические схемы обезжелезивания-деманганации вод с повышенной бикарбонатной щелочностью (подгруппа  $B_2$ ) с использованием окислителей

1-7 — различные виды исходной воды; 8 — вода содержит  $Fe < 1 \text{ мг-экв/л}$ ,  $Mn < 1 \text{ мг/л}$ , сероводород, аммиак отсутствует,  $Щ_0 < 2 \text{ мг-экв/л}$ ;  $pH = 7,2 \dots 8,3$ ; 9 — вода сильно цветная содержит  $Fe > 15 \text{ мг/л}$ ,  $Mn > 1 \text{ мг/л}$ ,  $Ж_K < 2 \text{ мг-экв/л}$ ;  $Ц > 40^\circ \text{С рз}$ ; 10 — коагулирование и отстаивание (обработка во взвешенном слое); 11 — известкование, коагулирование и обработка во взвешенном слое; 12 — сульфат алюминия, хлопьеобразование и седиментация; 13 — железный купорос и карбонат кальция или хлорид кальция; 14 — активированная кремниевая кислота или полифосфаты; 15 — то же, или анионитовые полизлектролиты; 16 — фильтрация через омыгранный песок; 17 — фильтрация через песок при непрерывной подаче перманганата калия; 18 — фильтрация через керамзит (песок, пенополиуретан, вспененный пенополистирол, туф)

4. Фильтрация через фильтрующую массу из кальцинированного доломита (типа декарболит, магномагса или Акдолит), обладающего щелочными свойствами, используется для вод, содержащих железо и марганец, углекислый газ, сероводород и имеющих пониженное значение pH и малую карбонатную жесткость.

5. Схема азария — фильтрация через декарболит — обработка гидроксидом кальция — фильтрация через песок — рекомендуется для вод с высоким содержанием диоксида углерода, малой карбонатной жесткостью и пониженными значениями pH.

Обработка воды подгруппы  $B_2$  окислительными веществами (рис. 2.12).

Повышение бикарбонатной щелочности воды и значения pH с помощью известки, едкого натра или кальцинированной соды не обеспечивает стабилизации углекислого кальция, достаточной коагуляции  $Fe(OH)_3$  и устранения цвета, вкуса или неприятного запаха воды, поэтому для вод, содержащих железо и марганец, с пониженной щелочностью и зна-

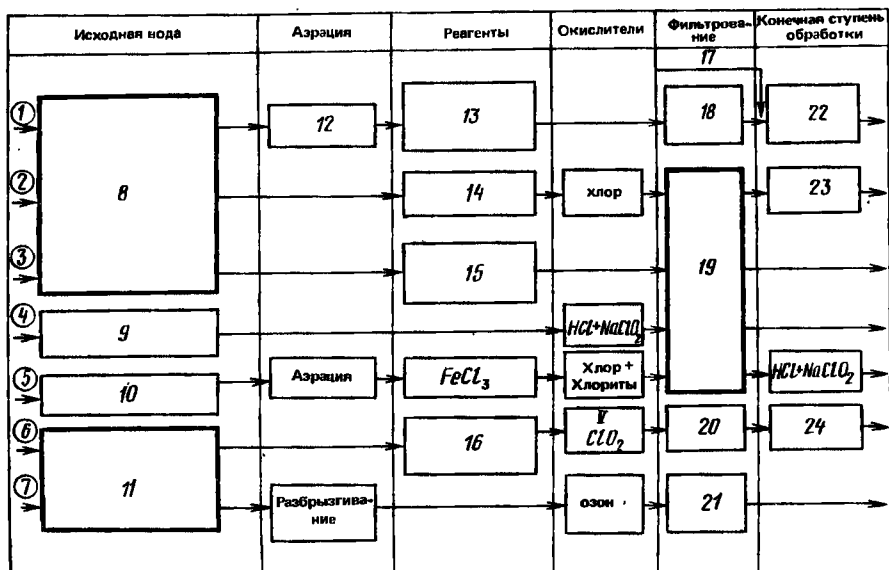


Рис. 2.13. Технология обезжелезивания-деманганации вод, содержащих гуминовые комплексы железа и марганца (группа В)

1-7 - различные виды исходной воды; 8 - воды, содержащая железо, марганец, органические вещества, гуминовые кислоты; 9 - незагрязненная ключевая вода, содержащая железо, марганец и органические вещества; 10 - загрязненная озерная вода, содержащая железо, марганец и органические вещества; 11 - вакуумно-эжакционный аппарат; 13 - хлорное железо, железный купорос, известь, хлор вводятся в воду перед сооружением 1 ступени; 14 - сульфат алюминия, активированный кремниакислота, обработка во взвешанном слое (декантация); 15 - подкисление до  $pH = 3,3 \dots 4,0$ ; отстаивание, повышение  $pH$  до 8,3; 16 - известь, сульфат алюминия, флокулянты; 17 - коагулирование хлорным железом; 18 - контактный фильтр; 19 - скорый фильтр; 20 - скорый фильтр, медленный фильтр; 21 - контактные фильтры, затем скорые фильтры; 22 - открытые гравийно-песчаные-антрацитовые (керамзитовые) фильтры; 23 - фильтры с активным углем; 24 - активный уголь

чениями  $pH$  от 7,2 до 8,3 можно с успехом использовать обработку перманганатом калия  $KMnO_4$ , которая позволяет окислять  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  даже при нейтральном  $pH$ . Аэрация воды в этом случае невыгодна. Метод имеет более высокую стоимость, чем способ повышения щелочности. Этот метод экономически выгоден для вод с концентрацией железа до 15 мг/л и концентрацией марганца до 1 мг/л, поскольку в соответствии с изложенным выше, необходимые дозы  $KMnO_4$  в процессе фильтрования воды через омарганцованный песок в этом случае оказываются небольшими.

Если содержание марганца превышает 1 мг/л, а железа содержится более 15 мг/л, то для снижения дозы  $KMnO_4$  данный метод следует использовать одновременно с хлором, гидроксидом кальция, коагулирующими веществами (активированным кремнеземом, полифосфатами или анионовыми полиэлектролитами) с последующим фильтрованием.



## Группа В

Эта группа вод наиболее трудна для обработки. Некоторые возможные методы обработки были изложены выше и приведены на рис. 2.13.

### 2.10.5. Физико-химические индикаторы, необходимые для установления общей схемы обезжелезивания — деманганации

Выбор технологической схемы, оснащение, хорошее содержание и нормальная эксплуатация установок обезжелезивания-деманганации зависят в основном от знания физико-химических характеристик обрабатываемой воды и влияния, оказываемого этими характеристиками на процессы обработки. С учетом ранее изложенного выбор параметров обработки может быть произведен по табл. 2.7.

Т а б л и ц а 2.7. Влияние физико-химических показателей исходной воды, содержащей Fe и Mn минерального происхождения, на выбор схемы деферизации-деманганации и параметры обработки с учетом классификации вод (рис. 2.8)

№ п.п.	Показатели исходной воды, мг/л	Определяющее количество	Подпункт	Технологическая схема обработки воды с дополнительными характеристиками
1	Общее железо, мг/л	< 10	1.1	1. Простое или двойное фильтрование 2. Фильтры с большой толщиной песка (1,5—2,0 м) и малой толщиной слоя воды (0,4 . . . 0,6 м) 3. Более высокая скорость фильтрования 4. Более продолжительный фильтроцикл 5. Более мелкая зернистость фильтрующего слоя
		> 10	1.2	6. Двойное фильтрование: скорые + контактные фильтры или предварительные + скорые 7. Фильтры с малой толщиной песчаного слоя (1,0 . . . 1,2 м) и с большой толщиной слоя воды (1,0 . . . 1,7 м) 6. Малая скорость фильтрования 9. Короткий фильтроцикл 10. Для вод с высокой концентрацией Fe и Mn не рекомендуется хлорирование большими дозами хлора
2	Железо (II), мг/л	< 4	2.1	1. Аэрация, наиболее эффективная по количеству кислорода, мг/л, которое необходимо ввести в воду $O_2 \geq 5$
		$4 \leq Fe^{2+} \leq 6$	2.2	$O_2 \geq 7$

№ п.п.	Показатели исходной воды, мг/л	Определяющее количество	Подпункт	Технологическая схема обработки воды с дополнительными характеристиками
		$6 \leq \text{Fe}^{2+} \leq 102.3$		$\text{O}_2 \geq 8$
		$> 10$	2.4	$\text{O}_2 \geq 10$
		$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}_{\text{общ}} 2.5$		<p>2. Для вод с карбонатной жесткостью до 3,5 мг-экв/л содержание <math>\text{O}_2</math> не должно превышать 8 мг/л</p> <p>3. Для установления скорости фильтрации можно применить формулу (2.2) при условии, что: <math>\text{Fe}^{2+} &lt; 10</math> мг/л, <math>\text{pH} = 6,6 \dots 7,6</math>; зернистость песка 0,875 — 2 мм; температура 8—18°C; <math>\text{pH}</math> постоянно. Перед фильтрованием необходима аэрация</p> <p>4. Необходимая высота фильтрующего слоя большая, а высота воды над фильтрующим слоем меньшая</p>
3	Железо (III), мг/л	$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}_{\text{общ}} 3.1$		<p>1. Аэрация не нужна, однако требуется сохранять <math>\text{O}_2</math> во время фильтрации</p> <p>2. Образование флоккул <math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math> происходит при потенциале <math>\zeta = \pm 5</math> мВ</p> <p>3. Фильтрация осуществляется адсорбцией <math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math> на зернах кварца при потенциале <math>\zeta</math>, максимально близком к нулю</p> <p>4. Чем выше карбонатная жесткость воды, тем больше поле флокуляции <math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math></p> <p>5. Необходима меньшая высота фильтрующего слоя и большая высота слоя воды</p>
4	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ , мг/л	$f\left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}\right)$	4.1	<p>1. Высота фильтрующего слоя больше при большем содержании <math>\text{Fe}^{2+}</math></p> <p>2. Необходимо сохранение <math>\text{O}_2</math> в воде во время фильтрации, в особенности для вод со средней карбонатной жесткостью</p>
5	Mn, мг/л	$\text{Mn} \leq 0,15$	5.1	1. После аэрации необходимы предварительные фильтры с песком и последующие фильтры с модифицированным песком

№ п.п.	Показатели исходной воды, мг/л	Определяющее количество	Подпункт	Технологическая схема обработки воды с дополнительными характеристиками
		$Mn > 0,15$	5.2	<p>2. Необходимо хлорирование воды</p> <p>3. При бикарбонатной щелочности от 2 до 4 мг-экв/л после аэрации следует предусмотреть резервную ступень обработки известковым молоком и отстой с последующим двойным фильтрованием (фильтры контактные + скорые с "модифицированным" песком или фильтры предварительные с коксом и с "формированным" коксом).</p> <p>Ступень обработки известковым молоком и отстой должны использоваться лишь в крайних случаях</p> <p>4. При щелочности выше 4 мг-экв/л после аэрации применяется обработка по п. 5.1</p>
6	Растворенный кислород ( $O_2$ ), мг/л	$O_2 > 8$	6.1	<p>1. Можно получить окисление <math>Fe^{2+}</math> в контактных бассейнах вода — воздух, если карбонатная жесткость воды превышает 4,2 мг-экв/л</p> <p>2. При <math>Fe^{2+} &gt; 10</math> мг/л и карбонатной жесткости <math>&gt; 4,2</math> мг-экв/л необходима аэрация воды</p> <p>3. С ростом количества <math>O_2</math> при карбонатной жесткости <math>&gt; 4,2</math> мг-экв/л растет скорость фильтрования</p> <p>4. Если карбонатная жесткость воды <math>&lt; 3,85</math> мг-экв/л, то количество <math>O_2</math> не должно превышать 8 мг/л</p>
		$< 6$	6.2	<p>5. Система аэрации устанавливается в зависимости от содержания <math>Fe^{2+}</math> (п. 2) и бикарбонатной щелочности (включение в подгруппы <math>A_1</math> или <math>A_2</math>)</p>
7	$E_{Hr}$ 8	$< 0,10$	7.1	<p>1. Окисление <math>Fe^{2+}</math> невозможно без добавления окислительных веществ (<math>Cl_2</math>, <math>O_3</math>, <math>KMnO_4</math>)</p>
		$> 0,10$	7.2	<p>2. Для вод с карбонатной жесткостью более 4,2 мг-экв/л добавление окислительных веществ для окисления <math>Fe^{2+}</math> не требуется</p>

№ п.п.	Показатели исходной воды, мг/л	Определяющее количество	Подпункт	Технологическая схема обработки воды с дополнительными характеристиками
8	рН		8.1	<p>1. Чем выше значение рН, тем больше допустимая скорость фильтрования</p> <p>2. Высота фильтрующего слоя будет меньше при большем рН</p> <p>3. При росте значения рН увеличиваются дозы хлора, необходимые для хлорирования воды</p> <p>4. Хлорирование воды при рН = 6...7. При рН &gt; 7 хлорирование становится неэкономичным</p> <p>5. Величина рН влияет на обработку озонированием</p> <p>6. <u>Обработка воды перманганатом калия производится в интервале рН = 7,2...8,3</u></p>
9	Карбонатная жесткость, мг-экв/л	Очень мягкие воды < 1,4. Мягкие воды 1,4—2,1	9.1	1. Удаление свободного агрессивного $\text{CO}_2$ аэрацией невозможно. Принадлежат группе Б ( $\text{B}_1$ или $\text{B}_2$ )
		Средние воды 2,1—4,2	9.3	<p>2. Являются водами подгруппы <math>\text{A}_1</math></p> <p>3. Необходима вакуумно-эжекционная аэрация, возможно добавление в фильтры <math>\text{SiO}_2</math> или <math>\text{KMnO}_4</math></p> <p>4. Следует учитывать п. 2</p> <p>5. Необходима усиленная вентиляция аэрационной камеры</p> <p>6. Требуется очень мелкая пульверизация воды</p>
		Жесткие воды 4,2—10,5	9.4	<p>7. Более высокая скорость окисления <math>\text{Fe}^{2+}</math></p> <p>8. Удаление <math>\text{CO}_2</math> и окисление <math>\text{Fe}^{2+}</math> происходят быстро</p> <p>9. Аэрация производится с помощью контактных бассейнов (при <math>\text{O}_2 &gt; 8</math> мг/л), ступенчатых водопадов, аэрационных установок под давлением</p> <p>10. Фильтрование можно производить в фильтрах под давлением. Учитываются пп. 1.1 и 1.2</p> <p>11. При большой карбонатной жесткости необходима меньшая высота фильтрования</p> <p>12. Учитывается п. 5.2</p>

№ п.п.	Показатели исходной воды, мг/л	Определяющее качество	Подпункт	Технологическая схема обработки воды с дополнительными характеристиками
10	Свободный $\text{CO}_2$ , мг/л, растворенный в воде	Агрессивный свободный $\text{CO}_2$ определяется в зависимости от карбонатной жесткости, мг-экв/л, и pH		1. Учитывается разделение воды на подгруппы $A_1$ и $A_2$
11	$\text{SO}_4$ , мг/л	<50	11.1	1. Необходимы аэрация и хлорирование, а возможна и обработка перманганатом калия
12	<u><math>\text{H}_2\text{S}</math></u> , мг/л	Присутствует	12.1	<p>1. Присутствие <math>\text{H}_2\text{S}</math> препятствует окислению <math>\text{Fe}^{2+}</math> посредством аэрации</p> <p>2. Удаление <math>\text{H}_2\text{S}</math> зависит от значения pH:          &gt;8 (аэрация сочетается с хлорированием)          &lt;8 (можно удалять аэрацией)</p> <p>В обоих случаях с экономической точки зрения рекомендуется производить аэрацию и хлорирование воды</p>
13	Ферро- и мanganобактерии	Присутствуют	13.1	<p>1. Необходима аэрация воды в сочетании с хлорированием и возможной обработкой перманганатом калия</p> <p>2. Необходимы "коксовые" предварительные фильтры</p>
14	Органические вещества в потреблении $\text{KMnO}_4$		14.1	<p>1. Препятствуют окислению <math>\text{Fe}^{2+}</math> при прохождении через кварцевый песок</p> <p>2. Необходимо хлорирование или добавление в фильтры <math>\text{KMnO}_4</math></p>
15	Аммиак	Присутствует		1. Во время фильтрования требуется проверка $E_H$ и условий по п. 2 для предотвращения повторного растворения $\text{Fe}^{3+}$
16	Температура, °C			<p>1. Определяет степень растворимости <math>\text{CO}_2</math> и <math>\text{O}_2</math> в воде</p> <p>2. Определяет необходимую дозу хлора</p>

№ п.п.	Показатели исходной воды, мг/л	Определяющее количество	Подпункт	Технологическая схема обработки воды с дополнительными характеристиками
17	Вкус, градус			1. Металлический вкус указывает на содержание $Fe^{2+}$ более 3 мг/л
18	Цвет, градус			1. Воды, не окрашенные в источнике, которые становятся при отстое красноватыми, содержат $Fe^{2+}$ свыше 4 мг/л

Для установления общей схемы установки обезжелезивания-деманганизации необходимо, чтобы лабораторные анализы, выполняемые как вначале, так и в ходе их эксплуатации, содержали следующие показатели качества исходной воды:

природа железа и марганца в неочищенной воде: минеральная или в форме гуминовых комплексов, мг/л; бикарбонатная щелочность воды, мг-экв/л; содержание ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , мг/л; содержание  $O_2$ , мг/л; содержание  $H_2S$ , мг/л; содержание сульфатов, мг/л; окислительно-восстановительный потенциал воды  $E_H$  до и после "упрощенной" аэрации, мВ; значение pH до и после "упрощенной" аэрации; удельное сопротивление воды, Ом·м; присутствие ферробактерий; содержание аммиака и аминов, мг/л; карбонатная жесткость, мг-экв/л; органические вещества в потреблении  $KMnO_4$ , мг/л; содержание хлоридов, мг/л; нитраты, мг/л; нитриты, мг/л; вкус, балл; цвет, градусы; запах, балл.

Полнота показателей исходной воды с учетом взаимосвязи между ними позволяет выявить одну из приведенных ранее категорий воды и выбрать необходимую схему обработки.

## 2.11. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ И СООРУЖЕНИЯ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ И ДЕМАНГАНИЗАЦИИ ВОДЫ

Для обезжелезивания и деманганизации воды используют методы адекватно формам, количеству железа и марганца и буферным свойствам исходной воды. Все многочисленные методы, применяемые в технологии, можно свести к двум основным типам: реагентные и безреагентные.

### 2.11.1. Методы, технология и сооружения обезжелезивания воды

Из применяемых в настоящее время безреагентных методов обезжелезивания воды перспективными являются: упрощенная аэрация (и фильтрование); вакуумно-эжекционная аэрация и фильтрование; "сухая фильтрация"; фильтрование на каркасных фильтрах; двойная аэрация, обработка в слое взвешенного осадка; фильтрование в подземных условиях с предварительной подачей в пласт окисленной воды или воздуха; аэрация и двухступенное фильтрование.

К реагентам относятся следующие методы: упрощенная аэрация, окисление, фильтрование; напорная флотация с известкованием и последующим фильтрованием; известкование, отстаивание в тонкослойном отстойнике и фильтрование; фильтрование через модифицированную загрузку; электрокоагуляция; катионирование.

Многочисленные методы обезжелезивания воды не равноценны между собой в надежности, технологичности, экономической целесообразности, простоте, области применения и т.п. Обезжелезивание поверхностных вод можно осуществить лишь реагентными методами, а удаление железа из подземных вод в основном осуществляется безреагентными методами.

Безреагентные методы обезжелезивания могут быть применены в тех случаях, когда исходная вода характеризуется следующими показателями: рН не менее 6,2; щелочностью (III) не менее 1,35 мг-экв/л; содержанием углекислоты до 100 мг/л и сероводорода до 10 мг/л; перманганатной окисляемостью (OK) не более 9,5 мг  $O_2$ /л. Кроме того, при содержании железа (III), мг/л, не более 10% общего и концентрации железа (II) в бикарбонатной или карбонатной форме рекомендуются следующие методы:

до 3 — фильтрования на каркасных фильтрах без вспомогательных фильтрующих средств ( $pH \geq 6,8$ ;  $OK \leq 6,5$  мг  $O_2$ /л;  $H_2S \leq 1$  мг/л);  
до 5 — "сухой фильтрации" ( $pH \geq 6,6$ ;  $OK \leq 6,5$  мг  $O_2$ /л);

от 5 до 10 мг/л — упрощенной аэрации с одноступенным фильтрованием ( $pH \geq 6,8$ ;  $H_2S \leq 2$  мг/л);

от 10 до 20 мг/л — вакуумно-эжекционная аэрация с двухступенным фильтрованием.

При содержании углекислого или карбонатного железа (II) более 10 мг/л или сероводорода свыше 2 мг/л,  $pH \geq 6,2$  рекомендуется метод вакуумно-эжекционной аэрации с последующим отстаиванием в тонком слое воды или обработкой в слое взвешенного осадка и фильтрование или с последующим фильтрованием на каркасно-засыпных фильтрах.

Реагентные методы обезжелезивания воды следует применять при низких значениях рН, высокой окисляемости, нестабильности воды. При этом при содержании сернистого или карбонатного железа, либо комплексных железорганических соединений, мг/л; рекомендуются следующие методы:

до 10 и перманганатной окисляемости до 15 мг  $O_2$ /л — фильтрование через модифицированную загрузку;

до 15 и перманганатной окисляемости до 15 мг  $O_2$ /л — упрощенная аэрация, обработка сильным окислителем и фильтрование через зернистую загрузку большой грязеемкости;

свыше 10 и перманганатной окисляемости свыше 15 мг  $O_2$ /л — напорная флотация с предварительным известкованием и последующим фильтрованием или метод, предусматривающий аэрацию, известкование, отстаивание в тонком слое и фильтрование;

свыше 10 перманганатной окисляемости свыше 15 мг  $O_2$ /л, при производительности установок до 200 м<sup>3</sup>/сут — электрокоагуляция с барботированием, отстаиванием в тонком слое и фильтрование.

Обезжелезивание воды катионированием целесообразно лишь в тех случаях, когда, кроме того, требуется умягчение воды, при этом ионным обменом могут быть лишь извлечены ионы железа (II).

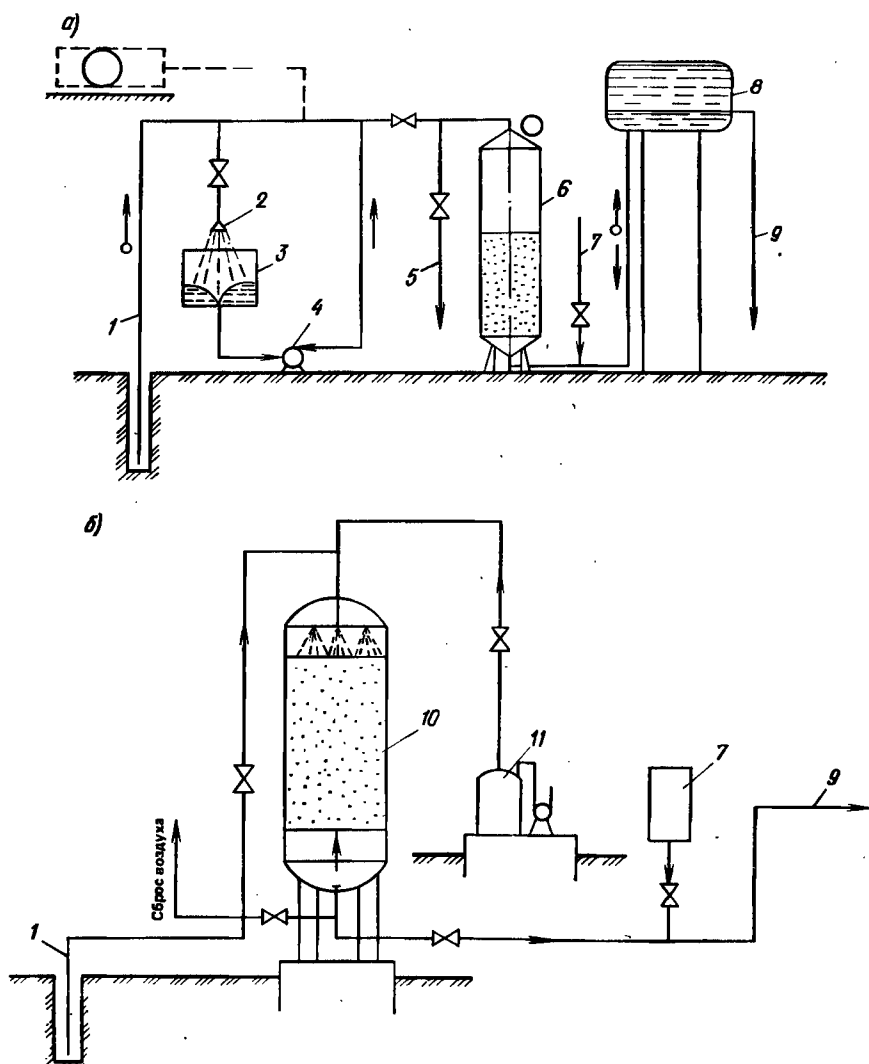
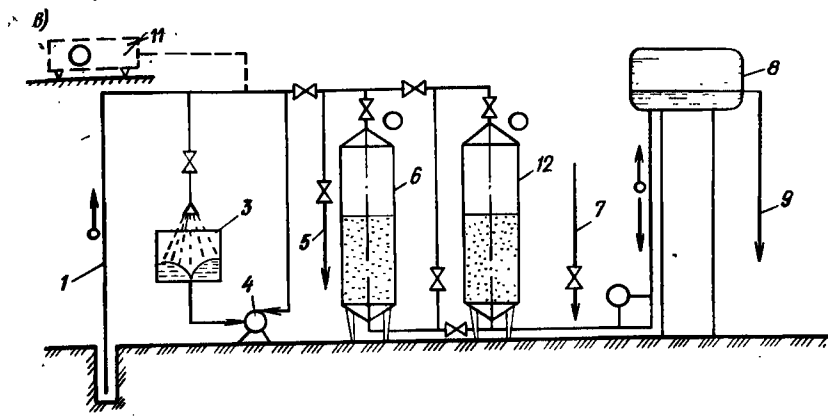
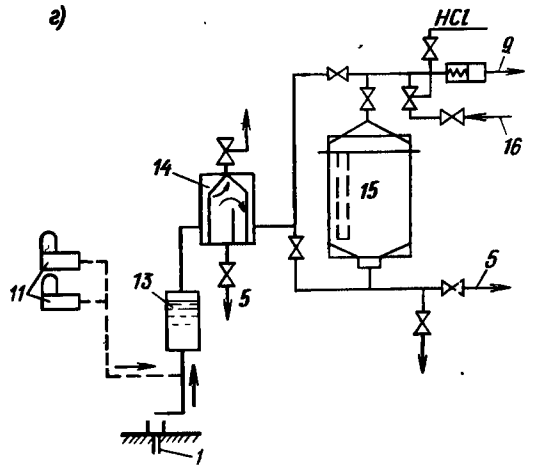


Рис. 2.14. Схемы установок обезжелезивания воды методами упрощенной аэрации с одноступенным (а) и двухступенным фильтрованием (б); сухой фильтрации (в); фильтрования на каркасных фильтрах (г); известкования (д)  
 1 и 9 — подача исходной и отвод обезжелезенной воды; 2 — вакуумно-эжекторный аппарат; 3 — бак-аэрактор; 4 — насос; 5 — сброс промытой воды; 6 — фильтр; 7 — ввод реагентов для фторирования и обеззараживания; 8 — водонапорный бак; 10 — скорый фильтр с "сухой загрузкой"; 11 — воздуходувка; 12 — осветлительный фильтр II ступени; 13 — смеситель; 14 — воздухоотделитель; 15 — немывной фильтр; 16 — подаче промытой воды; 17 — вихревая камера реакции; 18 — тонкослойный отстойник

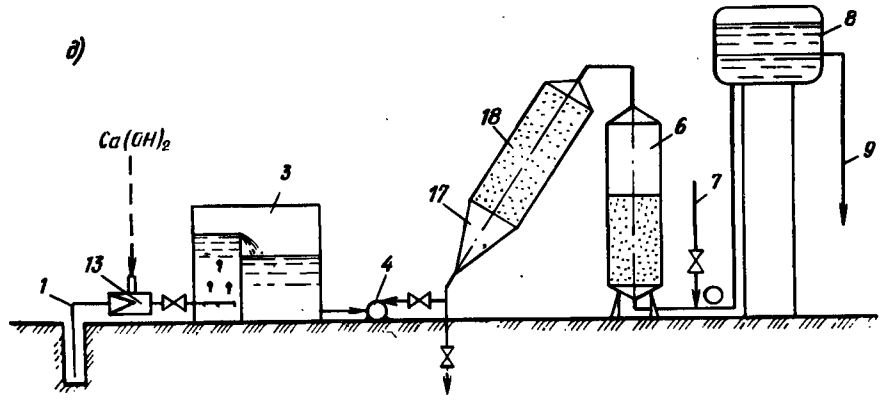




a)



в)



Метод упрощенной аэрации (рис. 2.14, а) применим как в гравитационном, так и в напорном варианте, в зависимости от производительности установки. Кроме ранее перечисленных показателей метод выбирается исходя из условий, что окислительно-восстановительный потенциал воды после аэрации будет менее +100 мВ и индекс стабильности воды — не менее +0,05. Метод упрощенной аэрации основан на способности воды, содержащей железо (II) и растворенный кислород, при фильтровании через зернистый слой выделять железо на поверхности зерен, образуя каталитическую пленку из ионов и оксидов двух- и трехвалентного железа. Эта пленка активно интенсифицирует процессы окисления и выделения железа из воды. Обезжелезивание воды в загрузке, покрытой пленкой, является гетерогенным автокаталитическим процессом, в результате которого обеспечивается непрерывное обновление пленки, как катализатора, непосредственно во время работы фильтра.

В этом методе не требуется окисление двухвалентного железа в трехвалентное и перевод его в гидроксид и, следовательно, не требуются дорогостоящие аэрационные сооружения. Упрощенная аэрация осуществляется с помощью несложных приспособлений излива воды с небольшой высоты в карман или центральный канал фильтра или вдуванием воздуха в обрабатываемую воду. Отсутствие специальных аэрационных устройств и контактных емкостей упрощает эксплуатацию и снижает стоимость очистки.

Для расчета фильтрующей загрузки при обезжелезивании подземных бикарбонатных и карбонатных вод по методу упрощенной аэрации рекомендуется эмпирическая формула

$$L = \frac{v d_3 \ln(A)}{K a (1 - n) t_1^{0,74} (3pH - 18,8) [O_2]}, \quad (2.43)$$

где  $L$  — толщина слоя фильтрующей загрузки, м;  $v$  — скорость фильтрования, м/ч;  $d_3$  — эквивалентный диаметр фильтрующей загрузки, мм;  $A = C_U / C_{\Phi}$  (здесь  $C_U$  и  $C_{\Phi}$  — содержание железа (II) соответственно в исходной воде и в фильтрате, мг/л);  $K$  — константа реакции окисления железа (II), определяемая эмпирическим путем;  $a$  и  $n$  — соответственно коэффициенты формы зерен и пористости фильтрующей загрузки;  $t_1$  — температура исходной воды, °С;  $[O_2]$  — содержание в воде растворенного кислорода, мг/л.

Метод "сухой фильтрации" (рис. 2.14, б) заключается в фильтровании воздушно-водяной эмульсии через "сухую" (незатопленную) зернистую фильтрующую загрузку образованием в ней вакуума или нагнетания больших объемов воздуха с последующим отсосом из поддонного пространства. В обоих случаях в поровых каналах фильтрующей загрузки образуется турбулентный режим движения смеси, характеризующийся завихрениями и противотоками, что способствует молекулярному контакту воды с поверхностью зерен контактной массы. При этом на зернах фильтрующей загрузки формируется адсорбционно-каталитическая пленка из соединений железа (и марганца, если он присутствует в воде), повышающая эффективность процессов деманганации и обезжелезивания.

Особенностью процесса является образование дегидратированной пленки на зернах загрузки (песок, керамзит, пенополиуретан, антрацит, винипласт, полистирол, полиметилметакрилат и др.), состоящей, как показали рентгенографические определения, из магнетита, сидерита, гетита и гематита. Эти соединения имеют плотную структуру и объем в 4 . . . 5 раз меньше, чем объем гидроксида железа, что влияет на темп прироста потерь напора в фильтрующей загрузке при напорном фильтровании по методу "сухой фильтрации", темп прироста чрезвычайно мал, а продолжительность фильтроцикла — велика (от нескольких месяцев до года и более). Характерными особенностями процесса являются: минимальный период "зарядки" фильтрующей загрузки" (т.е. образование на поверхности зерен активной адсорбционной пленки), составляющей от 0,3 до 1 . . . 2 ч; повышение pH и некоторое снижение жесткости фильтрата; высокая грязеемкость загрузки и отсутствие промывных вод (загрузки отмывают от соединений железа 0,5 . . . 1%-ным раствором дитианита, 5 . . . 10%-ным раствором ингибированной соляной кислоты или заменяют на новую. В фильтрате обычно наблюдается железо (II) и следы железа (III).

Выражение (2.44) позволяет определить продолжительность фильтроцикла фильтра, работающего по схеме "сухой фильтрации", сут:

$$T = \frac{12\ 400L_d k}{v[1 + 0,08(12,8 - t_1)] 10^{0,14pH} \ln \frac{C_i}{C_f}} \quad (2.44)$$

где  $k$  — воздушно-водяное отношение. Остальные обозначения смотри к формуле (2.43).

Метод упрощенной аэрации с двухступенным фильтрованием (см. рис. 2.14, е) предпочтительно применять в напорном варианте. Метод аналогичен описанному ранее. В самом начале обезжелезивания — при поступлении на фильтр первых порций воды, когда загрузка еще чистая — адсорбция соединений железа на ее поверхности происходит в мономолекулярном слое, т.е. происходит физическая адсорбция, обусловленная силами притяжения между молекулами адсорбата и адсорбента (поверхность твердого тела — адсорбента — насыщается молекулами адсорбата). После образования мономолекулярного слоя процесс выделения соединений железа на зернах песка не прекращается, а наоборот, усиливается вследствие того, что образовавшийся монослой химически более активен, чем чистая поверхность песка. Электронно-микроскопические исследования пленки показали, что она состоит из шаровидных молекул гидроксида железа и других соединений железа (III) и железа (II). Количество связанной воды в пленке достигает 20%. Величина поверхности пленки составляет не менее 200 м<sup>2</sup>/г.

Адсорбционные свойства пленки из соединений железа на зернах фильтрующей загрузки, высокие величины удельной поверхности ее и наличие больших количеств связанной воды позволяют сделать вывод, что пленка представляет собой очень сильный адсорбент губчатой структуры. Одновременно пленка является катализатором окисления поступающего в загрузку железа (II), поэтому эффект очистки воды зернистым слоем несравненно выше, чем это могло быть в гомогенной среде.

Для катализатора такого типа некоторые вещества, находящиеся в воде, — аммиак, сероводород, свободная углекислота, коллоидная кремнекислота — являются ядами. Молекулы этих веществ имеют по два свободных электрона, которые могут участвовать в образовании ковалентных связей с поверхностью катализатора, что при значительных концентрациях этих соединений приводит к понижению его активности.

Процесс описывается следующим уравнением:

$$\begin{aligned} Fe_{ост} = & 1,66 + 0,84 (5)^{-1} (Fe_{исх} - 25) - 1,14 (0,6)^{-1} (h_1 - \\ & - 1,16) + 1,01 (4)^{-1} (v_1 - 11) - (0,4)^{-1} (h_2 - 1,1) + \\ & + 1,21 (2)^{-1} (v_2 - 6) + 0,75 (5)^{-1} (Fe_{исх} - 25) (4)^{-1} (v_1 - 11) - \\ & - 0,71 (0,6)^{-1} (h - 1,6) (2)^{-1} (v_2 - 6), \end{aligned} \quad (2.45)$$

где  $Fe_{ост}$  и  $Fe_{исх}$  — соответственно содержание железа в фильтрате фильтра II ступени и в обрабатываемой воде, мг/л;  $h_1$  и  $h_2$  — соответственно высоты слоев фильтрующей загрузки на фильтрах I и II ступеней;  $v_1$  и  $v_2$  — соответственно скорости фильтрования на фильтрах I и II ступеней.

Метод фильтрования на каркасных фильтрах (рис. 2.14, г) следует применять для обезжелезивания воды на установках производительностью до 1000 м<sup>3</sup>/сут. Сущность метода заключается в том, что железо (II) после окисления переходит в осаждающееся железо (III). Гидроксид железа из нижней части аппарата намывается на керамический патрон, при этом имеющий заряд, отличный от зарядов хлопьев гидроксида железа и ионов железа (II). Нарастающий на патроне слой гидроксида железа служит контактным материалом для новых постоянно намываемых агрегатов (при этом происходят как физические, так и химические процессы), а сам патрон служит только опорным каркасом для фильтрующего слоя гидроксида железа.

На патронных фильтрах сначала происходит фильтрование с постепенным закупориванием пор фильтрующей перегородки. Такое фильтрование заканчивается по достижении определенного соотношения объема твердых частиц, задержанных в порах, к объему самих пор. Затем начинается фильтрование с образованием первоначального слоя осадка и на этом заканчивается процесс зарядки фильтра и начинается фильтрование с целью обезжелезивания воды.

Количество фильтрата  $Q$ , м<sup>3</sup>/ч, с 1 м<sup>2</sup> фильтрующей поверхности и скорость фильтрования  $v$ , м/ч, определяют по формулам:

$$Q = 100 (37,3 + 4,8v - 3,5 [Fe] + 0,27 [Fe]^2 - 1,67v [Fe]); \quad (2.46)$$

$$v = 1 - 0,062 [Fe] - 0,003 [Fe]^2. \quad (2.47)$$

Продолжительность фильтроцикла  $t$  можно определить из выражения

$$t = (\Delta p^{0,09} \cdot 10^4) / (3,95v^2 q_T), \quad (2.48)$$

где  $\Delta p$  — перепад давления при фильтровании;  $q_T$  — твердая масса, задерживаемая фильтрующим каркасом при получении единицы объема фильтрата.

*Метод аэрации с использованием вакуумно-эжекционных аппаратов* (рис. 2.15) заключается в окислении кислородом воздуха железа (II) в окисное с образованием коллоида гидроксида железа, его коагулировании при  $pH \approx 6,8 - 7$  и выделении в осадок в виде бурых хлопьев. При контакте воды, содержащей железо (II), с воздухом кислород растворяется в воде, окислительный потенциал системы повышается, и, если при этом создать условия для удаления части растворенного  $CO_2$ , то  $pH$  системы возрастет до значения, при котором произойдет выпадение в осадок гидроксида железа (III) при данном окислительном потенциале.

При использовании в этой схеме осветлителей со слоем взвешенного осадка процесс описывается следующим уравнением:

$$Fe = Fe_{исх} e^{-b(H/v)^n}, \quad (2.49)$$

где  $Fe$  и  $Fe_{исх}$  — соответственно содержание железа в воде после осветлителя и в обрабатываемой воде;  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $b$  — экспериментальный коэффициент, зависящий от свойства воды;  $H$  — высота взвешенного слоя;  $v$  — скорость восходящего движения воды во взвешенном слое;  $n$  — экспонента, учитывающая влияние окисления железа ( $\Pi$ ) на эффект обезжелезивания воды.

*Обезжелезивание воды фильтрованием через модифицированную загрузку* основано на увеличении сил адгезии путем воздействия на молекулярную структуру поверхности зерен фильтрующей загрузки. Для увеличения сил адгезии, как показали исследования, необходимо на поверхности зерен фильтрующей загрузки образовать пленку из соединений, имеющих более высокое значение константы Ван-дер-Ваальса. Кроме того, электростатические свойства этих соединений должны обеспечить изменение  $\zeta$ -потенциала поверхности зерен в нужном направ-

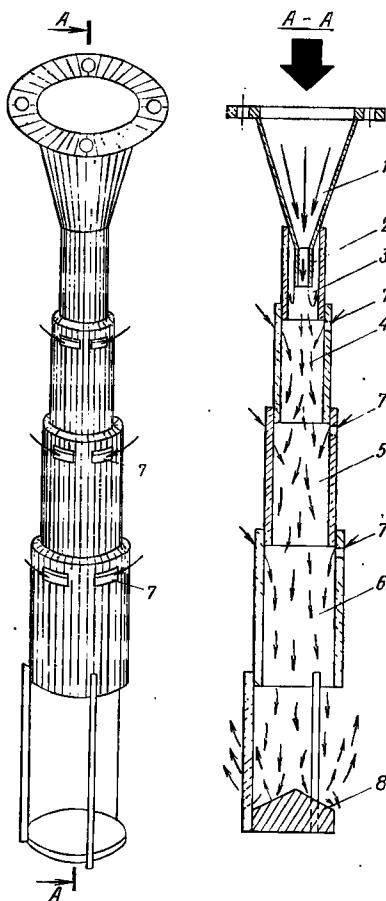


Рис. 2.15. Вакуумно-эжекционное устройство

1 — конический сходящийся насадок; 2 — сопло Вантури; 3 — вакуумная камера; 4—6 — эжекционные камеры; 7 — окна для подсоса воздуха и удаления диоксида углерода; 8 — отражательная пластина (вариант)

лении. При этом силы адгезии соприкасающихся тел тем больше, чем больше молекулярные массы.

Методика модификации загрузки предусматривает ее последовательную обработку 1,5 %-ным раствором сернистого железа (II), а затем 0,5 %-ным раствором перманганата калия. Суммарная продолжительность контакта 30 мин. Спустя 20 мин после начала работы фильтрат отвечает лимитам ГОСТ 2874-82.

**Обезжелезивание подземных вод в водоносном пласте** (рис. 2.16) основано на формировании в нем "зоны осаждения", в пределах которой происходит интенсивное окисление железа и марганца. Такая зона создается закачкой в пласт через поглощающие скважины питательной воды. В простейшем случае питательная вода представляет собой обезжелезленную подземную воду, насыщенную кислородом. Если же в подземной воде присутствуют трудноокисляемые формы железа и простой азацией питательной воды не удастся их удалить, то для интенсификации процесса рекомендуется использовать различные реагенты. В результате смешения питательной и подземных вод достигается смещение процессов окисления-восстановления в сторону окисления и железо, гидролизуясь, выпадает в осадок. При этом водовмещающие породы служат фильтрующей средой.

Схема установки с использованием водозаборной скважины как для отбора обезжелезненной воды, так и для закачки питательной воды в пласт приведена на рис. 2.16. В случае когда для подъема воды из скважины используется погружной насос, то в нем предварительно демонтируется обратный клапан. Поскольку в данном случае речь идет об обезжелезивании подземных вод в водоносном пласте и вода, подтекающая к скважине, практически не должна содержать железа, то в качестве

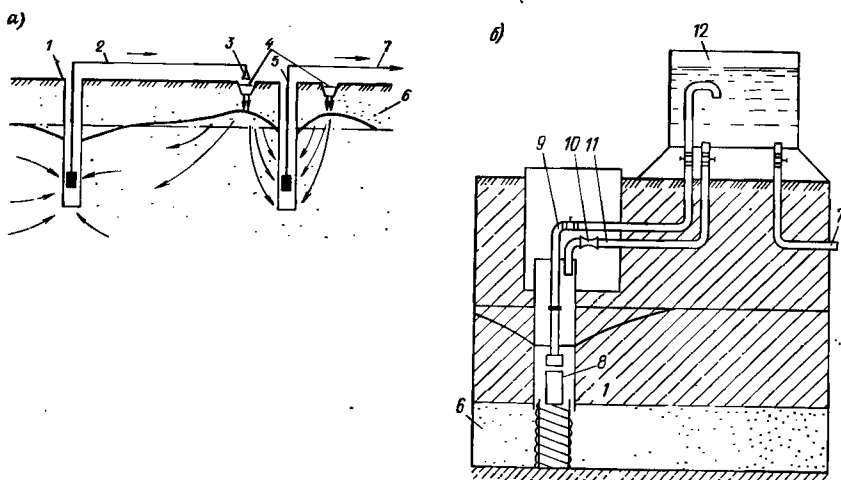


Рис. 2.16. Схема очистки подземных вод в пласте  
 а — система "Гидроксринг"; б — односкважинная установка ВНИИ ВОДГЕО  
 1 — вспомогательная скважина; 2 — трубопровод; 3 — устройство для азации воды; 4 — кольцевой инфильтрационный бассейн; 5 — эксплуатационная скважина; 6 — зона азации; 7 — отвод воды потребителю; 8 — насос; 9 — трубопровод подачи воды в сборную емкость; 10 — эжектор; 11 — трубопровод подачи воды из сборной емкости; 12 — сборная емкость

водоподъемного оборудования здесь более удобно использовать эрлифт. Более того, при использовании эрлифта отпадает необходимость в установке дополнительного оборудования для аэрации и дегазации воды.

Рассмотренные ранее установки рассчитаны на периодическую работу с чередованием циклов закачки в пласт питательной воды и отбора обезжелезненных подземных вод, поэтому для обеспечения непрерывной подачи потребителю обезжелезненной воды рекомендуется производить соединение нескольких установок в единую систему.

*Обезжелезивание воды упрощенной аэрацией, хлорированием и фильтрованием* заключается в удалении избытка углекислоты и обогащении воды кислородом при аэрации, что способствует повышению pH и первичному окислению железоорганических соединений. Окончательное разрушение комплексных соединений железа (II) и частичное его окисление достигается путем введения в обрабатываемую воду окислителя (хлора, озона, перманганата калия и т.п.). Соединения железа (II и III) извлекаются из воды при фильтровании ее через зернистую загрузку.

Хлор вводится в водяную подушку через специальную распределительную трубчатую систему; при этом требуется обеспечить необходимую продолжительность контакта окислителя с обрабатываемой водой. В качестве фильтровального аппарата рекомендуются контактные фильтры КФ-5, или каркасно-засыпные фильтры, характеризующиеся повышенной грязеемкостью. В контактном фильтре КФ-5 фильтрующая загрузка состоит из трех слоев толщиной по 0,6 м; верхний — керамзит или полимеры с крупностью зерен 2,3—3,3 мм; средний — антрацит или доменный шлак с крупностью зерен 1,25—2,3 мм; нижний — кварцевый песок или горелые породы с зернами крупностью 0,8—1,25 мм. Скорость фильтрования 7 м/ч, промывка — водовоздушная.

*Метод напорной флотации* основан на действии молекулярных сил, способствующих слипанию отдельных частиц гидроксида железа с пузырьками тонкодиспергированного в воде воздуха и всплытию образующихся при этом агрегатов на поверхность воды. Метод флотационного выделения дисперсных и коллоидных примесей природных вод весьма перспективен вследствие резкого сокращения продолжительности процесса (в 3—4 раза), по сравнению с осаждением или обработкой в слое взвешенного осадка.

Процесс напорно-флотационного разделения хлопьев гидроксида железа можно подразделить на следующие стадии: окисление закисного железа в окисное; растворение воздуха в воде и образование пузырьков; образование комплексов "пузырек воздуха — хлопья гидроксида железа"; подъем этих комплексов на поверхность воды. Каждая стадия оказывает существенное влияние на эффективность и экономичность процесса.

На эффективность процесса всплывания хлопьев при флотационном разделении оказывают влияние концентрация взвешенных веществ (исходная концентрация железа, доза извести), число и размер пузырьков, продолжительность флотации; а также гидродинамические условия. Эффект флотации определяют по формуле

$$\xi = 1 - \frac{1}{u_n t \Pi_n d} (1 - e^{-\Pi_n d H_0}), \quad (2.50)$$

где  $U_n$  — скорость подъема пузырьков;  $t$  — продолжительность пребывания воды во флотаторе;  $P_n$  — число пузырьков воздуха в единице объема воды;  $H_0$  — высота слоя воды во флотаторе;  $\alpha$  — коэффициент вероятности закрепления пузырьков на хлопке гидроксида железа при подъеме его на 1 см.

Уравнение (2.51) показывает, что при увеличении продолжительности флотации, давления в напорном баке, дозы извести, а также исходного содержания железа, эффект обезжелезивания повышается, а при увеличении количества дисперсионной воды — понижается. Уравнение (2.52) показывает, что снижение окисляемости зависит в основном от количества воды, насыщаемой воздухом, дозы извести и давления насыщения. Другие факторы существенного влияния не оказывают.

$$\mathcal{E} = 61,26 + 0,12t - 0,25P + 0,056I + 0,278[Fe] + 13,4p; \quad (2.51)$$

$$OK = 22,38 - 0,225P - 0,0136I - 10,9p, \quad (2.52)$$

где  $t$  — продолжительность пребывания воды во флотаторе, мин;  $P$  — количество воды, подвергнутое насыщению воздухом, л;  $I$  — доза извести, мг/л;  $p$  — давление насыщения, мПа;  $[Fe]$  — исходная концентрация железа, мг/л;  $\mathcal{E}$  — эффект обезжелезивания;  $OK$  — окисляемость, мг  $O_2$ /л.

*Удаление высококонцентрированных устойчивых форм железа из воды аэрацией, известкованием, отстаиванием в тонком слое и фильтрованием (рис. 2.14, б) достигается после полного окисления железа (II) и деструкции комплексных железоорганических соединений при pH не менее 7,1. Процесс выделения соединений железа в тонкослойном отстойнике носит циклический характер и при этом эффект обезжелезивания воды зависит, главным образом, от скорости потока в тонкослойных модулях, исходной концентрации железа и дозы щелочного реагента. Для агломерации хлопьев гидроксида железа, осаживающихся в отстойнике, емкость камеры хлопьеобразования вихревого типа, совмещенной с отстойником, должна быть такой, чтобы обеспечивать продолжительность пребывания обрабатываемой воды не менее 15 мин.*

Достижимый в тонкослойных модулях эффект деферризации воды  $\mathcal{E}$ , %, зависит от скорости движения потока  $v_0$ , дозы щелочного реагента  $D_n$ , содержания железа в обрабатываемой воде —  $Fe_{исх}$  и описывается уравнением

$$\mathcal{E} = 32,23 + 0,33v_0 - 0,224v_0^2 + 1,28D_n - 0,07D_n^2 + 0,37Fe_{исх}. \quad (2.53)$$

Скорость движения воды в тонкослойных модулях определяется по формуле

$$v_0 = \frac{100L_0A_0v_{кр}}{1000L_0A_0 + v_{кр}F[2(Fe_{исх} - Fe_{ост})K]}, \quad (2.54)$$

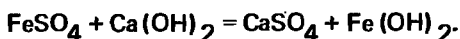
где  $L_0$  — длина трубки (ячейки) отстойника, м;  $v_{кр}$  — критическая скорость потока в отстойнике, м/ч;  $A_0$  — параметр, характеризующий величину концентрации отложений, выпавших в отстойнике, г/л;  $F$  — функциональный параметр, зависящий в основном от продолжительности уплотнения осадка и цикла отстаивания, ч;  $K$  — концентрация нерастворимой взвеси в составе щелочного реагента, мг/л;  $Fe_{ост}$  — содержание железа в отстоенной воде.



Содержание железа в отстоенной воде, мг/л, определяется из выражения

$$Fe_{\text{ост}} = Fe_{\text{исх}} (1 - 0,013). \quad (2.55)$$

Для удаления сульфата железа (II) применяют известкование. Прибавленная известь реагирует вначале с сульфатом железа (II)



Образующийся гидроксид железа (II) окисляется в  $Fe(OH)_3$ .

Если количество кислорода в воде недостаточно для окисления, одновременно с известкованием проводят хлорирование или аэрирование воды.

Доза извести  $D_{CaO}$ , мг/л, определяется по формуле (при  $Fe^{2+}/28 > > \Psi_{\text{исх}}$ )

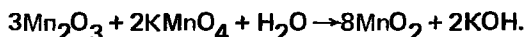
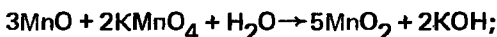
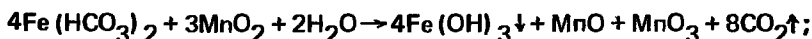
$$D_{CaO} = 28 \left( \frac{[CO_2]}{22} + \frac{[Fe^{2+}]}{28} + \frac{D_k}{e} \right), \quad (2.56)$$

где  $[CO_2]$  — содержание в воде свободного оксида углерода (IV), мг/л;  $[Fe^{2+}]$  — содержание в воде железа (II), мг/л;  $e$  — эквивалентная масса безводного вещества коагулянта, мг/мг-экв;  $\Psi_{\text{исх}}$  — щелочность исходной воды, мг-экв/л.

Доза хлора или хлорной извести  $D_{\text{акт.х}}$  определяется по формуле  $D_{\text{акт.х}} = 0,7Fe^{2+}$ , мг/л, а доза перманганата калия по формуле  $D_{KMnO_4} = Fe^{2+}$ , мг/л.

В некоторых случаях для быстрого окисления железа (II), даже при низких значениях pH, применяют катализаторы: дробленый пиролюзит; "черный песок" (песок, покрытый пленкой оксидов марганца, которые образуются в результате разложения 1 %-го раствора перманганата калия, подщелоченного до pH = 8,5 — 9 водным раствором аммиака; сульфуголь, покрытый пленкой оксидов марганца. Для получения последнего сульфуголь обрабатывают 10 %-ным раствором  $MnCl_2$ , а затем через слой образовавшегося Mn-катионита фильтруют 1 %-ный раствор  $KMnO_4$ . Калий вытесняет марганец, который окисляется и осаждается на поверхности угля в виде пленки оксидов марганца. В этих случаях для окисления железа (II) вода должна фильтроваться со скоростью 10 м/ч через слой катализатора толщиной 1 м.

Процесс окисления железа (II) высшими оксидами марганца, которые при этом восстанавливаются до низших ступеней окисления, а затем вновь окисляются растворенным в воде кислородом, описывается уравнениями:



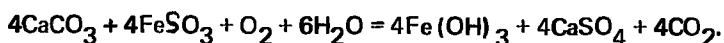
Обезжелезивание воды катионированием допускается применять при необходимости одновременного удаления солей железа и солей, обус-

ловливающих жесткость, в том случае в обрабатываемой воде отсутствует кислород.

*Обезжелезивание поверхностных вод* производят одновременно с осветлением и обесцвечиванием. Железо, находящееся в воде в виде коллоидов, тонкодисперсных взвесей и комплексных органических соединений, удаляется обработкой воды коагулянтами [сульфатом алюминия, хлоридом железа (III), либо смешанным коагулянтом]. Для разрушения комплексных органических соединений железа воду обрабатывают хлором, озоном или перманганатом калия. Применение железных коагулянтов обеспечивает более полное удаление железа из воды благодаря интенсивной адсорбции ионов железа на хлопьях  $Fe(OH)_3$ . Оптимум адсорбции ионов железа, как в случае применения алюминиевых, так и железных коагулянтов, лежит в интервале значений pH воды 5,7–7,5. Доза коагулянта устанавливается экспериментально. Технологическая схема обезжелезивания воды методом коагулирования включает реакгентное хозяйство, смесители, осветлители и фильтры.

В Институте общей и неорганической химии АН УССР разработан метод удаления железа, находящегося в воде в виде неорганических и органических (гумусовых) соединений с помощью алюмината натрия и хлорида железа (III). Одновременно устраняются коллоидная кремниевая кислота, марганец, неорганическая взвесь и органические вещества. Оптимальное соотношение  $FeCl_3$  и  $NaAlO_2$  составляет 1:1. Остаточное содержание в воде железа не превышает установленных норм для питьевой воды.

Кроме того, разработан метод удаления до 95 % железа из воды пропусканием ее через взвешенный слой тонкодисперсного мела и гидроксида алюминия. Соли железа переходят в карбонат железа (II) при взаимодействии с  $CaCO_3$ , который гидролизуеться в гидроксид железа (III), а он задерживается взвешенным слоем. Весь комплекс происходящих реакций можно выразить уравнением



Оптимальное соотношение основных компонентов  $Al(OH)_3/CaCO_3 = 0,16$ , расчетная скорость восходящего потока через взвешенный слой мела равна 0,48 мм/с, концентрация мела во взвешенном слое — 0,02... 0,03 г/см<sup>3</sup>.

Гидроксиды из воды наиболее эффективно извлекаются в осветлителях со слоем взвешенной контактной среды. Благодаря гетерогенно-каталитическому процессу, железо (II) в слое взвешенной контактной среды окисляется быстрее. На эффект обезжелезивания влияют: pH, температура, исходная концентрация железа, высота слоя осадка и скорость восходящего потока воды. При коагуляции без известкования эту скорость принимают равной 0,8 мм/с, с известкованием — 1,0 мм/с. Высоту слоя взвешенной контактной среды в осветлителе принимают равной 2 м, высоту защитного слоя воды над осадком — 1,5. Вместимость осадкоуплотнителя в осветлителе должна обеспечивать пребывание в нем осадка в течение 6 ч. Количество отсасываемой в осадкоуплотнитель воды составляет 20... 30 %.

В состав обезжелезивающих установок входят скорые одно- или двухслойные фильтры. При размере зерен 0,5... 1,2 мм толщину фильтрующего слоя принимают равной 1,0... 1,5 м. Скорость фильтрования на ско-

рых фильтрах 5 . . . 7, а на двухслойных — до 10 м/ч. Для очистки фильтрующих слоев применяют водовоздушную промывку, а за нею дополнительно промывку.

### 2.11.2. Деманганация воды

В настоящее время внедрены различные методы очистки воды от марганца. Диаграмма Пурбэ  $E_h = f(\text{pH})$  дает наглядное представление о возможных методах очистки воды от марганца:

увеличение окислительно-восстановительного потенциала среды применением сильных окислителей без корректирования значения pH воды;

повышение значения pH воды при недостаточном окислительно-восстановительном потенциале в случае использования слабых окислителей;

совместное применение более сильного окислителя и повышение значения pH воды.

Многие из методов основаны на окислении присутствующего в воде иона марганца (II) до марганца (III) и марганца (IV), образующих гидроксиды, растворимость которых при  $\text{pH} > 7$  меньше 0,01 мг/л. Окисление происходит с помощью различных окислителей: перманганат калия, озон, хлор и его производные, кислород воздуха. Кроме того, удаление марганца из воды возможно ионным обменом (водород- или натрий-катионированием), умягчением известково-содовым методом, фильтрованием воды через загрузку из марганцевого цеолита, биохимическими и другими методами.

Методы улучшения качества воды деманганацией можно классифицировать на безреагентные и реагентные; на окислительные, сорбционные, ионообменные и биохимические.

К безреагентным методам относятся: глубокая аэрация с последующим отстаиванием (вариант) и фильтрованием на скорых осветлительных фильтрах с сорбцией марганца на свежееобразованном гидроксиде железа, метод "Виредокс".

К реагентным методам, прежде всего, относятся: окислительные методы с использованием хлора и его производных; озона; перманганата калия; технического кислорода, а также методы, предусматривающие использование щелочных реагентов.

Для перехода марганца (II) в оксид марганца должен поддерживаться определенный окислительно-восстановительный потенциал, значение которого зависит от требуемой в данном конкретном случае концентрации остаточного марганца и pH среды.

Удаление марганца методом глубокой аэрации с последующим фильтрованием происходит в следующей последовательности: первоначально извлекается в вакуумно-эжекционном аппарате из воды диоксид углерода (pH повышается до 8 . . . 8,5), затем вода насыщается кислородом воздуха в его эжекционной части, диспергируется до капельного состояния и фильтруется через зернистую загрузку. Технологическая схема установки состоит из скорых осветлительных фильтров, над зеркалом которых размещены напорные вакуумно-эжекционные аппараты. Метод применим при окисляемости исходной воды до 9,5 мг  $\text{O}_2/\text{л}$ , а сама технология позволяет успешно решать задачи не только деманганации, обезжелезивания, но и дегазации воды.

Необходимым условием этого метода деманганизации воды является присутствие в ней железа (II), которое при окислении растворенным кислородом образует гидроксид железа, адсорбирующего на поверхности марганец (II) и каталитически влияющего на его окисление. Процесс успешно протекает при pH аэрированной воды ниже 8,5 и величине  $E_h \leq 0,4$  В. Сорбционный характер извлечения марганца подтверждается изотермой адсорбции по результатам производственно-го эксперимента, график которой адекватен изотерме Бедеккера-Фрейндлиха.

Производственные эксперименты, выполненные кафедрой водоснабжения МИСИ им. В.В. Куйбышева, на пяти артезианских водоисточниках, показатели качества которых характеризовались pH 7 . . . 7,4; общей жесткостью до 7 мг-экв/л, щелочностью 4 . . . 5 мг-экв/л; окисляемостью до 8,1 мг  $O_2$ /л; сухим остатком 0,5 . . . 0,76 г/л;  $E_h = 0,21$  . . . 0,39 В; содержанием свободной углекислоты до 65 мг/л; содержанием общего железа до 6,3 мг/л, а марганца (II) до 0,76 мг/л, подтвердили целесообразность рассмотренного метода для получения питьевой воды. Соотношение концентраций железа (II) и марганца (II) в исходной воде должно быть не менее 7:1.

Результаты экспериментов позволяют объяснить механизм явления. Величина  $\zeta$ -потенциала гидроксида железа равна нулю при pH = 6,7, с увеличением pH отрицательная величина  $\zeta$ -потенциала увеличивается. Положительно заряженные ионы железа (II) и марганца (II) сорбируются осадком из соединений железа (III), имеющими отрицательный  $\zeta$ -потенциал при pH = 7. Поскольку при повышении значения pH отрицательная величина  $\zeta$ -потенциала растет, то адсорбция ионов железа (II) и марганца (II) увеличивается.

При фильтровании происходят следующие процессы. Поверхность песка при pH ~ 7 имеет малый электрический отрицательный заряд и поэтому обладает слабыми сорбционными свойствами по отношению к ионам марганца (II) и железа (II), имеющими положительный заряд. С ростом pH эти свойства усиливаются. При фильтровании через песок сначала происходит адсорбция ионов железа (II) и марганца (II) поверхностью его зерен. Под действием растворенного в воде кислорода ион железа (II) окисляется до железа (III), который, гидролизуясь, образует на поверхности зерен загрузки качественно новый сорбент, состоящий из соединений железа, который и сорбирует ионы марганца (II). Растворенный в воде диоксид углерода также сорбируется этим сорбентом, ухудшая эффект очистки за счет понижения значения pH.

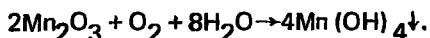
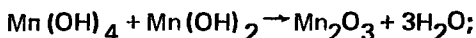
Достоинством этого метода очистки является возможность удалять марганец не только из вод, в которых он присутствует совместно с железом, но и из вод, где железо отсутствует, создавая необходимые условия для адсорбции ионов марганца (II) добавлением в воду одного из самых дешевых реагентов — железного купороса.

*Удаление марганца из подземных вод с высоким значением pH может быть достигнуто по методу "Виредокс".* При введении в подземный поток воды, содержащей растворенный кислород, достигается окисление железа (II) и марганца (II), их соосаждение и задержание в порах водовмещающих пород. На процесс обезжелезивания существенное влияние оказывают железно- и марганцебактерии. Метод экономичный, относительно простой, однако не всегда обеспечивающий надлежащую глубину деманганизации воды. Целесообразно его использование при со-

держании марганца в подземной воде до 0,5 мг/л.

Наиболее эффективным и технологически простым методом удаления марганца из вод поверхностных и подземных источников на очистных комплексах любой производительности при любом качестве исходной воды является обработка их перманганатом калия. Значительного изменения существующей технологической схемы при этом не происходит. На удаление 1 мг  $Mn^{2+}$  расходуется 1,88 мг  $KMnO_4$ .

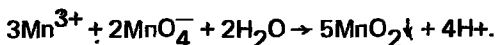
*Использование катализаторов окисления марганца.* Установлено, что предварительно осажденные на поверхности зерен фильтрующей загрузки оксиды марганца оказывают каталитическое влияние на процесс окисления иона марганца (II) растворенным в воде кислородом. Через некоторое время после начала фильтрования аэрированной и подщелаченной (при низких pH) марганецсодержащей воды через песчаную загрузку на поверхности зерен песка образуется слой из отрицательно заряженного осадка гидроксида марганца  $Mn(OH)_4$ , который адсорбирует положительно заряженные ионы марганца (II). Гидролизуясь, эти ионы вступают в реакцию с осадком  $MnO_4$ , образуя хорошо окисляемый полутрисульфид  $Mn_2O_3$  по реакциям:



В результате снова образуется гидроксид марганца (IV), который снова участвует в процессе окисления в качестве катализатора. Это свойство оксидов марганца используется для кондиционирования воды (фильтрование через песок, зерна которого предварительно покрыты пленкой оксида марганца — "черный песок"). Для этого обычный кварцевый песок крупностью 0,5 . . . 1,2 мм обрабатывают 0,5%-ными растворами сначала хлора марганца, затем перманганата калия. При использовании такой загрузки фильтров окисление марганца растворенным в воде кислородом осуществляется при значениях pH гораздо меньших, чем обычно (pH < 7,5).

За рубежом в качестве катализатора окисления марганца кислородом воздуха или хлором используют соли меди и медноникелевые сплавы.

Деманганация воды перманганатом калия основана на его способности окислять марганец (II) в малорастворимый оксид марганца



В результате применения перманганата калия образуется дисперсный осадок оксида марганца  $MnO_2$ , который, имея большую удельную поверхность до 300 м<sup>2</sup>/г, является эффективным сорбентом. По некоторым данным, возможен вывод, что обработка воды перманганатом калия дает снижение привкусов и запахов вследствие частичной сорбции органических соединений мелкодисперсным хлопьевидным осадком гидроксида марганца. Перманганат калия дает возможность удалить из воды как марганец, так и железо, независимо от их форм в воде. В водах с повышенным содержанием органических веществ перманганат калия, как сильный окислитель, позволяет разрушить комплексы (устойчивые органические соединения) с дальнейшим окислением ионов марганца (II) и железа (II) и коагуляцией продуктов окисления, Кро-

ме того, коллоидные частицы гидроксида марганца  $Mn(OH)_4$  в интервале  $pH = 5 \dots 11$  имеют заряд, противоположный зарядам коллоидов коагулянтов  $Al(OH)_3$  и  $Fe(OH)_3$ , поэтому введение перманганата калия в воду интенсифицирует процесс коагуляции. Таким образом, перманганат калия оказывает совокупное действие как окислитель, сорбент, вспомогательное средство коагуляции и является высокоэффективным реагентом для очистки воды от ряда загрязнений, в том числе и от марганца.)

Эксперименты показали, что максимальное снижение концентрации марганца (II) в воде (до 97 %) достигается при обработке воды перманганатом калия в количестве 2 мг  $KMnO_4$  на 1 мг марганца (II) с дальнейшим добавлением коагулянта для удаления продуктов окисления и взвешенных веществ. Остаточное содержание марганца в воде при этом не превышало 0,1 мг/л, а после фильтрования на песчаных фильтрах вода практически не содержала ионов марганца (II), а также наблюдалось полное удаление железа.

Сейчас существует технология, основанная на применении перманганата калия для удаления марганца, привкусов и запахов воды в промышленном производстве. Достоинство метода заключается в том, что можно использовать действующую сооруженную очистку без изменения существующей технологической схемы.

На фильтровальных комплексах очистки воды из поверхностных источников раствор перманганата калия вводится в воду до коагулирования в смесители или на насосной станции первого подъема. Для удаления марганца из подземных вод с целью увеличения фильтроцикла одновременно с раствором  $KMnO_4$  в обрабатываемую воду рекомендуется вводить 3 ... 4 мг/л активированной кремнекислоты, чтобы укрупнить образующие хлопья соединений марганца (IV), которые медленнее проникают в фильтрующую загрузку.

*Деманганация воды фильтрованием через модифицированную загрузку.* Метод фильтрования азрированной воды через загрузку, обработанную окислами марганца, неоспорим. Его недостаток заключается в постепенном измельчении частиц, образующих покрытие зерен загрузки, и проскоке их в фильтрат. Попытки исправить недостаток растворением этих частиц до момента, в котором они обрели способность проскакивать в фильтрат усложнили процесс очистки воды. Другой недостаток деманганации фильтрованием через "черный песок" заключается в значительном расходе перманганата калия. В МИСИ им. В.В. Куйбышева был запатентован метод деманганации воды фильтрованием через модифицированную загрузку, которая готовится последовательным пропуском снизу вверх через кварцевый песок растворов железного купороса и перманганата калия, что дает экономии последнего. Для закрепления образующейся пленки из гидроксида железа и оксида марганца на зернах фильтрующей загрузки последнюю дополнительно обрабатывают тринатрийфосфатом или сульфитом натрия. Обрабатываемая вода фильтруется сверху вниз со скоростью 8 ... 10 м/ч. Производственные испытания метода подтвердили его универсальность и высокие технико-экономические показатели.

*Очистка воды от марганца сильными окислителями.* Скорость окисления ионов марганца (II) хлором, озоном, диоксидом хлора зависит от величины  $pH$  среды. Хлор — сильный окислитель, однако эффект окисления им марганца может быть достаточно полным при значениях

$pH = 8 \dots 8,5$ , что требует подщелачивания воды. На окисление 1 мг  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{3+}$  требуется 1,3 мг хлора. Экспериментальные исследования показали, что хлор окисляет марганец (II) при  $pH = 7$  за 60 ... 90 мин всего на 50 %. В отсутствие иона  $NH_4^+$  при  $pH = 8$  окисление марганца (II) хлором за 60 ... 90 мин завершается полностью, остаточное содержание марганца в воде составляет 0,05 ... 0,1 мг/л. Остаточное содержание марганца в воде, подвергнутой хлорированию и фильтрованию, через 60 мин при исходной концентрации марганца 10 мг/л составило: при  $pH$  воды 9—5 мг/л; при  $pH = 9,45$  — 1,3 мг/л; при  $pH = 10$  — менее 0,02 мг/л, т.е. эффект окисления хлором был намного ниже эффекта окисления кислородом воздуха в присутствии катализатора. Окисление марганца (II) озоном или оксидом хлора (IV) при  $pH$  6,5 ... 7,0 завершается в течение 10 ... 15 мин, при этом расход озона составляет — 1,45, а оксида хлора (IV) — 1,35 мг на 1 мг марганца (II).

Исследования МИСИ им. В.В. Куйбышева показали, что слабый окислитель (кислород) в присутствии более сильного (хлора) — активизируется. Это позволило разработать технологию деманганации воды, сущность которой сводится к глубокой аэрации воды, что влечет за собой повышение  $pH$ , обогащение воды кислородом воздуха, окисление железа (II) с образованием гидроксида. Затем в "водяную подушку" фильтра вводится хлор, действующий как окислитель и как катализатор окислительного действия растворенного кислорода. В результате в поровом пространстве фильтрующей загрузки формируется гидроксид железа (III), на поверхности которого адсорбируется, а затем окисляется марганец (II). Образующийся оксид марганца (IV) также катализирует процесс окисления марганца (II).

Результаты экспериментов показали, что для успешного осуществления этого метода требуется соблюдать соотношение  $Fe^{2+}/Mn^{2+} = 1/10$ . Процесс деманганации воды зависит от ее температуры,  $pH$ , окисляемости, присутствия силикатов, соотношения  $Fe^{2+}/Mn^{2+}$ . Исследования процессов окисления иона марганца (II) озоном показали, что расход последнего на 1 мг марганца составил: при концентрации марганца 0,4 мг/л — 2 мг и при концентрации 0,8 мг/л — 4 мг. Этот факт объясняется каталитическим разложением озона мелкодисперсной агрегативноустойчивой взвесью оксидов марганца, образующихся в процессе озонирования воды. Удаление взвеси происходит эффективно после коагулирования и фильтрования. Без коагулирования (только фильтрованием) взвесь удаляется незначительно. Обнаружено, что взвесь оксидов железа, образующаяся в первую очередь, также является катализатором распада озона. В связи с этим, очистку вод с одновременно большим содержанием железа (II) и марганца (II), предлагается проводить в две стадии: на первой осуществляется окисление железа (II) и выделение его из воды, а на второй — окисление марганца (II) озоном, коагулирование, отстаивание и фильтрование. Очевидно, что такая громоздкость технологической схемы может быть оправдана лишь для водопроводов большой производительности, в основном при заборе воды из поверхностных источников, поэтому, несмотря на свою высокую эффективность, озон мало используется из-за высокой стоимости и сложной эксплуатации озонаторных установок.

Оксид хлора  $ClO_2$  также является сильным окислителем, однако использовать этот реагент трудно из-за сложных в строительстве и экс-

плутации установок, что особенно невыгодно на сооружениях очистки подземных вод небольшой производительности, которых большинство.

Удаление марганца (II) и железа (II) из воды методом ионного обмена осуществляют ее фильтрованием через катионитовую загрузку натрий- или водород-катионирования в ходе умягчения воды. Метод целесообразно применять при одновременном глубоком умягчении воды и освобождении ее от железа (II) и марганца (II).

Биохимический метод удаления марганца заключается в высевании на зернах загрузки фильтра марганецпотребляющих бактерий вида *Metallogenium personatum*, *Saulococcus manganifer*, *Bacteria manganicus* и последующем фильтровании обрабатываемой воды. Эти бактерии поглощают марганец из воды в процессе жизнедеятельности, а отмирая, образуют на зернах песка пористую массу, содержащую большое количество оксида марганца — катализатора окисления марганца (II). Фильтры полностью удаляют из воды марганец при скорости фильтрования до 22 м/ч.

Исследования биологических и биохимических методов очистки воды от марганца продолжаются. Имеются сообщения об удалении марганца на биофильтрах. Так, при испытании артезианской воды с содержанием железа 3,75 . . . 9,0 мг/л и марганца 0,2 мг/л для очистки воды от железа и марганца использовались двухступенчатые биофильтры. Первая ступень предназначалась для удаления железа и состояла из двух слоев кварцевого песка: нижнего высотой 0,8 м и крупностью песка 1 . . . 2 мм и верхнего высотой 0,8 м и крупностью песка 1,5 . . . 2,5 мм; вторая ступень — для удаления марганца; ее загрузка состояла из песка крупностью 1,5—2,5 мм и высотой слоя 1,4 м. При скорости фильтрования 16 . . . 28 м/ч достигалось достаточное снижение содержания железа до 0,1 . . . 0,2 мг/л, марганца до 0,02 . . . 0,05 мг/л. Продолжительность фильтроцикла (до сопротивления 0,08 . . . 0,1 МПа) составляла 40 . . . 100 ч в зависимости от скорости фильтрования. Для интенсификации процессов очистки на биофильтры подавался кислород.

Итак, на сегодняшний день для деманганации подземных вод наибольший интерес представляют: метод сорбции на гидроксиде железа (III), фильтрование через модифицированную загрузку и биохимический метод.

## 2.12. СОВМЕСТНОЕ УДАЛЕНИЕ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЖЕЛЕЗА И СЕЛЕНА

Рассмотрим вопрос очистки подземной воды для коммунального водоснабжения, допускающий высокое содержание железа (до 16 мг/л) и повышенное содержание селена (до 0,02 мг/л). ГОСТ 2874—82 "Вода питьевая" устанавливает допустимые концентрации в питьевой воде для железа 0,3 мг/л (по органолептическому признаку) и для селена 0,001 мг/л (по санитарно-токсикологическому признаку).

В настоящее время данных по защитному действию водоочистных сооружений от селена, включающих коагуляцию, отстаивание и фильтрование, нет. Вопрос удаления селена из природных вод мало изучен, имеющиеся данные в литературе носят отрывочный и противоречивый характер. В природных водах селен распространен незначительно. Появление в подземных водах может быть связано с выщелачиванием его из селенисто-железистых почв или с промышленными загряз-

нениями. Селен, как правило, присутствует в подземных водах в 4- и 6-валентной формах главным образом в виде анионов (селенит-ионы) и (селенат-ионы), имеющих кислотные свойства, но при pH < 7 могут присутствовать и органические соединения селена.

В.И. Плотниковым в аналитических целях было изучено соосаждение селена с гидроксидом железа (III) в зависимости от pH раствора, концентрации и формы миграции селена, количества и природы гидроксида, температуры, времени контакта осадка с раствором. Как показали результаты его опытов, до pH ≤ 8 селен соосаждается практически полностью, увеличение pH раствора ухудшает условия соосаждения. С увеличением содержания селена в пробе относительный процент его соосаждения уменьшается. При использовании для соосаждения готового гидроксида железа (III) селен из раствора выделяется частично.

В.И. Плотников пришел к выводу, что соосаждение селена с гидроксидами металлов зависит от формы его соединения в растворе и возрастает с уменьшением диссоциации соответствующих кислот. Шестивалентный селен (селенат-ион), начиная от pH=6, переходит в раствор и после pH > 8 практически не осаждается. Четырехвалентный селен (селенит-ион) в тех же условиях довольно прочно удерживается гидроксидом железа даже после изоэлектрической точки, т.е. в области отрицательного заряда поверхности, и только с pH > 8 начинает переходить в раствор. Соосаждение селенит-иона зависит от природы гидроксида и возрастает по мере увеличения ионного радиуса Å ( $Al^{3+} - 0,57$ ,  $Fe^{3+} - 0,67$ ) и валентности металла, образующего гидроксид.

В.И. Плотников экспериментально показал, что процесс соосаждения селена с гидроксидами носит адсорбционный характер. Вероятный механизм адсорбционного соосаждения малых количеств селена, по мнению автора, можно представить следующим образом: соосаждение осуществляется за счет образования труднорастворимых селенидов металла, которые увлекаются в осадок с гидроксидами металла — носителями.

Исследований по удалению из питьевой воды селена крайне мало. Имеется публикация, в которой, наряду с обзором имеющихся работ, приведены результаты опытов по удалению из воды селена коагуляцией и известью. Опыты, проведенные в лабораторных условиях и на пилотной установке, показали, что удаление селена коагуляцией зависит от формы миграции селена, его начальной концентрации, pH обрабатываемой воды, типа и дозы коагулянта. Обработке подвергали подземные и речные воды с содержанием селена 0,17 . . . 0,03 мг/л, коагуляцию производили серноокислым алюминием и серноокислым железом. При оптимальных условиях максимальное удаление IV-валентного селена составляло 80 %; VI-валентного — 10%, причем применение для коагуляции серноокислого железа, обеспечивало более полное удаление селена, чем использование серноокислого алюминия. Полнота удаления в значительной степени зависела от величины pH, достигая максимума (70 . . . 80%) при pH 6—7.

При выборе технологической схемы очистки подземной воды от железа и селена мы исходили из того, что железо (II) в процессе обработки воды аэрацией и окислением переходит в окисное с образованием гидроксида железа, который будет сорбировать присутствующий в воде селен. С этой целью был проведен цикл лабораторных экспериментов на водопроводной воде с добавлением селена (0,002—0,02 мг/л) и серноокислого закисного железа (2 . . . 20 мг/л), причем селен добавлялся



в воду первым в виде раствора селенистой кислоты, так как акт захвата селена гидроксидом железа (III) происходит в момент образования его коллоидных частиц.

Для преобразования закисного железа в окисное применяли аэрацию (упрощенную и глубокую) и окисление хлором. С целью интенсификации осаждения образующихся хлопьев гидроксида железа проводили коагуляцию дозой сернокислого алюминия 20 . . . 40 мг/л с последующим отстаиванием и фильтрованием. В фильтрате определяли pH, остаточное содержание железа и селена.

Как показали эксперименты, максимальное снижение селена происходит при содержании гидроксида железа в воде 12 . . . 18 мг/л и составляет 80 %, а дальнейшее увеличение содержания гидроксида не приводит к более глубокому удалению селена из воды. Такое количество гидроксида может быть образовано при содержании в исходной воде 6 . . . 10 мг/л железа (II).

Важное значение при удалении селена соосаждением его с гидроксидом железа имеет величина pH. Проведенные эксперименты подтвердили, что оптимальным значением pH в данных условиях является 6 . . . 7.

Одновременно были проведены контрольные опыты по удалению из воды селена коагуляцией сернокислым алюминием при отсутствии в обрабатываемой воде железа. Следует отметить, что в этом случае соосаждения селена с гидроксидом алюминия практически не происходит.

Таким образом, результаты опытов показали, что удалять селен можно соосаждением его с гидроксидом железа, образующимся в результате окисления закисного железа, содержащегося в подземной воде.

### **2.13. СОВМЕСТНОЕ УДАЛЕНИЕ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЖЕЛЕЗА И ФТОРА**

В центре европейской части страны, в Казахстане, в Восточной Сибири встречаются подземные воды, содержащие одновременно железо и фтор. Кондиционирование этих вод — вопрос сложный и малоизученный. Для решения подобной задачи для воды, содержащей железо (II) — 3,2 мг/л и фтора — 2,2 мг/л, СоюзводоканалНИИ проектом было запроектировано первичное обезжелезивание по методу упрощенной аэрации, а затем обесфторивание фильтрованием через активированный оксид алюминия, т.е. обрабатываемая вода последовательно проходила через сооружения двух технологических схем водообработки. В результате получилась технологически сложная схема, требующая больших капитальных и эксплуатационных затрат.

Исследования в МИСИ им. В.В. Куйбышева рекомендуют три технологические схемы совместного удаления из подземных вод железа и фтора:

предварительное хлорирование, коагулирование оксихлоридом алюминия или алюминатом натрия, обработка в слое взвешенного оксигидрата алюминия ( $Al_2O_3 \cdot nOH$ )  $Cl_2$  в осветлителе, затем аэрация и фильтрование через каркасно-засыпной фильтр КЗФ (рекомендуется при содержании, мг/л, фтора — до 10, железа — до 20) ;

предварительное хлорирование, электрокоагулирование (электроды алюминиевые), обработка в слое взвешенного оксигидрата алюминия

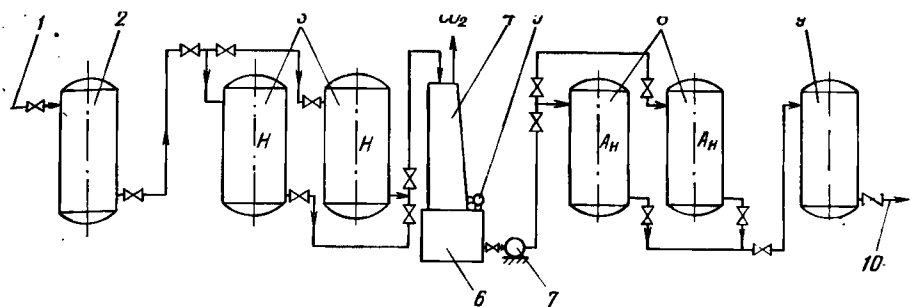


Рис. 2.17. Схема ионообменного обезжелезивания и дефторирования воды  
 1 и 10 — подача исходной и отвод обработанной воды; 2 — фильтр с активным углем; 3 — водород-катионитовые фильтры; 4 — дегазатор; 5 — вентильатор; 6 — разарвуар; 7 — насос; 8 — анионитовые фильтры; 9 — буферный натрий-катионитовый фильтр

(в камере зашламленного типа), осветление в тонкослойном отстойнике и фильтрование на фильтре большой грязеемкости (схема напорная, рекомендуется для установок с подачей до 1 тыс. м<sup>3</sup>/сут при содержании, мг/л, фтора — до 5 и железа — до 10);

применение сильноосновных катионов и анионитов, что реализуется в напорной технологической схеме (см. рис. 2.17), рекомендуемой для суточной подачи воды до 5 тыс. м<sup>3</sup> при содержании, мг/л, железа (II) — до 5 и фтора — до 8.

В первых двух рекомендуемых технологических схемах, основанных на сорбции фтора оксигидратом алюминия, окислении железа (II) и задержании образующихся его оксидов в толще зернистой загрузки, имеются две ступени обработки. При этом аэрация может быть заменена вводом щелочного реагента с доведением pH до 7,1, скорость восходящего движения обрабатываемой воды с осветлителя принимается порядка 1,8 . . . 2,0 мм/с, продолжительность пребывания воды в вихревой камере хлопьеобразования минимум 5 мин, скорость фильтрования воды на КЭФ 10 . . . 15 м/ч. При необходимости для аэрации можно использовать вакуумно-эжекционные аппараты (см. рис. 2.15).

Вторая технологическая схема может быть реализована на установках заводской готовности типа "Струя" или ДонУГИ. Скорые фильтры следует предусматривать с керамзитовой (песчаной) загрузкой с крупностью 0,8 . . . 2,0 мм  $d_{зкв} = 1 . . . 1,2$  мм, высотой слоя 1,8 м и расчетной скоростью фильтрования 8 . . . 10 м/ч.

В третьей технологической схеме в качестве ионообменных материалов следует использовать: катионит КУ-2 и анионит ЭДЭ-10П (амберлайт JRA-400). В этой схеме (рис. 2.17) для извлечения органических примесей (для предохранения ионообменников от необратимого снижения обменной способности) предусмотрен фильтр с активным углем. Схема заканчивается буферным натрий-катионитовым фильтром, который удерживает возможные проскоки на предыдущих ступенях обработки и поддерживает постоянное значение pH фильтрата. Регенерация активного угля и анионита производится едким натром, а катио-

нита — раствором соляной кислоты. Данная технология позволяет также успешно и опреснять (обессоливать) воду при исходном солесодержании до 3 г/л.

### 3. ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА

#### 3.1. МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

Методы очистки сероводородных подземных вод в зависимости от химического состава могут быть разделены на следующие группы:

физические — удаление сероводорода осуществляется физическими способами;

химические — удаление сероводорода при помощи различных реагентов;

биохимические — окисление сероводорода специального вида бактериями.

В практике очистки подземных вод от сероводорода чаще всего комбинируют эти методы.

Сущность физических методов заключается в следующем: вода, содержащая сероводород, приводится в соприкосновение с воздухом, парциальное давление  $H_2S$  в воздухе близко к нулю; создаются условия, при которых растворимость  $H_2S$  в воде становится ничтожно малой.

Аэрационные установки, применяемые в технологии очистки воды от сероводорода, можно классифицировать на следующие:

пленочные дегазаторы, представляющие собой колонки, снабженные различными насадками, по которым вода стекает тонкой струей;

барботажные дегазаторы, в которых через слой медленно движущейся дегазируемой воды продувается сжатый воздух;

вакуумные дегазаторы, в которых при помощи вакуум-насосов, пароводоструйных эжекторов создается вакуум, вызывающий кипение воды при данной ее температуре.

Оптимальная величина удельного расхода воздуха при обработке сероводородных вод на данном дегазаторе составляет 10–12 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Высоту слоя колец Рашига при содержании сероводорода в воде до 10 мг/л рекомендуется принимать равной 1,5–2,0 м, а при содержании 20–30 мг/л — 2,5 м; высоту хордовой насадки устанавливают в 2–2,5 раза больше, чем слой колец Рашига.

На небольших установках для удаления сероводорода можно применять открытые градирни с расходом воды на них 10–15 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч). Открытые градирни загружают насадкой из кусков кокса и шлака крупностью 30–50 мм. При содержании в воде сероводорода до 5 мг/л контактные градирни устраивают с тремя слоями насадки, а при содержании до 10 мг/л — с пятью слоями. Толщина каждого слоя 300–400 мм, а расстояние между ними 600 мм. При большем содержании сероводорода лучше применять дегазаторы с подачей воздуха вентилятором.

Оптимальными условиями аэрационного удаления сероводорода из воды являются такие, при которых обрабатываемая вода имеет кислую реакцию со значениями pH до 5. Если одновременно с удалением сероводорода производится умягчение воды H-катионированием, то поскольку pH воды после этих фильтров бывает, как правило, ниже пяти, все сульфидные соединения в воде находятся в виде свободного сероводорода, который полностью выделится на дегазаторе.

Для очистки воды от сероводорода на двухэтажном дегазаторе применяют дымовые газы. В верхней секции газы пропускают снизу вверх, а раздробленную на капли воду сверху вниз. Концентрация диоксида углерода в дымовых газах обычно не менее 10%. Благодаря большому парциальному давлению  $\text{CO}_2$  происходит интенсивное его растворение в воде. pH воды понижается и поддерживается низким в течение времени прохождения воды через верхние секции дегазатора. Сероводород отводится из верхней секции дегазатора вместе с уходящими дымовыми газами, а вода затем переливается в нижнюю секцию, где подвергается продувке воздухом, подаваемым навстречу воде. Сероводород удаляется из воды, восстанавливается величина pH, близкая к начальной. Остаточный сероводород в количестве не более 0,3 мг/л окисляется последующим хлорированием. Снижение pH воды может быть также достигнуто путем добавления к воде серной или соляной кислот.

Интересные исследования по дегазации сероводородных вод были проведены С.Н. Линевицем в лабораторных и полупроизводственных условиях. Исследования осуществлялись на трех экспериментальных установках: дождевальной, барботажной колонке и дегазаторе с насадкой из колец Рашига.

Из данных табл. 3.1 следует, что эффект удаления сероводорода, %, составил: на дождевально-аэрационной установке — 30; на барботажной установке после 60 мин обработки и на дегазаторе с кольцами Рашига — 56. После этих исследований С.Н. Линевиц предложил более эффективные безреагентные методы удаления из воды сероводорода методами пенной дегазации и закрытой (напорной) аэрации, в которых интенсивная турбулизация газожидкостных систем достигалась интенсивным перемешиванием ее с одновременной продувкой воздухом (напорная аэрация).

Для очистки воды от сероводорода применяются сорбционные методы. В качестве адсорбентов в большинстве случаев используют древесные активные угли (ДУ): БАУ, ДАК, ОУ, а также АГ-3. В последнее время вместе с АУ стали применять различные окислители  $\text{O}_3$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , что позволяет сократить общий расход и объем сорбентов и реагентов. Зарубежные исследователи установили, что на процесс адсорбции существенное влияние оказывают структура угля (в основном объем микропор), концентрация сероводорода в исходной воде, а также структура оксидов, образующихся на поверхности угля в процессе адсорбции сероводорода. Результаты исследований показали, что при концентрации сероводорода в исходной воде до 8,8—11,6 мг/л сероводород полностью удаляется из воды, а при повышении концентрации эффект очистки падает до 51—55 %.

При биохимической очистке воды от сероводорода окисление его происходит в результате жизнедеятельности серобактерий активного ила, часто встречающихся в серных источниках и почве, и биопленки. Для массового развития этих организмов необходимо присутствие в воде сероводорода и кислорода, а также биогенных веществ: азота, фосфора, калия. В ряде случаев микроорганизмы плохо развиваются, если отсутствуют некоторые элементы: железо, магний, цинк, медь, молибден, бор, марганец, кобальт. Для получения свободной энергии бактерий используют в качестве исходного материала несвободный сероводород и ионы  $\text{HS}^-$ , окисляемые до элементарной серы в качестве промежуточ-

Т а б л и ц а 3.1. Результаты исследований по дегазации сероводородных вод

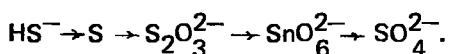
№ п/п	Способ дегазации	Содержание в воде $H_2S$ , мг/л		Водородный показатель, рН		Прозрачность, см		Цветность, град		Запах, балл	
		до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
1	На дождевальной-аэрационной установке	6,2	4,4	8,0	8,13	30	30	15-20	12,5	2-3	1
2	На барботажной колонне после 60 мин обработки	19,1	9,38	7,12	8,16	-	-	-	-	-	-
3	На дегазаторе с кольцами Рашига	6,24	3,07	8,05	8,14	30	30	15	Сильная опалесценция	2-3	0,5-1

ного продукта, а затем до серной кислоты. Свободный сероводород является для серобактерий ядом, так как они не приспособлены к его окислению.

Наиболее благоприятным условием для развития серобактерий является условие, при котором давление кислорода равно 15 м, а давление сероводорода 0,8 м (1 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S на 900 см<sup>3</sup> воздуха).

Все виды серных бактерий, встречающихся в природных водах, за исключением *Thiobacillus denitrificans*, развиваются только в аэробных условиях. *Th. denitrificans* окисляет соединения серы только в присутствии нитратов. Бесцветные серные бактерии, окисляющие сернистые соединения, можно разделить на две группы: откладывающие серу вне клеток (тионовые) и внутри клеток (серобактерии). Тионовые бактерии *Thiobacillus* впервые были изучены и выделены от истинных серных бактерий Бейеринком.

Биохимический процесс окисления сернистых соединений тионовыми бактериями *Thiobacillus* происходит по следующей схеме:



Основными источниками энергии для *Th. thioarvus* являются: элементарная сера, свободный сероводород, тиосульфет, значение pH = 3–5. *Th. thioarvus* развиваются за счет окисления тиосульфата, сульфидов, молекулярной серы, тетрагидрата и др. Оптимум pH находится в интервале 8,5–9,8.

Тионовые бактерии делятся на два вида аэроб: строгие *Thiobacillus thiooxidans* и *Thiobacillus thioarvus* и факультативные *Thiobacillus denitrificans*. *Th. denitrificans* отличаются от ранее описанных бактерий способностью существовать в анаэробных условиях, используя в этом случае кислород нитратов для окисления соединений серы. Бактерии лучше развиваются при нейтральных условиях pH 6,2–7, предельными условиями являются pH 6 и 8.

Предложенный В.Д. Плешаковым и внедренный им в г. Ейске метод очистки воды от сероводорода (рис. 3.1) представляет собой частичную

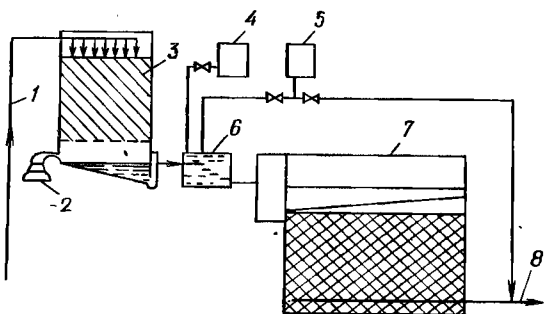


Рис. 3.1. Схема установки с аэроокислителем (по В.Д. Плешакову)  
1 и 8 — подача исходной и отвод обработанной воды; 2 — вентилятор; 3 — аэроокислитель; 4 и 5 — дозаторы коагулянта и хлора; 6 — смеситель; 7 — осветлитель с скорым фильтром

десорбцию сероводорода из воды в результате совместно проведенных аэраций и биохимического окисления при контакте воды с биопленкой, населенной серобактериями. Этот процесс осуществляется в установке типа аэрофильтра, названной автором аэроокислителем.

Во избежание образования анаэробных условий в нижних слоях песчаной загрузки фильтров и для предупреждения восстановления там соединений серы до сероводорода могут быть применены введение хлора до фильтра либо периодическая продувка сжатым воздухом снизу вверх. На основании полупроизводственных экспериментов В.Д. Плешаковым рекомендованы следующие расчетные данные: интенсивность орошения загрузки аэроокислителя с принудительной подачей воздуха при содержании сероводорода в воде 40 мг/л — 3–4 м<sup>3</sup> (м<sup>2</sup> · ч), а при 20 мг/л — около 8 м<sup>3</sup> / (м<sup>2</sup> · ч); интенсивность орошения при естественной вентиляции аэроокислителя — 4 м<sup>3</sup> / (м<sup>2</sup> · ч) (сероводород полностью удаляется только при содержании в очищаемой воде не более 20–25 мг/л); расход воздуха, подаваемого в аэроокислитель, при содержании сероводорода в воде 40–50 мг/л — 26–30 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> воды; высота шлаковой загрузки — 2,6 м при высоте расположения водораспределителя на расстоянии 30–50 мм от загрузки; крупность кусков шлака — 50–70 мм.

Эксплуатация производственной установки по этому методу показала значительные эксплуатационные трудности, в частности, из-за зарастания загрузки аэроокислителей карбонатом кальция вследствие десорбции растворенного в воде диоксида углерода в процессе аэрации.

Эксперименты по очистке сероводородной воды в азротенке были выполнены во ВНИИ ВОДГЕО Л.А. Алферовой. Очистка воды с содержанием 3 г/л концентрацией сероводорода 130–140 мг/л происходила при загрузке 12 м<sup>3</sup>/сут воды, а с содержанием 15 г/л и концентрацией сероводорода 180 мг/л — при допустимой нагрузке 8 м<sup>3</sup>/сут воды на 1 м<sup>3</sup> вместимость азротенка. Продолжительность аэрации, ч:

в первом случае — 2, во втором — 3. Расход воздуха составлял 34–37 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> очищаемой воды. К воде добавляли биогенные вещества, г/м<sup>3</sup>: азота — 5, фосфора — 2,5. В связи с переходом сероводорода при очистке в азротенках в серную кислоту значение рН понизилось, что потребовало дополнительной стабилизационной обработки воды.

Г.Ю. Ассом был разработан новый метод очистки воды от сероводорода в реакторе биохимического окисления сероводорода серными и тионовыми бактериями (рис. 3.2). Метод основан на использовании тионовых бактерий, в основном, вида *Thiobacillus thioarvus*. Для деятельности серных бактерий необходимо наличие в воде биогенных элементов: азота, фосфора, калия, а также в ряде случаев добавление незначительного количества элементов железа, магния, цинка, меди, молибдена, марганца, кобальта.

Оптимальные условия для развития тионовых бактерий *Thiobacillus thioarvus* соответствуют величине  $r_{H_2} = 10-16$ ;  $r_{H_2}$  — отрицательный логарифм концентрации молекулярного водорода, растворенного в воде, определяется из формулы

$$r_{H_2} = E_h / 0,029 - 2pH.$$

Проведенные автором экспериментальные исследования по сравнению методов очистки воды от сероводорода на сооружениях показали, что ме-

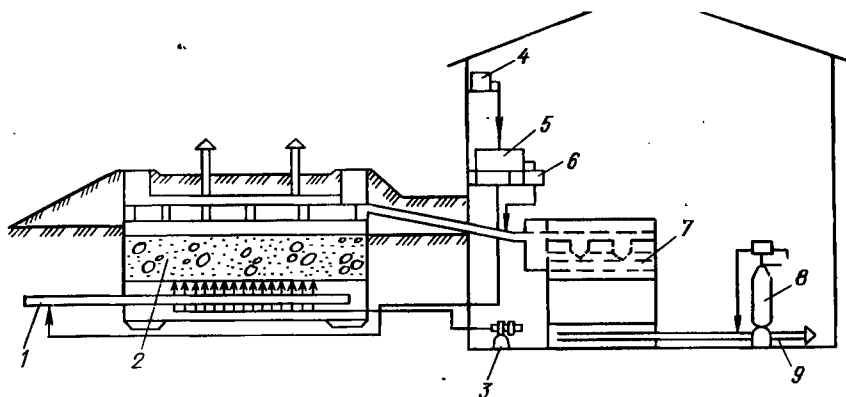


Рис. 3.2. Схема очистки воды от сероводорода в реакторе биохимического окисления (по Г.Ю. Ассу)

1 и 9 — подача исходной и отвод очищенной воды; 2 — реактор биохимического окисления; 3 — воздуходувка; 4, 5 и 6 — дозаторы триполифосфата натрия, сульфата алюминия и хлора; 7 — скорый осветлительный фильтр; 8 — хлоретер

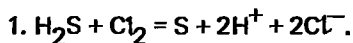
тод очистки воды от сероводорода на сооружениях азротенк-смеситель с вторичным отстойником и регенарацией активного ила значительно уступает реактору биохимического окисления по технологическим и технико-экономическим показателям.

В реакторе биохимического окисления вода пропускается снизу вверх через затопленную зарнистую загрузку и барботируется воздухом; в результате через 2—3 нед. развиваются микроорганизмы, окисляющие сероводород до серы или сульфатов.

Метод рекомендуется применять при  $t = 8-30^{\circ}\text{C}$ , общем содержании сероводорода до 50 мг/л, рН исходной воды 7—9. Эффективность очистки воды от сероводорода после реакторов и фильтров 95—99 %.

Химические методы очистки сероводородных вод широко распространены в технологии водоподготовки, так как они обеспечивают более полную дегазацию сероводородных вод. В химических методах очистки происходит в основном окисление сероводородных соединений или связывание их с другими молекулами и переход в форму менее активных соединений в воде, а также происходят окислительно-восстановительные процессы. Сероводород — сравнительно сильный восстановитель и, в зависимости от вида и количества окислителя, при окислении сероводородные соединения могут быть окислены до свободной серы, тиосульфетов, сульфидов и сульфатов.

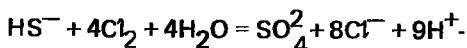
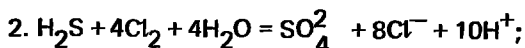
В настоящее время в отечественной практике наиболее распространен метод очистки воды от сероводорода хлорированием. Реакция окисления сероводорода хлором в водной среде в зависимости от дозы хлора осуществляется по следующим механизмам:





На 1 мг окисляемого сероводорода расходуется 2,1 мг хлора; в результате реакции образуется взвесь коллоидной серы в количестве, приблизительно равном содержанию сероводорода или гидросульфидов.

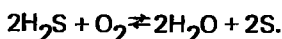
При дозе хлора 8,4 мг на 1 мг сероводорода основными продуктами реакции являются сульфаты:



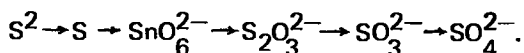
Для полного удаления сероводорода требуется 5 мг хлора на 1 мг сероводорода. Реакция идет одновременно по двум направлениям в соответствии с приведенными уравнениями даже при избытке хлора в опытах при получении взвеси не менее 0,2 мг на 1 мг сероводорода. Для очистки воды от серы, полученной в результате химической реакции, необходимы коагуляция и фильтрование. Рекомендуется после азрирования и хлорирования провести фильтрование через фильтр с гранулированным активным углем для устранения неприятного запаха.

Кроме того, для очистки воды от сероводорода применяют диоксид хлора. Эксперименты по окислению сероводорода диоксидом хлора  $\text{ClO}_2$  были выполнены во ВНИИ ВОДГЕО А.Н. Белевцевым. При малых дозах  $\text{ClO}_2$  в интервале рН 6,8–8,5 продуктами окисления являются, в основном, тиосульфат и сульфат-ионы, а также сара и сульфит-ионы.

Окисление сероводорода кислородом воздуха можно представить следующим уравнением:



Эта реакция происходит по схеме



По стехиометрическому соотношению на окисления 1 мг сероводорода до элементарной серы кислородом воздуха расходуется приблизительно 0,5 мг. Реакцию практически невозможно использовать в технологии в отсутствие катализаторов.

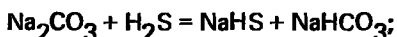
Grunwald A. разделил методы удаления сероводорода из воды на две группы: связанные с дальнейшим использованием сульфидов; связанные с их ликвидацией.

*Методы, связанные с дальнейшим использованием сульфидов*, основаны на окислении, десорбции освобожденного сероводорода и переводе его в коммерческий продукт —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чистую серу.

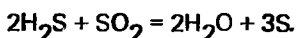
Оптимальные значения рН для десорбции сероводорода — в интервале 6,0–6,2, а соотношение вода–воздух должно быть 1:5 . . . 1:6. Избыток воздуха нежелателен.

Десорбированный сероводород в печах Клаусса переводится в  $\text{HS}^-$  и далее в серную кислоту.

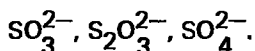
*Другой метод — адсорбция* выделенного сероводорода в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$ . Основным продуктом этой реакции является элементарная сера:



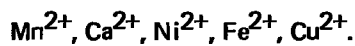
Возможен метод — десорбция сероводорода из воды при помощи ды-  
мовых газов



Методы, преследующие ликвидацию сульфидов, используются в слу-  
чаях, когда их содержания в воде ниже 350 мг/л. Конечными продуктами  
окисления в зависимости от заданных условий реакции являются:



При окислении сероводородных соединений кислородом воздуха ис-  
пользуются катализаторы двухвалентных металлов, эффективность ко-  
торых располагается в такой последовательности:



Опыты во ВНИИ ВОДГЕО показали, что эффект очистки можно улуч-  
шить добавлением к воде пиролюзита, либо "черного песка".

С.С. Елегулашвили и другие проводили опыты методом окисления  
кислородом воздуха на катализаторе "марганцевом" песке. Скорость  
процесса описывается уравнением реакции первого порядка. В составе  
продуктов окисления были обнаружены тиосульфаты. Установлено, что  
увеличение площади "контактного" "марганцевого" песка с сероводо-  
родом повышает скорость процесса окисления и одновременно эффек-  
тивность очистки воды.

Катализаторы окисления сероводорода можно подразделить на три  
группы: соединения переходных металлов; тиокислоты и их соли; ор-  
ганические вещества. В технологии очистки воды от сероводорода преи-  
мущественно используют катализаторы первого вида.

При окислении сероводородных соединений кислородом воздуха в  
качестве катализаторов применяли также  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ . При исполь-  
зовании катализатора  $\text{FeSO}_4$  требуется доведение pH большинства суль-  
фидных вод до 8,  $\text{KMnO}_4$  может применяться без предварительной кор-  
ректировки pH. Ход окисления сульфидов кислородом воздуха описы-  
вается кинетикой первого порядка. Полное удаление сероводорода прои-  
сходит при его содержании 500 мг/л, концентрации катализатора  $\text{FeSO}_4$  —  
200 г/м<sup>3</sup> или  $\text{KMnO}_4$  — 32 г/м<sup>3</sup> и интенсивности аэрации 48 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).  
Продолжительность реакции — 5 ч.

Боверс и другие указывают на каталитическое влияние активирован-  
ного угля при окислении сульфидов в водных растворах кислородом  
воздуха.

Кроме ранее рассмотренных, применяли также катализаторы окисле-  
ния из графитового материала, дробленый магнезит и другие гомогенные  
и гетерогенные катализаторы, в основном представляющие собой соли  
ранее приведенных металлов (Г.Т. Кочиашвили).

В некоторых работах предлагается применять в качестве окислителя  
перманганат калия. В кислой среде перманганат действует более энер-  
гично, так как отдает кислорода больше, чем в щелочных и нейтраль-

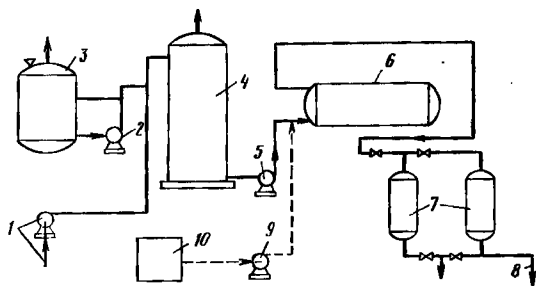
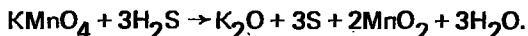


Рис. 3.3. Установка очистки воды от сероводорода с использованием  $\text{KMnO}_4$ . 1 и 8 — подача исходной и отвод обработанной воды; 2 и 9 — насосы-дозаторы  $\text{HCl}$  и  $\text{KMnO}_4$ ; 3 — бак с раствором кислоты; 4 — дегазатор; 5 — насос подкчекки; 6 — реактор окисления  $\text{H}_2\text{S}$  раствором  $\text{KMnO}_4$ ; 7 — осветлительные скорые фильтры; 10 — бак с раствором  $\text{KMnO}_4$

ных средах.

В нейтральной среде окисление происходит по формуле



Для окисления 1 мг сероводорода требуется 6 мг  $\text{KMnO}_4$ . В процессе взаимодействия сероводорода и марганцево-кислого калия образуется коллоидная среда и тонкодисперсная взвесь диоксида марганца, придающие воде мутность и бурый оттенок. Требуется последующая сложная водообработка (рис. 3.3), а также появляется опасность насыщения обрабатываемой воды марганцем и его соединениями.

Интересным методом является очистка воды от сероводорода с непрерывным добавлением доз перманганата калия в фильтры с обработанным марганцем глауконитовым песком, который служит для удаления растворимого железа, марганца и сероводорода, причем минерал регенерируется с помощью перманганата калия. Обработанный марганцем глауконитовый песок вырабатывается из очищенного и подготовленного натурального глауконитового песка за счет поочередной обработки растворами соли марганца и перманганата калия. Он представляет собой черный гранулированный минерал, служащий контактной средой окисления и фильтрующим материалом. Такая обработка применяется для промышленных вод, которые не требуют умягчения и содержат нежелательные количества растворимого железа и марганца.

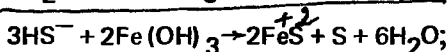
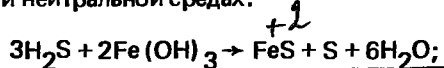
Новый метод, предложенный Хамфреем, заключается в непрерывной подаче 1—4%-го раствора перманганата калия перед фильтром на поверхность обработанного марганцем глауконитового песка, покрытого фильтрующим материалом из антрацита толщиной в несколько сантиметров. Образующиеся нерастворимые продукты задерживаются фильтром. Если доза перманганата калия недостаточна, обработанный марганцем глауконитовый песок сможет удалить неокисленные водородные соединения; если слишком велик, песок использует избыток перманганата калия для своей регенерации. Авторы указывают, что в ходе реакции

перманганат калия восстанавливается до нерастворимого гидроксида марганца, который действует как коагулянт и как адсорбент.

В некоторых отечественных и зарубежных литературных источниках приведены данные исследования по применению диоксида водорода  $H_2O_2$  при очистке воды от сероводорода. В результате обработки образуется сера, удаляется запах и цвет при дальнейшем фильтровании через активированный уголь, увеличивается количество растворенного кислорода, что облегчает дальнейшую очистку воды от сероводорода.

Для очистки воды от сероводорода применяют гидроксид железа  $Fe(OH)_3$  (рис. 3.4). При добавлении к воде суспензии гидроксида железа происходит связывание сероводорода и гидросульфидных ионов с образованием сульфида железа:

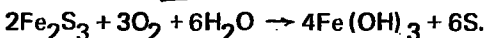
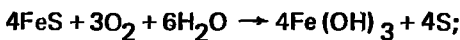
в слабокислой и нейтральной средах:



в слабощелочной среде

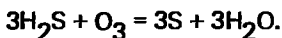


Осадок сульфида железа отделяют от воды отстаиванием, после чего он может быть регенерирован продувкой воздухом:



Один и тот же гидроксид железа может быть многократно использован с некоторым добавлением солей железа  $FeCl_3$  и  $FeSO_4$ . В результате экспериментальных исследований во ВНИИ ВОДГЕО установлено, что не всегда целесообразно сначала отделять отстаиванием от воды осадок сульфида железа, а затем его регенерировать. После добавления к сероводородной воде суспензии гидроксида железа всю воду подвергают азрации в специальном бассейне типа азротенка; при этом сера частично всплывает на поверхность воды и может быть удалена. Содержание гидроксида железа в воде должно быть 3,3 г на 1 г  $H_2S$ , количество свежей добавляемой в цикл соли железа — 6–9 г  $FeSO_4$  или  $FeCl_3$ , в пересчете на безводные продукты. Этим методом достигается практически полная очистка воды от сероводорода.

Сравнительно сильным окислителем для сероводородных соединений в воде является озон. При обработке воды озоном часто одновременно достигаются ее обезжелезивание, дезодорация и обеззараживание. При озонировании расход озона составляет 0,5 мг на 1 мг сероводорода. Сероводородные соединения окисляются до элементарной серы в результате реакции



При расходе озона, равном 1,87 мг на 1 мг сероводорода, процесс окисления сероводорода происходит по следующей реакции:

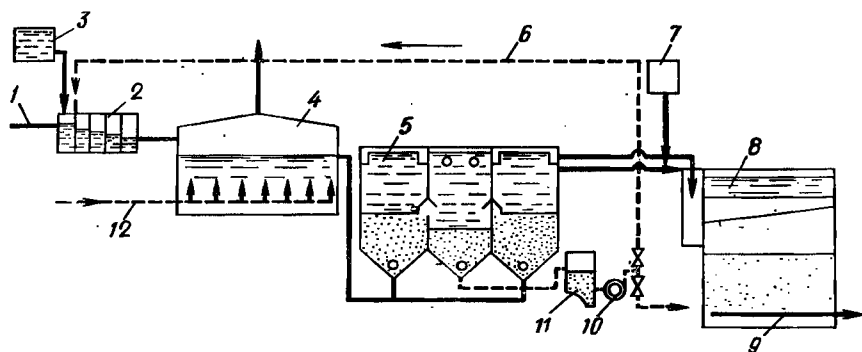
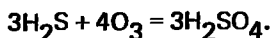


Рис. 3.4. Установка очистки воды от сероводорода гидроксидом железа  
 1 и 9 — подача исходной и отвод очищенной воды; 2 — смеситель; 3 — дозатор  $\text{FeCl}_3$ ; 4 — аэрационный бассейн; 5 — осветлитель со слоем взвешенного осадка; 6 — рециркуляция осадке  $\text{Fa}(\text{OH})_3$ ; 7 — хлоратор; 8 — фильтр; 10 — насос для рециркуляции осадке; 11 — осадконакопитель; 12 — подача сжтого воздухе



С.Н. Линевицем разработана технологическая схема обработки сероводородных природных и сточных вод с использованием озонирования и контактной коагуляции (рис. 3.5). Схемой предусмотрены и обесцвечивание, и обеззараживание воды. Исходная вода подается в контактные резервуары, куда вводится и озонозвоздушная смесь от генератора озона. В зависимости от первоначального содержания сероводорода в диспергируемой дозе озона продолжительность обработки воды в контактных резервуарах составляет 5–15 мин. Также предусмотрен ввод коагулянта. Пройдя контактные осветлители, вода подвергается вторичному озонированию в резервуарах чистой воды. Полностью очищенная она направляется к потребителю.

В технологии очистки чаще всего встречаются комбинированные методы — сочетание безреагентных и реагентных, а иногда и биохимических методов. Рассмотрим некоторые комбинированные технологические схемы, например, по методу и проекту П.Ф. Горбачева на Ейском водопроводе.

Исходная природная вода с содержанием сероводорода до 50 мг/л после азрации поступала в барабан с железной стружкой и далее на фильтр. После пуска очистных устройств поступающая в сеть вода содержала сероводород и железо в долях мг/л, а временами имела опалесценцию. Ввиду того что удаление коллоидной серы и сернистого железа было сложным, фильтры с загрузкой из ракушек с этой задачей не справлялись. П.Ф. Горбачев включил в технологическую схему отстаивание и фильтрование на скорых песчаных фильтрах, в которых движение воды осуществлялось снизу вверх. Фильтры были приспособлены под контактные камеры с песчаной загрузкой и движением воды снизу вверх. Контактные камеры должны были обеспечить полноту реакции сероводорода с железом и образование нерастворимого сар-

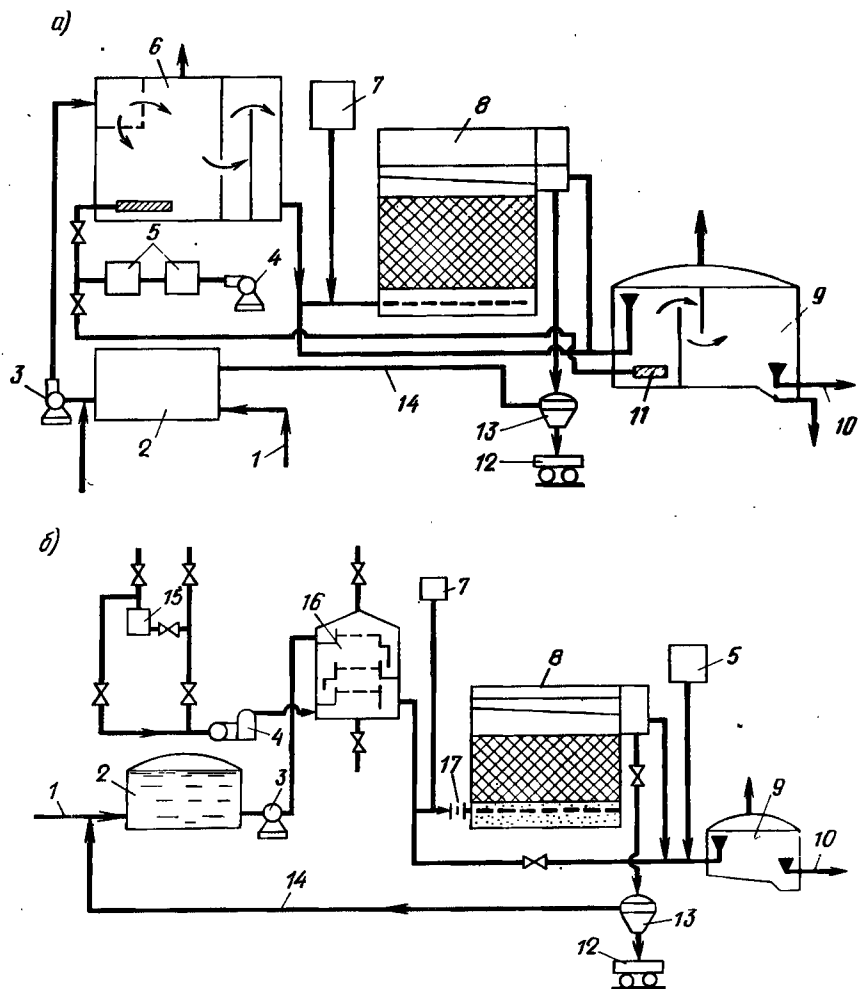


Рис. 3.5. Установки удаления из воды сероводорода озонированием (по С.Н. Линевицу) с контактным резервуаром (а) и с пенным дегазатором (б)  
 1—10 — подаче исходной и отвод очищенной воды; 2 и 6 — промежуточный и контактный резервуар; 3 — насос; 4 — воздуходувка; 5 — озонатор; 7 — дозатор  $FeCl_3$ ; 8 — контактный осветлитель; 9 — резервуар чистой воды; 11 — ввод озона для обезжелезивания; 12 — удаления обезвоженного осадка; 13 — центрифуге; 14 — повторное использование очищенной промывной воды; 15 — газоочистка; 16 — пенный дегазатор; 17 — шайбовый смеситель

нистого железа, которое оседало бы в отстойниках и окончательно задерживалось на песочных скорых фильтрах.

Результаты улучшились, но все-таки коллоидная сара частично проникла через фильтр. На рис. 3.6 приведена схема установки для очистки воды от сероводорода азрацией с подкислением и последующим

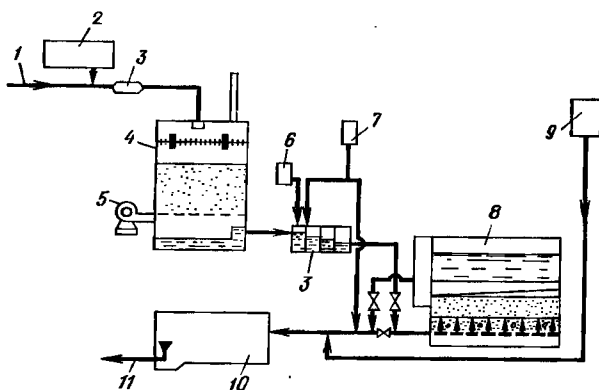


Рис. 3.6. Схема очистки воды от сероводорода азрацией с подкислением последующим хлорированием и доочисткой на КО

1 и 11 — подача исходной и отвод очищенной воды; 2, 6, 7 и 9 — дозаторы кислоты, коагулянта, хлора и соды; 3 — смеситель; 4 — дегазатор; 5 — вентилятор; 8 — контактный осветлитель; 10 — резервуар чистой воды

фильтрованием. Эта схема представляет собой комбинацию реагентного и безреагентного методов обработки. Доза технической кислоты  $D_K$ , мг/л, для понижения рН до величины 4,3—4,5 может быть найдена по формуле:

$$D_K = e\text{Щ} \frac{100}{C_K}, \quad (3.1)$$

где  $e$  — эквивалентная масса кислоты, мг/мг-экв;  $\text{Щ}$  — общая щелочность воды, мг-экв/л;  $C_K$  — содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$  в технической кислоте, %.

Подкисленная вода пропускается через дегазатор с принудительной подачей воздуха, при этом сероводород в основном удаляется из дегазатора вместе с воздухом, но часть его окисляется до серы. Для завершения очистки (для окисления наибольшего количества сероводорода, оставшегося в воде после азрации) воды к ней добавляют хлор, затем вводят коагулянт для связывания коллоидной серы и направляют на фильтры для окончательной очистки. В связи с тем, что при подкислении воды до рН 5, щелочность стремится к нулю и вода лишается всех своих буферных свойств. Хлорирование воды приводит к дальнейшему понижению рН, и она приобретает коррозионные свойства. Возникает необходимость в последующей стабилизации воды.

Для предотвращения загрязнения воздуха выдуваемым сероводородом, а также утилизации сероводорода из воды во ВНИИ ВОДГЕО разработан метод очистки воды, в котором воздух с сероводородом пропускается через адсорбер, заполненный активным углем. В результате каталитического окисления сероводорода до серы на поверхности угля, сероводород извлекается из смеси газов, проходящей через адсорбер. В результате растворения серы в сульфиде аммония получается полисульфид аммония. При нагревании последнего происходит отгонка ам-

миака и сероводорода, которые, попадая в холодильник, конденсируются с образованием сульфида аммония, пригодного для регенерации активного угля. Данный метод рентабелен при содержании сероводорода в очищаемой воде более 250—300 мг/л.

Продолжая совершенствовать рассмотренную технологическую схему, С.Н. Линевиц предлагает второй ее вариант, предусматривающий более эффективное перемешивание обрабатываемой воды с озоновоздушной смесью. Отличие состоит в том, что вместо контактной камеры используется пенный дагазатор, значительно повышающий эффективность дегазации сероводорода и дальнейшее его окисление озоном, и возможно сокращение продолжительности озонирования и дозы озона (рис. 3.5, б).

Технологическая схема комплексной обработки (удаление сероводорода, обеззараживание и предупреждение агрессивности) предусматривает ввод хлора через шайбовый смеситель в контактную камеру. Продолжительность пребывания воды в контактной камере 10—15 мин, при этом доза хлора принимается из расчета 3—4 мг  $Cl_2$  на 1 мг  $H_2S$ . Далее обрабатываемая вода, в случае необходимости, подвергается контактной коагуляции или фильтрованию с предварительным добавлением коагулянта  $[FeCl_3$  или  $Al_2(SO_4)_3]$  или же непосредственно направляется в резервуар чистой воды. Для предупреждения коррозионной агрессивности воды и создания пленки на внутренних стенках трубопроводов производится обработка воды известью перед резервуаром чистой воды. Для регулирования скорости осаждения карбоната кальция на стенках водоводов при формировании защитной пленки предусматривается ввод в напорный водовод гексаметафосфата натрия. Горизонтальный отстойник служит для регенерации промывных вод.

В специальной литературе по очистке природных вод приводятся методы очистки воды от неорганических соединений фильтрованием через специально изготовленную загрузку. В качестве фильтрующей загрузки используют какой-нибудь механически прочный носитель (трегер), на поверхность которого наносят слой катализатора. Такая обработка воды позволяет отказаться от сложных реагентных хозяйств, дозирующих устройств, экономит расход реагентов, снижает опасность загрязнения этими реагентами фильтров.

Известен метод искусственно изготовленного фильтрующего материала на основе оксидов железа, полученный при смешивании порошка  $FeOON$  с водой (40—43 %  $FeOON$  и 0,4 % воды) с последующим отведением, нагреванием и сушкой гранул, состоящих из оксидов железа. Также существует метод изготовления фильтрующего материала на основании диоксида марганца электролитическим окислением в течение 15 сут хлористого марганца в растворе соляной кислоты с последующим вторичным подкислением и сушкой образовавшихся кристаллов диоксида марганца.

Фильтрующие загрузки, приготовленные этими способами, не имеют стойкой подложки и поэтому подвергаются постепенному разрушению, цементируют загрузку. Отсюда появляется необходимость часто менять загрузку фильтров и снижается продолжительность фильтроцикла.

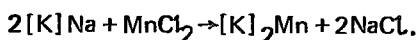
По методике, разработанной ВНИИ ВОДГЕО, в корпус контактного фильтра загружают кварцевый песок (размер зерен песка 0,6—1,2 мм) и смачивают его 15 %-ым раствором хлористого марганца; затем песок в фильтре промывают с интенсивностью 12—15 л/(м<sup>2</sup> · с)



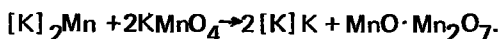
0,5–1%-ным раствором марганцевокислого калия. После 1–2-часовой циркуляции через фильтр песок снова смачивают 15%-ным раствором хлористого марганца и затем промывают раствором  $\text{KMnO}_4$ . Эту операцию повторяют до тех пор, пока песок в фильтре не покроется плотной черной пленкой оксида марганца.

Известен метод изготовления фильтрующего материала последовательной обработкой зерен кварцевого песка растворами — 10%-ным хлористого марганца и 3%-ным перманганата калия, в результате чего зерна загрузки покрываются пленкой диоксида марганца. Затем обрабатываются жидким стеклом и активируются кислотой или хлором.

Марганцевый катализатор процесса окисления сероводородных соединений может также быть изготовлен из катионита — сульфогля или КУ-1. Для этого в фильтр загружают катионит из зерен размером 0,5–1,2 мм и регенерируют его раствором хлористого марганца



Образовавшийся марганцевый катионит промывают 0,5%-ным раствором марганцевокислого калия, в результате чего происходит замещение катионов  $\text{Mn}^{2+}$  на  $\text{K}^+$  и на поверхности катионита осаждаются оксиды марганца — катализаторы процесса окисления сероводорода



Контактные фильтры для восстановления их каталитической способности нужно периодически обрабатывать раствором  $\text{KMnO}_4$  после промывки фильтра 1%-ным раствором марганцевокислого калия и выдержки контактной загрузки в этом растворе в течение 1–2 ч.

При фильтровании сероводородных вод через загрузку, покрытую оксидами железа и марганца, происходит каталитическое окисление сероводородных соединений растворенным в воде кислородом и активным кислородом марганца, поскольку концентрация кислорода ограничена в нормальных условиях.

Методы с применением ранее указанных фильтрующих материалов применяют при небольшом исходном содержании сероводорода в воде. Даже при таком условии эти фильтрующие материалы не нашли применения в практика обработки сероводородных вод по следующим причинам:

сложность приготовления;

отсутствие механически прочной и химически стойкой подложки, которое влечет за собой частую смену фильтрующего материала;

происходит разрушение каталитической пленки и создается опасность загрязнения фильтрата соединениями железа и марганца.

Как показали проваденные исследования по удалению сероводорода через модифицированную загрузку, эти методы, несмотря на полную очистку воды от сероводорода, не обеспечивает нормативных технологических параметров по ГОСТ 2874–82.

## 3.2. ИССЛЕДОВАНИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ МОДИФИЦИРОВАННУЮ КВАРЦЕВУЮ ЗАГРУЗКУ

### 3.2.1. Методика эксперимента

Исследования метода очистки воды от сероводорода фильтрованием через модифицированную кварцевую загрузку проведены на экспериментальной установке (рис. 3.7).

Модель контактного осветлителя заполняли кварцевой загрузкой (диаметр зерен загрузки  $d_3 = 0,6-2,0$  мм, эквивалентный диаметр  $d_3 = 0,75$  мм, коэффициент неоднородности 2,15), помещенной на дырчатое днище с отверстиями диаметром 1,5–2,0 мм. Для поддержания определенного значения pH воды добавлялся 0,1 N раствор соляной кислоты или едкого натра.

Исходную воду, содержащую сероводород, готовили растворением и последующим гидролизом сульфата натрия в воде:



Содержание сероводорода в воде контролировали путем определения суммы концентрации  $\Sigma \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$  стандартным йодометрическим методом. Пробы для анализа сульфидов и сероводорода обрабатывали сразу же после их отбора. При анализе фильтрата сероводород определяли качественно после подкисления пробы соляной кислотой. Даже сотые доли миллиграмма сероводорода в 1 л воды можно обнаружить по специфическому запаху.

### 3.2.2. Выбор оптимального метода модификации кварцевой загрузки

Метод кварцевой загрузки заключается в фильтровании обрабатываемой воды через зернистую загрузку, предварительно обработанную модифицирующими растворами. Загрузку "черный" песок применяли, главным образом, во ВНИИГСе, ВНИИ ВОДГЕО, МИСИ, ЛИСИ и в АКХ для очистки воды от железа.

В литературных источниках отсутствуют данные о теоретических экспериментальных исследованиях по применению такой загрузки в качестве материала для очистки воды от сероводорода. Метод модификации оценивается как эффективностью процесса очистки воды при использовании такой загрузки, так и сильным влиянием на технико-экономические показатели.

Технологию модификации фильтрующей загрузки можно разделить на два основных процесса: получение высокоактивных оксидов железа или марганца; нанесение их на поверхность механически прочного носителя (по Г.Т. Кочиашвили).

Для того чтобы иметь достаточно развитую поверхность, катализатор должен обладать сильной пористостью или находиться в высокодисперсном состоянии. Активность катализатора зависит от свойств поверхности, что, в свою очередь, зависит от условий его образования.

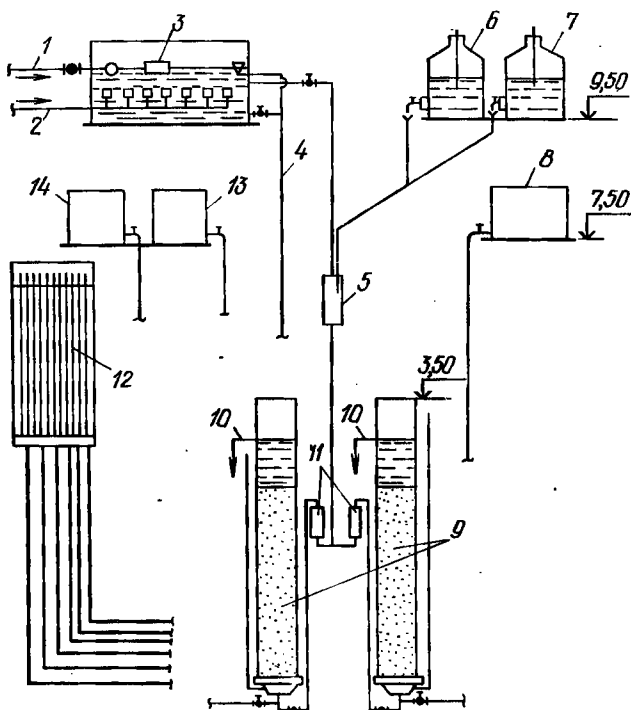


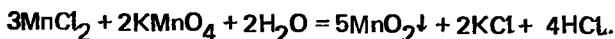
Рис. 3.7. Схема экспериментальной установки

1 и 10 — подача исходной и отвод обработанной воды; 2 — воздух; 3 — аэрационный бак; 4 — перелив; 5 — смеситель; 6 и 7 — дозаторы хлорного железа и перманганата калия; 8 — промывной бак; 9 — модели фильтровальных аппаратов; 11 — рвтоматр; 12 — пьезометрический щит; 13 и 14 — баки растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KMnO}_4$

В литературе описаны способы получения оксидов марганца и железа. Марганец образует ряд кислородных соединений: оксид марганца  $\text{MnO}$ , димарганец триоксид  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , тримарганец тетраоксид  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , марганец диоксид  $\text{MnO}_2$  и димарганец гептаоксид  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Идея окисления сероводорода природными оксидами марганца высказана еще С.А. Дуровым. Во ВНИИ ВОДГЕО изучена возможность применения пиролюзита. Как отмечено выше, пиролюзит способен удалять сероводород из водного раствора, но не нашел применения в технологии очистки сероводородных вод из-за недостаточной механической прочности и химической стойкости. Большая плотность пиролюзита затрудняет эксплуатацию фильтров, так как вызывает большой расход промывных вод.

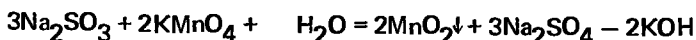
Исследование возможных способов модифицирования загрузки и выбор оптимального способа модификации кварцевого песка проводили на экспериментальной установке, состоящей из трех фильтровальных колонок, сделанных из оргстекла, внутренний диаметр которых 160 мм, а высота — 3,5 м.

Зернистую загрузку располагали на дырчатом днище. В качестве загрузки применяли просеянный и промытый кварцевый песок, имеющий следующие характеристики: крупность зерен  $d = 0,6-2,0$  мм, эквивалентный диаметр  $d_z = 0,75$  мм, коэффициент неоднородности  $K = 2,15$ . Модифицирующие растворы готовили в бачках и по трубопроводу подавали в нижнюю часть контактного осветлителя. В модели 1 кварцевый песок обрабатывали следующим образом: раствором хлорида марганца (концентрация 0,12–0,4 г/л) заполняли половину объема модели контактного осветлителя, после этого подавали снизу вверх раствор перманганата калия (концентрация 0,15–0,5 г/л). При пропускании этих растворов в загрузке происходит их смешивание и мгновенно протекает реакция



Образованная тонкодисперсная взвесь сближается с поверхностью зерен загрузки и под действием сил (молекулярных, кулоновских, тяжести) прилипает к ним, образуя вокруг каждого зерна скопления частиц оксидов марганца.

В модели 2 кварцевая загрузка была обработана аналогично раствором сульфита натрия (концентрация 0,18–0,6 г/л) и раствором перманганата калия (концентрация 0,35–1,15 г/л). В результате реакции в нейтральной, щелочной и слабокислой среде



тоже образуется тонкодисперсная взвесь оксидов марганца и прилипает к зернам загрузки.

В модели 3 загрузку обрабатывали раствором железного купороса (концентрация 0,5–1,5 г/л) и раствором перманганата калия (0,15–0,5 г/л). Модификация описывается следующим уравнением:



Применяемая концентрация растворов реагентов представлена в табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3.2. Рекомендуемые концентрации реагентов

Методы обработки	Концентрация, г/л			
	$\text{MnCl}_2$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{FeSO}_4$	$\text{KMnO}_4$
1	0,12–0,14	—	—	0,15–0,5
2	—	0,18–0,6	—	0,35–1,15
3	—	—	0,5–1,5	0,15–0,5

Концентрация модифицирующих растворов для трех моделей выбрана исходя из условия, что во всех этих случаях в загрузке образуется примерно одинаковое количество оксидов и потери напора одинаковы. Ввод реагентов в загрузку проходил в порядке наилучшего их смешения в толще фильтрующей среды. С этой целью первым вводили раствор реагента, имевшего большую плотность. При его вытеснении снизу реагент

том с меньшей плотностью происходило качественное смешение реагирующих веществ.

Предлагаемые способы модификации обеспечивают увеличение поверхности катализатора, что положительно влияет на продолжительность цикла и на эффект очистки воды. Кроме этого, почти полностью используется вся концентрация растворов, что влечет за собой экономию расхода реагентов.

В процессе фильтрования частицы, осаждающиеся на поверхности фильтрующей загрузки под воздействием гидродинамических сил не отрываются до определенных величин скоростей. На эффективность адгезии к поверхности загрузки влияет размер и форма образующихся частиц, а также заряд ее поверхности.

Г.Т. Кочиашвили проведены электрокинетические исследования частиц, образовавшихся в результате модификации в трех рассмотренных случаях. Поверхностный заряд частиц на поверхности взвешенных микроскопических частиц на основе их скорости движения в электрическом поле определяли микроэлектрофоретически прибором "Цитоферометр Orton" (табл. 3.3).

Т а б л и ц а 3.3. Значения  $\zeta$ -потенциалов на поверхности частиц

Способ обработки	Размеры частиц по микроскопу, мкм	Форма частиц	pH среды	$\zeta$ , мВ
1	50-70	Сферическая	2,4	-44
2	60-80	Полиэдрическая	9,75	-48
3	60-80	Несферическая развитая поверхность	9,8	+50

Как видно из табл. 3.3, размер частиц при всех трех способах обработки примерно одинаков, однако форма частиц и  $\zeta$ -потенциал поверхности частиц существенно различался. По третьему способу обработки образуются частицы с развитой поверхностью, имеющие положительный  $\zeta$ -потенциал, что и предопределяет лучшее сцепление этих частиц с поверхностью зерен загрузки. Оптимальные формы частиц получены в модели 2, так как силы адгезии при такой форме частиц имеют максимальное значение.

Прочность частиц взвеси, образующейся при модификации зернистой загрузки, и прочность их сцепления с поверхностью загрузки имеют важнейшее значение, поскольку от них зависит допустимая гидравлическая нагрузка на фильтровальные сооружения, она определяется как результат суммарных воздействий вышеуказанных факторов. Количественные значения этих показателей оцениваются по величине предельных значений касательных напряжений сдвига, при которых взвесь не отрывается от поверхности зерен загрузки и не выносятся из фильтра

$$\tau = 5,1 \frac{a}{p^2} \eta v,$$

где  $a$  — омываемая потоком поверхность в единице объема загрузки,  $m^{-1}$ ;  $\eta$  — динамическая вязкость фильтруемой суспензии,  $kg/(m \cdot c)$ ;  $v$  — скорость фильтрования,  $m/c$ ;  $p$  — пористость фильтрующей загрузки.

Исследования по определению значения предельной скорости фильтрования были проведены на модели КО. После модификации фильтрующей загрузки подали исходную воду одинакового качества. При разной скорости фильтрования определяли количество железа и марганца в фильтрате на модели 3 и количество марганца в фильтрате на моделях 1 и 2, зафиксировав то значение скорости фильтрования (считавшееся предельным), при котором содержание железа в фильтрате уже превышает 0,3 мг/л или содержание марганца — 0,1 мг/л. Результаты исследований показали, что за величину предельной скорости, м/ч, на модели 1 можно принять 2,5, на модели 2 — 3,4 или на модели 3 — 6,5.

Для стандартной загрузки контактных осветлителей величина  $\alpha$  равна  $4,14 \text{ м}^{-1}$ , а динамическая вязкость воды при температуре  $20^\circ\text{C}$  —  $0,00101 \text{ кг}/(\text{м}\cdot\text{с})$ . Следовательно, для условий описанных опытов

$$\tau = 0,0213 \text{ в.} \quad (3.2)$$

В табл. 3.4 представлены значения предельных напряжений сдвига взвеси при модификации загрузки.

Т а б л и ц а 3.4. Значения предельных напряжений сдвига

Способ модификации загрузки	Скорость фильтрования $V$ , м/ч	$\tau$ , Па
1	2,5	$1,5 \cdot 10^{-6}$
2	3,5	$21 \cdot 10^{-6}$
3	6,5	$38 \cdot 10^{-6}$

Как видно из результатов опытов, при третьем методе обработки в толще загрузки образуются наиболее прочные отложения, что позволяет при обработке загрузки железным купоросом и перманганатом калия проводить дальнейшую очистку воды от сероводорода с наибольшей скоростью фильтрования, поэтому дальнейшие исследования проводили последним способом модификации загрузки из кварцевого песка с использованием растворов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ .

В экспериментах, в которых до обработки кварцевого песка вышеуказанным раствором его подвергают действию водного раствора тринатрийфосфата  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (концентрация 0,5–1,5 г/л), на поверхности загрузки образуется пленка раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . При дальнейшей обработке песка раствором железного купороса и перманганата калия пленка раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  препятствует росту зародышевых частиц оксидов, что увеличивает продолжительность фильтровального цикла примерно на 15–20 %.

Дальнейшие исследования эффективности процесса очистки воды от сероводорода фильтрованием через модифицированную загрузку проведены на экспериментальной установке, схема которой описана ранее. Для определения оптимальных концентраций модифицирующих растворов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  кварцевый песок обрабатывали раствором  $\text{FeSO}_4$  определенной концентрации (0,1–1,7 г/л), а затем раствором  $\text{KMnO}_4$  разной концентрации (ориентировочно принимали близкой к стехиометрической). После модификации растворы сливали и определяли в них содержание железа и марганца; фиксировали ту концентрацию раствора  $\text{KMnO}_4$ , при которой содержание этих веществ в растворе после сброса минимально. Соответствующую концентрацию раствора  $\text{KMnO}_4$  считали оптимальной для данной концентрации раствора  $\text{FeSO}_4$ .

Соотношение оптимальной концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$  равно 0,33.

После определения зависимости между концентрацией растворов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  были проведены исследования по определению оптимальных концентраций этих растворов для модификации кварцевого песка. При увеличении концентрации модифицирующих растворов продолжительность фильтроцикла увеличивается, но соответственно увеличиваются и потери напора в фильтрующей загрузке. После определенных концентраций модифицирующих растворов потери напора достигают своей максимальной допустимой величины

$$H_{\text{пр}} = L(1 - n)(\gamma_{\text{з}} - \gamma_{\text{в}}), \quad (3.3)$$

где  $H_{\text{пр}}$  — потери напора;  $L$  — толщина слоя загрузки;  $n$  — пористость чистой загрузки;  $\gamma_{\text{з}}, \gamma_{\text{в}}$  — плотность, соответственно, песка и воды.

При модификации загрузки с концентрациями модифицирующих растворов, г/л;  $\text{FeSO}_4$  — 1,5 и  $\text{KMnO}_4$  — 0,5 — потери напора быстро возрастают. Вышеуказанные концентрации модифицирующих растворов принимали за оптимальные. При дальнейших исследованиях кварцевую загрузку модифицировали раствором  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  концентрацией, соответственно, 1,5 и 0,5 г/л.

### 3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ ШЛАКОВУЮ ЗАГРУЗКУ

#### 3.3.1. Основы применения марганецсодержащих шлаков для очистки подземных вод от сероводорода

Исследования по получению нового фильтрующего материала для очистки воды от сероводорода проводились с целью создания такой загрузки, которая имела бы плотную каталитическую пленку окисления, большую удельную поверхность, удовлетворительную механическую прочность и химическую стойкость подложки. Такой материал был получен обработкой зернистой подложки раствором перманганата калия. В качестве основы использован дробленый марганецсодержащий шлак.

Марганецсодержащий шлак является побочным продуктом производства ферросплавов. Шлаки выплавки ферромарганца различаются по химическому составу в зависимости от принятой технологической схемы производства и применяемых шихтовых материалов. Средний химический состав отвальных шлаков товарного силикомарганца и ферромарганца приведен в табл. 3.5.

После анализа химического состава марганецсодержащих шлаков определяли одно из основных свойств поверхности. — смачиваемость. По этому показателю этот материал является лиофильным, т.е. он хорошо смачивается водой, что является положительным качеством фильтрующего материала.

Т а б л и ц а 3.5. Средний химический состав шлаков силикомарганца и ферромарганца

Вид шлака	Завод ферросплавов	Содержание, %									
		MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe	P	S	C	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O
Силикомарганец	Никопольский	20,52	48,8	8,3	11,8	4,7	0,7	0,01	1,1	0,24	3,5
	Запорожский	20,63	45,6	8,4	16,1	4,8	0,5	0,006	0,9	0,36	2,7
	Зестафонский	20,67	46,0	7,2	19,1	2,2	0,7	0,008	1,3	0,42	2,4
Ферромарганец	Никопольский	19,1	35,1	5,0	36,5	2,9	0,3	0,007	0,7	0,3	-
	Запорожский	14,7	34,9	4,8	39,5	4,6	0,4	0,003	0,83	0,23	-
	Зестафонский	53,1	27,6	5,3	9,1	1,5	0,8	0,012	1,22	0,32	-
	Среднеуглеродистый	41,3	28,4	2,6	22,1	2,5	0,9	0,025	0,03	0,1	-



### 3.3.2. Определение рационального режима модифицирования фильтрующей загрузки из марганецсодержащих шлаков

При модификации фильтрующей загрузки раствором перманганата калия образуется каталитический слой. Количество перманганата калия для модификации зависит от вида и крупности зерен материала.

Величина поверхности зерен загрузки прямо пропорциональна коэффициенту, характеризующему форму зерен загрузки и обратно пропорциональна их крупности. Следовательно, для повышения эффективности процесса необходимо использовать более мелкий зернистый материал с зернами, имеющими развитую поверхность.

Исследования по выбору необходимой концентрации перманганата калия для обработки марганецсодержащего шлака показали следующее.

При увеличении концентрации раствора  $KMnO_4$  снижается продолжительность контактирования с загрузкой. Для обработки загрузки рекомендуется продолжительность контактирования 30–60 мин.

Поскольку модификация фильтрующей загрузки осуществляется раствором перманганата калия, проведены исследования по изучению влияния концентрации этого раствора на необходимый расход реагента. Исследования показали, что увеличение концентрации раствора  $KMnO_4$  до 25 г/л не влияет на массовый расход модифицирующего реагента.

Математическая обработка экспериментальных данных подтвердила вывод о том, что между требуемым расходом модифицирующего реагента  $Q$  и крупностью зерен фильтрующей загрузки  $d$  имеется гиперболическая зависимость:  $Q = 0,049/d$  — для силикомарганца;  $Q = 0,054/d$  — для ферромарганца.

Разница в значениях  $Q$  для двух видов модифицируемых шлаков определяется разницей в значениях коэффициента формы зерен и отличием химического состава этих материалов. Коэффициент формы зерен силикомарганца составляет 1,75, а для ферромарганца — 1,86.

Для загрузки контактных осветлителей при высоте слоя 2,2 м и эквивалентном диаметре зерен 1,15 мм имеем следующие зависимости с учетом насыпной массы материалов (табл. 3.6).

В результате обработки марганецсодержащих шлаков раствором  $KMnO_4$  образуется каталитический слой  $MnO_2$  по окислительно-восстановительной реакции между оксидами марганца и перманганатом калия.

Реакция окисления содержащихся в подложке низших оксидов марганца перманганатом калия протекает быстро и полностью завершается через несколько минут. Следовательно, этот способ также позволяет

Т а б л и ц а 3.6. Расход окислителя на единицу площади контактного осветлителя

Вид материала	Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup>	Объем загрузки, приходящийся на 1 м <sup>2</sup> , м <sup>3</sup>	Расход $KMnO_4$ на 1 м <sup>2</sup> площади контактного осветлителя, кг
Силикомарганец	1520	2,2	1,42
Ферромарганец	1570	2,2	1,62

значительно сократить продолжительность изготовления фильтрующего материала.

Отсутствие стадии ионного обмена между двухвалентным марганцем и зернистой подложкой из марганецсодержащего шлака, а также высокая скорость окислительно-восстановительной реакции между этой подложкой и перманганатом калия позволяют отказаться от традиционного метода ускорения за счет ввода большого избытка окислителя, в данном случае перманганат калия. Таким образом, этот метод позволяет изготовить фильтрующий материал с требуемыми химическими свойствами с помощью только одного реагента — перманганата калия, что повышает технико-экономические показатели и сокращает продолжительность процесса изготовления фильтрующего материала.

Выбранный фильтрующий материал должен соответствовать техническим требованиям по механической прочности и химической стойкости по отношению к обрабатываемой воде. Механическая прочность фильтрующих материалов характеризуется истираемостью и измельчаемостью.

Результаты исследований показали, что марганецсодержащий шлак (силикомарганец) имеет процент истираемости 0,08 и процент измельчаемости 4,2, шлак ферромарганца имеет процент истираемости 0,1 и процент измельчаемости 4,25. Как видно, марганецсодержащие шлаки имеют большую, чем любой доменный шлак, механическую прочность; по истираемости они лучше, чем кварцевый песок, и уступают ему по измельчаемости. По механической прочности марганецсодержащие шлаки удовлетворяют требованиям, предъявляемым к фильтрующим материалам.

Марганецсодержащие шлаки являются химически стойкими материалами.

Исследования на электрокинетические свойства марганецсодержащих шлаков проводили на микроэлектрофоретическом приборе "Цитоферометр Orton". Поверхность марганецсодержащего шлака гетерополярна, имеет положительно и отрицательно заряженные и незаряженные центры. Величина  $\zeta$ -потенциала поверхности для обоих видов шлака имеет отрицательный заряд  $\pm 21$  мВ, величина которого, по сравнению с другими фильтрующими загрузками, например, с кварцевым песком  $\zeta = -172$  мВ, с песком из керамзита  $\zeta = -200$  мВ, с антрацитом  $\zeta = -102$  мВ, мала.

#### **3.4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ МОДИФИЦИРОВАННУЮ ЗАГРУЗКУ И ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА**

Гетерогенная каталитическая реакция всегда проходит, по крайней мере, в пять последовательных стадий: транспортирования реагентов к поверхности катализатора, адсорбция реагентов, каталитическое превращение на поверхности, десорбция продуктов реакции и их транспортирование от поверхности катализатора.

В процессе очистки большую роль играет явление физической сорбции на его поверхности. Благодаря тому, что, кроме самой поверхности фильтрующего материала, в процессе физической сорбции принимает участие тонкодисперсная взвесь сульфида железа, которая образуется в процессе химической реакции при очистке, получается большая поверхность адсорбента; кроме этого, по сравнению с другими адсорбтивами, площадка адсорбента, которую занимает молекула сероводорода не

большая — 0,08—0,1 н · м<sup>2</sup>. Исходя из этого, можно заключить, что значительная часть удаленного сероводорода из воды идет на физическую сорбцию.

Физическая адсорбция вызвана силами молекулярного взаимодействия. Универсальными силами молекулярного взаимодействия являются дисперсионные силы. Молекулы любого адсорбтива обладают флуктуирующими диполями и квадрупольями, вызывающими "мгновенные" отклонения распределения электронной плотности от среднего распределения. При сближении молекул адсорбтива с атомами или молекулами адсорбента движение флуктуирующих диполей приобретает упорядоченный характер, обуславливающий возникновение притяжения между ними. В ряде случаев дисперсионные силы усиливаются электростатическими силами — ориентационными и индукционными. Ориентационные силы возникают при взаимодействии полярных молекул с поверхностью, содержащей электростатические заряды; индукционные — вызываются изменением электронной структуры молекул адсорбтива и адсорбента под действием друг друга, а также возникновением в молекулах адсорбтива дипольных моментов, наведенных зарядами адсорбента или возникновением дипольных моментов в адсорбенте зарядов молекул адсорбтива. Взаимодействие, вызываемое электростатическими силами, зависит от химической природы адсорбтива и адсорбента.

Адсорбция является самопроизвольным процессом и сопровождается выделением тепла. По теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, адсорбция вызывается валентными силами. Адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах, которые существуют на поверхности адсорбента. Вследствие малого радиуса действия адсорбционных сил, которые имею природу, близкую к химической, каждый активный центр, адсорбируя молекулу адсорбтива, становится уже неспособным к дальнейшей адсорбции. В результате этого на поверхности адсорбента может образоваться только мономолекулярный слой адсорбтива.

По теории мономолекулярной адсорбции Поляни, адсорбция обусловлена чисто физическими силами. Адсорбционные силы действуют на сравнительно больших расстояниях, чем размер молекул адсорбтива, и поэтому имеет место полимолекулярная адсорбция.

По теории Брунауэра, Эммета, Теллера (БЕТ), на поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении центров, способных удерживать молекулы адсорбтива. В нижнем слое действуют Ван-дер-Ваальсовы силы (физическая адсорбция) между адсорбентом и адсорбатом, а в вышележащих слоях — силы адсорбционного поля. Каждый вышележащий адсорбционный слой, не связанный непосредственно с адсорбентом, подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

### 3.4.1. Фильтрация через модифицированную кварцевую загрузку

Основным фактором, который влияет на процесс очистки воды от сероводорода по предлагаемой технологии, является содержание самого сероводорода в исходной воде.

Для проведения эксперимента использовали воду с разной концентрацией сероводорода — от 5 до 50 мг/л, а остальные факторы под-

держивались постоянными:  $\text{CO}_2 = 9 \text{ мг/л}$ ,  $\text{pH} = 6,5$ . Скорость фильтрации во всех случаях принимали максимально допустимой.

Кинетика окисления сероводорода при фильтровании воды через модифицированную загрузку по высоте слоя загрузки показана на рис. 3.8. Замеры концентрации растворенного кислорода в воде по высоте слоев загрузки производились параллельно. Начальная концентрация растворенного кислорода в аэрированной воде составляла  $9 \text{ мг/л}$ , а в процессе фильтрации воды через загрузку происходило снижение содержания кислорода по высоте до  $1,2 \text{ мг/л}$ , что свидетельствует о его участии в окислительно-восстановительных процессах в воде (рис. 3.9).

Продолжительность фильтроцикла при разных концентрациях сероводорода в исходной воде показана на рис. 3.10. Продолжительность фильтроцикла изменяется в зависимости от начальной концентрации сероводорода в воде. (первый фактор). Так, при содержании в воде растворенного кислорода  $9 \text{ мг/л}$  и  $\text{pH}$  среды  $6,5$  фильтроцикл от  $8,0$  до  $23,5 \text{ ч}$  (рис. 3.11, а).

Вторым основным фактором является концентрация растворенного кислорода в воде. В исходной воде концентрация растворенного кислорода варьировалась аэрацией воды или добавлением 1%-го раствора сульфида натрия. До поступления воды на контактный осветлитель производят замеры концентраций кислорода в исходной воде с помощью прибора "Оксиметр 1". Увеличение концентрации приводит к увеличению фильтроцикла (рис. 3.11, б).

Значение  $\text{pH}$  среды оказывает существенное влияние на процесс, поскольку может изменить физико-химические и электрохимические показатели образующихся в процессе модификации частиц, а также на

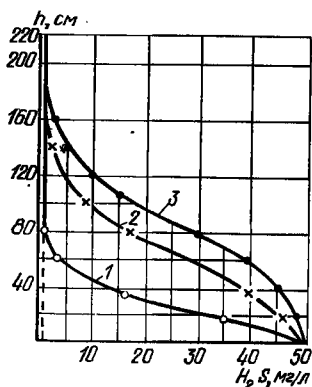


Рис. 3.8. Кинетика окисления сероводорода по высоте фильтрующей загрузки при содержании в исходной воде:  $\text{H}_2\text{S} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $\text{O}_2 = 9 \text{ мг/л}$ ,  $\text{pH} = 8,5$   
1 — в начале опыта; 2 — через 3 ч; 3 — через 8 ч

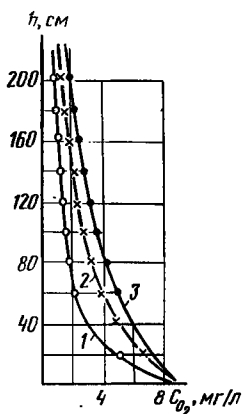


Рис. 3.9. Изменение содержания растворенного кислорода в воде по высоте фильтрующей загрузки при  $(\text{H}_2\text{S})_{\text{исх}} = 20 \text{ мг/л}$   
1 — в начале фильтрации; 2 — через 3 ч; 3 — через 8 ч

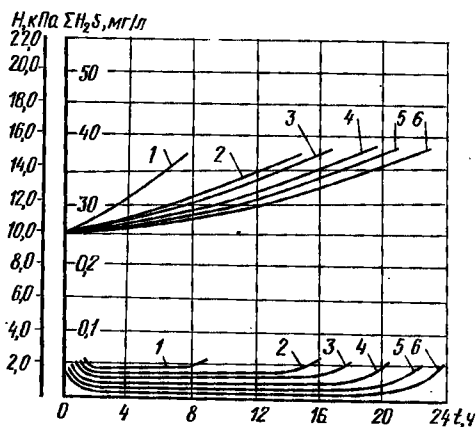


Рис. 3.10. Кинетика окисления сероводорода и изменение потерь напора при фильтровании через модифицированную кварцевую загрузку воды, содержащей сероводород, мг/л 1 — 50; 2 — 40; 3 — 30; 4 — 20; 5 — 10; 6 — 5

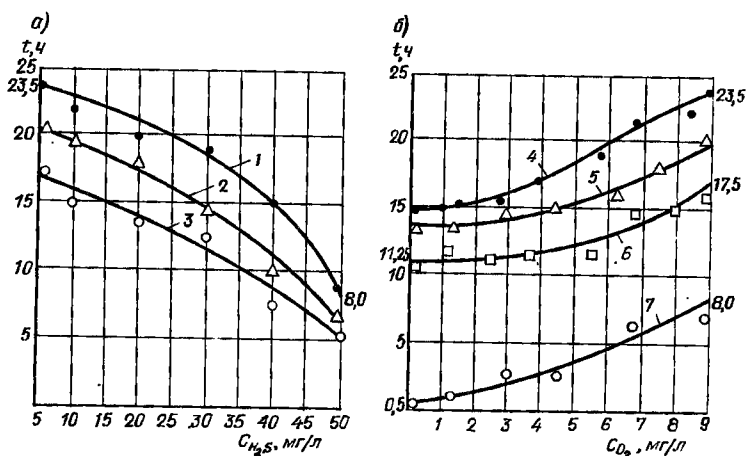


Рис. 3.11. Зависимость фильтроцикла при  $\text{pH} = 6,5$  от исходной концентрации в воде сероводорода (а) и растворенного кислорода (б), мг/л 1 — 9; 2 — 5,2; 3 — 0

кинетику процесса окисления сероводорода (рис. 3.12). Зависимость между продолжительностью фильтроцикла и  $\text{pH}$  среды в интервале 6,5–8,0 обратно пропорциональная. При значении  $\text{pH} = 8,2$  наблюдается самый короткий фильтроцикл.

Анализ химического состава исходной воды и фильтрата производился в процессе фильтрования в течение каждого часа. Определяли все возможные соединения продуктов окисления (табл. 3.7).

Как видно из табличных данных, основными продуктами реакции является элементарная сера и сульфаты, происходит снижение величины  $\text{pH}$  и концентрации растворенного кислорода.

Окислительно-восстановительный потенциал зависит от исходной концентрации сероводорода в воде, от  $\text{pH}$  и концентрации растворенного кислорода. Изменение  $E_{\text{п}}$  потенциала по высоте загрузки в процессе фильтрования показано на рис. 3.14.

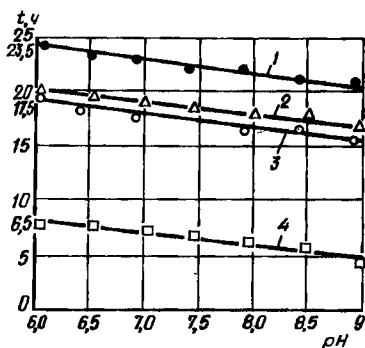


Рис. 3.12. Зависимость между фильтроциклом и рН воды при содержании в ней растворенного кислорода 9 мг/л и концентрации  $H_2S$ , мг/л

1—5; 2—20; 3—30; 4—50

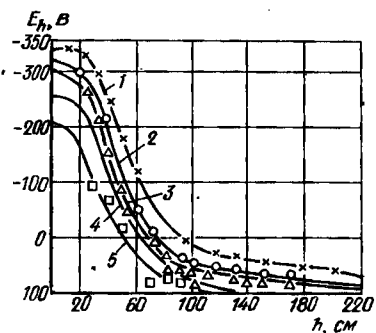
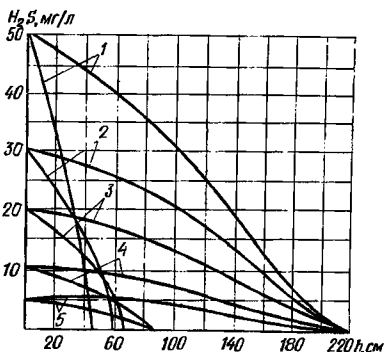


Рис. 3.13. Изменение  $E_h$  воды по высоте фильтрующей загрузки при исходных рН = 6,5 и концентрации  $O_2$  = 9 и  $H_2S$ , мг/л

1—50; 2—40; 3—30; 4—20; 5—5

Рис. 3.14. Кинетика окисления сероводорода по высоте шлаковой загрузки при исходных рН = 6,5, содержании  $[O_2]_{\text{раств}} = 9$  мг/л и концентрации  $H_2S$ , мг/л

1—50; 2—30; 3—20; 4—10; 5—5



Т а б л и ц а 3.7. Изменение качества исходной воды при ее фильтровании через модифицированную кварцевую загрузку

Показатели химического состава

исходной воды				фильтрованной воды			
$\Sigma H_2S$ , мг/л	рН	$O_2$ , мг/л	$SO_4^{2-}$ , мг/л	$\Sigma H_2S$ , мг/л	рН	$O_2$ , мг/л	$SO_4^{2-}$ , мг/л
50	6,5	9,2	8,0	Нет	6,3	0,5	13,0
40	6,6	9,0	8,0	"	6,3	0,8	11,2
30	6,65	9,15	8,0	"	6,45	1,0	10,4
20	6,55	9,2	8,0	"	6,38	1,25	9,45
10	6,5	9,15	8,0	"	6,3	1,3	8,60
5	6,55	9,0	8,0	"	6,3	1,3	8,25

Кроме анализа исходной воды и фильтрата, проводилось исследование образующейся пленки и осадка в результате модификации фильтрующего материала и в процессе обработки воды. Фазовый состав образцов исследовался на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-2 по методу порошка (метод Дебая). В качестве объекта исследования брали осадок из фильтра на разных стадиях очистки воды, частицы которой имели линейные размеры не больше  $10^{-4}$  см.

Дифракционная картина характеризуется уравнением Брэгга

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где  $n$  — порядок дифракции;  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей;  $d$  — межплоскостное расстояние;  $\theta$  — угол скольжения пучей.

Состав вещества определяли сравнением  $d$  (на приборе) и интенсивностей соответствующих линий рентгенограммы с данными эталонных веществ по справочникам. Осадок высушивали при  $105^{\circ}\text{C}$  24 ч. В пресс-форме под давлением 5 МПа получали брикет прямоугольной формы  $5 \times 10 \times 30$  мм и анализировали на рентгеновском дифрактометре общего назначения (табл. 3.8). При увеличении рН среды модифицирующих растворов снижается соотношение между высшими и низшими оксидами марганца, т.е. осадок становится менее активным.

Также анализировали осадок после окончания фильтроцикла. Фазовый состав осадка после окончания фильтрования при  $\Sigma\text{H}_2\text{S} = 20$  мг/л; рН = 7,2;  $\text{CO}_2 = 9$  мг/л следующий, %:

$\text{Fe}_3\text{O}_4 - 10,5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - 11,5$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7,0$ ;

$\text{Mn}_2\text{O}_3 - 5,0$ ;  $\text{MnO} - 7,5$ ;  $\text{S}^0 - 18,5$ ;  $\text{FeS} - 40,0$ .

Как видно из табл. 3.8, в осадке появляются низшие оксиды марганца и элементарная сера и он представляет собой вещество черного цвета.

В результате модификации кварцевого песка растворами  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  на поверхности кварцевого песка образуется пленка черного цвета. Анализ фазового состава кварцевого песка не дает возможности определить состав (все линии на рентгенограмме принадлежат к кварцу), поэтому пленку анализировали следующим образом: высушенный кварц

Т а б л и ц а 3.8. Результаты анализа фазового состояния осадка до начала фильтрования

Химический состав осадка	Содержание, %, при	
	рН = 6	рН = 9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	25,5	25,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$	42,0	39,2
$\gamma \cdot \text{MnOOH}$	8,0	8,5
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	16,5	21,0
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	8,0	6,5

цевый песок с черной пленкой в количестве 200 г помещали на сито с отверстиями диаметром 0,25 мм и встряхивали в течение 30–45 мин. Часть пленки после такой операции отслаивалась от поверхности кварцевого песка, и полученные черные дисперсные частицы анализировали на Дроне. Анализ пленки на кварцевом песке показал следующий ее состав, %:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\delta\text{MnO}_2$  – 21,5;  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  – 18,5;  $\text{MnO}$  – 28,0;  $\text{FeS}$  – 34,0.

#### 3.4.2. Фильтрование через марганецсодержащие шлаки

Исследования по очистке воды от сероводорода фильтрованием через модифицированную шлаковую загрузку были проведены на контактном осветлителе (Г.Т. Коциашвили и др.).

Как отмечалось ранее, шлаковая загрузка имеет ряд преимуществ, по сравнению с кварцевой загрузкой, – большая удельная поверхность, небольшая величина  $\zeta$ -потенциала, хорошая, фильтрующая способность; ее модификация осуществляется применением одного реагента  $\text{KMnO}_4$ , что упрощает технологическую схему. Образующаяся каталитическая пленка представляет собой структурную единую систему, в результате чего она не разрушается в процессе фильтрования и промывки и нет опасности загрязнения фильтрата соединениями марганца. Основными факторами, которые определяют эффективность очистки, являются: содержание сероводорода в воде, концентрация растворенного кислорода в исходной воде, pH среды.

Содержание сероводорода в исходной воде, как показали результаты реногносцировочных исследований, является основным фактором, влияющим на процесс очистки. Исходную воду с содержанием сероводорода от 5 до 50 мг/л фильтровали через модифицированную шлаковую загрузку. С увеличением концентрации сероводорода при одном и том же значении остальных факторов, скорость окисления увеличивается (рис. 3.14). При фильтровании снижается концентрация растворенного в воде кислорода в зависимости от тех же факторов (рис. 3.15). Кинетика окисления сероводорода фильтрованием через модифицированную шлаковую загрузку и изменение потери напора показаны на рис. 3.16. Продолжительность фильтроцикла, зависящая от концентрации сероводорода в исходной воде, показана на рис. 3.17.

Зависимость фильтроцикла от исходной концентрации растворенного кислорода в воде показана на рис. 3.18.

Влияние pH среды на фильтроцикл (рис. 3.19) менее существенно, чем при фильтровании через модифицированную кварцевую загрузку.

Предельная скорость фильтрования должна быть не больше скорости, при которой загрузка переходит во взвешенное состояние, а диспергированные частицы в фильтрате составляют не более 5 мг/л.

На рис. 3.20 показана зависимость мутности фильтрата от скорости фильтрования в начале и в конце фильтроцикла, максимальная допустимая составляет 7 м/ч.

Рентгеноструктурный анализ марганецсодержащих шлаков после их модификации проводился на аппарате ДРОН-2. Для анализа фазового состава каталитического слоя осуществили отделение этого слоя от основного носителя (материал коричневого цвета) ультразвуковой обработкой зерен шлака.



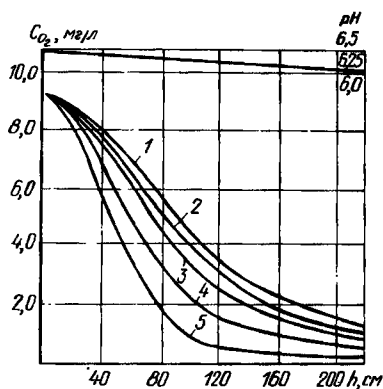


Рис. 3.15. Изменение содержания в воде растворенного кислорода по высоте шлаковой загрузки при исходной концентрации  $H_2S$ , мг/л

1 - 5; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 30; 5 - 50

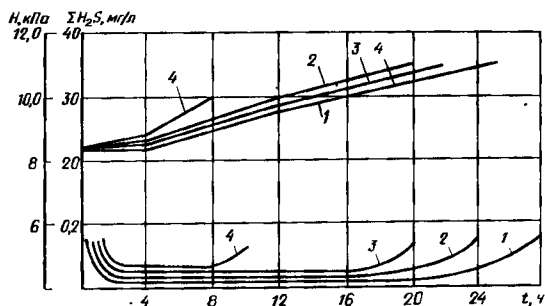


Рис. 3.16. Кинетика окисления сероводорода и изменение потерь напора по высоте шлаковой загрузки при исходной концентрации  $H_2S$ , мг/л

1 - 5; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 50

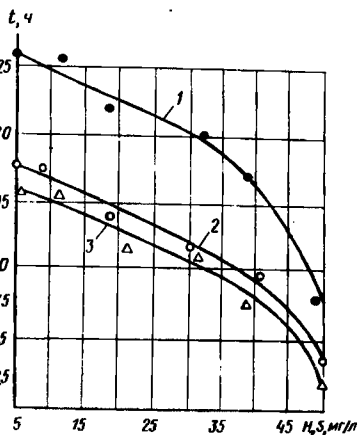


Рис. 3.17. Зависимость фильтроцикла при  $pH = 6,5$  от исходной концентрации  $H_2S$  в воде и содержания в ней растворенного кислорода, мг/л

1 - 9; 2 - 5,8; 3 - 0

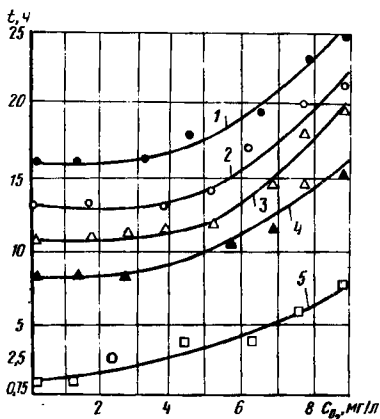


Рис. 3.18. Зависимость фильтроцикла при  $pH = 6,5$  от содержания в воде растворенного кислорода и концентрации  $H_2S$ , мг/л

1 - 5; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40; 5 - 50

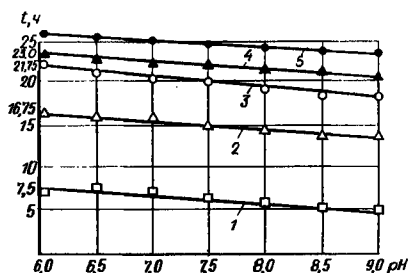


Рис. 3.19. Зависимости  $t = f(\text{pH})$  при содержании растворенного кислорода в воде 9 мг/л и концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ , мг/л  
1 – 50; 2 – 40; 3 – 30; 4 – 20; 5 – 5

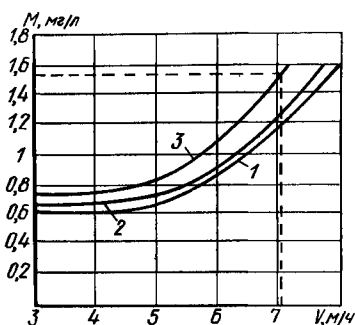
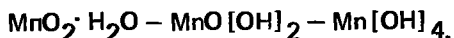
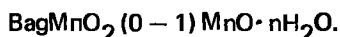


Рис. 3.20. Зависимости  $V = \psi(t)$   
1 – в начале фильтроцикла; 2 – через 8 ч фильтрования; 3 – в конце фильтроцикла

Рентгенограмма осадка отличается от рентгенограммы самого шлака слабо закристаллизованной составляющей – варнадит



Рентгенограммы варнадита, криптомеланов, пиролюзита сходны между собой. Химический состав этих минералов при общем сходстве их структуры, по-видимому, связан с адсорбирующей способностью оксидов марганца



Наличие аморфизованных оксидов марганца подтверждается и электронно-микроскопическим анализом на электронном микроскопе ЭММА.

После фильтрования проводился анализ химического состава исходной и профильтрованной воды (табл. 3.9). Как видно из таблицы, при фильтровании сероводород окисляется до элементарной серы и сульфатов, снижается pH воды и содержание растворенного кислорода.

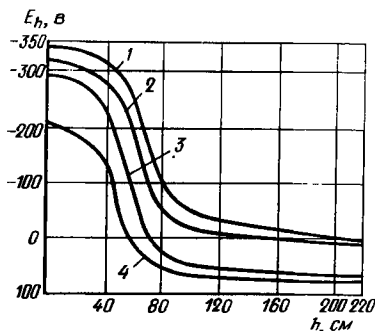


Рис. 3.21. Изменение  $E_h$  воды по высоте шлаковой загрузки при концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ , мг/л  
1 – 50; 2 – 40; 3 – 20; 4 – 5

**Т а б л и ц а 3.9.** Изменение качества сероводородной воды при ее фильтровании через модифицированную шлаковую загрузку

Показатели химического состава							
исходной воды				после контактного осветлителя			
$\Sigma \text{H}_2\text{S}$ , мг/л	pH	$\text{O}_2$ , мг/л	$\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л	$\Sigma \text{H}_2\text{S}$ , мг/л	pH	$\text{O}_2$ , мг/л	$\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л
50	6,5	9,4	54	0	6,1	0,35	57,5
40	6,52	9,25	54	0	6,1	0,5	57,25
30	6,55	9,0	54	0	6,15	0,8	56,80
20	6,5	9,2	54	0	6,15	0,85	55,56
10	6,52	9,15	54	0	6,2	0,9	55,25
5	6,50	9,2	54	0	6,25	1,02	54,20

Для исследований форм оксидов марганца в шлаке проводили анализ химического состава марганецсодержащих шлаков до обработки раствором перманганата калия, после обработки и после контактирования с сероводородной водой. Результаты исследований показали, что в составе шлака изменяются только оксиды марганца, а остальные компоненты остаются неизменными (табл. 3.10).

**Т а б л и ц а 3.10.** Изменение форм оксидов марганца в шлаке

Условия опыта	Содержание в шлаке					
	$\text{MnO}_2$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MnO}_2$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$
До обработки раствором $\text{KMnO}_4$	—	—	2,06	—	—	4,1
После обработки раствором $\text{KMnO}_4$	0,16	0,01	1,89	0,32	0,019	3,76
После фильтрования сероводородной воды	0,14	0,12	1,80	0,26	0,20	3,54
	0,042	0,098	1,92	0,054	0,166	3,88
	0,043	0,096	1,94	0,055	0,166	3,86

**П р и м е ч а н и е.** В знаменателе приведены результаты исследований при pH = 6, а в числителе — при pH = 9.

Анализ химического состава шлака показывает, что в процессе очистки воды от сероводорода происходит восстановление высших форм марганца до низших; эти формы оксидов марганца вновь окисляются только после регенерации загрузки раствором  $\text{KMnO}_4$ . При больших значениях pH среды образуется более активный диоксид марганца.

Окислительно-восстановительный потенциал, в зависимости от исходной концентрации сероводорода в воде, при фильтровании увеличивается от (-2,8) — (-3,0) В до +1,0 В (рис. 3.21).

### 3.5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ МОДИФИЦИРОВАННУЮ ЗАГРУЗКУ

Процесс очистки воды от сероводорода фильтрованием через модифицированную загрузку в основном определяется окислительно-восстановительными реакциями, которые связаны с изменением валентности элементов, участвующих в этих процессах. Окислители и восстановители различают по их химической активности. Сила различных окислителей и восстановителей определяется величиной окислительного потенциала  $E_h$ . Так как наряду с окислителем в растворе всегда присутствует восстановитель, правильнее говорить не об окислительных потенциалах, не об отдельных окислителях или восстановителях, а об окислительно-восстановительных парах или системах. Чем выше окислительный потенциал окислительно-восстановительной пары, тем более сильным окислителем является ее окислительная форма и тем более слабым восстановителем восстановленная форма.

Окислительно-восстановительный потенциал исходной сероводородной воды зависит: от концентрации сероводорода, растворенного кислорода и других соединений в воде, способных отдавать или присоединять электроны и изменять валентность.

А.В. Щербakov, Г.Т. Кочиашвили на основании изучения подземных вод приходят к выводу, что окислительная обстановка должна характеризоваться значениями  $E_h \geq 2,5$  В, окислительно-восстановительная  $E_h = 2,5 - 0$ , восстановительная  $- E_h = 0 - 1,5$  В.

Величину потенциала окислительно-восстановительной системы выражают общим уравнением

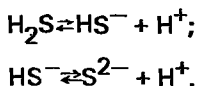
$$E_h = E_{h_0} + \frac{0,0591}{n} \lg \left[ \frac{\text{окисл}}{\text{восст}} \right]. \quad (3.4)$$

В тех случаях, когда переход окислительной формы в восстановленную происходит при участии ионов  $H^+$ , величина окислительно-восстановительного потенциала зависит также и от концентрации ионов

$$E_h = E_{h_0} + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{[\text{окисл}]^a [H^+]^m}{[\text{восст}]^b}, \quad (3.5)$$

где  $E_{h_0}$  — нормальный окислительно-восстановительный потенциал;  $n$  — число электронов (отдаваемых и получаемых);  $[\text{окисл}]$  — концентрация окислителя;  $[\text{восст.}]$  — концентрация восстановителя;  $H^+$  — концентрация ионов водорода;  $a, b, m$  — числовые коэффициенты, соответственно, при окисленной и восстановленной формах и ионе  $H^+$ .

Как известно, формы существования сероводорода в воде зависят от величины рН. В растворе существует следующее равновесие сероводородных соединений:



Количественной характеристикой состояния химического равновесия может быть константа равновесия, которая представляет собой отношение произведения концентрации продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ после достижения равновесия, т.е. скорости прямой и обратной реакций равны друг другу.

Для каждой обратимой реакции при данных условиях константа равновесия является величиной постоянной и характеризует глубину прохождения прямой реакции к моменту наступления равновесия. Она — величина безразмерная, не зависит от концентрации реагирующих веществ и изменяется только с изменением температуры:

$$\frac{[S^{2-}] f_{S^{2-}} [H^+] f_{H^+}}{f_{HS} [HS^-]} = k = 10^{-13}; \quad (3.6)$$

$$\frac{[HS^-] f_{HS^-} [H^+] f_{H^+}}{[HS]} = k_2 = 10^{-7}. \quad (3.7)$$

Из уравнений равновесия (3.7) получаем

$$\lg \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} = -13,9 + \text{pH}. \quad (3.8)$$

Из уравнения (3.8) следует

$$\lg \frac{[HS^-]}{[H_2S]} = -7,0 + \text{pH}. \quad (3.9)$$

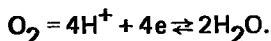
Растворенный в воде сероводород и другие серосодержащие соединения образуют в интервале  $\text{pH} = 5 \dots 9$  окислительно-восстановительные системы.

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы, В, определяется из уравнения

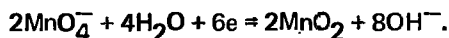
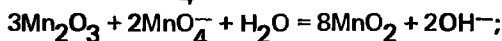
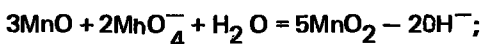
$$E_{h_0} = \frac{\Delta G_{op}}{nF}, \quad (3.10)$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — число Фарадея, равное 5,48 Дж/В;  $\Delta G_{op}$  — стандартная свободная энергия реакции.

Растворенный в воде кислород образует окислительно-восстановительную систему



При модификации марганецсодержащего шлака раствором перманганата калия происходят следующие окислительно-восстановительные реакции:



Анализ уравнений окислительно-восстановительных потенциалов, создаваемых серосодержащими соединениями в воде, показывает, что наиболее вероятными продуктами окисления  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HS}^-$  являются сера и сульфаты.

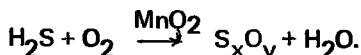
Пользуясь диаграммой  $E_h - \text{pH}$  можно предсказать направление и течение окислительно-восстановительных реакций. Окислителем будет система с более высоким потенциалом.

Исследованиями подтверждается, что двуоксид марганца и кислород в воде способны окислять сероводородные соединения. Окисление низших оксидов до диоксидов, как видно из диаграммы, возможно и растворенным в воде кислородом. Оно проходит медленнее, чем восстановление сероводородными соединениями.

### 3.6. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФИЛЬТРОЦИКЛА ОТ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ МОДИФИЦИРОВАННУЮ ЗАГРУЗКУ

В модифицированной загрузке протекают три основных процесса с участием каталитической загрузки:

1. Процесс каталитического окисления сероводорода, в котором в качестве основного катализатора выступает диоксид марганца:



В зависимости от соотношения концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  и кислорода в исходной воде в результате реакции получаются различные соединения вида  $\text{S}_x\text{O}_y$ : сера ( $y = 0$ ),  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

2. Механическое накопление в порах загрузки продуктов окисления сероводорода, вследствие чего свободная поверхность и каталитическая способность модифицированной загрузки уменьшаются.

3. Восстановление выполняющего основные каталитические функции диоксида марганца до низших оксидов, вследствие чего каталитическая способность загрузки также уменьшается. Окончание фильтроцикла и пророск сероводорода через фильтр могут наступить по двум причинам:

1) Недостаток кислорода для окисления поступающего на фильтр сероводорода. В этом случае сооружение не выходит на стабильный, равновесный режим. Окончание фильтроцикла наступает значительно раньше, чем будет исчерпана каталитическая способность загрузки. Продолжительность фильтроцикла сравнима с продолжительностью прохождения воды через фильтр. Работы сооружения в таком режиме неэкономичны и анализ его практического интереса не представляют.

2) Модификационная загрузка исчерпала каталитические свойства полностью. Случай характеризуется равновесным режимом, когда

весь поступающий сероводород вступает в реакцию окисления. Продолжительность этого режима и определяет фильтроцикл. Нестационарные режимы, характеризующие начальный и конечные периоды работы сооружения, не рассматривались.

Перейдем к рассмотрению равновесного режима.

В момент времени  $t > \tau$  ( $\tau$  — промежуток времени от начала фильтроцикла до наступления равновесного режима) режим характеризуется следующими показателями:

концентрация сероводорода в исходной воде  $C_{H_2S} = \text{const}$ ;

концентрация растворенного кислорода  $C_{O_2} = \text{const}$ .

Так как  $t > \tau$ , то режим стационарный и концентрация образующихся продуктов окисления также будет постоянной. Наиболее важными для дальнейшего течения процесса являются те продукты окисления, которые способны накапливаться в загрузке и снижать ее каталитическую активность. Очевидно, концентрация таких продуктов пропорциональна исходной концентрации сероводорода

$$C_x = d_1 C_{H_2S}. \quad (3.11)$$

Одновременно протекает реакция восстановления диоксида марганца до низших оксидов. Концентрация веществ, участвующих в этом процессе,  $C_y$  также пропорциональна начальной концентрации сероводорода:

$$C_y = \beta C_{H_2S}. \quad (3.12)$$

Ввиду равновесия режима, можно считать коэффициенты  $\alpha_1$  и  $\beta_1$ , не зависящими от времени  $t$ .

Определим, какая часть загрузки истощила свою каталитическую способность, вследствие осаждения в ней продуктов окисления. Очевидно, масса загрузки, потерявшая эту способность к моменту  $t$ , определяется уравнением

$$m_k = \int_0^t m_x(t) dt = \int_0^t v C_x(x) dt = v \int_0^{\tau} C_x(t) dt + v \int_{\tau}^t C_x(t) dt, \quad (3.13)$$

где скорость фильтрования  $v = \text{const}$ .

Здесь первый интеграл характеризует накопление осадка за период неравновесного режима, когда  $C_x$  зависит от продолжительности фильтрования, а второй интеграл — накопление осадка в равновесных условиях. В этом режиме  $C_x$  не зависит от  $t$  и может быть вынесен за знак интеграла. С другой стороны, время  $\tau$  крайне мало, вследствие чего первым интегралом можно пренебречь и с достаточной точностью можно записать

$$m_k = v \int_0^t C_x dt = v C_x \int_0^t dt = v C_x t = \alpha C_{H_2S} v t = \alpha m_{H_2S} t. \quad (3.14)$$

Рассмотрим теперь момент времени  $t + dt$ . За интервал времени  $dt$  в сооружение поступает масса сероводорода

$$dm_{H_2S} = C_{H_2S} v dt. \quad (3.15)$$

При окислении  $H_2S$  образуется масса продукта, способного некапливаться в загрузке

$$dm_x = \alpha_1 dm_{H_2S}^t = \alpha_1 C_{H_2S} v dt. \quad (3.16)$$

Одновременно происходит прирост массы продукта, способного восстанавливать диоксид марганца

$$dm_y = \beta_1 dm_{H_2S} = \beta_1 C_{H_2S} v dt. \quad (3.17)$$

В это время происходит изменения массы активной каталитической загрузки:

за счет накопления осадка в загрузке

$$dm_{k1} = -\alpha_2 dm_x = -\alpha_1 \alpha_2 C_{H_2S} v dt = -\alpha' C_{H_2S} v dt; \quad (3.18)$$

за счет восстановления  $MnO_2$

$$dm_{k2} = -\beta_2 dm_y = -\beta_1 \beta_2 C_{H_2S} v dt = -\beta C_{H_2S} v dt. \quad (3.19)$$

Коэффициенты  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  и  $\alpha' = \alpha_1 \alpha_2$  и  $\beta = \beta_1 \beta_2$  не зависят от продолжительности процесса.

Суммарное снижение массы активной каталитической загрузки

$$dm_k = dm_{k1} + dm_{k2} = -\alpha' C_{H_2S} v dt - \beta C_{H_2S} v dt = -C_{H_2S} v (\alpha' t + \beta) dt. \quad (3.20)$$

Решим полученное дифференциальное уравнение, интегрируя его левую часть по  $m_k$  в пределах от начальной массы активной каталитической загрузки  $M$  до минимального значения массы  $m_{min}$  обеспечивающей равновесный режим (что практически соответствует концу фильтроцикла), а правую часть интегрируем по  $t$  в пределах от начала фильтроцикла  $t = 0$  до его окончания  $t = T$ . Так как  $C_{H_2S}$ ,  $v$ ,  $\alpha'$  и  $\beta$  не зависят от  $t$ . В результате интегрирования имеем

$$M - m_{min} = C_{H_2S} v (\alpha T^2 + \beta T), \quad (3.21)$$

где  $\alpha = \alpha'/2$  — коэффициент.

Прежде чем интерпретировать полученное уравнение, необходимо более внимательно рассмотреть физический смысл коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ .

Коэффициент  $\alpha$  входит в уравнение, описывающее процесс накопления в загрузке продуктов окисления  $H_2S$ , и, в первую очередь, характеризует условия образования и осаждение таких продуктов. Очевидно, что этот коэффициент существенно зависит от соотношения концентраций  $C_{H_2S}$  и  $C_{O_2}$ . Чем выше содержание кислорода в воде относительно сероводорода, тем глубже идет окисление и тем



меньше образуется продуктов, способных осаждаться в загрузке.

Аналогично коэффициент  $\beta$ , входящий в уравнение (3.21) процесса восстановления  $MnO_2$ , зависит от тех же концентраций. Так как восстановление  $MnO_2$  идет в процессе окислительно-восстановительных реакций, большой избыток  $O_2$  будет тормозить эту реакцию. Поэтому в рассматриваемом процессе коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  являются не константами, а функциями

$$\alpha = f_1(C_{H_2S}, C_{O_2}), \beta = f_2(C_{H_2S}, C_{O_2}). \quad (3.22)$$

Уравнение, описывающее процесс истощения каталитической способности модифицированной загрузки в процессе окисления сероводорода и связывающее продолжительность фильтроцикла  $T$  с концентрациями сероводорода, кислорода, скоростью фильтрования и массой (концентрацией) загрузки, примет вид

$$(M - m_{\min}) / (C_{H_2S}^v) = f_1(C_{H_2S}, C_{O_2}) T^2 + f_2(C_{H_2S}, C_{O_2}) T. \quad (3.23)$$

Из полученного уравнения видно, что зависимость фильтроцикла  $T$  от скорости фильтрования  $v$  гиперболическая, а от массы модифицированной загрузки  $m$ , значит, от концентрации модифицирующих растворов степенная с показателем степени  $0,5 < \gamma < 1$ . Зависимость  $T$  от исходных концентраций  $C_{H_2S}$  и  $C_{O_2}$  более сложная за счет того, что эти параметры входят в неизвестные функции  $f_1$  и  $f_2$ . Определение вида функции  $f_1$  и  $f_2$  требует детального математического описания процессов, протекающих в загрузке, что связано с определенными трудностями, поэтому поиск вида этих функций целесообразнее вести на основе экспериментов. Тем не менее, исходя из природы коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ , вытекает, что зависимость  $T(C_{O_2})$  должна быть

монотонно возрастающей, а из уравнения (3.23) видно, что зависимость  $T(C_{H_2S})$  представляет собой гиперболу с некоторыми искажениями, определяемыми видом функций  $f_1$  и  $f_2$ .

### 3.6.1. Уточнение зависимости продолжительности фильтроцикла от основных параметров процесса и концентрации сероводорода

В формуле (3.23) для продолжительности фильтроцикла зависимость  $f_1$  описывает процесс образования серы в результате окисления  $H_2S$  и осаждение ее в толще модифицированной загрузки. Чем выше  $C_{H_2S}$  и чем меньше  $C_{O_2}$ , тем больше образуется серы и тем больше значение функции  $f_1$ .

Функция  $f_2$  характеризуется скоростью восстановления диоксида марганца сероводородом в загрузке и определяется избытком против стехиометрического. В случае избытка кислорода процесс восстановления  $MnO_2$  замедляется, т.е. при превышении  $C_{O_2}$  над стехиометрическим  $f_2$  стремится к нулю.

Для определения вида функций  $f_1$  и  $f_2$  и вычисления входящих в них параметров были поставлены эксперименты, в которых параметры  $C_{H_2S}$  и

$C_{O_2}$  изменялись в широких пределах, а остальные параметры (скорость фильтрования и концентрация модифицирующего раствора) поддерживались постоянными на технологически выгодных уровнях, т.е.  $(M - m) / \sqrt{v} = \text{const} = k$ .

Отсюда исследуемое уравнение приобрело вид

$$f_1(C_{H_2S}, C_{O_2})T^2 + f_2(C_{H_2S}, C_{O_2})T - \frac{k}{C_{H_2S}} = 0. \quad (3.24)$$

Полученное уравнение представляет собой уравнение второй степени относительно функции отклика  $T$ . Выражая отсюда  $T$  и отбрасывая отрицательный корень, имеем

$$T = \frac{-f_2(C_{H_2S}, C_{O_2}) + \sqrt{f_1^2(C_{H_2S}, C_{O_2}) - \frac{4k}{C_{H_2S}} f_1(C_{H_2S}, C_{O_2})}}{2f_1(C_{H_2S}, C_{O_2})}$$

или

$$T = \frac{f_2(C_{H_2S}, C_{O_2})}{f_1(C_{H_2S}, C_{O_2})} + \sqrt{\frac{f_1^2(C_{H_2S}, C_{O_2}) - \frac{4k}{C_{H_2S}} f_1(C_{H_2S}, C_{O_2})}{4f_1^2(C_{H_2S}, C_{O_2})}} \quad (3.25)$$

Как видно из уравнения (3.26), функция отклика  $T$  состоит из двух составляющих, каждая из которых отражает взаимосвязь процессов осаждения серы в загрузке и истощение ее каталитической способности вследствие восстановления  $MnO_2$ . Естественно предположить, что одна из этих составляющих имеет гиперболический вид, характерный для продолжительности фильтроциклов. Вид второй составляющей более сложен, так как должен зависеть от соотношения продуктов, образующихся при окислении сероводорода. В дальнейшем в качестве этой составляющей была рассмотрена функция вида

$$\left(1 + \frac{C_{H_2S} \cdot C_{O_2}}{b_1}\right)^{1.5} \frac{b_3}{C_{H_2S}^2 - b_4 C_{H_2S} + b_5}, \quad (3.26)$$

а поиск зависимости продолжительности фильтроцикла от концентрации кислорода и сероводорода осуществлялся в виде

$$T = \left(1 + \frac{C_{H_2S} \cdot C_{O_2}}{b_1}\right)^{1.5} \left( \frac{b_3}{C_{H_2S}^2 - b_4 C_{H_2S} + b_5} + \frac{b_2}{C_{H_2S}^{0.5}} \right). \quad (3.27)$$

Для определения констант  $b_1, b_2, b_3, b_4$  и  $b_5$ , входящих в уравнение (3.27), было проведено несколько серий экспериментов на двух загрузках, при этом концентрации реагирующих веществ, мг/л, изменялись в следующих пределах:  $C_{H_2S}$  от 5 до 50,  $C_{O_2}$  от 0 до 9. Для определения

неизвестных параметров  $b_j$  был избран метод, основанный на известных схемах планирования эксперимента при решении оптимизационных задач в многомерном пространстве изучаемых факторов. В данном случае такими факторами являются параметры  $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ , а условие оптимизации, в отличие от методе наименьших квадратов, определяется выражением

$$u = \sum_{k=1}^N \xi_k^2 = \sum_{k=1}^N (T_k^{\text{изм}} - T_k^{\text{расч}})^2 \rightarrow \min. \quad (3.28)$$

Решение задачи этим методом достигается пошаговым приближением к условию (3.28). Шаговая стратегия исключает необходимость решения нелинейных систем уравнений и позволяет использовать достаточно простые вычислительные алгоритмы и программы.

Для расчетов по описанному алгоритму на ЭВМ составили программу на интерактивном алгоритмическом языке ФОКАЛ. Программа была реализована в операционной систем DIASP на малой ЭВМ типа СМ-3.

### 3.7. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ МОДИФИЦИРОВАННУЮ ЗАГРУЗКУ

На рис. 3.23 представлена технологическая схема установки по очистке воды от сероводорода с помощью модифицированных загрузок.

Модификация загрузки контактного осветлителя осуществляется следующим образом: сначала подается 1,5 г/л раствора  $Fe_2SO_4$  и после заполнения им половины емкости контактного осветлителя в загрузку подается 9,5 г/л раствора  $KMnO_4$  до полного заполнения осветлителя. После 15-минутного контактирования загрузки с модифицирующими растворами отработанный раствор сбрасывается в отстойник, а на контактный осветлитель подается исходная вода. В результате окисления сероводородных соединений в загрузке образуются окислы железа и марганца и элементарная сера, а очищенная вода подается потребителю. По окончании фильтроцикла осуществляется промывка фильтрующей загрузки и ее очередная модификация, а промывная вода возвращается в отстойник, где происходит ее осветление в тонком слое.

При использовании в качестве загрузки контактных осветлителей шлака можно отказаться от применения бака для приготовления раствора  $FeSO_4$ , а модификация загрузки осуществляется только раствором  $KMnO_4$ .

Основным сооружением технологической схемы является эффективное сооружение — контактный осветлитель. Движение воды, содержащей сероводород, в направлении убывающей крупности зерен загрузки в контактном осветлителе соответствует сущности процесса очистки воды.

Приготовление модифицирующих растворов происходит в емкостных аппаратах с механическим побуждением. Дозировка реагентов осуществляется дозаторами для сыпучих материалов типа ДН7. Растворение реагентов происходит в горячей воде при температуре 50—65°C.

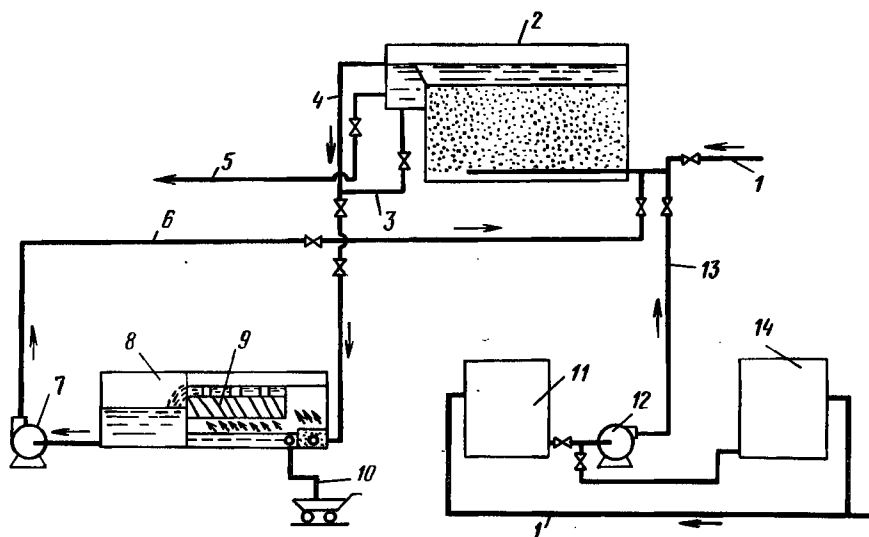


Рис. 3.22. Технологическая схема очистки воды от сероводорода фильтрованием через модифицированную кварцевую загрузку  
 1 и 5 — подача исходной и отвод очищенной воды; 2 — контактный осветлитель; 3 — сброс растворов после модификации загрузки; 4 — перелив; 6 — подача промывной воды от насоса; 7, 8 — резервуар промывной воды с тонкослойными модулями; 9, 10 — утилизация осадка; 11 и 14 — бак для приготовления раствора  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{FeO}_4$ ; 12 — насос-дозатор для подачи модифицирующих растворов по равганто-проводу; 13 — подача раствора перманганата калия

После модификации кварцевой загрузки модифицирующие растворы  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  поступают в резервуар промывной воды после механической очистки, а при модификации шлаковой загрузки модифицирующий раствор  $\text{KMnO}_4$  собирается в бак для повторного использования. Вода от промывки загрузки контактного осветлителя в обеих технологических схемах после механической очистки от взвешенных частиц поступает в резервуар промывной воды.

В связи со спецификой работы фильтровальных сооружений, связанной с их периодической промывкой, для обработки промывных вод с целью их повторного использования целесообразно использовать сооружения периодического действия. Проточные сооружения с постоянной гидравлической нагрузкой в данном случае экономически невыгодны, так как в этом случае необходимы строительство промежуточных накопительных емкостей и организация перекачки промывной воды. Перекачка центробежными насосами воды, содержащей малопрочную взвесь, вызывает ухудшение седиментационных свойств этой взвеси и соответственно затрудняет ее последующую обработку.

Наиболее простым и практически реализуемым является метод обработки промывных вод отстаиванием. Повышение производительности отстойников может быть осуществлено за счет их оборудования тонкослойными модулями. Так, использование ламелей позволяет значитель-

но интенсифицировать работу отстойников за счет ламинизации потока осветляемой воды и снижения времени отстаивания.

В подземных водах содержание растворенного кислорода часто меняется от 0 до предельного, поэтому аэрация воды с целью обогащения воды кислородом воздуха будет способствовать увеличению фильтрационного цикла.

Анализ предлагаемых технологических схем показывает, что применение их в технологии очистки воды от сероводорода не требует столь тщательного наблюдения за их работой. Эксплуатация сооружений заметно упрощается, повышается качественная характеристика воды, сокращается численность обслуживающего персонала (так как технологическая схема одноступенчатая), исключаются сооружения по доочистке воды.

За период 1982—1984 гг. были проведены исследования по очистке подземных вод от сероводорода фильтрованием через модифицированную загрузку на существующем водоочистном комплексе в г. Ульяновске.

Подземная вода (табл. 3.11) по существующей схеме очистки подавалась на водочистный комплекс, производительностью 75 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Очистная станция была запроектирована институтом Союзводоканалпроект в 1977 г. В период проектирования исходная вода характеризовалась повышенным содержанием железа, а соединения марганца и сероводорода отсутствовали. Технологическая схема предусматривала упрощенную аэрацию и фильтрование через кварцевый песок. Спустя несколько лет, качество исходной воды ухудшилось в результате увеличения производительности комплекса, которое вызвало перемешивание разных пластовых вод в радиусе питания водозаборных сооружений и в воде появились сероводород (резкий запах) и соединения марганца. В данный момент также наблюдаются сезонные изменения качества воды, в основном по показателям сероводородных соединений. Например, в течение летнего периода содержание сероводорода в исходной воде составляет 1,65—2,0 мг/л, а в зимний период повышается и достигает 7—12 мг/л.

Многолетние наблюдения за качеством как исходной, так и отфильтро-

Т а б л и ц а 3.11. Анализ физико-химических свойств воды до и после ее обработки

№ п.п.	Показатели качества воды	Количество	
		в исходной воде	в фильтрате
1	Запас 20°С, балл	3	1
2	Привкус 60°С, балл	3	1
3	Цветность, град	5	20
4	Мутность, мг/л	0,2	1,5
5	Щелочность, мг·эquiv/л	6,3	5,8
6	Общая жесткость, мг·эquiv/л	6,5	6,5
7	Содержание, мг/л:		
	растворимого кислорода	1,0	6,5
	хлоридов	5	8
	сульфатов	7	10
	железа	4,5	0,8—1,5
	марганца	0,8—1,2	0,8
	сульфидов	1,65—12	0—1,5
	нитратов	0,11	0,11
	фтора	0,3	0,3
	сухого остатка	250	250
8	pH	6,05—7,8	6,05—7,8

ванной воды показали, что фильтрат не соответствует ГОСТ 2874—82 "Вода питьевая". Анализ химического состава воды по отдельным фильтратам показывает, что вода является кондиционной в течение 1 ч.

Низкий эффект работы очистных сооружений можно объяснить следующими причинами. После аэрации исходной воды соединения железа окисляются и вступают в реакцию с сероводородом, образуются тонкодисперсная взвесь соединения сульфида железа FeS и черная пленка этого соединения вокруг зерен кварцевого песка. Пленка сульфида железа адсорбирует сероводородные соединения, но не может повлиять на скорость окисления марганца. Хорошие условия создаются для развития некоторых видов бактерий, которые в свою очередь создают восстановительные условия для соединений окисленных форм железа, что и подтверждает появление двухвалентного железа в фильтрате.

На комплексе провели исследования по очистке воды данного состава с применением модифицированной кварцевой загрузки.

Исходную воду подавали на контактный осветлитель, который имел кварцевую загрузку с зернами диаметром 0,6×2,0 мм. Исходная вода в одном случае сразу подавалась на контактный осветлитель а в другом — до поступления на контактный осветлитель обогащалась кислородом воздуха. В качестве модифицирующих растворов применяли растворы железного купороса концентрацией 1,5 г/л и пермангената калия — 0,5 г/л. На контактный осветлитель подавалась исходная вода, концентрация растворенного кислорода в которой составляла 1 мг/л; после эжектирования исходной воды концентрация растворенного кислорода повышалась до 9,8 мг/л. Результаты анализа качества воды после фильтрования через модифицированную загрузку показали, что оба контактных осветлителя удаляют полностью железо и сероводород, а марганец соответственно задерживается на 30 и 50 % исходного содержания в воде. Продолжительность фильтроцикла при схеме эжектирование — фильтрование через модифицированную загрузку составляет 29 ч, а без эжектирования — 12 ч по показателям  $Fe_{\text{общ}}$ .

Основными продуктами реакции по предлагаемой технологии является сульфид железа, элементарная сера, гидроксид марганца. Очищенная вода не имеет запаха, привкуса. Мутность воды меньше 0,5 мг/л. Жесткость воды и величина pH практически не изменяются, происходит некоторое снижение щелочности исходной воды в процессе фильтрования.

Результаты исследований по применению модифицированной загрузки для очистки воды данного качества показали высокую эффективность данного способа.

#### 4. ДЕФТОРИРОВАНИЕ ВОДЫ

Одним из показателей качества природных вод является содержание в них фтора. Попадая в растения, животных и человека фтор взаимодействует с железом, марганцем, никелем и другими химическими элементами и образует комплексные соединения, которые депрессируют ферменты, нарушают обмен веществ и дыхания. В результате замещения фтором гидроксил-ионов в гидроксилатаптите — основной составляющей костной ткани — возникают различные заболевания скелета у животных и флюороз у человека. При длительном поступлении в организм человека фтористые соединения оказывают токсическое воздействие на

сердечно-сосудистую и центральную нервную системы и на работу печени, почек, щитовидной железы. Именно поэтому в СССР и других странах нормативные документы регламентируют содержание фтора в питьевой воде 0,7 . . . 1,5 мг/л. Источники водоснабжения, базирующиеся на подземных водах с повышенным содержанием фтора, приведены в табл. 4.1.

Т а б л и ц а 4.1. Распространение фторсодержащих вод

Республики	Количество фторсодержащих водоисточников, %			Максимальная концентрация фтора в воде, мг/л
	всего	с концентрацией фтора, мг/л		
		1,5—2	более 2	
РСФСР	16	4	12	10,95
УССР	11	4	7	9,0
БССР	10,5	3,5	7	4,0
МССР	53	11	42	12,0
КвзССР	11	7	4	4,8
АзССР	2	2	—	2,0
ЭССР	11	5	6	6,0
ЛитССР	10	4	6	6,5

#### 4.1. МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ДЕФТОРИРОВАНИЯ ВОДЫ

До последнего времени методы дефторирования воды, по существу, сводятся к введению в обрабатываемую воду фторсорбирующих реагентов, либо к фильтрованию через загрузки, на поверхности которых протекают с различной эффективностью процессы сорбции фтора и ионного обмена фтор-иона на селективный к нему енионит. В ряде случаев для дефторирования воды используют сорбционные свойства гидроксидов магния и алюминия.

##### 4.1.1. Классификация методов дефторирования природных вод

Для выделения фтора из природных вод применяют различные методы очистки, которые можно разделить на две группы:

сорбция фтора на хлопьевидном осадке, который получают либо обработкой воды различными реагентами, либо анодным растворением металлургических электродов;

извлечение фтора за счет фильтрования воды через фторселективные материалы.

Кроме того, имеются сведения о дефторировании природных вод вымораживанием, электродиализом и другими малораспространенными методами водоподготовки.

##### 4.1.2. Сорбция фтора хлопьевидным осадком

###### *Дефторирование воды оксигидратом магния*

Оксигидрат магния, образующийся при обработке магнийсодержащей воды известью, способен сорбировать фтор. Сорбция фтора при избытке солей магния в воде происходит за счет образования фторида или аксифторида магния. При недостатке в обрабатываемой воде ионов магния

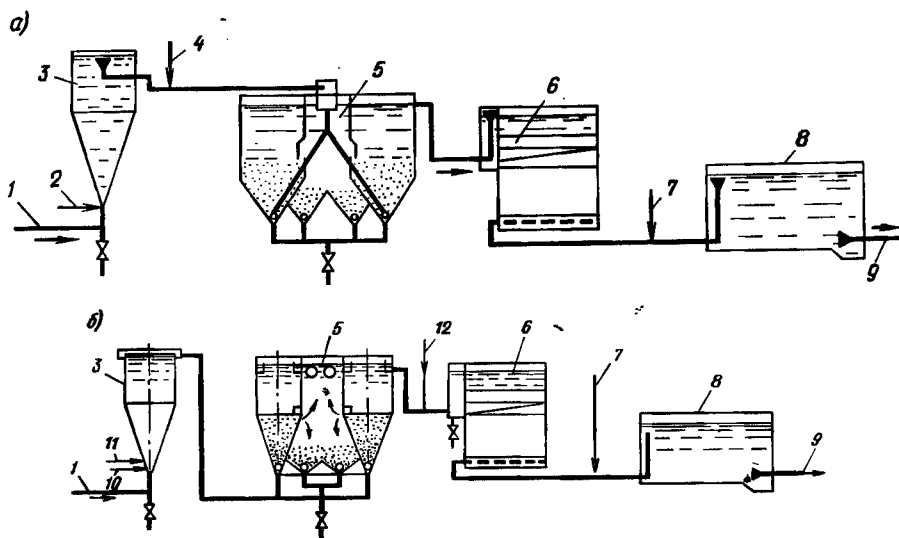


Рис. 4.1. Технологические схемы дефторирования воды оксигидратом магния (а) и солями алюминия (б)

1 и 9 — подача исходной и отвод обезфторенной воды; 2 — ввод щелочного реагента; 3 — смеситель; 4 — ввод солей магния; 5 — осветлитель со взвешенным осадком; 6 — фильтр; 7 — ввод хлора; 8 — резервуар чистой воды; 10 — подача кислоты; 11 — подача алюмосодержащего коагулянта; 12 — подача щелочного реагента

в нее вводят какую-либо магнийсодержащую соль. В среднем на 1 мг удаляемого фтора необходимо около 2 мг-экв магния. Исследования во ВНИИ ВОДГЕО показали, что дефторирование оксигидратом магния и его осаждение наиболее эффективно протекает при  $\text{pH} = 9,4 \dots 10,4$ . Для регулировки активной реакции среды в воду рекомендуется добавлять известь.

Технологическая схема удаления фтора из воды с применением оксигидрата магния представлена на рис. 4.1, а. Для более полного использования сорбционной емкости оксигидрата процесс ведут во взвешенном слое осадка, высота которого должна быть не менее 2 м, а затем воду направляют на скорые осветлительные фильтры для удаления из нее неосевших хлопьев осадка.

При проектировании установок следует учитывать то, что образующийся осадок обладает очень низкой гидравлической крупностью, поэтому скорость восходящего потока в осветлителях следует принимать не более  $0,2 \dots 0,3$  мм/с. На последней стадии обработки требуется стабилизация воды путем ее подкисления, так как процесс дефторирования осуществляется в щелочной среде ( $\text{pH}$  более 9,5).

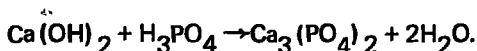
#### Удаление фтора трикальцийфосфатом

Исследованиями во ВНИИ ВОДГЕО было установлено, что свежесформованный трикальцийфосфат связывает фтор в малорастворимое соединение. При этом на 1 мг удаляемого фтора расходуется  $23 \dots 30$  мг



трикальцийфосфата. Для наиболее полного использования сорбционной емкости трикальцийфосфата процесс дефторирования, как и в случае применения солей магния или алюминия, целесообразно вести во взвешенном слое осадка. Скорость восходящего потока не должна превышать 0,6 . . . 0,8 мм/с, так как в противном случае будет происходить вынос легких хлопьев осадка. Технологическая схема обесфторивания воды трикальцийфосфатом аналогична представленной на рис. 4.1.

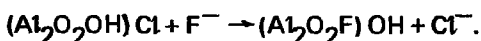
Исходную воду обрабатывают известковым молоком и ортофосфорной кислотой. При непрерывном перемешивании воды и реагентов в смесителе происходит образование трикальцийфосфата



В осветлителях во взвешенном слое осадка на поверхности хлопьев трикальцийфосфата адсорбируется фтор. Окончательная доочистка воды завершается на фильтрах.

### *Дефторирование воды солями алюминия*

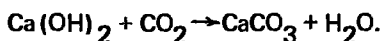
В отечественной практике водоподготовки основными реагентами, применяемыми для дефторирования природных вод, являются соли алюминия, сульфат, основные хлориды алюминия, алюминат натрия и другие алюмосодержащие реагенты были проверены в разное время. При введении в воду алюмосодержащих коагулянтов одновременно с образованием оксигидрата алюминия происходит извлечение фтора. Сведения о механизме сорбции фтора гидроксидом алюминия весьма противоречивы. Чаще всего закрепление фтора на поверхности оксигидрата алюминия объясняют образованием малорастворимых фторидов, хемосорбцией на хлопьях осадка в виде  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}$  и адсорбционно-обменными реакциями.



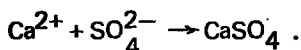
По мнению И.Г. Фаткулина, сорбция фтора происходит не в виде простых анионов, а в виде сложных катионных комплексов, образующих мостиковые (координационные) связи с положительно заряженной поверхностью гидроксида алюминия. Кроме того, при осаждении хлопьев оксигидрата алюминия возможно соосаждение или частичный захват осадком фтор-ионов. По данным МИСИ им. В.В. Куйбышева, наиболее полное извлечение фтора из воды солями алюминия происходит в слабокислой среде. По данным ВНИИ ВОДГЕО, при понижении pH с 8,0 до 4,5 удельный расход коагулянта на 1 мг удаляемого фтора снижается почти в два раза.

Оптимальное значение pH, при котором должно происходить образование максимального количества  $\text{AlF}_2^+$ , рассчитанное нами исходя из констант нестойкости алюмофторидных и гидроксокомплексов алюминия, составляет 4,3 . . . 4,5. Однако в данных условиях удалить осаждением фторидные соединения только за счет использования солей алюминия очень сложно, так как в кислой среде продукты реакции — алюмосодержащие соединения — находятся в растворенном состоянии. Поэтому для образования твердой фазы сорбента — гидроксида алюминия — и сорбции на ней фтора процесс проводят, как правило, при pH = 6,4 . . . 7,0.

Технологическая схема дефторирования воды солями алюминия (рис. 4.1, б) может быть использована при любой производительности установки. При проектировании установок дефторирования с использованием сернистого алюминия необходимо учитывать не только содержание фтора в исходной воде, но и другие качественные показатели; концентрацию сульфатов, общее солесодержание, щелочность, стабильность. При введении больших доз коагулянта возможно: превышение предельно допустимой концентрации сульфатов в фильтрате; замедление гидролиза и хлопьеобразования вследствие недостаточного щелочного резерва воды, повышение агрессивности и коррозионной активности воды в результате подкисления солями коагулянта (сернистого алюминия). После расчетной проверки или технологических исследований, проведенных непосредственно у источника водоснабжения, в случае необходимости, осуществляют подщелачивание воды содой или известью, так как выделяющийся при гидролизе диоксид углерода переходит в малорастворимое соединение



Сульфаты удаляются из системы за счет образования и осаждения гипса



Предотвратить чрезмерное снижение pH и обогащение воды сульфатами можно использованием оксихлоридов алюминия.

Следует отметить, что при обработке подземных вод солями алюминия главным недостатком является образование чрезвычайно легких хлопьев гидроксида алюминия, которые выносятся из отстойных сооружений, быстро забивают фильтры и этим ухудшают качество фильтрата. Кроме того, из-за отсутствия в подземных водах мелкодисперсных примесей или других центров формирования осадка хлопьеобразование протекает очень вяло. Для интенсификации данного процесса требуется введение в воду повышенных доз коагулянта, но при этом может произойти пересыщение воды соединениями алюминия, которые не полностью удаляются при отстаивании и фильтровании. Возникает опасность последующего отложения ("отлежки") алюмосодержащих соединений в трубах и резервуарах.

Эксперименты, проведенные в МИСИ С.В. Ломако, показали, что использование тонкослойного осаждения, рециркуляции осадка и добавления флокулянтов позволяют несколько увеличить гидравлическую крупность взвеси и повысить эффективность осаждения хлопьеобразного осадка. Интенсифицировать хлопьеобразование можно также введением в обрабатываемую воду искусственных замутнителей. По проекту Молдгипрогражданстрой была построена дефторизирующая установка с использованием в качестве искусственного замутнителя бентонитовой глины (рис. 4.2). Исходную воду из скважины подают в воздухоотделитель, а затем в смеситель, перед подачей в который в нее вводят сернистый алюминий и с небольшим интервалом суспензию бентонитовой глины. Для получения бентонитовой суспензии предусмотрены специальные затворные и расходные баки. Смешанная с реагента-

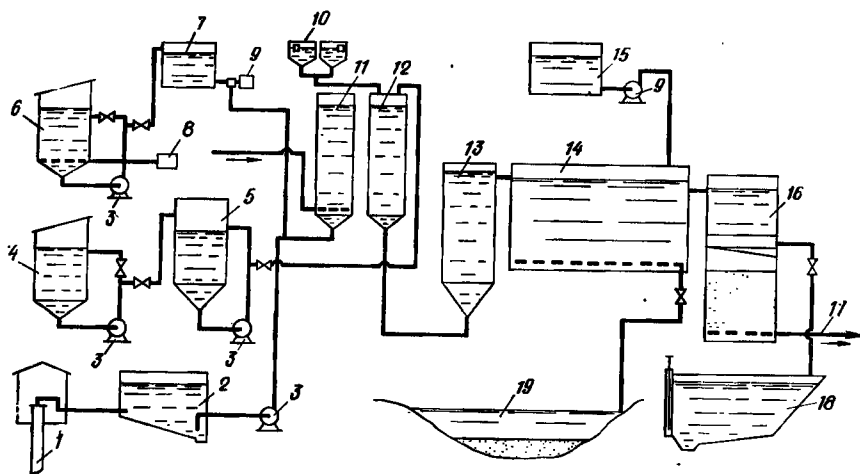


Рис. 4.2. Технологическая схема дефторирования подземных вод с использованием замутнителей

1 — скважина; 2 — резервуар-накопитель; 3 — насос; 4, 5, 6, 7 — растворно-расходные баки коагулянта и замутнителя; 8 — компрессор; 9 — насос-дозатор; 10 — хлораторная установка; 11 — воздухоотделитель; 12 — смеситель; 13 — камера хлопьеобразования; 14 — горизонтальный отстойник; 15 — известковое хозяйство; 16 — фильтр; 17 — отвод дефторированной воды; 18 — сооружение повторного использования промывных вод; 19 — шлакоаккумулятор

ми вода поступает в камеру хлопьеобразования и далее в горизонтальные отстойники, после которых пропускается через скорые фильтры.

Исследования, проведенные на этой установке Я.Л. Файншилем, показали, что снижение содержания фтора в исходной воде с 4,0 . . . 3,6 до 1,2 . . . 1,3 мг/л происходит при дозе сернокислого алюминия 300 мг/л и расходе бентонита 150 мг/л. Концентрация алюминия в фильтрате при этом не превышает ПДК. Однако и при введении замутнителя, несмотря на улучшение хлопьеобразования и утяжеление получаемых хлопьев, расход коагулянта (солей алюминия) очень высок — 33 кг  $Al_2O_3$  на 1 мг удаляемого фтора. Кроме того, подготовка искусственного замутнителя усложняет технологическую схему водоочистки, так как требуется сооружение дополнительных затворных и расходных баков с системами перемешивания и дозирования глинистой суспензии.

Специфические свойства бентонитовых глин (природных сорбентов) — большая удельная поверхность, способность к сорбции и катионообмену — позволили В.В. Лазареву предложить иной метод их использования при дефторировании подземных вод. Рекомендуется использовать алюмомодифицированные бентониты, т.е. бентониты, активированные солями алюминия. Экспериментальные исследования, проведенные как на искусственно приготовленной, так и на природной фторсодержащей воде в производственных условиях, показали, что после модификации бентонитовые глины обладают высокой сорбционной емкостью по фтору.

Натурные испытания по дефторированию подземных вод с использованием алюмомодифицированных бентонитов были осуществлены на

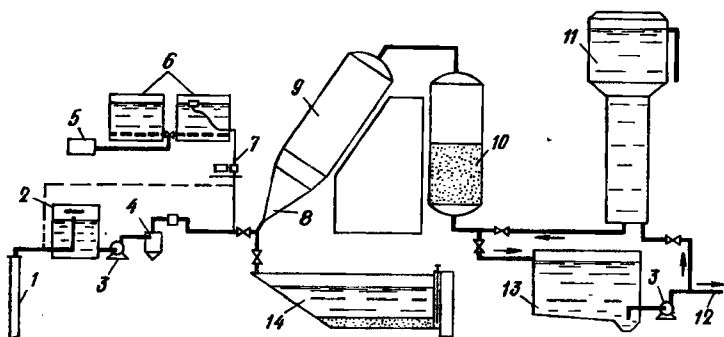


Рис. 4.3. Технологическая схема дефторирования подземных вод на установке типа "Струя"

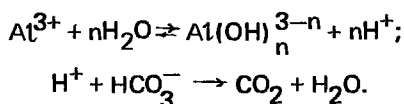
1 — скважина; 2 — бак-дегазатор; 3 — насос; 4 — грязевик; 5 — компрессор; 6 — растворно-расходные баки реагентов; 7 — насос-дозатор; 8 — камера хлопьеобразования; 9 — тонкослойный отстойник; 10 — фильтр; 11 — водонапорная башня; 12 — подача потребителю обезфторенной воды; 13 — резервуар чистой воды; 14 — шламонакопитель

промышленной установке "Струя ФТ-200" (рис. 4.3). Исходная вода из скважины поступает в бак-дегазатор, в котором за счет интенсивного разбрызгивания происходит отдувка из воды сероводорода и диоксида углерода. Без дегазации наблюдается флотация и повышенный вынос из отстойников хлопьевидного осадка с адсорбированным фтором. Бак-дегазатор является также регулирующей емкостью между водисточником и установкой. Из бака воду насосами подают на основные технологические узлы установки — тонкослойные трубчатые отстойники со встроенными камерами хлопьеобразования и фильтры. Приготовление суспензии алюмомодифицированного бентонита осуществляют непосредственно в растворных баках коагулянта. Для этого в бак с водой при интенсивном барботаже воздухом засыпают расчетное количество бентонитовой глины и продолжают перемешивание до получения однородной глинистой суспензии. Затем в эти же баки добавляют заданное количество сернокислого алюминия (или любой другой соли алюминия) и барботируют до полного растворения коагулянта (не менее 30 мин). После этого суспензия алюмомодифицированной глины считается готовой к применению.

Результаты технологических экспериментов показали, что максимальный эффект дефторирования достигается при модификации бентонитовых глин 4...6% раствором сульфата алюминия при продолжительности 20...40 мин. Для снижения концентрации фтора с 8,4 до 1,2 мг/л требуется около 500 мг/л сернокислого алюминия, т.е. 23 мг  $Al_2O_3$  на 1 мг удаляемого фтора. При использовании только сульфата алюминия аналогичный эффект дефторирования достигается при дозе коагулянта не менее 700 мг/л.

Механизм сорбции фтора на алюмомодифицированных бентонитах может быть представлен следующим образом. Модифицирующие катионы алюминия вступают в ионный обмен. При контакте алюмомодифицированной формы бентонитовых глин со фторсодержащей водой начинается процесс обмена ионов алюминия с катионами воды. Катио-

ны алюминия, взаимодействуя с анионами фтора, образуют прочные катионные алюмофторидные комплексы, которые и остаются на поверхности сорбента. Параллельно с образованием алюмофторидных комплексов возможно взаимодействие алюминия с гидроксил-ионами, так как близость энергетических характеристик анионов  $F^-$  и  $OH^-$  приводит к возможности их взаимного замещения. Образование тех или иных соединений зависит от величины рН обрабатываемой воды. Дефторирование наиболее эффективно протекает в слабо кислой среде, поскольку сорбция фтора способствует связыванию  $OH^-$  с  $H^+$  ионами. Помимо  $OH^-$ -группы на образование алюмофторидных комплексов и сорбцию фтора на модифицированных сорбентах могут оказывать влияние и гидрокарбонаты, которые нейтрализуют ионы водорода, выделяющиеся при гидролизе коагулянта (солей алюминия). Равновесие гидролиза смещается вправо:



В растворе снижается концентрация свободных катионов алюминия и основных солей алюминия, способных связывать ионы фтора. Кроме того, при высокой щелочности гидрокарбонаты могут активно конкурировать с фтором и гидроксидом за координационные участки гидроксида алюминия. В обрабатываемую воду вводится суспензия модифицированного бентонита (частицы глины и раствор коагулянта), поэтому параллельно с сорбцией фтора на бентоните происходит сорбция алюмофторидных комплексов и на образующемся гидроксиде алюминия. Причем при затворении глины концентрированным раствором кислого коагулянта-модификатора происходит частичное разрушение структуры бентонитовых глин и переход в раствор дополнительного числа ионов алюминия. Нерастворившиеся частицы глины, являясь адсорбентами и искусственными центрами хлопьеобразования, интенсифицируют флокуляцию хлопьев, способствуют повышению их гидравлической крупности, связывают катионы алюминия и алюмофторидные комплексы. Реализации этого метода дефторирования воды наиболее полно отвечает установка заводской готовности (рис. 4.4).

#### *Контактно-сорбционный метод дефторирования воды*

НИИ КВОВ АКХ предложен контактно-сорбционный метод дефторирования природных вод. Коагулянт вводят в воду непосредственно перед контактными осветлителями (рис. 4.5). В первоначальный период — 1,5 . . . 2,0 ч подается повышенная доза коагулянта — 100 . . . 150 мг/л по  $Al_2O_3$ ; при этом на зернах и в порах загрузки образуется гидроксид алюминия, который впоследствии сорбирует фтор. В этот период — период "зарядки" фильтрат, содержащий большое число ионов фтора и алюминия, отводят в специальную емкость для последующего использования в качестве промывных вод. После "зарядки" дозу коагулянта снижают до 20 . . . 25 мг/л, что обеспечивает эффективное извлечение фтора за счет сохранения сорбционной способности гидроксида алюминия. Процесс дефторирования можно осуществлять и без "зарядки" при постоянной дозе коагулянта, величина которой определяется качеством ис-

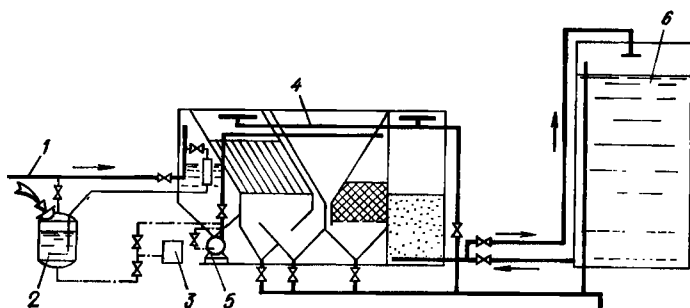


Рис. 4.4. Технологическая схема дефторирования подземных вод суспензией алюмомодифицированного бентонита на компактной водоочистной установке заводской готовности

1 — подача исходной воды; 2 — растворо-расходный бак для приготовления модифицированного бентонита; 3 — компрессор; 4 — водоочистная установка; 5 — насос; 6 — резервуар дефторированной воды

ходной воды. Контактно-сорбционное дефторирование применяется при обработке вод, содержащих фтор до 5 мг/л, сероводород — до 2 мг/л и имеющих щелочность до 6 мг-экв/л. На 1 мг удаляемого фтора расходуется около 80 мг сульфата алюминия. При этом происходит резкая потеря напора в толще фильтрующей загрузки. Продолжительность фильтроцикла не превышает 4 . . . 6 ч. Снижение дозы сернокислого алюминия после 2 . . . 3 ч "зарядки" приводит к быстрому возрастанию содержания ионов фтора в фильтрате. Высокая щелочность обрабатываемых вод (рН более 8,0; содержание  $\text{HCO}_3^-$  свыше 20 мг-экв/л) и преимущественное образование гидроксида алюминия требуют введения высоких доз коагулянта и малую продолжительность фильтроцикла. Подкисление повышает эффективность контактно-коагуляционного метода дефторирования, однако требует расхода большого количества кислоты,

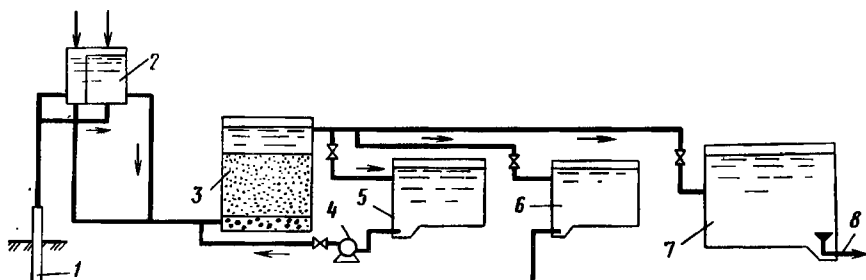


Рис. 4.5. Принципиальная технологическая схема (обесфторивания) воды методом контактной коагуляции

1 — скважина; 2 — смеситель; 3 — контактный осветлитель (фильтр с восходящим потоком); 4 — насос; 5 — резервуар для сбора первого двухчасового фильтрата; 6 — резервуар-отстойник; 7 — резервуар чистой воды; 8 — отвод обесфториванной воды

организации дополнительного реагентного хозяйства и работы с дефицитными и небезопасными в эксплуатации кислотами. Кроме того, обслуживание дефторизирующих установок осложнено двухступенчатым дозированием алюмосодержащего коагулянта и длительным периодом "зарядки" фильтрующей загрузки с отведением большого количества обработанной воды.

### *Электрокоагуляционное дефторирование*

Электрокоагуляционное дефторирование природных вод позволяет удалять фтор без применения химических реагентов, вместе с которыми в воду вводится значительное количество дополнительных солей и получать высоко активный гидроксид алюминия. В качестве растворимых анодов применяют алюминий и дюралюминий, для экономии энергозатрат варьируют токовой нагрузкой и расстоянием между электродами, электролиз ведут при постоянном и переменном токе. При электролизе в воду с анода переходят катионы алюминия, которые и адсорбируют фтор. Растворение 1 г металлического алюминия эквивалентно введению 6,35 г сернокислого алюминия. Теоретический расход электроэнергии на получение 1 г алюминия составляет около 12 Вт·ч. Фактический расход электроэнергии значительно выше из-за тепловых потерь и дополнительного сопротивления окисной пленки, образующейся на поверхности электродов и ряда других причин.

Основным фактором, влияющим на сорбционную способность электролитически полученного гидроксида алюминия, является концентрация ионов водорода. В слабой кислой среде фтор сорбируется получаемым осадком значительно лучше, чем в нейтральной и щелочной. Оптимальное значение pH обрабатываемой воды находится в пределах 6,4 . . . 6,6. Повышение или понижение величины активной реакции среды приводит к снижению эффективности дефторирования воды; причинами, как и в случае реагентной обработки воды, являются конкуренция гидроксил-ионов при высоких значениях pH и растворение хлопьевидного осадка в кислой среде.

Электрокоагуляционное дефторирование подземных вод было опробовано сотрудниками институтов химии и прикладной физики АН МССР и Молдкоммунпроект в полупроизводственных условиях при очистке фторсодержащих вод г. Бельцы (МССР). В результате экспериментов на электрокоагуляторе была выбрана оптимальная технологическая схема дефторирования, включающая предварительное подкисление до pH 6,4 . . . 6,6, электрокоагуляцию, отстаивание, также определенные параметры эксплуатации, обеспечивающие необходимую степень очистки воды от фтора. При производительности электрокоагуляционной установки 3,6 м<sup>3</sup>/ч расход электроэнергии составил 0,2 . . . 0,9 кВт·ч/м<sup>3</sup> или 0,06 . . . 0,2 кВт·ч на 1 г извлекаемого фтора. Величина pH после электрокоагуляционной очистки находилась в пределах 7,0 . . . 7,5, содержание ионов алюминия в обработанной воде не превышало 0,5 мг/л. Расход металлического алюминия при предварительном подкислении воды составил около 12 г на каждый 1 г удаляемого фтора, расход кислоты — 0,2 л/м<sup>3</sup>.

Экспериментальный проект электрокоагуляционной установки дефторирования подземных вод производительностью 200 м<sup>3</sup>/сут был выполнен институтом Молдкоммунпроект (рис. 4.6).

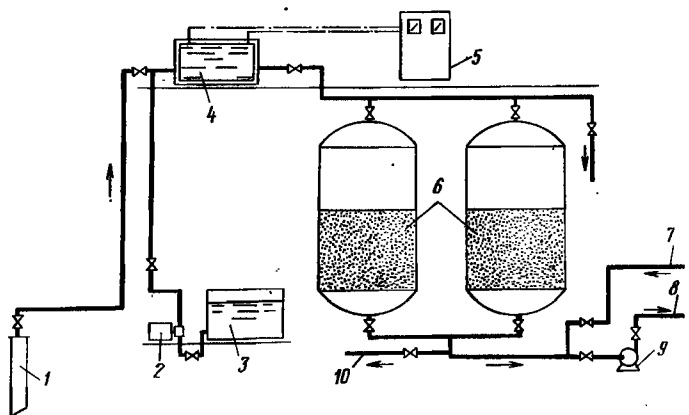


Рис. 4.6. Технологическая схема электрокоагуляционного дефторирования природных вод

1 — скважина; 2 — насос-дозатор; 3 — бак для кислоты; 4 — электрокоагулятор; 5 — выпрямитель; 6 — фильтр; 7 и 8 — подача промывной и отвод дефторированной воды; 9 — насос; 10 — сброс в канализацию

### *Электрокоагуляционное дефторирование с использованием диафрагменных электролизеров*

Исследования, проведенные Институтом общей неорганической химии Сибирского отделения АН СССР и Кишиневским сельскохозяйственным институтом, доказали целесообразность технологической схемы электролитического дефторирования подземных вод. В технологии лежат одновременное подкисление обрабатываемой воды и электролитическое получение гидроксида алюминия в анодной камере диафрагменного электролизера, причем подкисление воды осуществляется за счет электролиза без дополнительного введения кислых реагентов. В кислой среде более интенсивно протекает процесс анодного растворения металлического алюминия (повышается его "выход по току") и улучшаются условия для сорбции фтора, получаемым гидроксидом алюминия.

Эффективность электролитического удаления фтора из подземных вод подтверждена не только лабораторными исследованиями, но и опытом эксплуатации производственной дефторующей установки вс. Бумбота Молдавской ССР (рис. 4.7). Исходная вода из скважин делится на два потока: меньшая часть воды (10...15%) поступает в катодную камеру, а остальная (85...90%) — в анодную камеру электролизера, где происходит ее подкисление и насыщение ионами алюминия. После сорбции фтора на образовавшемся гидроксиде алюминия последний осаждается в горизонтальных отстойниках и задерживается на скором фильтре. В воде, подаваемой потребителю, содержание фтора не превышает 1,2 мг/л. Несмотря на определенные достоинства использования диафрагменного электролиза, ему и ранее описанному электролитическому методу дефторирования присущи следующие недостатки: значительный расход электроэнергии (0,1...0,2 кВт·ч на 1 г удаляемого фтора), быстрая пассивация электродов и большие количества алюминия. Кроме того,



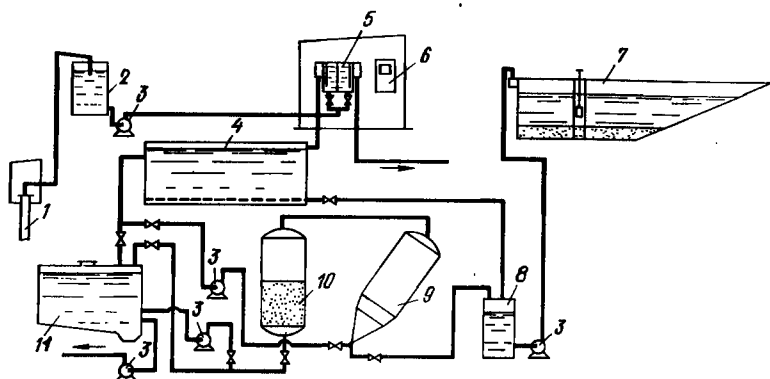


Рис. 4.7. Технологическая схема дефторирования воды с применением диафрагменного электролизера

1 — скважина; 2 — приемный резервуар; 3 — насос; 4 — горизонтальный отстойник; 5 — диафрагменный электролизер; 6 — выпрямитель; 7 — шламонакопитель; 8 — приемная камера; 9 — тонкослойный отстойник; 10 — фильтр; 11 — резервуар чистой воды

не решен вопрос использования католита — фторсодержащего раствора с повышенным pH, поэтому для 10% обрабатываемой воды приходится сбрасывать в канализацию.

#### *Электрофлотационное дефторирование воды*

В процессе электрокоагуляционного дефторирования природных вод образуется легкая взвесь гидроксида алюминия с адсорбированным фтором, выделение которой осуществляется электрофлотацией. При электролитическом разложении воды образуется большое число мельчайших пузырьков газа. Пузырьки электролизных газов заходят во внутренние сферы хлопьев, захватывают их и выносят на поверхность воды. Для осуществления электрокоагуляционного электрофлотационного дефторирования воды разработан специальный аппарат (рис. 4.8). Аппарат состоит из соединенных между собой камер электрокоагуляции и электрофлотации. В нижней части электрокоагуляционной камеры под вводом очищаемой воды размещено устройство для барботажного воздуха, способствующее, по мнению авторов, улучшению сорбционных и электрофлотационных свойств сорбентов.

Исследования на экспериментальной установке показали, что оптимальными условиями для электролитического дефторирования природных вод являются: pH обрабатываемой воды в пределах 6,3 . . . 7,1; плотность тока — 0,45 . . . 0,55 · 10<sup>-2</sup> А/м<sup>2</sup>. Расход алюминия (электродов) при этом в среднем составляет 9 . . . 10 г на 1 г удаляемого фтора.

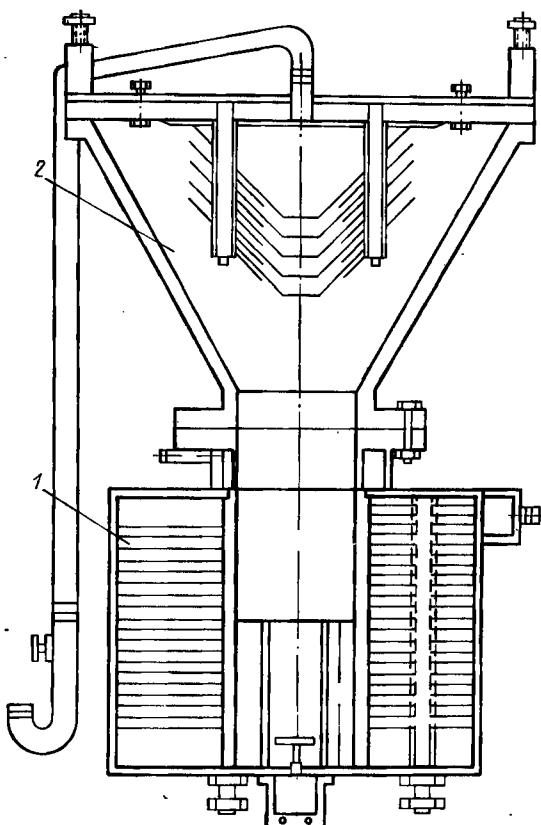
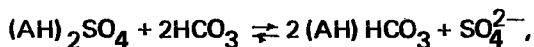
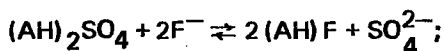


Рис. 4.8. Электрокоагуляционный электрофлотационный аппарат  
1 — электрокоагулятор; 2 — электрофлотатор

#### 4.1.3. Фильтрация через фторселективные материалы

##### *Дефторирование воды активированным оксидом алюминия*

Одним из наиболее эффективных методов дефторирования считается фильтрование фторсодержащей воды через активированный оксид алюминия. Активацию оксида алюминия осуществляют путем его прокаливания в присутствии щелочных металлов. Извлечение фтора из воды на активированном оксиде алюминия объясняется ионообменом:



где AH — анионит — активированный оксид алюминия, "заряженный" при специальной обработке ионами  $SO_4^{2-}$ , которые сорбент обменивает на ионы раствора.

Эквивалентно увеличению концентрации сульфат-ионов в обрабатываемой воде происходит уменьшение суммарной концентрации в ней фтор- и бикарбонат-ионов. Содержание кальция, магния, натрия, хлоридов и других ионов в исходной и обработанной воде практически не изменяется. Эффективность сорбции фтора на активированном оксиде алюминия существенно зависит от pH и щелочности обрабатываемой воды. При повышении щелочности и pH поглощающая способность сорбентов по фтору падает.

Регенерация активированного сорбента после истощения его сорбционной емкости по фтору осуществляется щелочью, раствором кислой соли или смесью кислот и кислых солей. После регенерации 5%-ным раствором едкого натра с последующей нейтрализацией избытка щелочи 0,35%-ным раствором соляной кислоты сорбционная емкость активированного оксида алюминия ( $a$ ) составляет 1,05 . . . 1,15 кг/м<sup>3</sup>. После регенерации смесью кислот и кислых солей этот показатель повышается до 1,37 кг/м<sup>3</sup>. Максимальная  $a = 2,5 \dots 3,0$  кг/м<sup>3</sup> достигается при обработке истощенного сорбента не щелочью, а более дешевым реагентом — раствором сернокислого алюминия.

Технологическая схема дефторирования фильтрованием через активированный оксид алюминия приведена на рис. 4.9. В начальный период фильтрования содержание фтора в фильтрате близко к нулю, поэтому первые порции фильтрата смешивают с исходной водой до получения концентрации фтора в воде равной 1 . . . 1,2 мг/л. Продолжительность фильтроцикла определяется продолжительностью защитного действия загрузки активированного оксида алюминия, т.е. периодом времени, в течение которого концентрация фтора в фильтрате достигает 1,2 . . . 1,5 мг/л.

Регенерацию отработанного активированного оксида алюминия осуществляют путем предварительного взрыхления загрузки восходящим током воды с интенсивностью 4 . . . 5 л/с · м<sup>2</sup> и последующего нисходящего фильтрования через загрузку 1 . . . 1,5%-ным раствором  $Al_2(SO_4)_3$  со скоростью 2 . . . 2,5 м/ч. Продолжительность регенерации составляет 6 . . . 8 ч, поскольку вытеснение фтора из активированного оксида алюминия происходит очень медленно. Расход сернокислого алюминия принимают из расчета 40 . . . 50 мг  $Al_2(SO_4)_3$  на 1 мг удаляемого фтора. Последние порции регенерирующего раствора (около 25% общего объе-

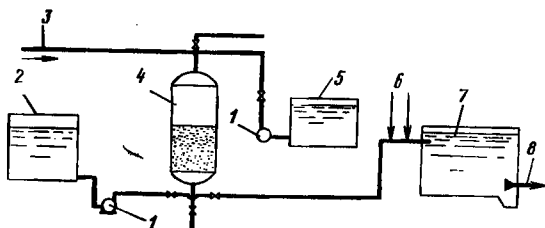


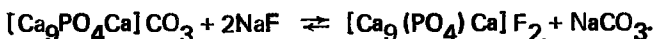
Рис. 4.9. Принципиальная технологическая схема дефторирования воды фильтрованием через активированный оксид алюминия

1 — насос; 2 — резервуар промывочных вод; 3 и 8 — подача исходной и отвод дефторированной воды; 4 — фильтр, загруженный активированным оксидом алюминия; 5 — бак регенерационного раствора; 6 — ввод реагентов; 7 — резервуар чистой воды

ма) могут быть использованы вторично. После регенерации загрузку отмывают исходной водой, первые порции которой сбрасывают в водосток, а около половины отводят в специальный резервуар для последующего использования в качестве промывных вод.

### *Дефторирование воды на фосфатсодержащих сорбентах*

В качестве фосфатсодержащих сорбентов для дефторирования природных вод могут быть использованы обработанные щелочью трикальцийфосфат, гидраксилапатит, суперфосфат, костный уголь и другие материалы. Сорбция фтора на этих сорбентах протекает по ионообменному механизму

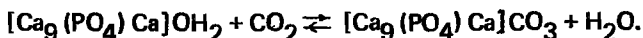


Сорбционная емкость фосфатсодержащих сорбентов колеблется от 0,5 до 4,0 F на 1 г. Эффективность дефторирования зависит от pH обрабатываемой воды и условий регенерации истощенных сорбентов.

Дефторирование целесообразно осуществлять в слабокислой среде при pH менее 7, а для регенерации материала следует использовать щелочь и углекислоту. При обработке отработанных сорбентов щелочью NaOH поглощенные фтор-ионы вытесняются гидроксил-ионами



Последующая обработка отрегенированного щелочью материала углекислотой способствует переводу сорбента в карбонатную форму



Во время фильтрования фторсодержащей воды карбонат-ионы замещаются фтором



Увеличение сорбционной емкости по фтору сорбентов в карбонатной форме может быть объяснено тем, что при переходе в фильтрат ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  значение pH фильтрата повышается меньше, чем при поступлении в фильтрате эквивалентного количества ионов  $\text{OH}^-$ .

Дефторизирующие установки с использованием фосфатсодержащих сорбентов обычно представлены фильтрами, загруженными гранулированными материалами, и резервуарами для хранения регенерирующих растворов. Технологическая схема водоочистки аналогична приведенной на рис. 4.9.

### *Дефторирование воды на магниезиальных сорбентах*

Исследованиями по сорбции фтора на магниезиальных сорбентах, проведенными во ВНИИ ВОДГЕО, установлено, что удаление фтор-иона происходит за счет образования на поверхности твердой фазы растворимых оксифторидов магния. Технологическая схема дефторирования

воды на магнезиальных сорбентах аналогична представленной на рис. 4.9.

Емкость поглощения по фтору при скорости фильтрования 3 м/ч составляет 0,9 мг F на 1 г магнезиального сорбента. Отработанный сорбент регенерируют 1%-ным раствором едкого натра, но в результате регенерации магнезиальные сорбенты лишь частично восстанавливают свою первоначальную емкость по фтору, что требует частой замены сорбента свежим материалом и, следовательно, ведет к значительному удорожанию дефторирования воды.

#### *Дефторирование воды активированным углем*

Попытки дефторирования воды активированным углем БАУ, КАД, СКТ и активированным углем, пропитанным солями алюминия, предпринимались уже давно. Однако исследования показали, что активированные угли обладают низкой сорбционной емкостью по фтору. Сорбция фтор-иона на активированных углях протекает только в кислой среде ( $\text{pH} = 3,0 \dots 3,5$ ). Обработка активированного угля ализориново-циркониевым лаком или солями алюминия позволяет увеличить количество поглощенного фтора на 20 ... 40%, но их сорбционная емкость полностью не восстанавливается при регенерации. Исследования продолжаются.

#### *Удаление фтора из воды ионитами*

В качестве ионообменников при дефторировании воды были опробованы сильноосновные аниониты (ЭДЗ-10П, амберлайт 1РА-400 и др.) и слабоосновные аниониты (АН-2Ф) в хлоридной форме. Практически все аниониты обладают низкой обменной емкостью по фтору, которая становится еще ниже при наличии в воде сульфатов, карбонатов и других анионов.

Казахским институтом эпидемиологии, микробиологии и гигиены были проведены исследования по очистке воды последовательным фильтрованием ее через катионит КУ-2 и анионит ЭДЗ-10П. На катионите из воды удаляются катионы, а анионит задерживает анионы сильных кислот и фтор-ионы. Несмотря на относительно высокий эффект дефторирования, данная технологическая схема (см. рис. 2.17) отличается сложностью эксплуатации и высокой себестоимостью водоочистки и рекомендуется только при необходимости одновременного обессоливания и удаления избыточного фтора из воды.

#### *Дефторирование воды алюмомодифицированными материалами*

При модификации фильтрующих материалов на их поверхность наносят новые молекулярные группы, в результате сами материалы приобретают новые нахарактерные им ранее свойства. Исследования в МИСИ им. В.В. Куйбышева, НИИКТИ ГХ и Молдкоммунпроект показывают, что после обработки солями алюминия песка, керамзита, дробленого клиноптилолита и других фильтрующих загрузок они способны эффективно извлекать из фильтруемой воды фтор-ионы. Максимальной сорбционной емкостью по фтору из рассматриваемых материалов обладает алюмомодифицированный клиноптилолит. Клиноптилолит в

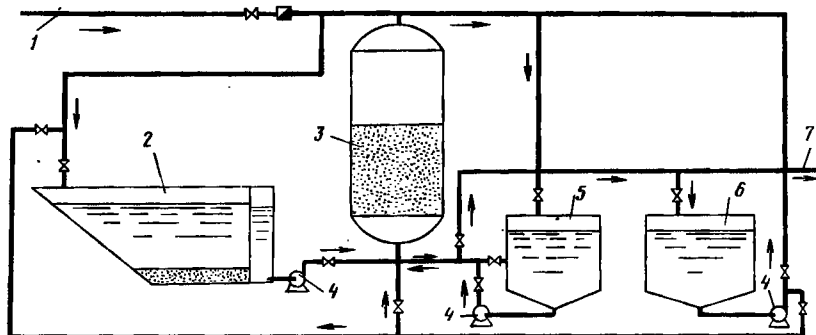
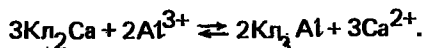
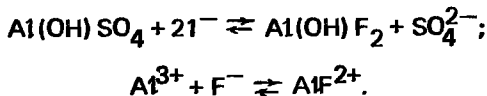


Рис. 4.10. Технологическая схема дефторирования воды фильтрованием через алюмомодифицированную загрузку  
 1 и 7 — подаче исходной и отвод дефторированной воды; 2 — шламонакопитель; 3 — фильтр, загруженный алюмомодифицированным материалом; 4 — насос; 5 — бак алюмосодержащего реагента-модификатора; 6 — резервуар повторного использования первого фильтра

естественной форме практически не извлекает фтор из воды. Механизм сорбции фтора алюмомодифицированным клиноптилолитом работает в следующей последовательности. При контакте алюмосодержащего реагента с клиноптилолитом, который является природным катионообменником, в последнем замещаются обменные катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  на катионы алюминия из раствора-модификатора



Реобмен катионов алюминия из клиноптилолита начинается при последующем фильтровании очищаемой воды через алюмомодифицированный материал. Алюминий взаимодействует с анионами воды ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ). Одновременно с гидролизом и образованием основных солей алюминия протекает процесс дефторирования воды. Извлечение фтора осуществляется за счет ионообмена и образования алюмофторидных комплексов, которые адсорбируются клиноптилолитом



Сорбционная емкость алюмомодифицированных клиноптилолитов составляет 0,5... 1 мг фтора на 1 г сорбента.

Технологическая схема дефторирования воды фильтрованием через алюмомодифицированную загрузку клиноптилолита показана на рис. 4.10. Регенерацию истощенной загрузки осуществляют в два приема. Первоначально производят взрыхление и отмывку сорбента от фторсодержащих осадков, задержанных на поверхности и в порах загрузки. Затем клиноптилолит модифицируют, пропуская через загрузку концентрированный 4... 6%-ный раствор солей алюминия (например, сернокислого алюминия). Раствор-модификатор циркулирует по замкнутому

циклу: бак — фильтр — бак. После модификации на фильтры подают исходную воду. Первые порции фильтрата с большим содержанием алюминия и низким значениям pH отводят в специальный резервуар для повторного использования. По данным НИИКТИ ГХ, алюмосодержащий раствор из этого резервуара целесообразно вводить в исходную воду в конце фильтроцикла, когда содержание фтора в фильтрате приближается к ПДК = 1,0 . . . 1,2 мг/л, вследствие чего значительно увеличивается межрегенерационный период работы фильтров. Этот же раствор может быть использован и для промывки фильтров, что, во-первых, способствует более полной отмывке клиноптилолита от фторсодержащих соединений, а во-вторых, обеспечивает эффективное осветление промывных вод при их последующем отстаивании.

Производственные эксперименты, проведенные на фторсодержащих водах г. Зеленограда Московской области и пос. Корнешты Молдавской ССР, показали высокую эффективность дефторирования воды на алюмомодифицированном клиноптилолите. Фильтрация нейтральных вод со скоростью 6 . . . 8 м/ч обеспечило снижение содержания фтора с 7,0 до 1,0 . . . 1,5 мг/л. Продолжительность фильтроцикла при этом составила не менее 24 . . . 26 ч. Однако область применения метода дефторирования воды на алюмомодифицированном клиноптилолите ограничена, так как при обработке щелочных вод происходит преимущественное образование гидроксида алюминия, фильтрующая загрузка быстро забивается хлопьевидным осадком, клиноптилолит необходимо часто регенерировать (повторно модифицировать).

#### 4.1.4. Гипарфильтрационное дефторирования природных вод

Принципиально новыми в технологии дефторирования природных вод являются методы очистки, основанные на применении полупроницаемых мембран (гипарфильтрация и электродиализ). Исследования в НИИ КВОВ АКХ, показали, что при фильтрации фторсодержащей воды через полупроницаемые мембраны при давлениях, выше осмотических, происходит извлечение фтор-ионов из воды. В качестве дефторизирующих гиперфильтрационных установок используются аппараты фильтр-прессового, трубчатого и рулонного типа, а также аппараты с полыми волокнами.

Оценка эффективности гиперфильтрационного дефторирования в производственных условиях была осуществлена в г. Бельцы (МССР) на установке УГО-50 (рис. 4.11).

Испытания и проверка гиперфильтрационной дефторизирующей установки, проведенные НИИ КВОВ АКХ и Молдкоммунпроект, подтвердили высокий эффект извлечения фтора из воды (в среднем 80 . . . 85%). Однако следует отметить, что до настоящего времени не решен вопрос утилизации получаемого после гиперфильтрационного дефторирования фторсодержащего рассола. Кроме того, ограниченный выпуск нашей промышленностью высокоэффективных мембран и относительно высокая себестоимость дефторирования (40 . . . 50 коп/м<sup>3</sup>) сдерживает широкое использование гиперфильтрационных установок.

Электродиализ, как метод очистки природных вод от фтора, был опробован в Молдавии на установке ЭОУ-НИИПМ-25. Эффективность дефторирования при этом составила не более 10 . . . 20%. Процесс обработки сопровождался образованием большого количества рассола

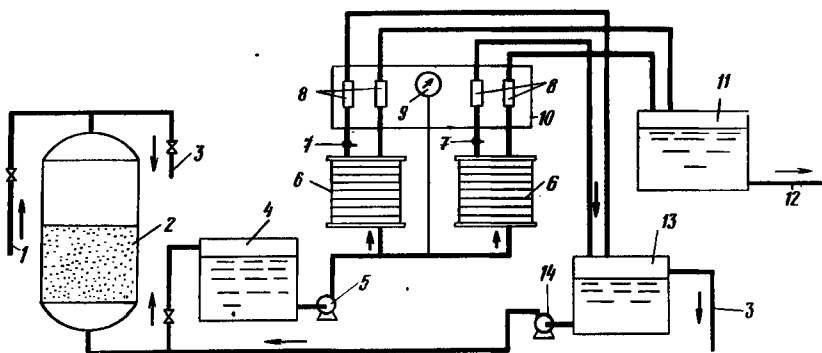


Рис. 4.11. Технологическая схема дефторирования природных вод с использованием гиперфильтрационных аппаратов  
 1 и 12 — подача и отвод дефторированной воды; 2 — фильтр предварительной очистки; 3 — сброс в канализацию; 4 — бак осветленной воды; 5 — насос высокого давления; 6 — гиперфильтрационный аппарат; 7 — клапан — регулятор давления; 8 — ротаметры; 9 — манометр; 10 — щит управления; 11 и 13 — резервуары фильтрата и концентрата; 14 — насос

(50 . . . 80% объема обрабатываемой воды). По-видимому, этот метод может найти применение только при одновременном дефторировании и обессоливании обрабатываемой воды.

#### 4.1.5. Дефторирования вымораживанием

Дефторирование воды вымораживанием пытались осуществить путем барботажки воды охлажденным воздухом. Однако удалить фтор не удалось, так как при замерзании воды он в основном концентрировался в серединной части льда. Позднее было проверено естественное вымораживание фтора на озерах Боровского района, где удалось снизить концентрацию фтора с 0,8 . . . 4,0 до 0,05 . . . 0,18 мг/л. Фтор равномерно распределялся по всей толщине льда. Несмотря на полученные положительные результаты, метод вымораживания может найти применение только на малых объектах в соответствующих природно-климатических условиях.

Таким образом, из большого числа методов дефторирования природных вод лишь немногие находят применение в практике водоочистки по следующим причинам.

Методы осаждения фтора гидроксидом алюминия, магния, трикальцийфосфатом сложны в эксплуатации и требуют введения высоких доз различных реагентов. Образующиеся хлопья осадка, на которых адсорбируется фтор, очень легки, поэтому гидравлическая нагрузка на сооружения (отстойники и осветлители) не должна превышать  $3 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Основным недостатком электролитического дефторирования воды является быстрая пассивация электродов и значительный расход электроэнергии и металлического алюминия. При обработке воды в диафрагменном электролизере повышается эффект дефторирования, однако при этом образуется большое количество сточных вод (католита).



Гиперфильтрационное извлечение фтора может найти применение только на небольших объектах, так как пока ограничена производительность гиперфильтрационных аппаратов и довольно высока себестоимость очистки воды на них (до 100 м<sup>3</sup>/сут).

Большинство фторселективных фильтрующих материалов не используется вследствие малой сорбционной емкости по фтору (иониты), снижения активности в процессе эксплуатации (активированные угли, магnezиальные сорбенты), низкой механической прочности (костный уголь), длительного периода регенерации, дороговизны и ограниченного выпуска отечественной промышленностью (активированный оксид алюминия).

Введение коагулянта в воду непосредственно перед ее поступлением на фильтры (контактные осветлители), загруженные традиционным фильтрующим материалом и предварительное модифицирование фильтрующей загрузки (например, клиноптилолита) солями алюминия позволяет отказаться от малоэффективных и дефицитных сорбентов.

Использование методов контактно-сорбционной коагуляции и применение алюмомодифицированных фильтрующих загрузок целесообразно при дефторировании воды с щелочностью не более 6 мг-экв/л. При обработке высокощелочных вод эффективность извлечения фтора снижается в результате сильной конкуренции гидроксил-ионов и влияния бикарбонатов, так как в процессе очистки таких вод поры фильтрующей загрузки быстро забиваются гидроксидом алюминия, резко возрастают потери напора, сокращается продолжительность фильтроцикла.

Метод сорбции фтора гидроксидом алюминия лишен этих недостатков. Повысить же гидравлическую нагрузку на отстойники и осветлители можно за счет применения флокулянтов, искусственных замутнителей воды, рециркуляции осадка и тонкослойного осаждения, а использование алюмомодифицированной суспензии природных сорбентов (бентонитовой глины, затворенной в концентрированном растворе алюмосодержащего реагента) обеспечивает, кроме того, снижение расхода коагулянта.

#### 4.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДЕФТОРИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТАХ

Очистка воды на модифицированных сорбентах является разновидностью реагентных методов водоподготовки и характеризуется своими специфическими особенностями. Извлечение микроэлементов из воды на модифицированных сорбентах (см. рис. 4.10) происходит за счет образования труднорастворимых комплексных соединений и закрепления их на сорбенте. В зависимости от условий модификации возможно образование соединений: в жидкой фазе (воде), с последующим их закреплением на сорбентах; непосредственно на поверхности модифицированных сорбентов, в результате взаимодействия модификатора и извлекаемых элементов.

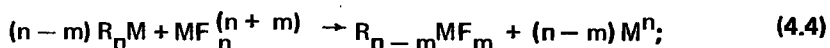
В первом случае (метод контактной коагуляции) образование труднорастворимых соединений происходит по следующим причинам: малая растворимость отдельных компонентов (например, гидроксидов алюминия и железа); изменение величины активной реакции среды; химическое взаимодействие между отдельными компонентами воды и реагентом-модификатором. Образующиеся осадки задерживаются фильтрую-

щей загрузкой. В качестве такой загрузки может быть использован любой фильтрующий материал, нерастворимый в жидкой фазе, обладающий достаточно развитой поверхностью и не вступающий в химические реакции сводимым реагентом-модификатором (коагулянт).

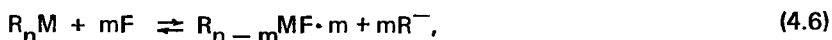
Во втором случае используются методы водоподготовки, в которых образование труднорастворимых соединений происходит непосредственно на сорбентах, модифицированных тем или иным реагентом-модификатором. В качестве таких сорбентов должны использоваться материалы малорастворимые в модифицирующем реагенте и воде, обладающие определенной сорбционной емкостью по отношению к модификаторам и способные образовывать соединения. Для модификации пригодны реагенты, хорошо растворимые в воде и химически взаимодействующие с извлекаемыми из воды микроразлелентами. Труднорастворимые и комплексные соединения образуются на поверхности сорбентов в результате взаимодействия адсорбированных молекул модифицирующих реагентов с ионами воды при проявлении ионных и ковалентных сил. Схематично процесс можно представить следующим образом. В первый момент при контакте происходит реакция между ионами ионообманника и одноименно заряженными ионами воды; затем ионы, перешедшие в воду из ионообменника, реагируют с противоположно заряженными ионами воды, образуя труднорастворимые соединения.

#### 4.2.1. Механизм сорбции фтора

Механизм сорбции анионов фтора на модифицированных катионами металла материалах, по В.В. Лазареву, может быть представлен следующим образом:



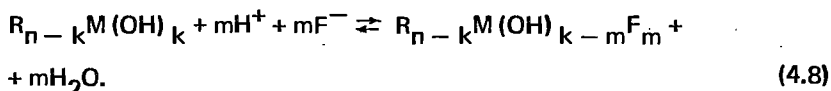
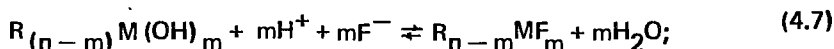
или в ионном виде



где  $K$  — катион металла, сопутствующий аниону фтора в исходном растворе и не образующий с ним труднорастворимого комплекса;  $M$  — катион металла-модификатора (комплексобразователя);  $n$  — заряд катиона металла-комплексобразователя;  $m$  — число анионов фтора в комплексном соединении ( $m < n$ );  $R$  — фиксированный полианион катионита.

В момент начала процесса контакта воды с модифицированным сорбентом последний может частично диссоциировать за счет полярного действия воды, а также вступать в реакции ионного обмена с одноимен-

но заряженными ионами воды согласно (4.2). Затем перешедшие в воду ионы модификатора реагируют с противоположно заряженными ионами воды и образуют комплексные соединения по (4.3) или труднорастворимые соединения, которые удерживаются на поверхности сорбентов. В рассмотренной системе возможна сорбция фторидов за счет образования координационно-ненасыщенных катионных комплексов (с соблюдением условия  $m < n$ ). Допускается первоначальная сорбция на материалах (катиона) гидрокомплексов катионов (алюминия), которые впоследствии могут обменивать ОН-ионы на другие анионы, например, ионы фтора:

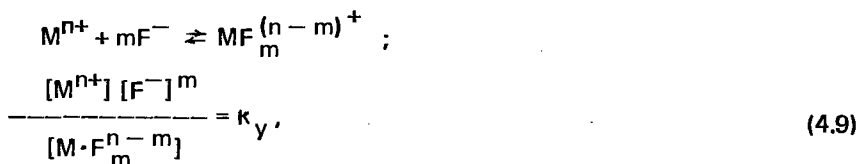


Наиболее эффективно этот процесс осуществляется в кислой среде, поскольку сорбции фтора способствует связывание ОН-ионов с H-ионами.

Следует указать и на возможность образования фторсодержащих осадков и их извлечение за счет адгезии и механического задержания в порах и на поверхности загрузки при фильтровании через зернистый материал, обработанный модификатором.

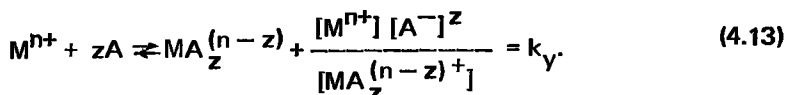
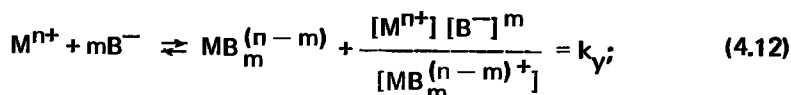
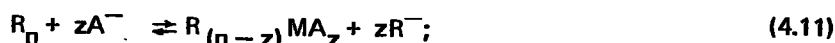
#### 4.2.2. Образование и растворение фторидных комплексов в растворе

Фтор является наиболее активным анионом. В связи с малым ионным радиусом ( $R = 1,33 \text{ \AA}$ ), высокой электроотрицательностью фтор взаимодействует с другими ионами значительно сильнее, чем анионы простых галогенов. Принимая во внимание высокую реакционную способность ионов фтора, можно предположить, что доминирующим механизмом сорбции фтора является образование катионных комплексов по уравнению (4.3). Между ионами устанавливается равновесие



где  $K_y$  — константа устойчивости комплексного соединения;  $[M^{n+}]$  и  $[F^-]$  — соответственно концентрация катионов модифицирующего металла (алюминия) и анионов фтора в воде;  $[MF_m^{(n-m)+}]$  — концентрация недиссоциированной части комплексного соединения  $MF_m^{(n-m)+}$ .

Если катионы модифицирующего реагента при контакте с водой могут образовывать комплексные и труднорастворимые соединения с различными анионами, присутствующими в воде, то их сорбция может быть представлена уравнениями:



Как видно из уравнений (4.10) – (4.13), взаимодействие анионов обрабатываемой воды с катионами металла-модификатора будет происходить в соответствии с константой устойчивости комплексного соединения.

На основании рассмотрения механизма сорбции в системе  $RM - F$  основным требованием к модифицирующему реагенту для обеспечения эффективного дефторирования воды следует считать создание условий, при которых константа устойчивости металлофторидных комплексов будет максимальной

$$k_{yF} > k_{y_1}, k_{y_2} \dots$$

В противном случае анионы, образующие более устойчивые комплексы с металлом (алюминием), будут первоначально образовывать комплексные соединения или вытеснять фтор из его менее устойчивого комплекса с катионами металла-модификатора.

#### 4.2.3. Расчет алюмофторидных комплексов

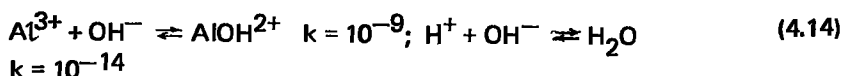
Комплексообразование является обратимым процессом и подчиняется закону действия масс. Константы устойчивости, равные обратным константам нестойкости ( $k = 1/k_n$ ), для многих комплексных соединений определены. Пользуясь этими значениями констант, можно расчетным путем установить концентрации компонентов диссоциации комплексов. Расчет осуществляется при совместном решении систем уравнений, связывающих начальные и равновесные концентрации, а также равенство положительных и отрицательных зарядок в равновесной системе.

Однако расчеты значительно усложняются при гидролизе и ступенчатом комплексообразовании (алюмофторидные комплексы). В этих случаях можно использовать только начальные концентрации исходных веществ, но при этом не удастся свести систему уравнений к уравнению с одним неизвестным и требуются некоторые допущения:

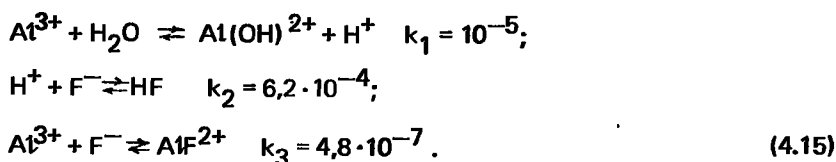
принимая во внимание то, что начальная концентрация металла-иона модификатора значительно выше начальной концентрации аниона фтора, считаем, что в системе будет происходить образование одного комплекса  $AlF_2^+$ ;

предполагаем, что равновесная концентрация  $H^+$  или  $OH^-$  нам известна.

Очевидно, что при различных рН и различном содержании ионов  $OH^-$ , последние будут оказывать существенное влияние на "выход" алюмофторидного комплекса. Близкие значения размеров и энергетических характеристик анионов  $F^-$  и  $OH^-$  приводят к возможности взаимного замещения во внутренних сферах многих комплексов. Частичное замещение наблюдается, например, в комплексах с алюминием. Зависимость между "выходом" алюмофторидного комплекса и содержанием в воде ионов  $OH^-$  или величиной рН можно рассчитать, для чего используем следующие равновесия:



Имеем



Принимаем:  $C_{Al} = C_1$ ;  $C_F = C_2$ ;  $[H^+] = h$ ;  $[F^-] = v$ ;

$$[AlF^{2+}] = x; [Al^{3+}] = y; [AlOH^{2+}] = z; [HF] = u. \quad (4.16)$$

Из условий:

а) закона действия масс получаем:

$$hz = K_1 y; \quad hv = K_2 u; \quad yv = Kx; \quad (4.17)$$

б) связи начальных концентраций  $Al$  и  $F$  с равновесными концентрациями ионов, которые из них получают:

$$C_1 = x + y + z; \quad C_2 = v + x + u. \quad (4.18)$$

Решение. Из уравнений (4.17), (4.18) находим

$$z = \frac{K_1 y}{h}, \quad y = C_1 - x - z;$$

$$hz + K_1 z = K_1 C_1 - K_1 x, \quad z = \frac{K_1 (C_1 - x)}{h + K_1}; \quad (4.19)$$

аналогично находим

$$y = \frac{h(C_1 - x)}{h + K_1}; \quad u = \frac{K(h + K_1)x}{K_2(C_1 - x)}; \quad v = \frac{K(h + K_1)x}{h(C_1 - x)}. \quad (4.20)$$

После подстановки  $u$  и  $v$  в уравнение (4.18) получим

$$C_2 = \frac{K(h+K_1)x}{h(C_1-x)} + x + \frac{K(h+K_1)x}{K_2(C_1-x)}; \quad (4.21)$$

умножаем на  $(C_1 - x)$

$$C_2 C_1 - C_2 x = \frac{K(h+K_1)x}{h} + C_1 x - x^2 + \frac{K(h+K_1)}{K_2} x;$$

или

$$x^2 - \left[ \frac{K(h+K_1)}{h} + \frac{K(h+K_1)}{K_2} + C_1 + C_2 \right] x + C_2 C_1 = 0, \quad (4.22)$$

откуда определяем  $x$

$$x = \frac{1}{2} \left\{ \left[ C_1 + C_2 + \frac{K(h+K_1)(h+K_2)}{hK_2} \right] - \sqrt{\left[ C_1 + C_2 + \frac{K(h+K_1)(h+K_2)}{hK_2} \right]^2 - 4C_1 C_2} \right\}. \quad (4.23)$$

По этой формуле можно рассчитать  $X = AIF^{2+}$  при любом значении  $h$ ;  $C_1$ ;  $C_2$ . Формулу (4.23) можно использовать для нахождения максимального значения  $x$ . Для этого берем первую производную от  $x$  по  $h$  и приравняем ее к нулю

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dh} = & \frac{1}{2} \left[ \frac{K}{K_2} \left\{ (2h + K_1 + K_2) h^{-1} - [h^2 + (K_1 + K_2)h + \right. \right. \\ & \left. \left. + K_1 K_2] h - \frac{[C_1 + C_2 + \frac{K_1}{K_2}(h+K_1)(h+K_2)h^{-1}] \frac{K}{K_2}}{\sqrt{[C_1 + C_2 + \frac{K}{K_2}(h+K_1)(h+K_2)h^{-1} - 4C_1 C_2]} \right\} \right. \\ & \left. x \left\{ (2h + K_1 + K_2) h^{-1} - [h^2 + (K_1 + K_2)h + K_1 K_2] h^{-2} \right\} \right] = 0. \quad (4.24) \end{aligned}$$

Это равенство удовлетворяется при условии

$$(2h + K_1 + K_2) h^{-1} - [h^2 + (K_1 + K_2)h + K_1 K_2] h^{-2} = 0, \quad (4.25)$$

откуда  $h$ , соответствующее максимальному выходу комплекса  $x =$

$$= [AIF^{2+}] \text{ равно } h_{\text{max}}^{\text{опт}} = \sqrt{K_1 K_2}. \quad (4.26)$$

Подставив значение  $h_{\text{опт}}$  в исходную формулу, можно найти  $x_{\text{max}}$

$$x_{\text{max}} = \frac{1}{2} \left\{ \left[ (C_1 + C_2) + \frac{K}{K_2} (\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2})^2 \right] - \sqrt{[C_1 + C_2 + \frac{K}{K_2} (\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2})^2]^2 - 4C_1C_2} \right\}. \quad (4.27)$$

#### 4.2.4. Динамика сорбции фтора в системе RM-F

Одним из основных факторов динамики сорбции является скорость движения сорбционной зоны металлофторидного комплекса, образование которого определяется константой его устойчивости, т.е. скорость движения сорбционной зоны и константа устойчивости  $K_y$  связаны зависимостью. Для ее определения рассмотрим равновесную динамику сорбции фтора в системе RM – F.

Уравнение, описывающее процесс равновесной динамики сорбции фтора, может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0, \quad (4.28)$$

где  $n$  – концентрация веществ в составе жидкой фазы в расчете на единицу объема пористой среды;  $t$  – продолжительность процесса;  $u$  – линейная скорость потока внутри пористой среды;  $N$  – концентрация вещества в составе неподвижной фазы (сорбента) в расчете на единицу объема пористой среды.

Для случая когда в начальный момент времени на поверхность загрузки, не содержащей сорбируемое вещество, подается вода с сорбирующим веществом концентрацией  $n_0$ , устанавливается мгновенное равновесие (концентрация вещества в сорбенте  $N_0 = f(n_0)$  равновесна концентрации  $n_0$ ).

При начальных и граничных условиях этого случая

$$t = 0; x > 0, n = 0, N = 0;$$

$$x = 0, z \geq 0, n = n_0, N = N_0;$$

$$x = \infty, 0 \leq t \leq \infty, n = 0, N = 0;$$

уравнение скорости движения стационарного фронта динамики сорбции фтора может быть представлено в следующем виде:

$$v = u \frac{n_0}{n_0 + N_0}. \quad (4.29)$$

Эта формула использована для установления зависимости  $v = f(K_y)$  в системе RM – F.

Константа равновесия системы (4.6) равна

$$K_{\text{равн}} = \frac{R_{(n-m)} M F_m [R^-]^m}{[F^-]^m [R_n M]}. \quad (4.30)$$

В уравнении (4.30) выражение  $\frac{[R_{(n-m)}MF_m][R^-]^m}{[F^-]^m[R_nM]}$  можно рас-

сматривать как  $K_y$  комплекса  $[R_{(n-m)}MF_m]$  в фазе модифицированного сорбента. В этом случае уравнение (4.30) принимает вид

$$K_{\text{равн}} = k_y [R^-]^m. \quad (4.31)$$

Для рассматриваемого случая равновесной сорбции можно принять условия

$$n_0 = [F^-] \quad \text{и} \quad N_0 = [R_{(n-m)}MF_m].$$

Подставив эти выражения в уравнение (4.29), получаем

$$v = u \frac{[F^-]}{[F^-] + [R_{(n-m)}MF_m]}. \quad (4.32)$$

С учетом уравнения (4.31) уравнение (4.32) принимает вид

$$v = u \frac{[F^-]}{[F^-] + K_{\text{равн}} \frac{[F^-][R_nM]}{[R^-]^m}};$$

$$v = \frac{u}{1 + K_{\text{равн}} [R_nM] / [R^-]^m}. \quad (4.33)$$

С учетом уравнения (4.31)

$$v = \frac{u}{1 + k_y [R_nM]}. \quad (4.34)$$

Величину  $[R_nM]$  в первом приближении можно рассматривать как полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) данного сорбента по катиону-модификатору.

Выведенное уравнение (4.34) отражает главную закономерность динамики извлечения фтора в процессе комплексобразовательной сорбции в системе  $RM - F$ , связывая скорость перемещения сорбционной зоны фтора с важнейшими факторами, характеризующими этот процесс: константой устойчивости образующегося на стадии сорбции комплекса и ПДОЕ сорбента по модифицирующему катиону (металл-иону).

При сорбции двух анионов  $F^-$  и  $A^-$  при условии, например,  $K_{yA}$  меньше  $K_{yF}$  будут иметь место неравенства



$$v_F > v_A \text{ и } x_F > x_A,$$

где  $v_F$  и  $v_A$  — скорости движения;  $x_F$  и  $x_A$  — координаты передних границ зон сорбции анионов  $F^-$  и  $A$  соответственно;  $H/v$  — продолжительность межрегенерационного периода, где  $H$  — толщина слоя сорбента.

Соотношение скоростей  $v_F$  и  $v_A$  для системы, описываемой уравнением (4.34), может быть выражено

$$\frac{v_F}{v_A} = \frac{1 + k_{Y_A} [R_n M]}{1 + k_{Y_F} [R_n M]} \quad (4.35)$$

При очевидном условии  $K_y \gg 1$  уравнение (4.35) примет вид

$$v_F/v_A = k_{Y_A}/k_{Y_F}.$$

Это уравнение в общем виде отражает действие основного фактора — константы устойчивости образующихся в системе комплексов на динамику сорбции и элюирования анионов на модифицированных металл-ионами сорбентах.

#### 4.2.5. Регенерация модифицированных сорбентов

Сорбционная способность модифицированных сорбентов при дефторировании постепенно снижается. Через определенный промежуток времени  $T_{\phi}$  необходима регенерация сорбентов. Считая основным при извлечении фтора на модифицированных сорбентах процесс образования алюмофторидных комплексных соединений можно предложить, что при регенерации необходимо понизить содержание фтора в комплексе.

Этой цели можно добиться вытеснением фтора из его комплекса другим анионом, например  $OH^-$ , при обработке растворами щелочей или электролитом, способным сместить равновесие влево. Кроме того, отработанный сорбент может быть регенерирован серноокислым алюминием или сильной кислотой. Однако в последнем случае необходима последующая модификация сорбента, так как при контакте с кислотой в раствор перейдут не только ионы фтора, но и ионы металла комплексообразователя.

#### 4.2.6. Закрепление на модифицированных сорбентах образующихся соединений

Для удаления микроэлементов необходимо, чтобы образующиеся соединения закреплялись на сорбентах в месте их образования или выпадения, в противном случае будет происходить загрязнение питьевой воды. Рассматривая вопрос о природе сил, закрепляющих эти соединения на сорбентах, необходимо исходить из механизма образования этих соединений и вида модификационного взаимодействия. При взаимодействии комплексных соединений и осадков в жидкой фазе (первый вид)

закрепление их на сорбентах обусловлено поверхностным взаимодействием кристаллов осадка с веществом сорбентов (явление адгезии), что приводит к прилипанию осадков в месте их образования. Вероятность их смещения под действием столба фильтрующейся жидкости довольно мала (в случае использования модифицированных фильтрующих загрузок). Явление это зависит от природы осадка (его свойства) и природы вещества сорбента (его химического состава и структурных характеристик), не исключена возможность и механического задержания осадка в месте его образования. В этих случаях возможно задержание осадка и за счет сорбционных свойств поверхности вещества сорбента.

При образовании осадков в результате взаимодействия твердой (вещества сорбента) и жидкой фаз (второй вид модификационного взаимодействия) они остаются в месте сорбции вступившего в реакцию модифицирующего реагента. Процесс закрепления осадков на ионообменном материале можно представить следующим образом. Ионообменник, заряженный ионами модифицирующего реагента, частично диссоциирует за счет полярного действия воды, а также вступает в реакции ионного обмена с одноименно заряженными ионами воды. При наличии в воде ионов, дающих малорастворимые осадки с ионами модификатора, равновесие системы смещается в сторону образования осадка, который остается в месте выпадения не только из-за механического задержания и адгезии, но и в силу полярного притяжения ионообменником молекул осадка со стороны противоположно заряженного иона.

При использовании в качестве сорбентов других материалов закрепление осадков происходит как за счет Ван-дер-Ваальсовых сил взаимного притяжения, так и за счет молекулярной сорбции модификатора. Сорбция модификатора на сорбенте приводит к взаимодействию кристаллов осадка и зерен сорбента.

Закрепление комплексных соединений и осадков на сорбентах зависит: от природы сорбента и его дисперсности, от природы модификатора, от свойств образующихся соединений и осадков. Сорбент должен обладать определенными емкостями по отношению к модификатору и к образующимся соединениям и осадкам. В противном случае будет происходить отрыв образующегося осадка из-за недостаточного его закрепления.

При использовании одного и того же сорбента эффективность водоочистки зависит от его дисперсности, так как с увеличением степени дисперсности возрастает площадь контакта твердой и жидкой фаз, что должно привести к увеличению сорбционной емкости сорбента. Это положение справедливо при использовании сорбентов в отстойниках. Если сорбенты применяют в качестве фильтрующего материала, то увеличение дисперсности приводит к уменьшению скорости фильтрации, что значительно сокращает производительность водоочистных установок.

Эффективность водоочистки во многом зависит от вида модифицирующего реагента-модификатора и его концентрации. Модификатор должен удовлетворять двум требованиям — сорбироваться на применяемых сорбентах и давать малодиссоциируемые соединения с извлекаемыми из воды ионами.

Концентрация модифицирующего реагента играет большую роль, так как увеличение ее приводит к увеличению сорбции модификатора,

улучшению извлечения ионов из воды. Однако чрезмерное повышение концентрации может в ряде случаев привести к частичному или полному разрушению используемых сорбентов, кроме того, увеличение сорбции при росте концентрации модификаторов имеет определенный предел, после достижения которого сорбционная емкость больше не возрастает.

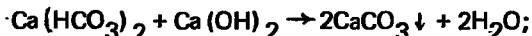
Эффективность модификации существенно зависит от pH воды и ее ионного состава, так как присутствующие в воде  $H^+$ ,  $OH^-$  и другие ионы препятствуют образованию и закреплению соединений и осадков. Влияние тех или иных ионов на эффективность деформирования определяется величиной константы устойчивости соединений с ионами модификатора.

## 5. УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

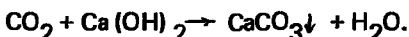
Умягчение производится с целью снижения жесткости воды, обусловленной содержанием ионов кальция и магния. Допустимая жесткость питьевой воды не более 7 мг-экв/л (в исключительных случаях до 10 мг-экв/л), а жесткость вод тепловых сетей, идущих на приготовление пара и используемых в различных отраслях промышленности, приходится снижать до 1...0,01 мг-экв/л.

### 5.1. РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

При введении в воду извести происходит устранение карбонатной жесткости:



Реакции сопровождаются выпадением в осадок гидроксида магния и карбоната кальция; одновременно происходит удаление диоксида углерода



Реакции умягчения проводятся при повышенных значениях pH (около 10...10,2) и желательнее при температуре не ниже 25...40°C. Изменение состава воды иллюстрируется диаграммами (рис. 5.1), в которых состав воды выражен так, что длина каждого прямоугольника соот-

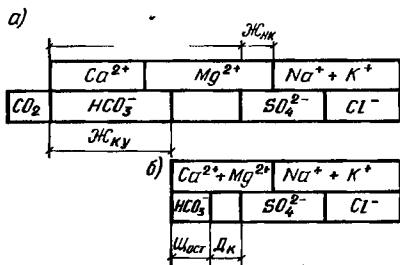
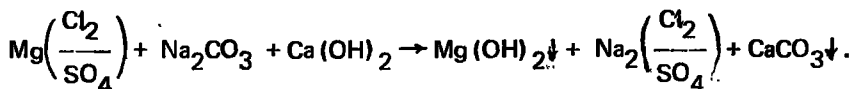
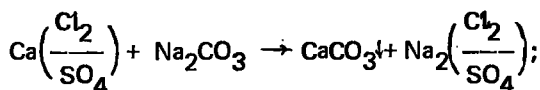


Рис. 5.1. Диаграмма изменения состава воды при умягчении ее известью  
 а — исходная вода; б — после умягчения;  $J_K$  и  $J_{НК}$  — жесткость карбонатная и некарбонатная;  $J_{КУ}$  — удаляемая карбонатная жесткость;  $\Psi_{ост}$  — остаточная щелочность;  $D_K$  — дозе  $FeSO_4$

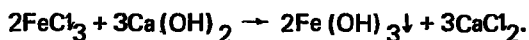
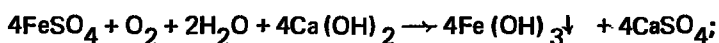
ветствует, в определенном масштабе, эквивалентной концентрации иона.

Для устранения остаточной некарбонатной жесткости следует применять соду и дополнительно известь:



При известково-содовом методе умягчения остаточная жесткость практически составляет 0,5 . . . 1 мг-эquiv/л, а при известковом методе на такую же величину увеличивается некарбонатная жесткость.

Для улучшения процесса осаждения хлопьев  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  добавляют коагулянт  $\text{FeSO}_4$  или  $\text{FeCl}_3$ :



Образующиеся хлопья  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  утяжеляют осадок и укрупняют агрегаты выпадающих в осадок солей.

Железный купорос удобнее в обращении и дешевле, чем хлорное железо, однако для его гидролиза требуется окислитель — растворенный кислород или активный хлор. В поверхностных водах кислорода обычно хватает для осуществления реакции. Сернистый алюминий в качестве коагулянта в процессах реагентного умягчения не применяется из-за повышенной растворимости гидроксида алюминия при высоких значениях pH. Доза железосодержащего коагулянта, мг/л, ориентировочно определяется по формуле

$$D_k = 3(M)^{1/3},$$

где  $M = C_{\text{вз}} + 50(\text{Ca}^{2+}) + 29(\text{Mg}^{2+})$ ;  $C_{\text{вз}}$  — содержание взвешенных веществ в исходной воде, мг/л;  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  — количество кальция и магния, удаляемых в процессе умягчения, мг-эquiv/л.

Расчет доз реагентов, мг-эquiv/л, производится по следующим формулам:

доза извести

$$D_{\text{CaO}} = 2(\text{HCO}_{3,0}^-) + (\text{CO}_{3,0}^{2-}) + 2(\text{CO}_{2,0}) - (\text{Ca}_0^{2+}) + D_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - (\text{CO}_{3,\text{ост}}^{2-}) + (\text{Ca}_{\text{ост}}^{2+}),$$

где индекс "0" соответствует содержанию компонентов в исходной воде; индекс "ост" — в умягченной воде;  $D_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  — доза соды, мг-эquiv/л, при известково-содовом методе умягчения

$D_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (\text{Ca}_0^{2+}) + (\text{Mg}_0^{2+}) - \text{HCO}_3,0$  и  $D_{\text{NaCO}_3} = 0$  при известковом методе.

$$(\text{Ca}_0^{2+})_{\text{ост}} = -0,5N + (\sqrt{0,25N^2 + P/R + P})^{0,5};$$

$$N = (\text{Mg}_{\text{ост}}^{2+}) - (\text{OH}_{\text{ост}}^-) + (\text{Na}_0^+ + \text{K}_0^+) + D_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - (\text{Cl}_0^-) - (\text{SO}_4^{2-}) - D_k;$$

$$(\text{OH}_{\text{ост}}^-) = \frac{1}{f_1} K_w \cdot 10^{\text{pH}} \cdot 10^3 \quad (\text{Mg}_{\text{ост}}^{2+}) = \frac{2L_{\text{Mg}}(\text{OH})_2 \cdot 10^9}{f_1^2 f_2};$$

$$P = \frac{1}{f_2^2} 4 \cdot 10^6 L_{\text{CaCO}_3} \quad \alpha_1 R = \frac{1}{f_2} 2K_2 f_1 \cdot 10^{\text{pH}};$$

$$\text{CO}_3^{2-}_{\text{ост}} = P / (\text{Ca}_{\text{ост}}^{2+}), \quad (\text{HCO}_3^-)_{\text{ост}} = (\text{CO}_3^{2-})_{\text{ост}} / R_1,$$

где  $K_w, K_2, L_{\text{Mg}}(\text{OH})_2, L_{\text{CaCO}_3}$  — константы, значения которых принимаются в

зависимости от температуры (табл. 5.1);  $\alpha$  — коэффициент, учитывающий неполноту прохождения реакции умягчения (см. табл. 5.1);  $f_1, f_2$  — коэффициенты активности одно- и двухзарядных ионов, зависящие от соледержания воды (табл. 5.2);  $\text{pH}=10-10,2$  — при известковом методе;  $10,4$  — при известково-содовом.

**Т а б л и ц а 5.1.** Значение констант растворимости а зависимости от температуры воды

$t^\circ, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$	$K_2 \cdot 10^{11}$	$L_{\text{Mg}}(\text{OH})_2 \cdot 10^{11}$	$L_{\text{CaCO}_3} \cdot 10^9$
20	0,69	5,30	5,02	5,26
25	1,00	5,61	4,16	4,59
30	1,48	5,88	3,40	4,01
40	2,95	6,34	2,14	3,04

**Т а б л и ц а 5.2.** Зависимости коэффициентов активности от соледержания воды

Соледержание, мг/л	Коэффициенты активности ионов	
	$f_1$	$f_2$
100	0,95	0,83
200	0,93	0,75
200	0,93	0,75
500	0,89	0,65
1000	0,86	0,55
1500	0,85	0,56

Реагентное умягчение обычно осуществляют в осветлителях со взвешенным слоем осадка, после которых вода фильтруется; на фильтрах происходит не только задержание взвешенных веществ, но и некоторое доумягчение воды, снижается ее нестабильность. Особенности технологии следующие:

образующийся осадок сравнительно тяжелый, поэтому днища осветлителя и шламоотделителя должны иметь уклон не менее 45 . . . 50°; реагенты, коагулянт и флокулянт вводятся непосредственно в нижнюю часть осветлителя, где смешиваются с обрабатываемой водой; необходимо предусмотреть возможность регулярной очистки концов труб, через которые вводятся известковое молоко и сода;

расчетные скорости в зоне осветления — от 0,8 до 1,2 мм/с; меньшие значения скоростей соответствуют случаю, когда в процессе умягчения образуется значительное число легких хлопьев гидроксида магния; повышение температуры до 40°C позволяет принимать повышенные скорости;

концентрация шлама в осадкоуплотнителе зависит от продолжительности его уплотнения (табл. 5.3).

Т а б л и ц а 5.3. Средняя концентрация твердой фазы осадка

Содержание гидроксида магния в осадке, %	Величина осадка после уплотнения в течения, ч				
	6	8	12	24	и более
Менее 25	75	78	80	85	
Более 75	28	30	32	35	

В тех случаях, когда нежелательно повышение содержания кремниевой кислоты в умягченной воде, фильтры загружают антрацитовый крошкой, но не кварцевым песком, так как в щелочной среде происходит частичное растворение  $\text{SiO}_2$ .

Осветлители нередко выполняют сварными из малоуглеродистой листовой стали, что оправдывается ее повышенной стойкостью в щелочной среде. Конструкции осветлителей разработаны различной производительности. Напорные фильтры применяются заводского изготовления.

## 5.2. ОСНОВЫ РЕАГЕНТНОГО УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

В.Б. Викулина и другие исследователи доказали, что обработка ультразвуком воды, содержащей ионы кальция и магния, может влиять на них двояко, т.е. на примесь и на вводимые реагенты, поскольку происходит соединение ионов, образующихся при диссоциации реагента, и свободных гидроксильных ионов, образующихся в результате специфического действия ультразвука. Можно считать следующее:

1. За счет внешнего подвода энергии происходит расщепление некоторого числа атомов воды на свободные гидроксильную группу  $\text{OH}^-$  и на атом водорода H. Гидроксильные группы могут вступать в соединение как с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , так и с реагентами. В химических реакциях, протекающих в процессах умягчения, наблюдается "тяготение" свободных гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  к ионам  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Если

действие ионов  $\text{OH}^-$  на примесь более интенсивно, чем их действия свободного гидроксила  $\text{OH}^-$  такой же, как в случае добавления в воду реагента.

2. За счет интенсивного перемешивания массы жидкости существенно ускоряются процессы диффузии и выделения твердой среды при реагентном умягчении. Рассмотрим более подробно возможное влияние дополнительных свободных гидроксильных ионов  $\text{OH}^-$  на полноту процесса выделения продуктов реакции  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из массы воды.

### 5.2.1. Экспериментальные исследования

Для исследования была разработана и изготовлена специальная емкость для озвучивания из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. В конструкции предусмотрено введение ультразвуковых колебаний снизу (рис. 5.2). Емкость была изготовлена в соответствии с размерами преобразователя ПМС-6-22, выпускаемого промышленностью, предназначенная в дальнейшем для использования с водоочистными установками небольшой производительности. В этом плане можно считать эксперименты с использованием акустической кавитации, создаваемой ультразвуковым генератором УЗГ-2-4 и преобразователем типа ПМС-6-22, полупроизводственными.

Вода помещалась в ультразвуковую ванну и производилось озвучивание жидкости, затем отбиралась проба и определялись характерные факторы изменения качества воды:

1. Влияние ультразвуковых колебаний на процессы реагентного умягчения воды исследовалось на полупроизводственной установке (см. рис. 5.2). Вода повышенной жесткости подвергалась обработке ультразвуком от 3 с до 5 мин. Введение щелочных реагентов, кратных стехиометрическим значениям, осуществлялось непосредственно в емкость для озвучивания. Отбор проб, взятых после обработки воды ультразвуком, производился в мерные цилиндры, вместимостью 0,5 л, затем по известной методике определялось значение общей жесткости пробы, полученной фильтрованием. Для сравнения результатов проводилось пробное умягчение без ультразвукового воздействия: щелочные реа-

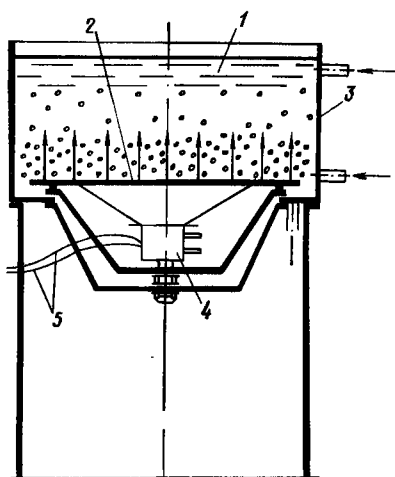


Рис. 5.2. Схема введения ультразвуковых колебаний

1 — обрабатываемая жидкость; 2 — излучающая поверхность; 3 — емкость для озвучивания воды; 4 — магнитоэлектрический преобразователь ПМС-6-22; 5 — к ультразвуковому генератору УЗГ-2-4

генты, кратные стехиометрическим значениям, вводились в мерные цилиндры вместимостью 0,5 л с исследуемой жесткой водой, затем проба перемешивалась опрокидыванием цилиндра 10 раз и после продолжительности контакта 15 мин определялось значение общей жесткости титрованием.

Влияние формы ультразвукового концентратора на процессы реагентного умягчения воды исследовалось в ультразвуковом поле, создаваемом генератором УЗГ-2-10 и установкой УЗВД-6. Объем озвучиваемой пробы составлял 200 мл. Продолжительность обработки от 10 с до 5 мин. Параметры ультразвукового поля: частота  $f = 18 \dots 22$  кГц, интенсивность  $I = 1,5 \dots 2,0$  Вт/см<sup>2</sup>. Определение значения жесткости проводилось методом титрования, как и при работе на установке (см. рис. 5.2).

Эксперименты по влиянию амплитуды колебания ультразвука на процесс реагентного умягчения воды проводились в следующем порядке. Объем озвучиваемой пробы — 100 мл. Продолжительность озвучивания от 5 до 5 мин. Сравнение обработанных ультразвуком проб производилось с контрольными незвученными пробами. Введение щелочных реагентов во всех случаях было кратным стехиометрическим значениям.

2. Для подтверждения предположений о том, что обработка жесткой воды ультразвуком способствует снижению жесткости без добавления реагентов только до определенного предела за счет свободных гидроксильных групп OH, были проведены опыты по изменению значения pH воды с использованием ультразвука.

Изменение значения pH обрабатываемой воды ультразвуком определялось электродметрическим методом — измерялся потенциал, возникающий на соответствующем измерительном электроде. Продолжительность обработки воды в ультразвуковом поле составляла 10 с... 5 мин.

3. Осаждение мелкодисперсной взвеси в ультразвуковом поле проводилось на полупроизводственной установке с использованием жидкостного ультразвукового свистка. Проба помещалась в емкость для озвучивания и производилась обработка ультразвуком от 30 с до 5 мин. Затем проба отбиралась в мерный цилиндр емкостью 0,5 л и вводился коагулянт — соли алюминия. Перемешивание осуществлялось опрокидыванием цилиндра 10 раз.

Способность к осветлению, т.е. оптическая плотность пробы, определялась по изменению коэффициента светопропускания по показаниям фотозлектроколориметра. Для сравнения проводилось пробное коагулирование, т.е. оценка осаждения скоагулированной взвеси без обработки ультразвуком. ФЭК, на котором производилось определение рассеяния света, оттарирован на мелкодисперсную взвесь, поэтому при добавлении коагулянта в начале процесса сближения частиц прибор не мог показывать содержание взвеси в осветленном слое. Изменение показаний прибора в сторону уменьшения говорит о том, что идет процесс осаждения. В мерные цилиндры, вместимостью 0,5 л каждый, помещалась проба, вводился коагулянт и осуществлялось перемешивание опрокидыванием цилиндра 10 раз. Затем осаждение проходило в спокойном состоянии пробы в течение 1,5 ч.

4. Изменение значения  $\zeta$ -потенциала определялось с помощью цитометра — микроскопа для измерения скорости электрофоретической



подвижности частиц. После обработки исходной воды с содержанием взвешенных частиц 100 мг/л ультразвуком осуществлялось введение коагулянта — солей алюминия — и проводилось определение значения  $\zeta$ -потенциала.

Согласно предварительным выводам и анализу возможного действия ультразвука на природную воду, содержащую ионы кальция и магния, были осуществлены эксперименты по умягчению природной жесткой воды по описанной методике. В качестве исходной воды была использована артезианская вода разного солевого содержания:

1. Общая жесткость — 16,6 мг-экв/л; карбонатная жесткость — 4,8 мг-экв/л; содержание  $\text{Ca}^{2+}$  — 7,7 мг-экв/л; содержание  $\text{Mg}^{2+}$  — 8,9 мг-экв/л; pH — 7,5; сульфаты — 576 мг/л; хлориды — 12,0 мг/л; 72 % некарбонатной жесткости и 28 % — карбонатной.

Значения доз щелочных реагентов (стехиометрические значения) были подсчитаны по формулам:

доза извести

$$D_{\text{и}} = 28 \left( \text{CO}_2/22 + \text{HCO}_3^-/61 + \text{Mg}^{2+}/12 + 0,5 \right) = 28 (4,8 + 8,9 + 0,5) = 400 \text{ мг/л}; \quad (5.1)$$

доза соды

$$D_{\text{с}} = 53 \left( \text{Ca}^{2+}/20 + \text{Mg}^{2+}/12 - \text{HCO}_3^-/61 + 1,0 \right) = 53 (16,6 - 4,8 + 1) = 600 \text{ мг/л}. \quad (5.2)$$

2. Исходная вода высокой жесткости объемом 5 л обрабатывалась в ультразвуковом поле от 30 с до 5 мин на установке (см. рис. 5.2). Затем вводились щелочные реагенты. Дозы реагентов, кратные стехиометрическим значениям, мг/л, составляли: извести — 200; соды — 300. Общая жесткость — 7,0 мг-экв/л; карбонатная жесткость — 6,8 мг-экв/л; сульфаты — 86,4 мг/л; хлориды — 3,8 мг/л; содержание  $\text{Ca}^{2+}$  — 3,9 мг-экв/л; содержание  $\text{Mg}^{2+}$  — 3,1 мг-экв/л; pH = 7,0; 98% карбонатной жесткости и 2% некарбонатной.

Доза извести подсчитана по стехиометрическому уравнению.

При  $\text{HCO}_3^- = 6,8 \text{ мг-экв/л} < (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 7,0 \text{ мг-экв/л}$ , доза извести подсчитывается по формуле

$$D_{\text{и}} = 28 \left[ \text{CO}_2/22 + 2 (\text{HCO}_3^-/61) - \text{Ca}^{2+}/20 + 1,0 \right]. \quad (5.3)$$

Таким образом, для устранения жесткости воды данного состава требуется расчетная доза извести, равная 300 мг/л. Исходная вода объемом 5 л подвергалась ультразвуковой обработке от 30 с до 5 мин. Затем вводились щелочные реагенты. Дозы извести, мг/л, составляли 50, 100, 200, кратные стехиометрическому значению.

3. Общая жесткость — 14,8 мг-экв/л; карбонатная жесткость — 8,0 мг-экв/л; содержание  $\text{Ca}^{2+}$  — 9,0 мг-экв/л; содержание  $\text{Mg}^{2+}$  — 5,8 мг-экв/л; pH = 7,0; 54% карбонатной жесткости и 46% некарбонатной.

Расчетные дозы щелочных реагентов:  
дозы извести

$$D_{\text{и}} = 28(\text{CO}_2/22 + \text{HCO}_3^-/61 + \text{Mg}^{2+}/12 + 0,5) = 28(8,0 + 5,8 + 0,5) = 28 \cdot 14,3 = 400,4 \text{ мг/л}; \quad (5.4)$$

доза соды

$$D_{\text{с}} = 53(\text{Ca}^{2+}/20 + \text{Mg}^{2+}/12 - \text{HCO}_3^-/61 + 1,0) = 53(14,8 - 8,0 + 1) = 413,4 \text{ мг/л} \approx 400 \text{ мг/л}. \quad (5.5)$$

Кратность доз добавляемых щелочных реагентов составляла 4, 2, 1. После озвучивания добавлялись щелочные реагенты при соответствующей кратности  $D_{\text{и}}/D_{\text{с}} = 400/400; 200/200; 100/100 \text{ мг/л}$ .

### 5.2.2. Анализ результатов экспериментов

Реагентные способы умягчения заключаются в связывании содержащихся в воде катионов жесткости, кальция и магния в малорастворимые соединения, которые могут быть выделены из раствора осаждением и фильтрованием.

Вариант реагентных методов умягчения воды выбирается исходя из качества воды и эффекта умягчения. Процесс происходит в две стадии: первая — химическая реакция взаимодействующих ионов, образующих малорастворимые соединения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (после выделения из раствора продукты умягчения находятся в коллоидном состоянии с частицами размером  $10^{-4} \dots 10^{-6} \text{ мм}$  и обладают электростатическим зарядом); вторая — кристаллизация вещества, образующего осадок, и агломерация его в хлопья продолжают несколько часов.

Для проверки принятой гипотезы была проведена серия экспериментов (табл. 5.4).

На рис. 5.3 показано изменение значения общей жесткости от продолжительности озвучивания для трех типов вод с областью возможного разброса экспериментальных данных, что составляет  $3 \sigma$ . По графикам видно, что происходит снижение значения жесткости воды уже при 30-секундной обработке воды, а в то же время в контрольных, необработанных ультразвуком пробах снижение жесткости еще не достигло своего возможного значения при кратных дозах реагентов и при продолжительности отстаивания 15 мин. Можно предположить, что ультразвук способствует более полному протеканию химических реакций. Происходит существенное сокращение периода времени для полного вступления в реакцию вводимых щелочных реагентов. На рис. 5.3, б показано снижение общей жесткости воды только от одной ультразвуковой обработки для трех типов воды, используемых в экспериментах. Как видно из этих графиков, обработка воды в течение 30 с вызывает снижение жесткости с точностью эксперимента.

По полученным экспериментальным данным определяем значение  $x_0$ , т.е. долю щелочных реагентов, эквивалентных дополнительно числу свободных гидроксильных групп  $\text{OH}^-$ , образующихся в результате воздействия ультразвука на воду (табл. 5.5). Значение  $x_0$  определяем по формуле

Т а б л и ц а 5.4. Влияние продолжительности озвучивания воды на ее умягчение

Содержание реагента $D_M/D_C$ , мг/л	$P_{M'}$ мг-экв/л	$P_{I'}$ мг-экв/л	Эффект содержания реагента $\left( \frac{P_{10} - P_1}{P_{10}} \right)$	Расчетное содержание реагента, мг/л	$P_{10}$ мг-экв/л	$x_0$	Объем обрабатываемой пробы, л	Установка
200/300	8,3	7,8	0,524	400/600	16,6	0,5	5,0	УЗГ-2-4, f = 18-22 кГц
100	4,7	3,2	0,529	300	7,0	0,33	5,0	УЗГ-2-4
100/100	11,1	10,3	0,417	400/400	14,8	0,25	10,0	То же
200/200	7,4	7,6	0,486	400/400	14,8	0,5	10,0	"
100/100	11,1	9,5	0,358	400/400	14,8	0,25	3,0; 5,0	"
200/200	7,4	7,1	0,52	400/400	14,8	0,5	3,0; 5,0	"
50	6	5	0,305	300	7,2	0,17	0,1	МАДИ, А-22 мк
200	2,4	3,0	0,583	300	7,2	0,67	0,1	То же
50	6,0	4,8	0,333	300	7,2	0,17	0,2	МИСИ, f = 18-22 кГц
100	4,8	4,4	0,389	300	7,2	0,33	0,2	То же
200	2,4	4,0	0,444	300	7,2	0,67	0,2	"
400/400	0	2	0,865	400/400	14,8	1,0	3,0; 5,0	УЗГ-2-4, f = 18-22 кГц
400/400	0	1,9	0,872	400/400	14,8	1,0	3,0; 5,0	То же

Примечание. Числитель обозначает дозу известки, знаменатель — дозу соды, мг/л.

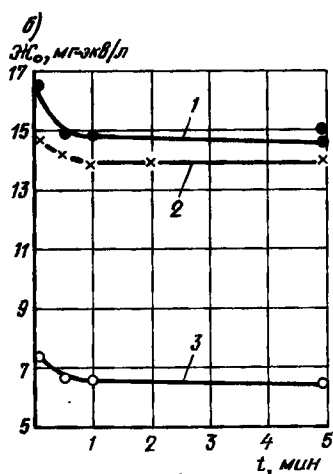
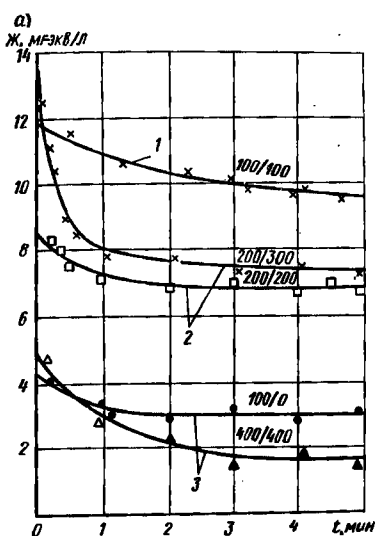


Рис. 5.3. Изменения значения общей жесткости воды от продолжительности ультразвуковой обработки с реагентами (а) и без реагентов (б)  
 1 — пос. Фаустово, скв. 7ж; 2 — г. Орел, скв. "Пролетарская"; 3 — пос. Крюково, скв. "А"

$$x_0 = \frac{(P_{1.0} - P_1)}{P_{1.0}}$$

где  $P_{1.0}$  — начальная концентрация ионов кальция и магния, мг-экв/л;  $P_1$  — концентрация ионов кальция и магния, полученная в результате ультразвуковой обработки воды, мг-экв/л.

Т а б л и ц а 5.5. Доля щелочных реагентов, эквивалентных дополнительному числу свободных гидроксильных групп

Продолжительность ультразвуковой обработки, мин	Исходная жесткость воды $P_{1.0}$ , мг-экв/л	$P_1$ , мг-экв/л	$(P_{1.0} - P_1)/P_{1.0}$	$x_0$
0,5	7,0	6,5	0,0715	0,115
1,0	7,0	6,2	0,114	
2,0	7,0	6,0	0,143	
5,0	7,0	6,1	0,128	
0,5	14,8	13,0	0,123	0,147
1,0	14,8	12,8	0,136	
2,0	14,8	12,4	0,162	
5,0	14,8	12,3	0,169	
0,5	16,6	14,7	0,115	0,127
1,0	16,6	14,45	0,13	
2,0	16,6	14,4	0,132	
5,0	16,6	14,4	0,132	

Как видно из табл. 5.5, значение  $x_0$  для трех типов вод, использованных в эксперименте, после 30-секундной обработки ложатся в  $3\sigma$ , что составляет  $\pm 0,75$  мг-экв/л (точность эксперимента), поэтому представляется возможным подсчитать среднее значение  $x_{0\text{ср}}$  для каждого отдельного типа воды, а также среднее  $x_{0\text{ср}}$  для трех типов вод значение

$$x_{0\text{ср}} = (0,115 + 0,147 + 0,127) / 3 = 0,13. \quad (5.6)$$

Пользуясь экспериментальным значением  $x_{0\text{ср}}$ , по формуле (5.6)

$$(P_{1,0} - P_1) / P_{1,0} = x + x_0 (1 - 2x) \quad (5.7)$$

построим теоретическую прямую, которая характеризует процесс умягчения воды с использованием ультразвука в зависимости от количества прибавляемых щелочных реагентов (рис. 5.4). При нанесении на этот график данных эксперимента с применением ультразвука оказалось, что все точки находятся в области максимального возможного разброса, равного  $3\sigma$ . Таким образом, независимо от начальной концентрации ионов кальция и магния, ультразвуковые колебания оказывают одинаковое воздействие на процесс реагентного умягчения воды. Прямая для трех типов воды, используемых в эксперименте, доказывает приемлемость принятой гипотезы и формулы, по которой построен вышеприведенный график.

Для подсчета константы скорости химических реакций (см. табл. 5.6) на основании закона действия масс имеем выражение (с учетом указанных допущений)

$$(P_1^1 - P_M) / (P_{1,0} - P_M) = e^{-kt}, \quad (5.7)$$

где  $P_{1,0}$  — начальная концентрация ионов кальция и магния, мг-экв/л;  $P_1$  — концентрация ионов кальция и магния при добавлении щелочных реагентов, кратных стехиометрическому значению после 15-минутного контакта, мг-экв/л;  $P_M$  — теоретически минимально возможная концентрация ионов кальция и магния при введении щелочных реагентов, кратных стехиометрическому значению, мг-экв/л;  $k$  — константа скорости реакции;  $t$  — продолжительность реакции, мин.

Как видно из табл. 5.6, отношение  $(P_1 - P_M) / (P_{1,0} - P_M)$  от опыта к опыту изменяется незначительно в пределах ошибки эксперимента, что позволило подсчитать среднее значение  $(P_1 - P_M) / (P_{1,0} - P_{\text{мин}})$ ; оно оказалось равным 0,4. На основании уравнения закона действия масс можно установить коэффициент  $k$ . Продолжительность отставания в опыте была 15 мин. Зная значения  $k t = 0,92$ , находим константу скорости реакции  $k = 0,92 / 15 = 0,061$ . Подсчет константы  $k$  произведен при условии вступления в реакцию всех молекул, т.е.  $P_1 \rightarrow P_M$  к своему минимально возможному расчетному значению при дозах реагента, кратных стехиометрическому значению. Примем, что количество всех реагирующих веществ, вступивших в реакцию, 99%, тогда

$$0,01 = e^{-kt};$$

$$\ln 0,01 = -kt; \quad -4,6 = -kt; \quad kt = 4,6. \quad (5.9)$$

Т а б л и ц а 5.6. Значения константы скорости реакции

№ п.п.	$P_{1,0}$ мг-экв/л	$P_1$ мг-экв/л	$P_M$ мг-экв/л	Доза реа- гента $D_M/D_C =$ $= P_2'$ мг/л	$\frac{(P_1 - P_M)}{P_{1,0} - P_M}$	x	Расчетная доза реа- гента $P_{2,0}$ мг/л
1	7,2	4,0	2,4	200	0,33	0,67	300
2	7,2	6,4	6,0	50	0,5	0,17	300
3	7,2	5,6	4,8	100	0,33	0,33	300
4	7,2	4,0	2,4	200	0,33	0,67	300
5	7,0	4,2	4,7	100	0,22	0,33	300
6	14,8	4,8	0	400/400	0,32	1	400/400

Из этого равенства находим

$$t = 4,6/0,061 = 75,5 \text{ мин} \approx 1,5 \text{ ч.} \quad (5.10)$$

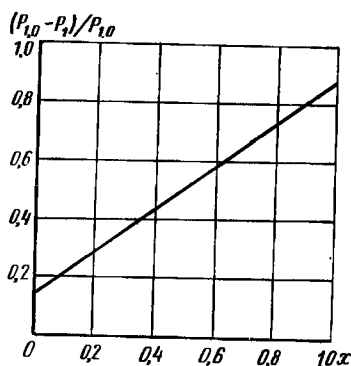


Рис. 5.4. График изменения относительного значения общей жесткости обработанной ультразвуком воды от доз щелочных реагентов

### 5.2.3. Влияние ультразвуковой обработки на pH воды

Как было показано ранее, ультразвуковая обработка воды способствует ее расщеплению на свободные гидроксильные группы и на атомарный водород. Косвенным подтверждением этого может служить изменение значения pH воды (рис. 5.5). Была использована водопроводная вода и вода из скважины. Начальное значение pH природной артезианской воды составляло 7,8, а водопроводной воды — 5,9.

При озвучивании частотой 20... 222 кГц наблюдалось (см. рис. 5.5) увеличение водородного показателя артезианской воды с 7,8 до 8,75 и с 5,9 до 6,3 водопроводной воды.

На графике (см. рис. 5.5) даны как экспериментальные точки среднеарифметическое значение, а также представлены изменения значения pH воды по литературным данным. Изменения значения pH являются достоверными показателями физико-химических изменений, происходящих при озвучивании воды.

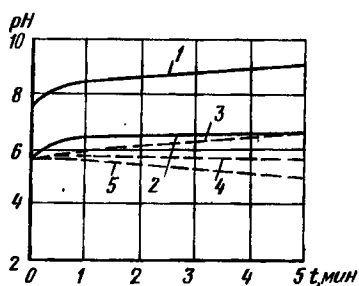


Рис. 5.5. Изменения значения pH воды в зависимости от продолжительности озвучивания

1 — артазианская вода; 2 — водопроводная вода; 3 — частота 22 кГц; 4 — частота 8 кГц; 5 — частота 1 МГц

Как видно из графика, значение pH воды после продолжительности ультразвуковой обработки (30 с) увеличивается незначительно, что подтверждает ранее выдвинутую гипотезу о том, что значение pH имеет некоторый предел, т.е. образование свободных гидроксильных групп в воде с использованием ультразвука при данной мощности ограничено.

#### 5.2.4. Влияние ультразвука на электрокинетический потенциал коллоидной системы

Важное значение при коагуляции взвешенных веществ с использованием ультразвука имеет изменение электрокинетического потенциала коллоидной системы. Проверка этой гипотезы была осуществлена с помощью цитоферометра — микроскопа для измерения скорости электрофоретической подвижности частиц. Природная вода с мутностью до 120 мг/л, объемом 5 л обрабатывалась ультразвуком на установке (см. рис. 5.2). Продолжительность обработки составляла 1 мин и 5 мин. Затем отбирались пробы, вводился коагулянт (соли алюминия) дозой 10 и 30 мг/л; после перемешивания производился подсчет частиц с помощью цитоферометра. По методике, приспособленной к данному прибору, был подсчитан  $\zeta$ -потенциал (табл. 5.7).

Т а б л и ц а 5.7. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от дозы вводимого коагулянта при удельном сопротивлении пробы  $\rho = 4986$  Ом·см

$D_k$ мг/л	$t$ , мин	Электрофоретическая подвижность частиц В	$\zeta$ -потенциал, мВ
10	1	0,000036	-5,08
10	5	0,0000296	-4,17
10	0	0,0000358	-5,052
30	1	0	0
30	5	0,0000202	+2,85
30	0	0	0

Ультразвуковая обработка системы изменяет  $\zeta$ -потенциал; при дозе коагулянта 30 мг/л  $\zeta$ -потенциал меняет свое значение на знак (+), а в контрольной пробе  $\zeta$ -потенциал при той же дозе коагулянта равен 0. Следовательно, значение  $\zeta$ -потенциала, равного нулю, можно достичь при меньшей дозе коагулянта при условии ультразвуковой обработки. Полученные результаты согласуются с литературными данными, где подчеркивается, что ультразвуковые колебания вызывают изменение электрофоретической подвижности частиц.

Анализируя полученные экспериментальные результаты, можно сделать следующие выводы:

1. Ультразвуковые колебания по своему физическому действию вызывают интенсивное перемешивание, что приводит к быстрому завершению химической реакции и выпадению осадка. Уже при 30-секундной ультразвуковой обработке наблюдается возможное снижение жесткости, а при отсутствии воздействия ультразвука полное умягчение воды наступает не позднее чем через 1,5 ч.

2. Как и предполагали и в дальнейшем подтвердили экспериментами ультразвуковые колебания при малых дозах, т.е. при  $x < 0,5$ , вызывают существенное изменение жесткости, а при  $x > 0,5$  свободные гидроксильные ионы  $\text{OH}^-$ , образовавшиеся при ультразвуковой обработке, соединяются с реагентом, имеющим значительную концентрацию. Таким образом, добиваясь снижения жесткости до значений по ГОСТ 2874–82, при  $x < 0,5$  можно получить снижение доз реагентов до 6 %, при условии равного распределения гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  между ионами кальция и магния и ионами вводимых щелочных реагентов.

3. Увеличение значения pH воды в результате ультразвуковой обработки доказывает, что происходит расщепление воды на свободные гидроксильные группы и свободный водород. Однако существует некоторый предел, т.е. процесс при данных условиях работы генератора останавливается на определенном значении (возможна обратная их рекомбинация). Соответственно уменьшение значения жесткости при ультразвуковой обработке без введения щелочных реагентов происходит также до некоторого предела. Эксперименты показали, что в этом случае  $x_0 = 0,13$ , т.е. понижение жесткости более 13 % невозможно.

4. Существенно ускоряя химические реакции, ультразвуковые колебания способствуют значительному повышению компактности очистных сооружений или сокращению продолжительности технологического цикла, так как завершение процесса происходит в течение 30 с, а при обычном течении процесса — 1,5 ч.

5. Изменение значения  $\zeta$ -потенциала при коагуляции в результате предварительной обработки ультразвуком взвешенных глинистых частиц доказывает также, что происходит изменение  $\zeta$ -потенциала в сторону увеличения.

### 5.2.5. Источники ультразвуковых колебаний

Для получения ультразвуковых колебаний применяют разнообразные устройства, которые подразделяются на две основные группы: механические, в которых источником ультразвука является механическая энергия потока газа или жидкости, и электромеханическая, в которых ультразвуковая энергия получается преобразованием электрической. Механические излучатели ультразвука — воздушные и жидкостные свистки и сирены — отличаются сравнительной простотой устройства и эксплуатации и не требуют для работы электрической энергии высокой частоты; коэффициент полезного действия таких излучателей составляет  $\eta = 10 \dots 20$  %. Основной недостаток всех механических ультразвуковых излучателей — сравнительно широкий спектр излучаемых частот и нестабильность частоты и амплитуды колебаний, что позволяет применять их главным образом в промышленной ультразвуковой технологии и, частично, как сред-



ста сигнализации. Все аэродинамические преобразователи предназначены для работы в газовых средах, поэтому они не могут применяться в качестве источников ультразвуковых колебаний в технологии водоочистки.

Наибольшее распространение получили гидродинамические преобразователи типа пластинчатых жидкостных свистков, действие которых основано на возбуждении резонансных колебаний вибратора-пластины или стержня струей жидкости, вытекающей под большим давлением. Частота таких излучателей составляет — 8 . . . 30 кГц. Резонансные пластины изготовляют из материалов с максимальным модулем упругости (титан, У7 и т.д.). Существует несколько вариантов размещения резонансных механических пластин; консольные в центре, в двух узловых точках. Гидродинамические излучатели определенных марок и типов промышленностью серийно не выпускаются, для работы с таким преобразователем в каждом конкретном случае необходимо произвести расчет его по известной методике и изготовить по индивидуальному заказу.

Основной метод получения ультразвука — преобразование тем или иным способом электрических колебаний в механические. В диапазоне ультразвука низкой частоты 15 . . . 100 кГц нашли применение излучатели ультразвука, использующие эффект магнитострикции в никеле, в ряде специальных сплавов и в ферритах. Для излучения ультразвука средних и высоких частот ( $f > 100$  кГц) используется главным образом явление пьезоэлектричества. Основными материалами для излучателей служат пьезокварц, ниобат лития и др.

Магнитострикционные излучатели представляют собой сердечник стержневой или кольцевой формы с обмоткой, по которой протекает переменный ток, а пьезоэлектрические — пластинку или стержень из пьезоэлектрического материала с металлическими электродами, к которым прикладывается переменное электрическое напряжение. Предельная интенсивность излучения ультразвука определяется прочностными и нелинейными свойствами материала излучателей, а также особенностями их использования. Выбор метода генерации ультразвука зависит от области частот, характера среды (газ, жидкость или твердое тело), типа упругих волн и необходимой интенсивностью излучения.

В табл. 5.8 дана краткая характеристика ультразвуковой технологической аппаратуры для работы в жидкостной среде. Мощный ультразвук ( $I > 0,1$  Вт/см<sup>2</sup>) весьма успешно используется в процессах, связанных с жидким состоянием реагентов. Физико-химическое действие упругих колебаний в жидкости проявляется в ультразвуковых полях средней и большой интенсивности, когда при прохождении ультразвука возникают кавитация, радиационное давление, микропотоки и т.д. Упругие колебания звукового и ультразвукового диапазонов частот в жидкости позволяют успешно использовать эти явления для интенсификации следующих процессов: диспергирования, эмульгирования, кристаллизации, массообмена, смешения, предотвращения отложения на стенках различных аппаратов и трубопроводов накипи и осадка, полимеризации, деполимеризации, различных химических реакций в ультразвуковом поле и т.д.

Основные факторы, влияющие на выбор акустических устройств для работы в жидкостной среде, следующие: частота и интенсивность колебаний, продолжительность экспонирования, производительность, условия работы (температура и давление). Первые два фактора — определяющие. По технологическим параметрам необходимо экспери-

**Т а б л и ц а 5.8. Таблица ультразвуковой технологической аппаратуры для работы в жидкостной среде**

№ п.п.	Ультразвуковые приборы	Тип излучателя	Диапазон частот	Область применения
1	2	3	4	5
1	Ультразвуковые генераторы непрерывного действия низкой частоты (УЗГ-109, УЗГ-0,4/22; УЗГ-1,6/32; УЗГ-2-10; УЗГ-2-4; УЗГ-2-0, 27-УЗГ И-М-1,5)	Магнито-стрикционный	3 ... 100 кГц	Для питания магнито-стрикционного преобразователя, работающий в жидкостной среде, для сварки, лужения, очистки деталей
2	Ультразвуковые генераторы непрерывного действия, охватывающие широкий диапазон частот (ГУ-3)	Магнито-стрикционный; сменные кварцевые	3 ... 100 кГц 100 кГц ... 3 МГц	Для работы в жидкостной среде, для диспергирования, эмульгирования, смешения, осаждения
3	Ультразвуковые генераторы непрерывного действия высокой частоты (УПГ-2, УПГ-2, УЗГВ-10)	Пьезокварцевый	100 кГц ... 3 МГц	Для диспергирования, эмульгирования, осаждения и для лабораторных исследований
4	Ультразвуковые генераторы импульсного действия (ТУИГ-2М; ЭП-П, ИГУР-611М, УЗГИ-325)	Магнито-стрикционный	100 кГц...3 МГц	То же
5	Электромагнитное устройство типа БМУ	Электромагнитные излучатели	4 ... 10 Гц	Взамен мешалок якорных турбинных, пропеллерных при необходимости герметизации процесса $V = 10 \text{ м}^3$
6	Ультразвуковой колонный аппарат типа УПХА	Магнито-стрикционный	4,8 ... 18 кГц	Выполнены в трех модификациях для обработки: меловязких компонентов — УПХА-Р; вязких и пастообразных продуктов — УПХА-Ш; продуктов в тонком слое — УПХА-ТС
7	Гидродинамические ультразвуковые аппараты	Ультразвуковой свисток	0,5 ... 40 кГц	Для эмульгирования и смешения жидких компонентов — УГС; для гомогенизации жидкостей — АГБ. Роторный аппарат типа ГАРТ-Пр для обработки продуктов в камере для однократной обработки

№ п.п.	Ультразвуковые приборы	Тип излучателя	Диапазон частот	Область применения
1	2	3	4	5
8	Акустический фильтр (АФ-2, АФ-100)	Электромагнитный вибратор	В зависимости от типа излучения	Для очистки от взвешенных веществ, определения взвесей
9	Акустические центрифуги и гидроциклоны	Магнито-стрикционный и пьезоэлектрический	В зависимости от типа генератора и излучателя	Для разделения в центрифугах и сгущения в гидроциклонах суспензий

металльно или по расчету выбрать режим работы, подобрать продолжительность озвучивания, подводимую мощность, вмонтировать излучающее устройство в уже существующую технологическую аппаратуру (магнитострикционные и пьезоэлектрические излучатели могут работать при непосредственном погружении в обрабатываемую жидкость, если она не агрессивна). В зависимости от объема жидкости применяют один или несколько излучателей, для которых необходимо выбрать соответствующий тип генератора.

### 5.2.6. Выбор параметров ультразвукового поля и метода получения ультразвука

Анализ исследований по применению ультразвукового поля показывает, что необходимым условием являются возникновение и протекание интенсивной кавитации. Интенсивность кавитации, скорость и характер акустических течений, величина, радиационного давления и, как следствие этого, различные физико-химические эффекты зависят от частоты и интенсивности ультразвукового поля, физических и химических свойств исходной жидкости, величины внешнего статического давления.

Повышение внешнего статического давления приводит к росту величины порога кавитации, поэтому для получения явления кавитации в таких условиях необходимо увеличить подводимую звуковую мощность. Исходя из этого, принята емкость для озвучивания открытой в безнапорном варианте (см. рис. 5.2).

Наиболее сложным является выбор частоты ультразвука. В некоторых работах отмечается слабая частотная зависимость процесса. Однако разные авторы, используя довольно широкий диапазон частот от 15 кГц до 1 МГц, указывают во всех случаях на получение различными устройствами акустической кавитации. Как было указано выше, для возбуждения кавитации в воде необходимо создать следующие условия:

Частота $f$ , кГц	.....	20	200	300	500
Интенсивность $I$ , Вт/см <sup>2</sup>	.....	0,3—1	10	50	200

Теоретические и экспериментальные исследования, определяющие нижнюю границу по частоте, когда в жидкости возникает кавитация,

не проводились, поэтому выбираем такую частоту для возбуждения кавитации в воде, для получения которой требуется минимальная звуковая подводимая мощность  $f = 15 \dots 30$  кГц; соответствующая ей интенсивность —  $0,3 \dots 2,0$  Вт/см<sup>2</sup>.

В диапазоне ультразвука низкой частоты  $15 \dots 100$  кГц нашли применение излучатели, использующие эффект магнитострикции в ряде сплавов и ферритах. Подавляющее большинство промышленных установок работает в диапазоне частот  $18 \dots 44$  кГц, который является оптимальным в смысле технологического эффекта, экономичности процесса и техники безопасности.

В выбранном диапазоне частот и интенсивности работает выпускаемый нашей промышленностью ультразвуковой генератор УЗГ-2-4 (табл. 5.8). В комплексе с ним может работать магнитострикционный преобразователь ПМС-6-22 — один или два, в зависимости от расхода обрабатываемой воды. Магнитострикционные преобразователи такого типа работают в любой среде и по мере необходимости, вмонтируются в существующую аппаратуру. Выбор данного ультразвукового генератора был обусловлен необходимыми минимальными частотами и интенсивностями для возбуждения в воде кавитации ( $f = 18 \dots 22$  кГц,  $I = 2,0$  Вт/см<sup>2</sup>), технологическими соображениями монтажа преобразователя в линию, а также вопросами технической безопасности и экономичности. Выпускаемый нашей промышленностью ультразвуковой генератор УЗГ-2-4 надежен в эксплуатации и имеет улучшенную электрическую схему, что обеспечивает его стабильную работу.

### 5.2.7. Технологическая схема

Экспериментальные данные по применению акустических колебаний в процессах умягчения природных вод показали возможность использования ультразвука в этой области водоподготовки. Технологическая схема сооружений для умягчения подземных вод с использованием установки заводского изготовления типа "Струя" представлена на рис. 5.6. Принцип совместной работы ультразвукового генератора УЗГ-2-4 и установки типа "Струя" состоит в следующем: исходная высокожесткая вода с помощью артезианского насоса подается в емкость озвучивания, где и происходит ее обработка ультразвуком с помощью магнитострикционного преобразователя ПМС-6-22; затем обработанная вода поступает в камеру хлопьеобразования. Щелочные реагенты — известковое молоко и раствор соды поступают дозами в подающую линию перед камерой хлопьеобразования. В камере хлопьеобразования происходит реакция образования осадков  $Mg(OH)_2$  и  $CaCO_3$  — агломерация их в хлопья; далее вода поступает в трубчатый отстойник, где происходит частичная декантация осадка; отстоенная вода проходит через зернистую загрузку напорного фильтра и затем на соответствующие сооружения, обеспечивающие подачу воды потребителю. Для промывки фильтра и отстойника открывается вентиль, промывная вода из промывного отсека водонапорной башни отводится в канализацию.

Приведенная технологическая схема с установкой УЗГ-2-4 и водоочистой установкой типа "Струя" или ДонУги отвечает условиям водоочистки для небольших потребителей простотой и надежностью эксплуатации, снижением металлоемкости и компактностью. Кроме

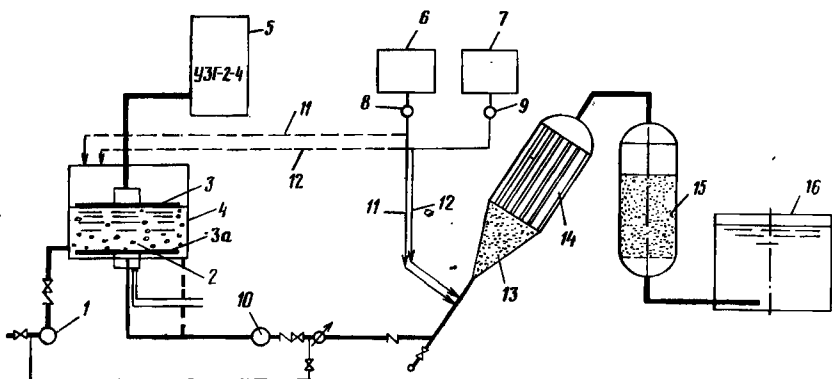
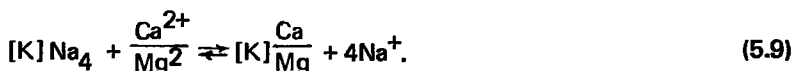


Рис. 5.6. Технологическая схема для умягчения природных вод с использованием акустических колебаний и установки заводского изготовления типа "Струя"  
 1 — подающий насос; 2 — обрабатываемая жидкость; 3, 3а — излучающая поверхность (первый и второй вариант); 4 — емкость для озвучивания воды; 5 — ультразвуковой генератор УЗГ-2-4; 6, 7 — расходные баки реагентов; 8, 9 — насосы-дозаторы; 10 — насос; 11, 12 — трубопроводы подачи реагентов; 13 — камера хлопьеобразования; 14 — трубчатый отстойник; 15 — напорный фильтр; 16 — резервуар чистой воды

того, озвучивание исходной воды позволяет уменьшить расход щелочных расчетов, повысить расход водоочистной установки за счет улучшения процесса хлопьеобразования и осаждения осадка.

### 5.3. ИОНООБМЕННЫЕ МЕТОДЫ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

Пропуская воду через зернистую загрузку катионитов, на поверхности которых сорбированы ионы натрия, происходит снижение жесткости воды до 0,2–0,01 мг-экв/л в результате реакции ионного обмена



При повышенном содержании ионов натрия в воде умягчение происходит неполно, так как равновесие в реакции сдвигается влево. Практически Na-катионитовое умягчение применяют для вод с солесодержанием не более 1,5–2,5 г/л.

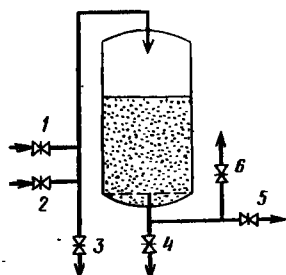
Регенерация натрий-катионитовых фильтров производится поваренной солью



Обычно применяют 5–7 %-ный раствор. Последовательность работы и регенерации Na-катионитовых фильтров приведена на рис. 5.7.

Последние порции отмыточной воды могут направляться в бак, откуда впоследствии будет производиться взрыхление.

Рис. 5.7. Схема катионитового фильтра  
 1 и 6 — подача исходной воды и отвод фильтрата; 2 — подача регенерационного раствора; 3 и 4 — сброс взрыхляющей и отмывочной воды; 5 — подача воды на взрыхление и отвод последних порций отмывочной воды для повторного использования



## Расчет Na-катионитовых фильтров

### 1. Скорость фильтрования

$$V = QЖ/HE_p,$$

где  $H$  — высота загрузки катионита, для стандартных напорных фильтров  $H = 2 - 2,5$  м;  $E_p$  — рабочая обменная емкость катионита, г-экв/м<sup>3</sup>;  $Ж$  — жесткость воды, мг-экв/л.

$$E_p = E_{\text{полн}} \alpha \beta - a_y Ж, \quad (5.10)$$

где  $E_{\text{полн}}$  — полная обменная емкость, зависящая от типа катионита; для сульфогугля марки СК и СМ-500 — 550 г-экв/м<sup>3</sup>, катионите КУ-2—1700 г-экв/м<sup>3</sup> (для вод с повышенным содержанием более 500 мг/л целесообразно применять КУ-2;  $\alpha$  — коэффициент эффективности регенерации, равный:

$a_y$ , г NaCl, г-экв	100	150	200
$\alpha$	0,62	0,74	0,81

$a_y$  — удельный расход поваренной соли на регенерацию, измеряемый в г на 1 г-экв задержанной в фильтра жесткости; из экономических соображений для одноступенчатого Na-катионирования назначают  $a_y = 120 \dots 150$  г/г-экв;  $\beta$  — коэффициент, учитывающий неполноту реакции (5.9) за счет повышенного содержания умягченной воды:

$(Na^+)^2/Ж$	0,1	1	5	10
$\beta$	0,83	0,65	0,54	0,5

$(Na^+)$  — концентрация натрия в умягченной воде, г-экв/м<sup>3</sup>;  $Ж$  — жесткость исходной воды, г-экв/м<sup>3</sup>;  $q_y$  — удельный расход воды на отмывку фильтров после регенерации,  $q_y = 5 \dots 6$  м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>;  $T$  — продолжительность фильтроцикла принимается не менее  $V$  ч и так, чтобы величина  $V$  оказалась в пределах  $5 \dots 25$  м/ч.

Общая площадь, м<sup>2</sup>, всех фильтров

$$A = Q/v,$$

где  $Q$  — расчетный расход воды, м<sup>3</sup>/ч.

На период регенерации одного из фильтров нагрузка на остальные фильтры может быть соответственно увеличена; если число фильтров менее 4 . . . 5, то предусматривают либо резервный фильтр, либо учитывают снижение суточной производительности, м<sup>3</sup>/сут

Схема	$Ж_{ост}, \text{мг-экв/л}$	$Щ_{ост}, \text{мг-экв/л}$	$Q, \text{м}^3$	$Ж_{к}, \text{мг-экв/л}$
	$\geq Ж_{НК} + 1$	$0,7 \dots 1$	—	—
	$\geq 1$	$0,7 \dots 1$	—	—
	$0,2 \dots 0,5$	—	$< 1 \cdot 10^3$	—
	$< 0,1$	—	$< 1 \cdot 10^3$	—
	$0,2 \dots 0,5$	$0,7 \dots 1$	$> 1 \cdot 10^3$	$> 0,5 Ж$
	$< 0,1$	$< 0,7$	—	—
	$< 1$	$\leq 0,7$	—	$\geq 0,5 Ж$

Рис. 5.8. Технологические схемы катионитового умягчения воды  
 1 — оседелители; 2 — песчаные или антрацитовые фильтры; 3 — натрий-катионитовые фильтры первой ступени; 4 — то же, второй ступени; 5 — водородкатионитовые фильтры с "голодной" регенерацией;  $Ж_{ост}$  — допустимая остаточная жесткость, г-экв/м<sup>3</sup>,  $Ж$ ,  $Ж_{к}$ ,  $Ж_{НК}$  — соответственно общая, карбонатная и некарбонатная жесткость исходной воды, г-экв/м<sup>3</sup>;  $Щ_{ост}$  — допустимая остаточная щелочность, г-экв/м<sup>3</sup>

$$Q_{сут} = 24 \cdot Q (1 - t/T), \quad (5.12)$$

где  $t$  — продолжительность регенерации, около 1 ч.

Расход соли, кг, на одну (100%-ной) регенерацию одного фильтра

$$G = 0,001 \cdot a_y \cdot N A_f p, \quad (5.13)$$

где  $A_f$  — площадь одного фильтра.

Суточный расход соли, кг, на всю установку умягчения

$$G_{сут} = (Q_{сут} a_y Ж) / 1000. \quad (5.14)$$

Взрыхление фильтра производят в течение 12...15 мин интенсивно-стью около 3 л/(с·м<sup>2</sup>).

Общие схемы умягчительных установок приведены на рис. 5.8.

Водород-катионитовые фильтры с "голодной" регенерацией устраняют карбонатную жесткость воды и регенерируются 1,5...2%-ным

раствором серной кислоты. Количество кислоты, кг, на регенерацию одного фильтра

$$G_{H_2SO_4} (100\%) = Q_1 T J_{K,0,049}, \quad (5.15)$$

где  $Q_1$  — расход одного фильтра, м<sup>3</sup>/ч;  $T$  — продолжительность фильтроцикла, при расчете этих фильтров рабочая обменная емкость сульфогля принимается  $E_p = 200$  г-эquiv/м<sup>3</sup>, а в формуле (5.10) вместо  $J$  принимается  $J_{K,0}$ .

Дозе серной кислоты, г-эquiv/м<sup>3</sup>, (сх. 6) принимается равной  $D_{H_2SO_4} = J_{K,0} - \text{Щ}_{\text{ост}}$

В схеме 6 требуется обеспечение строгой дозировки серной кислоты, в противном случае при передозировке может аварийно получиться кислый фильтрат.

## 6. УДАЛЕНИЕ МЕТАНА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Предельно допустимые концентрации метана в исходной и питьевой воде не регламентированы действующими ГОСТами "Центролизованые источники водоснабжения" и "Вода питьевая", однако, практика водоподготовки настоятельно доказывает необходимость создания схем удаления метана из питьевой воды, так как существующие технологии водоочистки и водораспределения не отвечают требованиям безопасной эксплуатации. Взрываемость метана в смеси с воздухом (так же как и других горючих составляющих —  $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ) зависит от концентрации некоторых газов (прежде всего  $CO_2$  и  $N_2$ ). Условия взрываемости смеси метана с воздухом и негорючими  $N_2$  и  $CO_2$  можно определить по бинарной диаграмме (рис. 6.1). Граничные условия взрываемости некоторых других горючих газов в смеси с воздухом приведены в табл. 6.1.

Т а б л и ц а 6.1. Интервалы концентрации взрываемой смеси в воздухе, теплота сгорания и теплопроводность некоторых газов

Газ	Граничные условия взрываемости, %		Теплота сгорания, $10^7$ Дж/м <sup>3</sup>	Теплопроводность, $10^7$ Дж/м <sup>3</sup>
	нижние	верхние		
$CH_4$	5,3	14,0	3,983	3,577
$C_2H_6$	3,2	12,5	4,740	6,431
$H_2$	4,1	74,0	1,286	1,075
$CO$	12,5	74,0	1,264	1,264
$H_2$	4,3	46,0	2,569	2,368

Удаление метана из питьевой воды (демантонизация) сложная инженерно-техническая задача. Успешное решение этой задачи даст возможность организовать безопасное водоснабжение населенных пунктов всего Приобского региона СССР, включая крупные города Западно-Сибирского нефтедобывающего комплекса. Сегодня практически необходимо удалить метан при водоочистке суммарной производительностью



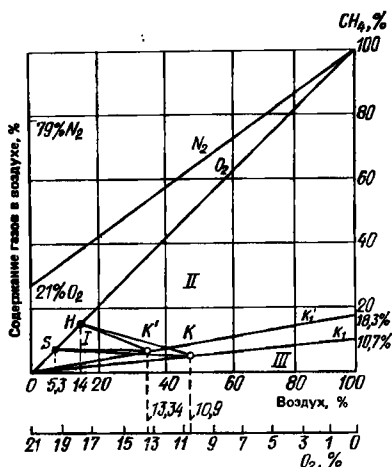


Рис. 6.1. Бинарная диаграмма для определения взрываемости смеси газов

около 500 тыс.м<sup>3</sup>/сут. В недалеком будущем расход воды с избыточным содержанием метана увеличится до 1 млн. м<sup>3</sup>/сут.

Среди газов, растворенных в воде, следует особо отметить кислород, диоксид углерода, сероводород, метан (степень растворимости этих газов определяется, в основном, их свойствами), так как технические приемы удаления их из воды зависят от соотношения концентраций этих газов в воздухе и обрабатываемой воде.

Следует отметить, что отечественной и зарубежной практикой водоподготовки для паросиловых установок и для коммунальных целей накоплен достаточный опыт дегазации воды с целью удаления кислорода и диоксида углерода, однако в нем не учтена возможность полезного использования вновь освободившихся газов.

## 6.1. МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ МЕТАНА ИЗ ВОДЫ

Для удаления растворенного метана (в обычных условиях он химически инертен) из воды применяют физические методы: аэрация, вакуумная дегазация, термическая дегазация, ультразвуковая дегазация, биохимическая дегазация.

Удаление растворенного метана из воды физическими методами может быть осуществлено двумя методами: созданием развитой поверхности контакта обрабатываемой воды и воздуха, когда парциальное давление метана становится близким к нулю, и созданием условий, при которых растворимость метана в воде резко снижается и приближается к нулю.

### 6.1.1. Аэрация

Сущность этого метода заключается в выделении газа из воды в воздух вследствие более низкого парциального давления его в воздухе, чем в воде, содержащей метан. Согласно закону Бора, продолжительность перехода газа из воды в воздух определяется по формуле

$$t = \frac{W (1gC_0 - 1gC)}{A\beta 1ge}, \quad (6.1)$$

где  $t$  — продолжительность перехода газа из воды в воздух;  $C_0$  — начальная концентрация газа в воде;  $C$  — тоже конечная;  $A$  — площадь поверхности соприкосновения жидкой и газообразной сред;  $\beta$  — коэффициент десорбции;  $e$  — основание натуральных логарифмов.

Из формулы ясно, что увеличение площади поверхности контакта воды и воздуха разбрызгиванием или уменьшением размера пузырей воздуха при барботировании воды позволяет увеличить интенсивность дегазации.

Как следует из теории массопередачи, скорость выделения из воды газа зависит от следующих факторов: численного значения коэффициентов десорбции, распределения концентраций, площади поверхности границы раздела фаз, на которой происходит массообмен.

Все три параметра зависят от гидродинамического строения системы. Процесс дегазации метана из воды проходит в две фазы и каждой нужно определить величину коэффициента десорбции.

В покоящейся или ламинарно текущей системе фактор молекулярной диффузии (закон Фика) играет большую роль; при взаимной диффузии вода — метан, если вода находится в жидком состоянии, коэффициент диффузии на основании соотношения Вильке имеет величину  $0,702 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{ч}$ , а для системы метан — воздух по Гиллибланду  $0,2511 \text{ м}^2/\text{ч}$ . Из сравнения этих двух значений видно, что в воде коэффициент диффузии на пять порядков ниже, чем в воздухе, поэтому в процессе десорбции главным фактором является скорость диффузии в жидкости.

Увеличить соприкосновение смеси жидкость — воздух можно различными путями: организацией воздушного потока над покоящейся жидкостью; распылением жидкости с образованием капель; образованием водяной пленки.

Уменьшение содержания метана в покоящемся водяном слое происходит очень медленно. Так, при исследовании дегазации покоящегося слоя толщиной 10 мм метансодержащих вод с концентрацией  $10 \dots 0,563 \text{ мг/л}$  потребовалось 18,5 ч. Если толщину слоя уменьшить до 1 мм, то нужное уменьшение концентрации метана произойдет за 11,1 мин. Из этих данных следует, что техническое осуществление этого метода затруднительно и сложно.

В случае капельного контакта процесс протекает быстрее. Если диаметр капель равен толщине слоя, то для капель диаметром 10 мм нужный период времени составит 1,245 ч, а для капель диаметром 1 мм — 44,8 с. Если же размеры капель уменьшить до нескольких десятых миллиметра, то продолжительность дегазации метана уменьшится до нескольких секунд. Однако в случае мелких капель технически реализовать процесс становится довольно сложно, так как капли размером в несколько десятых миллиметра легко увлекаются даже самым легким потоком воздуха.

Снижение содержания метана в текущих водах  $C$ ,  $\text{см}^3/\text{л}$ , описывается формулой

$$C = C_0 e^{-k l} = 2,3 e^{-0,018 l}, \quad (6.2)$$

где  $l$  — расстояние между точками отбора проб вод и перемишки, м;  $K$  — постоянный коэффициент;  $C_0$  — содержание метана в воде, вытекающей из-за перемишки,  $\text{см}^3/\text{л}$ .

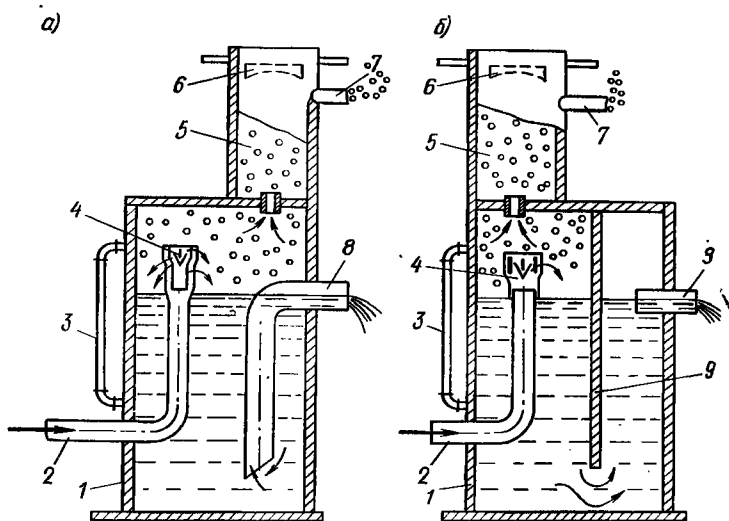


Рис. 6.2. Конструкции газоотделителей с гидрозатворами сифонного типа (а) и с перегородкой (б)

1 — корпус газоотделителя; 2 и 8 — подача исходной и отвод дегазированной воды; 3 — водомерное стекло; 4 — водоотбойная воронка; 5 — влагоотделитель; 6 — крышка на резьбе; 7 — патрубок для отвода газа; 9 — перегородка

Количество метана  $q$ , которое содержится в протекающих водах на любом расстоянии от места излива, может быть определено из выражения

$$q = GC_0 e^{-0,018l_1} \quad (6.3)$$

где  $G$  — дебит воды.

Отсюда количество метана  $q$ , выделившегося из текущих вод по длине выработки  $l_1$  от места их излива, может быть найдено по формуле

$$q_1 = GC_0 (1 - e^{-0,018l_1}) \quad (6.4)$$

Эти данные показывают, что практическая полная дегметанизация текущих по выработкам подземных вод в руднике наступает на расстоянии 150... 200 м от места их излива из массива.

В практике водоподготовки для лечебных целей в области бальнеотехники применяются газоотделители, предназначенные для удаления метана из минеральных вод (рис. 6.2). Газоотделитель работает следующим образом. Дегазуемая вода поступает из скважины по вводному патрубку и через водоотстойник воронки переливается в камеры газоотделителя, спонтанные газы и часть растворенных газов выделяются

и через влагоотделитель выбрасываются в атмосферу. Дегазированная вода отводится через сбросный патрубок. Диаметры водоподводящего и водосбросного патрубков должны обеспечивать скорость движения эмульсии и воды в них, не превышающую 0,4 . . . 0,5 м/с, а высота гидрозатвора должна быть не меньше 1,2 . . . 1,5 м. Диаметр газосбросного патрубка подбирается таким, чтобы избежать в нем заметных потерь негёра. К недостаткам такого дегазатора относятся малая производительность газоотделителя, малоэффективность очистки воды от метана и выброс выделившегося метана в атмосферу.

Одним из самых простейших способов удаления метана из воды является простое каскадирование или продувка (барботирование) метаносодержащих вод воздухом. При этом глубина удаления метана из воды зависит от продолжительности и интенсивности каскадирования или продувки, от температуры обрабатываемой воды.

Технология удаления метана и других нежелательных ингредиентов из подземных вод с применением аэрации воды, разработанная кафедрой Гидравлики и водоснабжения НИИЖТ, является совершенным методом в отечественной практике водоподготовки. Для очистки подземных вод от железа, фосфатных соединений железа и кальция, диоксида углерода, сероводорода, марганца, метана и нефтепродуктов рекомендуются две схемы очистки (рис. 6.3 и 6.4): в первой схеме дегазация производится в аэраторе за счет излива воды с высоты 0,5–0,6 м; во второй — в аэраторе-дегазаторе с принудительной аэрацией и совмещенным с горизонтальным отстойником, в котором обрабатываемая вода дополнительно подвергается продувке воздухом с целью улучшения эффекта очистки (при этом соотношении вода : воздух составляет порядка 1 : 10).

Как уже отмечалось ранее, метаносодержащие воды используются в целях водоснабжения населенных пунктов и промышленных предприятий, и в основном встречаются в северных районах нашей страны, где продолжительность температур воздуха ниже  $-30^{\circ}\text{C}$  составляет более 150 . . . 180 сут. Для таких районов применение технологии, разработанной НИИЖТ, нецелесообразно из-за значительной энергоемкости.

Для интенсификации процесса дегазации французские специалисты предложили конструкцию дегазатора (рис. 6.5) с продувкой сжатым воздухом. Вода поступает в нижнюю часть дегазатора в воздушную камеру, в которой расположено устройство для продувки воды воздухом, где она дополнительно насыщается воздухом. Метано-воздушно-водяная эмульсия, проходя по камерам, которые разделены друг от друга перегородками, очищается от растворенных газов. Выделившиеся газы из верхней части дегазатора, покрытие которого выполнено с наклоном для уменьшения концентрации метана в верхней части каждой камеры, отводятся через воздухопровод в атмосферу. Дегазированная вода отводится за пределы аппарата по трубопроводу.

Преимуществом этого дегазатора являются большая производительность и возможность автоматизации его работы во время эксплуатации. Недостатками дегазатора являются неглубокая очистка воды от метана и загазованность в верхней части в процессе очистки.

Вопросам удаления метана из воды в насадочных дегазаторах посвящены работы Ш. Карачони, А. Тота, Л. Булкаи, П. Кишша, Пиккола и др. Ш. Карачони проанализировал основные типы технического решения дегазации: а) усиление движущей силы и выделение газа; б) поддержание движущей силы выделения газа и увеличение удельной поверх-

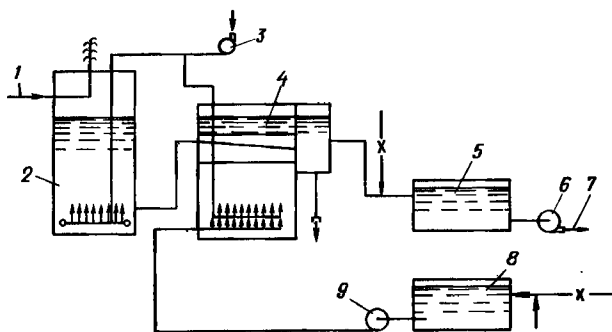


Рис. 6.3. Схема очистки подземных вод от железа, марганца, сероводорода, диоксида углерода и метана  
 1 и 7 — подвод исходной и отвод очищенной воды; 2 — аэрактор-дегазатор; 3 — компрессор; 4 — осветлительный фильтр; 5 — РЧВ; 6 — насосная станция II подъема; 8 — резервуар для промывной воды; 9 — промывной насос

ности соприкосновения; в) увеличение удельной поверхности выделения газа — и получил закономерности:

взаимная связь между исходной концентрацией газа в воде и движущей силой выделения газа при меньшей (А) и большей (В) концентрациях газа в воде;

средняя движущаяся сила выделения газа при исходной концентрации газа в воде q и меньшей ( $C_1$ ) или большей ( $C_2$ ) остаточных концентрациях;

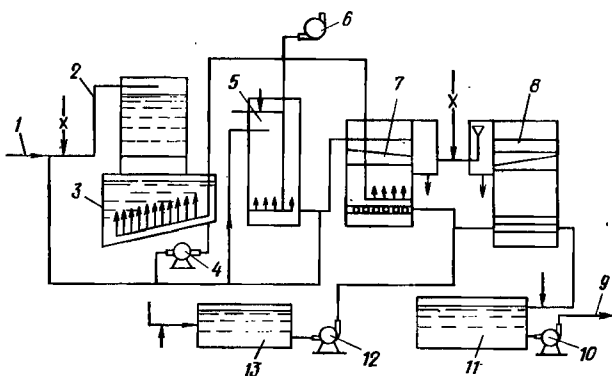
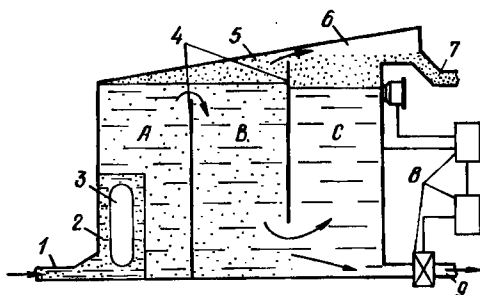


Рис. 6.4. Схема очистки подземных вод от железа, марганца, сероводорода, диоксида углерода, метана и нефтепродуктов  
 1 и 9 — подача исходной и отвод обработанной воды; 2 — аэрактор-дегазатор; 3 — отстойник; 4 — насос; 5 — аэрактор-смеситель; 6 — компрессор; 7 — осветлительный фильтр; 8 — сорбционный фильтр; 10 — насосная станция II подъема; 11 — РЧВ; 12 — промывной насос; 13 — резервуар промывной воды

Рис. 6.5. Дегазатор фирмы "Дегремон"

1 и 9 — подача исходной и отвод дегазированной воды; 2 — воздушная камера; 3 — устройство для продувки воздухом; 4 — струенаправляющие перегородки; 5 — верхняя газосборная часть аппарата; 6 — наклонное покрытие дегазатора; 7 — сброс в атмосферу газовоздушной смеси; 8 — система автоматики



скорость выделения газа и средняя движущая сила его выделения при исходной концентрации газа и концентрации после обогащения инертным газом;

связь между количеством инертного газа, применяемого для увеличения исходной концентрации, и полученной средней движущей силой;

требуемого удельного отношения между количествами воды и инертного газа на основе исходной концентрации газа в воде и средней движущей силы выделения газа.

По результатам теоретических и экспериментальных исследований были разработаны технологии одновременного удаления метана и железа из воды с применением газоотделителя "Метенулл" в двух вариантах (рис. 6.6). Первый вариант применен в г. Карцаге. Здесь под фильтром, заполненным гравием, расположен отстойный бассейн с вертикальным потоком. При промывке центральный вертикальный питающий трубопровод используется в качестве эрлифта (в него подается воздух компрессором). Вода, находящаяся в отстойнике, прокачивается вверх, проходя через гравийную загрузку. Возникший при этом сильный поток воздуха и воды приводит гравий в движение, в результате чего слетают налиплие на его поверхность накипь и гидроксид железа. Образующийся шлам сначала рециркулируется в отстойник; а затем сливается в канализацию. Шлам, скапливающийся на дне отстойника, выпускается через донное отверстие (рис. 6.6, а).

В другом варианте (рис. 6.6, б) вода через вертикальную трубу, расположенную по оси газоудалителя, поступает в распределительную сетку и через нее — на загрузку. Вода, прошедшая через загрузку и опорную сетку, стекается в отстойник, под которым размещены вентилятор для проточной аэрации и перекачивающий насос. Для периодического удаления загрузки имеется люк. При засыпке загрузки в фильтр крышка снимается.

Дегазатор (рис. 6.7), предложенный Г. Петером с коллегами, отличается от существующих наличием приспособлений, позволяющих определять изменения концентрации газов и регулировать количество воздуха, подаваемого в проточек воде. Дегазация воды происходит за счет интенсивного аэрирования воздухом. Конструктивной особенностью данной установки является наличие вращающейся металлической щетки, предназначенной для образования дополнительной поверхности контакта воды с воздухом.

В ВНР предложен метод удаления из воды метана, диоксида углерода, а также соединений железа и марганца, путем введения в воду кислоро-

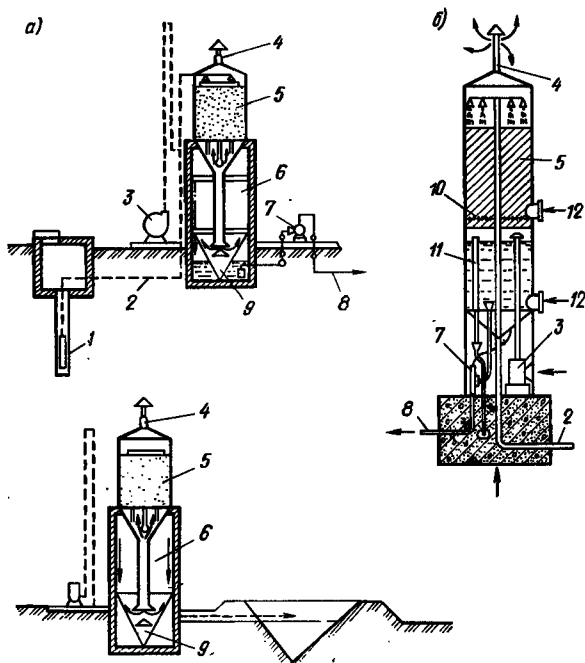


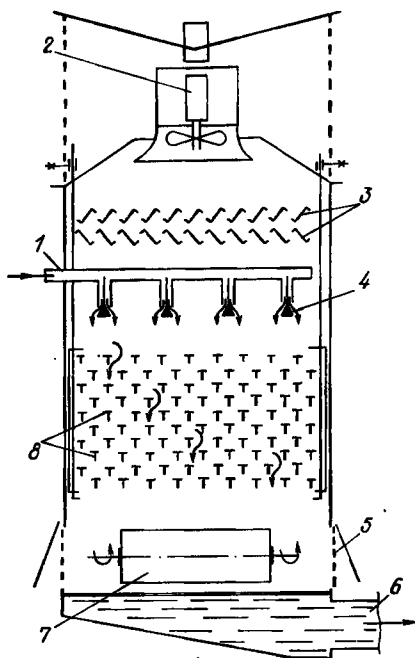
Рис. 6.6. Установка кондиционирования подземных вод с газоотделителем "Метанулл" с эрлифтом (а) и с насосом (б)  
 1 — трубчатый колодец с погружным насосом; 2 и 8 — подача исходной и отвод обработанной воды; 3 — компрессор; 4 — непрерывное газоудаление; 5 — фильтрующая загрузка; 6 — отстойник; 7 — насос; 9 — шламонакопитель; 10 — опорная сетка; 11 — перелив; 12 — люк

да или воздуха. На I ступени под поверхность в воду вводят кислородсодержащий газ в форме пузырьков с давлением выше атмосферного. На II ступени вода контактирует с газом, давление которого понижают до значения ниже атмосферного. На I ступени целесообразно использовать газ, отбираемый на II ступени. Установка имеет не менее двух камер, одна из которых соединена со всасывающей, а другая — с нагнетательной линиями воздушного насоса. Обе камеры соединены между собой через гидравлический затвор. Жидкость последовательно проходит через обе камеры установки.

Таким образом, аэрация является наиболее экономически целесообразным способом удаления метана из воды, поскольку не требует дополнительных расходов на различные химические реагенты, ухудшающие качество обрабатываемой воды. Аэрацию следует применять при дегазации метаносодержащих вод с малой его концентрацией в исходной воде. Однако при больших концентрациях метана в воде, последний, будучи взрывоопасным газом, легко выделяется из нее и может образовывать с воздухом взрывоопасную ситуацию в очистных сооружениях. Кроме того, при аэрации выделившиеся газы не утилизируются, а выбрасываются в атмосферу, тем самым загрязняется окружающая среда, что является существенным ее недостатком.

Рис. 6.7. Дегазатор для удаления метана из воды

1 и 6 — подача исходной и отвод дегазированной воды; 2 — вентилятор; 3 — железный решетка; 4 — форсунки; 5 — вентиляционное окно; 7 — вращающаяся металлическая щетка; 8 — Т-образные несадные тарелки



### 6.1.2. Вакуумная дегазация

Сущность вакуумной дегазации состоит в том, что она понижает давление до величины, при которой вода кипит и растворимость всех газов падает до нуля. Вакуумная дегазация впервые была применена в практике водоподготовки при удалении метана из воды сотрудниками Венгерского предприятия геодезии и почвоведения (Будапешт). Технология, разработанная ими по удалению метана из воды вакуумным способом, заключается в следующем (рис. 6.8). Вода подается в дегазатор по трубопроводу и, проходя через инжектор, дополнительно насыщается воздухом и разбрызгивается в верхней части дегазатора, где создается вакуум: с помощью инжектора. Разбрызгивание воды и "сбрасывание" ее на плоскую поверхность позволяют достичь дальнейшего уменьшения концентрации газа в дегазированной воде. Здесь также используют одновременно барботирование воды или ее рециркуляцию на дне вакуумной установки. Удаление выделяющейся из воды смеси газ — воздух происходит здесь полностью, вакуумирование устраняет накопление взрывоопасных газов в дегазаторе.

Н.И. Виноградов и другие ученые, исследуя процесс удаления метана из подземных вод вакуумным способом, предложили новую конструкцию артезианского вакуумного дегазатора. Артезианский дегазатор работает следующим образом (рис. 6.9). Одновременно в работу пускают вакуум-насос и напорный насос. При этом статистический уровень воды в скважине понижается до динамического, а емкость скважины с обсадной трубой и фланцем получает определенную степень разрежения. Вода



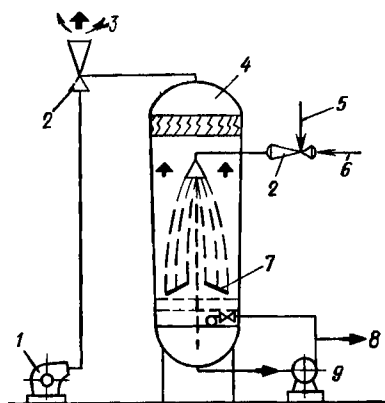


Рис. 6.8. Схема установки вакуумной дегазации

1 — вентилятор; 2 — эжектор; 3 — отвод газовой смеси; 4 — газоотделитель; 5 — воздух; 6 и 8 — подача исходной и отвод дегазированной воды; 7 — отражатели; 9 — насос

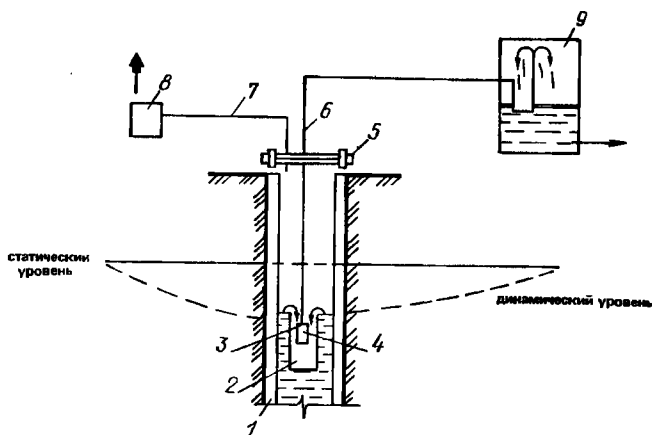


Рис. 6.9. Схема устройства артезианского вакуум-дегазатора

1 — обсадная труба колодца; 2 — стакан-ограничитель с входными окнами; 3 и 4 — погружной насос; 5 — фланец, обеспечивающий герметизацию колодца; 6 — отвод дегазированной воды; 7 — отвод газа вакуум-насосом; 8, 9 — промежуточный резервуар

из нижних слоев скважины вместе с газом между стенками обсадной колонны и стакана поднимается вверх до динамического уровня, созданный над уровнем вакуум обеспечивает удаление газов из верхнего слоя воды в скважине. При этом дегазированный слой воды переливается во внутрь стакана, через его кромки, а установленный в стекане напорный насос забирает ее через входные окна, нагнетает в водоотводящий патрубок и далее в напорно-разводящую сеть. Выделившийся газ отсасывается вакуум-насосом и направляется в специальный газосборник. Основным преимуществом вакуумной дегазации является то, что в дегазаторе, при удалении метана из подземных вод, исключено образование взрывоопасной смеси метан — кислород.

Вакуумную дегазацию можно осуществить с подогревом с целью ее интенсификации и глубокого удаления растворимого газа из воды.

**Т а б л и ц а 6.2. Зависимость степени удаления из воды метана под действием вакуума от температуры дегазации**

Температура дегазации, °С	Общее содержание метана в воде, мг/л	Извлечение метана, мл/л	Степень извлечения метана при 1 ступени дегазации, %
0	2,03	0,09	4,4
20	2,11	0,34	16,1
40	2,07	1,55	74,9
60	2,05	1,94	94,6
80	2,03	1,87	93,1

А.М. Левит проводил ряд исследований по вакуумной дегазации воды в геохимической области. В лабораторных условиях он изучал зависимость степени удаления метана из воды под действием вакуума от температуры (табл. 6.2).

Степень удаления газа под действием вакуума сильно зависит от температуры. Это влияние особенно велико для интервала 20 . . . 40°С, здесь при повышении температуры на 20°С степень удаления газа из воды повышается примерно в 5 раз. При более низких температурах высокая степень удаления метана может быть достигнута только после большого числа ступеней дегазации.

Методы вакуумной дегазации метаносодержащих подземных вод имеют следующие недостатки:

дополнительное насыщение воздухом дегазируемых метаносодержащих вод перед дегазацией приводит к образованию взрывоопасной газовой смеси метан – кислород, которую невозможно утилизировать;

применение для создания вакуума в дегазаторе вакуум-насоса нежелательно, так как при эксплуатации возможно возникновение искры в вакуум-насосе;

применение дегазатора ограничивается в случаях совместного удаления метана и углекислоты, так как в этих случаях утилизация метана невозможна.

### **6.1.3. Термическая дегазация**

Термический способ дегазации метаносодержащих вод изучался только в лабораторных условиях и не может быть применен в практике водоподготовки, так как для достижения должного эффекта дегазации требуется высокая температура и поэтому экономически нецелесообразен.

### **6.1.4. Ультразвуковая дегазация**

Ультразвуковая дегазация воды заключается в следующем: при прохождении интенсивных, более 1 Вт/см<sup>2</sup>, акустических колебаний через жидкость происходит разрыв сплошности среды. Полые пространства при этом заполняются парами жидкости, а также диффундирующими газами, растворенными в жидкости, и она превращается в двухфазную систему. В жидкостях, которые содержат достаточное количество растворенного газа, кавитация всегда сопровождается частичной дегазацией.

В насыщенных водных растворах метан под действием ультразвука (частота 859 кГц, интенсивность 10 . . . 12 Вт/см<sup>2</sup>) подвергается процес-

су окисления с образованием формальдегида. Процесс окисления осуществляется непосредственно в парогазовой кавитационной полости, где появляются первичные элементарные продукты расщепления, не только молекул воды, но и самого метана. Образовавшийся формальдегид можно удалять из воды дальнейшей ее обработкой.

Ультразвуковая дегазация не нашла применения в практике водоподготовки, так как не обеспечивает должной степени очистки воды и до(рога).

### 6.1.5. Биохимический метод дегазации воды

Для удаления из воды углеводородов в США предложен биохимический метод. Углеводороды, загрязняющие подземные воды, в частности метан, подвергают биохимическому разложению. Для этого используют не микроорганизмы, а присутствующие обычно в таких водах бактерии, потребляющие углеводороды. В специальную скважину подается кислород и питательные вещества, содержащие азот, фосфор и калий, и после снижения содержания углеводородов до приемлемого уровня очищенную воду отбирают через другую скважину.

На рис. 6.10 показана схема производственной установки производительностью 6000 м<sup>3</sup>/сут, для очистки грунтовых вод с перманганатной окисляемостью и концентрацией, мг/л, NH<sub>4</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>, соответственно: 24,6; 7,7; 10,6; 2,4 и 44,0. Установка состоит из двух параллельно работающих линий, каждая из которых включает в себя окислитель, мокрый фильтр и двухступенчатый фильтр-биоокислитель. В заполненном антрацитом или кварцевым песком мокрым фильтре протекают процессы биологического разложения CH<sub>4</sub> и Fe<sup>2+</sup>. Концентрация CH<sub>4</sub>, Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, мг/л, в очищенной воде составляют соответственно не более 0,1; 0,05 и 0,2.

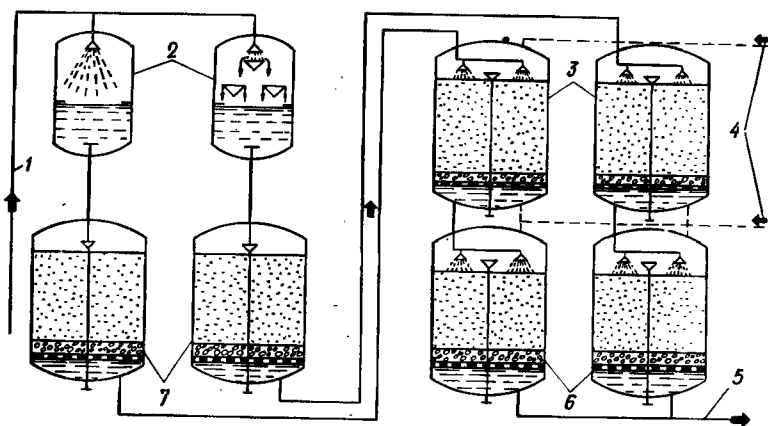


Рис. 6.10. Схема биохимического метода удаления метана из подземных вод

1 и 5 — исходная и очищенная вода; 2 — азратор-окислитель; 3 — биоокислитель; 4 — подача воздуха; 6 — биоокислитель II ступени; 7 — скорый фильтр

Этот способ, на наш взгляд, не обеспечивает глубокой очистки воды от метана, требует дополнительных затрат на питательные вещества и продолжительной "зарядки".

Результаты исследований позволяют сделать основные выводы:

1. Необходимость удаления растворенного метана и его смеси с другими газами диктуется не только Санитарными нормами, но и, прежде всего, соображениями взрывобезопасности. Особенно взрывоопасно соединение метана с хлором, что препятствует хлорированию очищаемых вод при обеззараживании.

2. Инертность метана исключает химические методы его удаления из воды или требует высоких температур и давлений для их осуществления.

3. Аэрация, хотя и является наиболее распространенным методом удаления метана из воды, не обеспечивает взрывобезопасности, так как метан образует с воздухом взрывоопасную смесь; кроме того, она не позволяет утилизировать выделившегося метана.

4. Вакуумная дегазация — наиболее целесообразный метод удаления метана из воды, однако применение вакуум-насосов или дополнительное обогащение дегазируемой воды воздухом могут привести к взрыву. Кроме этого, при вакуумной дегазации воды эффект ее очистки сильно зависит от температуры. Вместе с тем метод при существующем оборудовании не позволяет произвести утилизацию метана.

5. Термические, ультразвуковые, биохимические методы удаления метана из воды не могут быть применены в практике водоподготовки, так как требуют больших экономических затрат.

## 6.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ВАКУУМНЫМ СПОСОБОМ

В процессе десорбции газов из воды перенос вещества внутри массообменивающих фаз происходит молекулярной, конвективной и турбулентной диффузиями. В неподвижной среде перенос происходит только молекулярной диффузией, в движущейся среде — молекулярной и конвективной диффузией. При турбулентном движении перенос происходит, главным образом, путем турбулентной диффузии, а роль молекулярной диффузии незначительна, и ею обычно можно пренебречь за исключением области расположенной вблизи поверхности раздела фаз.

Молекулярная диффузия заключается в переносе вещества в молекулярном состоянии (в виде молекул) вследствие беспорядочного движения молекул. Молекулярная диффузия описывается законом Фика и выражается уравнением

$$G = DAc \frac{dc}{dn}, \quad (6.5)$$

где  $dc/dn$  — градиент концентрации переносимого вещества;  $A$  — поверхность контакта фаз;  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии.

Конвективная и турбулентная диффузия также описываются дифференциальными уравнениями. Система, образуемая этими уравнениями, в общем виде не решается, но она может быть решена при некоторых граничных условиях. Граничные условия, позволяющие аналитически

решить эту систему, как правило, содержат в себе некоторые упрощения и допущения, принимаемые по расчетной модели массообмена в каждом отдельном случае.

В практике прикладных наук чаще употребляют следующее уравнение:

$$dC/dt = k(C_p - C), \quad (6.6)$$

где  $dc/dt$  — скорость изменения концентрации;  $k$  — обобщенный коэффициент массообмена;  $C_p$  — равновесная концентрация переносимого вещества;  $C$  — концентрация переходящего вещества на межфазной поверхности.

При расчете сооружений дегазационной обработки воды, как ранее отмечалось, часто используют уравнение

$$G = k_{ж} A \Delta C_{ср}, \quad (6.7)$$

где  $A$  — поверхность контакта фаз;  $G$  — массовый расход удаляемого газа;  $k_{ж}$  — коэффициент десорбции;  $C_{ср}$  — средняя движущая сила десорбции, которую можно определить  $\Delta C_{ср} = (C_1 - C_2) / 2,31 \lg [(C_1 - C_p) / (C_2 - C_p)]$ ,

где  $C_1$  и  $C_2$  — соответственно начальная и конечная концентрации удаляемого вещества.

Установим связь между коэффициентами  $k$  и  $k_{ж}$ . Для этого решим уравнение (6.6). После разделения переменных и интегрирования обеих частей уравнения (6.6), принимая граничные условия:

$$\begin{cases} t=0 \\ C=C_1 \end{cases} \quad \begin{cases} t=t \\ C=C_2 \end{cases} \quad (6.9)$$

получаем

$$C_2 = (C_1 - C_p) \exp(kt) + C_p, \quad (6.10)$$

откуда находим  $k$

$$k = (1/t) [\ln (C_1 - C_p) / (C_2 - C_p)]. \quad (6.11)$$

Выражая  $k_{ж}$  из уравнения (6.7) имеем

$$k_{ж} = G / (A \Delta C) \quad (6.12)$$

и можно записать выражение для соотношения  $k$  и  $k_{ж}$

$$k_{ж}/k = \frac{(t G)}{\Delta C A \ln(C_1 - C_p) / (C_2 - C_p)}. \quad (6.13)$$

Рассматривая выражение (6.11) применительно к дегазатору, запишем

$$t = HA/Q, \quad (6.14)$$

где  $t$  — продолжительность контакта фаз;  $H$  — высота дегазатора;  $A$  — площадь поперечного сечения дегазатора;  $Q$  — объемный расход воды.

В формуле (6.14)  $t$  не является истинной продолжительностью контакта фаз в дегазаторе. Истинное время контакта фаз в дегазаторе  $t^*$  связано с  $t$  соотношением

$$t^* = k^* t,$$

где  $k^*$  — коэффициент, зависящий от свободного объема насадки и толщины жидкостной пленки, стекающей по насадке.

Однако определение коэффициента в каждом отдельном случае затруднительно, поэтому в дальнейшем будем пользоваться величиной  $t$ , а  $k^*$  будет введен (косвенно учтен) в выражение для определения  $k$  (6.2). Это вполне допустимо, так как, согласно (6.10), при определении содержания удаляемого газа в жидкости на выходе из дегазатора нас интересует не величина  $k$  как таковая, а произведение  $kt$ .

С другой стороны, величина  $G$  может быть определена как

$$G = (C_1 - C_2) Q \rho, \quad (6.15)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости.

Таким образом, окончательно имеем

$$k_{ж}/k = \frac{1}{\sigma} \rho V_{св} \frac{\ln C_1/C_2}{\ln[(C_1 - C_p)/(C_2 - C_p)]}, \quad (6.16)$$

где  $\sigma = \frac{H \rho}{a}$  — удельная поверхность насадки.

Как видно из уравнения (6.16), если считать величину  $C_p$  равной нулю (такое допущение вполне приемлемо, например, дегазация происходит при кипении воды), величины  $k_{ж}$  стремятся к  $k$ .

Совместное рассмотрение уравнений (6.7), (6.10), (6.16) позволяет сделать следующие выводы:

уравнение (6.7) удобно для вычислений, но его структура соответствует физической сущности процесса при очень малых  $C_p$ . Такие значения могут быть достигнуты либо в результате доведения дегазируемой воды до кипения, либо при интенсивном токе газов-носителей;

учесть влияние давления в дегазаторе на процесс массопереноса весьма сложно; имеющиеся зависимости  $k_{ж}(\rho)$  носят чисто эмпирический характер и не отражают сущности явления, так как в результате изменения давления меняется равновесная концентрация удаляемого газа  $C_p$  и, следовательно, движущая сила массопереноса — разность между  $C_p$  и  $C$ , а с использованием  $k_{ж}$  это учесть в полной мере невозможно;

для описания влияния рабочего давления на процесс десорбции газов из воды целесообразно использовать уравнение (6.10).

### 6.2.1. Удаление из воды одного растворенного газа

При удалении одного газа из воды с использованием вакуумного дегазатора уравнение (6.10) является собственно математической моделью массопереноса. Для того чтобы модель получила прогностическую силу необходимо уметь определять значения входящих в нее параметров по априорным данным.

Величина  $C_p$  может быть определена на основа закона Генри

$$C_p = P/H_g, \quad (6.17)$$

где  $H_g$  — константа Генри;  $P$  — рабочее давление в дегазаторе, м.

Для упрощения дальнейших расчетов, учитывая, что нам приходится иметь дело с водой в весьма ограниченном диапазоне температур, предложены следующие линейные аппроксимации зависимости  $H_g$  от температуры воды (Перри Дж. "Справочник инженера химика", Л., Химия, 1969):

для метана

$$H_g = 17 + 0,576t; \quad (6.18)$$

для диоксида углерода

$$H_g = 0,553 + 0,0275t; \quad (6.19)$$

для азота

$$H_g = 40,2 + 1,02t. \quad (6.20)$$

Значительно сложнее определить  $k$ . Из общих соображений определим вид зависимости  $k$  от различных параметров, а затем на основании эксперимента отыщем неизвестные коэффициенты. Предполагаем, что воздействие на скорость массообмена турбулентной и молекулярной диффузии незначительно. Последняя в простейшем виде может быть определена как функция от критерия Рейнольдса. Очевидно, что  $k$  должно зависеть от эквивалентного диаметра насадки  $d_3$ . Следует также учесть молекулярный вес удаляемого газа  $M$ . Таким образом, в общем виде выражение для  $k$  можно написать:

$$k = A_1 Re^\alpha d_3^\gamma M^\delta D^\beta, \quad (6.21)$$

где  $A_1, \alpha, \beta, \gamma, \delta$  — неизвестные коэффициенты.

Обработка экспериментальных данных по вакуумному удалению метана и диоксида углерода методами множественной линейной регрессии [линеаризация производилась путем логарифмирования выражения (6.21)] позволила предложить следующее выражение:

$$k = 6,21 Re^{0,72} d_3 M, \quad (6.22)$$

где  $Re = \frac{4 \cdot L_m}{\alpha \rho A \eta}$  — критерий Рейнольдса;  $\eta$  — коэффициент динамической

вязкости воды, Па·с;  $L_{\text{т}}$  — массовый расход жидкости, кг/с;  $\psi$  — коэффициент смочивности насадки;  $D$  — коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $M$  — молекулярный вес десорбируемого газа, кг.

Зависимость коэффициента динамической вязкости воды, входящего в выражение для  $Re$ , учитывалась линейной зависимостью для воды в диапазоне изменения температур от 0 до 30°C.

$$\eta = 1,75 - 0,39t. \quad (6.23)$$

Зависимость коэффициента диффузии от температуры принята, согласно формуле, предложенной Арнольдом:

$$D_t = D_{20} [1 + 0,02(t - 20)], \quad (6.24)$$

где  $D_{20}$  — коэффициент диффузии при 20°C определяется по формуле

$$D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{A_1 \cdot B \cdot \sqrt{\mu} (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}},$$

где  $\mu$  — вязкость растворителя, МПа·с;  $A_1 = 1$  и  $B = 4,7$  — поправочные коэффициенты для диффундирующего вещества и растворителя;  $M_A$  и  $M_B$  — молярные массы растворенного вещества и растворителя;  $V_A$  и  $V_B$  — молярные объемы растворенного вещества и растворителя.

### 6.2.2. Вакуумная дегазация воды при наличии двух растворенных газов

Если в воде содержится более одного растворенного газообразного компонента, непосредственное использование уравнения (6.10) в качестве математической модели процесса дегазации невозможно. Хотя величины  $k$  для каждого из газов можно считать независимыми, для определения равновесных концентраций из закона Генри нам необходимо знать парциальные давления каждого из компонентов в газовой фазе. Допустим, что в воде растворены газы А и В. Тогда парциальное давление  $P_A$  и  $P_B$  могут быть определены по формулам:

$$P_A = P Y_A; \quad (6.25)$$

$$P_B = P Y_B \quad (6.26)$$

где  $Y_A$  и  $Y_B$  — абсолютные молярные концентрации А и В в газовой фазе.

Полагая  $Y_A$  и  $Y_B$  постоянными по всей высоте дегазатора и учитывая, что все количество газа в газовой смеси выделилось из воды, можем записать



$$y_A = \frac{C_{1A} - C_{2A}}{(C_{1A} - C_{2A} + C_{1B} - C_{1B})M_A} \Big/ \frac{C_{1A} - C_{2A}}{(C_{1A} - C_{2A} + C_{1B} - C_{1B})M_A} + \frac{C_{1A} - C_{2B}}{(C_{1A} - C_{2A} + C_{1B} - C_{2B})M_B} \quad (6.27)$$

Отсюда, согласно закону Генри с учетом (6.25) и (6.26), учитывая, что  $P_A + P_B = P$ , можем найти равновесные концентрации А и В:

$$C_{PA} = P \frac{C_{1A} - C_{2A}}{(C_{1A} - C_{2A} + C_{1B} - C_{2B})M_A} \quad (6.28)$$

$$\Big/ H_{га} \left[ \frac{C_{1A} - C_{2A}}{(C_{1A} - C_{2A} + C_{1B} - C_{2B})M_A} + \frac{C_{1B} - C_{2B}}{(C_{1A} - C_{2A} - C_{1B} - C_{2B})M_B} \right]; \quad C_{PB} = \frac{P}{H_{гв}} \left( 1 - \frac{P_A}{P} \right) \quad (6.29)$$

Представим теперь величины коэффициентов массопередачи  $k_A$  и  $k_B$  в виде

$$k_A = \frac{D_A}{M_A} k_0; \quad (6.30)$$

$$k_B = \frac{D_B}{M_B} k_0,$$

где  $D_A$  и  $D_B$  — коэффициенты диффузии газов А и В;  $k_0 = \frac{2,47 \cdot R_0^{0,72}}{d_3}$  зависит от параметров и режима работы дегазатора.

Теперь, подставим (6.30) в (6.10) и запишем в следующую систему уравнений выражения (6.28) и (6.29)

$$\left. \begin{aligned}
 C_{PA} &= \frac{P \cdot y_A}{H_{rA}} ; \\
 C_{PB} &= \frac{P}{H_{rB}} \left( 1 - \frac{P_A}{P} \right) ; \\
 C_{2A} &= (C_{1A} - C_{PA}) \exp\left( -\frac{\varepsilon_{DA}}{M_A} \right) + C_{PA} ; \\
 C_{2B} &= (C_{1B} - C_{PB}) \exp\left( -\frac{\varepsilon_{DB}}{M_B} \right) + C_{PB} ; \\
 P_A &= P \cdot y_A
 \end{aligned} \right\} \quad (6.31)$$

где  $\varepsilon = k_0 \cdot t$ ;  $y_A$  — определяется из уравнения (6.27).

Система уравнений (6.31) является математической моделью вакуумной дегазации при двухкомпонентной газовой фазе. С помощью этой модели можно решать как прямые, так и обратные задачи. В следующем примере считаем, что газ А — это метан, а газ В — диоксид углерода. Рассмотрим прямую задачу. Пусть имеется дегазатор с известными геометрическими размерами, в котором обрабатывается определенное количество воды с известными начальными концентрациями обоих газов при заданном давлении. По исходным данным можем определить величины  $C_{1A}$ ,  $C_{1B}$ ,  $k_0 \cdot t$ ,  $P$ , неизвестными остаются пять величин:  $y_A$ ,  $C_{PA}$ ,  $C_{PB}$ ,  $C_{2A}$ ,  $C_{2B}$ . Система (6.31) может быть решена относительно этих величин. Так как система является трансцендентной относительно неизвестных, аналитического решения в общем виде не существует. Для численного решения системы уравнений (6.31) при решении прямой задачи составлена программа D3G1 на языке Basis для ЭВМ Wang 220M. При решении прямой задачи получено хорошее совпадение с экспериментальными данными, что подтверждает возможность использования принятой модели. Результаты сопоставления с экспериментом приведены в табл. 6.4.

При решении обратной задачи (задачи расчета дегазатора) слдует в качестве исходных данных, кроме начальных концентраций газов и рабочего давления, задать требуемую концентрацию метана в воде на выходе из дегазатора. Неизвестными величинами будут  $C_{2B}$ ,  $C_{PA}$ ,  $C_{PB}$

и  $k_0 \cdot t$ . По найденной величине  $k_0 \cdot t$ , выбрав плотности орошения водой дегазатора, можно определить его необходимые геометрические размеры. При этом емкость дегазатора определяется непосредственно из  $k_0 \cdot t$ ,

а соотношение высоты и площади поперечного сечения соответствует заданной плотности орошения. В процессе дегазационной обработки воды вакуумным способом плотность орошения воды, по рекомендациям А.А. Кастальского, обычно принимают  $50 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Обратная задача решается с применением специальной составленной программы ДЕГ2 в диалоговом режиме. Если при прочих равных условиях задавать различные значения рабочего давления, получим разные требуемые емкости дегазаторов. Для выбора оптимальных параметров дегазатора следует производить повариантное сравнение приведенных затрат на обработку  $1 \text{ м}^3$  воды.

### 6.2.3. Влияние нерастворенных газов

В некоторых случаях в дегазатор поступает вода, содержащая газы в виде пузырьков — "спонтанные газы". Это происходит за счет изменения давления воды, т.е. подземные воды, находящиеся в первоначальном состоянии под высоким давлением, попадают в результате откачки насосом в условия более низкого давления. В этом случае в воде содержатся "жесткие" пузырьки газа, не склонные к коалесценции, поэтому воду до поступления в дегазатор, как правило, пропускают через сепаратор, что не всегда целесообразно.

Как видно из классификации метансодержащих вод, в них, кроме метана, в больших концентрациях содержится сопутствующие газы, такие, как диоксид углерода, азот или сероводород. При дегазации таких вод для удаления из них метана, следует подавать их непосредственно в дегазатор, минуя сепаратор. Пузырьки сопутствующих газов, переходя в газовую фазу дегазатора, будут снижать парциальное давление метана и способствовать его удалению из воды. Этот процесс хорошо описывается системой уравнений (6.31). В этом случае абсолютная концентрация метана, моль, в газовой среде определяется по формуле

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{CH}_4} &= \frac{C_{1A} - C_{2A} + C_{3A}}{(C_{1A} - C_{2A} + C_{3A} + C_{1B} - C_{2B} + C_{3B}) M_A} / \\
 &/ \frac{C_{1A} - C_{2A} + C_{3A}}{(C_{1A} - C_{2A} + C_{3A} + C_{1B} - C_{2B} + C_{3B}) M_A} + \\
 &+ \frac{C_{1B} - C_{2B} + C_{3B}}{(C_{1A} - C_{2A} + C_{3A} + C_{1B} - C_{2B} + C_{3B}) M_B} \quad (6.32)
 \end{aligned}$$

где  $C_{3A}$  и  $C_{3B}$  — массовые концентрации в воде нерастворенных газов метана и сопутствующего.

Заметим, что формула (6.27) для определения  $Y_{\text{CH}_4}$  является частным случаем формулы (6.32).

Увеличение эффекта очистки при наличии в воде сопутствующих газов обусловлено не только понижением парциального давления и связанного с ним уменьшения равновесной концентрации удаляемого газа; при этом происходит увеличения площади контакта фаз за счет поверхности газовых пузырьков. Это явление предлагается учитывать введением поправочного коэффициента  $k_{\Pi}$  в выражение для определения  $k_A$  (обобщенного коэффициента массопередачи для удаляемого газа). Для определения  $k_{\Pi}$  предлагается эмпирическая формула

$$k_{\Pi} = 1,32 - 0,32 \exp(-C_{3,\text{соп}}/1200), \quad (6.33)$$

где  $C_{3,\text{соп}}$  — массовая концентрация сопутствующих газов в исходной воде, мг/л.

Выражение для вычисления  $k_A$  приобретает вид

$$k_A = 6,21 \frac{Re^{0,72} D_A}{d_3 M_A} [1,32 - 0,32 (\exp - C_{3,\text{соп}}/1200)]. \quad (6.34)$$

При расчете дегазатора в случае содержания сопутствующих спонтанных газов в обрабатываемой жидкости (6.32) и (6.33) подставляют в соответствующие уравнения системы (6.31).

В отдельных случаях может оказаться целесообразным "подпитывать" воду сопутствующими газами непосредственно перед подачей в дегазатор. Для "подпитки" могут быть использованы азот или диоксид углерода.

В ряде случаев в подземных водах присутствует не один газ, сопутствующий метану, а газовая смесь. Для определения степени дегазации воды по метану в этих случаях целесообразно рассматривать такую смесь как однородный газ. Физические параметры такого газа вычисляются как средние по массовым концентрациям величины; при этом коэффициенты диффузии определяются по концентрациям растворенных газов, а молекулярный вес по общей концентрации (растворенных и нерастворенных газов), данные результаты расчета по (6.31) с применением упрощенного предположения подтверждают справедливость такого подхода.

Таким образом, процесс вакуумной дегазации описывается уравнением (6.10). При содержании в воде только метана удовлетворительная дегазация может быть достигнута лишь при достаточно глубоком вакууме. Это объясняется тем, что при небольшом разрежении парциальному давлению метана соответствуют высокие значения равновесных концентраций, глубже которых очистка невозможна.

Присутствие в воде растворенных газов (помимо метана) увеличивает выход метана из воды за счет уменьшения его парциального давления в газовой фазе и связанного с ним уменьшения равновесной концентрации метана в воде. Если в обрабатываемой воде содержатся сопутствующие спонтанные газы, то уменьшение равновесной концентрации метана в воде влечет за собой увеличение эффективности ее очистки от метана.

### 6.3. ДОПУСТИМАЯ ОСТАТОЧНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАНА В ДЕГАЗИРОВАННОЙ ВОДЕ

В литературных источниках (А. Сайфуллаев и др.) имеются некоторые сведения о том, что для обеспечения взрывобезопасности системы водоснабжения при эксплуатации достаточно довести остаточную концентрацию метана в дегазированной воде до 0,573 мг/л. Ф. Отасек и М. Байер определили граничные условия взрываемости метана в смеси с другими газами, в которых нижняя граница взрываемости метана соответствует 5,3, а верхняя граница — 16% его содержания в смеси с воздухом.

Из теории массопередачи известно, что массообмен между газом и жидкостью продолжается до восстановления равновесия между массообмениваемыми фазами. При атмосферном давлении равновесная концентрация метана в воде совсем незначительна, поскольку его содержание в воздухе составляет всего лишь 10<sup>-5</sup> — 10<sup>-6</sup> % в смеси газов. Отсюда следует, что процесс массообмена между фазами продолжается очень долго и не завершается сразу, после дегазации, а продолжается по мере движения воды по сооружениям системы водоснабжения за счет контакта во вновь образованных поверхностях воды с воздухом. С другой стороны, этот процесс может протекать только при определенных условиях. Основным влияющим фактором на процесс массообмена при движении воды по сооружениям является давление воды в сооружениях и распределительных сетях водоснабжения.

Из практики водоснабжения известно, что рабочее давление в обрабатывающих воду сооружениях не одинаково. Соответственно этому, в различных сооружениях остаточная концентрация метана изменяется. В тех случаях, где не предусмотрена вентиляция (водопроводные колодцы, камеры) или предусмотрена лишь естественная, выделяющийся метан при длительной эксплуатации постепенно занимает некоторую часть помещения; при этом в некоторых случаях концентрация метана может достичь взрывоопасной, поэтому при определении допустимой остаточной концентрации метана в дегазированной воде этому следует уделять серьезное внимание, а его значение (0,573 мг/л) требует некоторой корректировки. Таким образом, как отмечает А. Сайфуллаев, рекомендовать одно и то же значение остаточной концентрации метана в дегазированной воде для всех случаев неправильно.

Рассмотрим процесс выделения метана из воды в помещении в процессе ее обработки. Пусть в сооружении А происходит снижение рабочего давления воды от  $P_1$  до  $P_2$ , за счет местного сопротивления (при движении воды через арматуру, фасонные части и др.). Согласно закону Генри, концентрация газа в воде соответственно снижается с величины  $C_1$  до  $C_2$ . Считая расход воды  $q$ , протекающей через сооружение, постоянным, можно определить количество газа, переходящего из воды в помещение. Примем следующие обозначения:  $P_1$  — рабочее давление воды до сооружения;  $P_2$  — то же, после сооружения;  $C_1$  и  $C_2$  — концентрация метана в воде до и после сооружения;  $q$  — расход воды, протекающей через сооружение;  $V_A$  — свободный объем помещения.

При протекании дегазированной воды через сооружение А изменяется рабочее давление воды

$$P_1 - P_2 = \Delta P. \quad (6.37)$$

Соответственно этому и согласно закону Генри, изменение концентрации метана в воде составляет:

$$C_1 - C_2 = \Delta C; \quad (6.38)$$

$$C_1 = P_1/H_r; \quad C_2 = P_2/H_r. \quad (6.39)$$

Изменение концентрации метана в воздухе помещения составляет

$$\Delta C = C_1 - C_2 = \frac{P_1 - P_2}{H_r}. \quad (6.40)$$

Для того чтобы концентрация метана, переходящего из воды в воздух сооружения, через некоторый промежуток времени не превышала допустимую величину, т.е. 5 % в смеси газов, должно соблюдаться следующее условие:

$$q\Delta C t \leq 0,05V_A. \quad (6.41)$$

Из уравнения (6.41) можно найти период, во время которого следует осуществить профилактический осмотр неvented сооружений системы водоснабжения

$$t \geq \frac{0,05V_A}{q\Delta C} \geq \frac{0,05 V_A H_r}{q(P_1 - P_2)}, \quad (6.42)$$

или, задаваясь продолжительностью осмотра, можно определить допустимую остаточную концентрацию метана в дегазированной воде

$$C_2 \leq C_1 - 0,05V_A/qt. \quad (6.43)$$

На наш взгляд, для того чтобы определить допустимую остаточную концентрацию метана в воде, следует произвести расчет по ее определению в каждом сооружении в зависимости от изменения рабочего давления в нем. Если производить расчет водопроводной сети, то следует учесть потери напора по длине участка, т.е. снижение давления в расчетном сооружении, которое складывается из местных потерь и потери напора в предыдущем участке

$$\Delta P_{\text{общ}} = \Delta P + P_e. \quad (6.44)$$

Выполнив такой расчет для всех сооружений системы водоснабжения и выявив "критическую точку", в которой величина допустимой остаточной концентрации метана наименьшая, следует ее принять за расчетную допустимую остаточную концентрацию газа в дегазированной воде.

## 6.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВАКУУМНОЙ ДЕСОРБЦИИ

### 6.4.1. Влияние гидродинамических и физических факторов

Лабораторные экспериментальные исследования проводились с целью выяснить закономерности влияния гидродинамических факторов и физических свойств воды на кинетику десорбции из нее метана, определить растворимость метана в высокоминерализованных растворах хлористого натрия и кальция и изучить процесс связывания диоксида углерода гидроксидом кальция в зависимости от условий, состава газа, минерализации воды, ее температуры и давления.

Основным гидродинамическим фактором в вакуумных дегазаторах является интенсивность (плотность) орошения насадки дегазируемой водой, а из физических — газовый состав дегазируемой воды, величина вакуума, создаваемого в дегазаторе, температура воды и воздуха.

#### *Экспериментальная установка*

Схема опытной установки по исследованию влияния гидродинамических и физических факторов на кинетику десорбции метана из воды вакуумным методом показана на рис. 6.11. Основным элементом экспериментальной установки является вакуумный дегазатор — колонна диаметром 100 мм и высотой 2,5 м. Она заполнялась насадкой из винилластовых колец размером 8x8x1 или 15x15x1,5 мм либо керамическими кольцами размером 25x25x3 мм. Высота насадки 2 м. Вода, стекающая по насадке, пройдя опорную решетку, собирается в нижней части дегазатора, откуда по трубам перетекает в сборник. Для подвода и разбрызгивания исходной воды в дегазаторе в верхней части был размещен подводящий трубопровод диаметром 20 мм, входящий внутрь колонны на 70 мм. Для измерения величины создаваемого вакуума на расстоянии 40 мм от верха дегазатора был установлен штуцер диаметром 3 мм, к которому присоединен прозрачный шланг, второй конец последнего опущен в бак с подкрашенной жидкостью. Шланг был при-

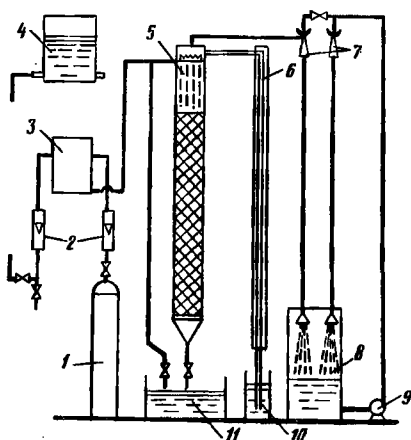


Рис. 6.11. Схема экспериментальной установки

1 — баллон с газом; 2 — ротаметр; 3 — сатуратор; 4 — бак для приготовления исследуемой воды; 5 — дегазатор; 6 — вакуумметр; 7 — эжектор; 8 — промежуточная емкость; 9 — циркуляционный насос; 10 — бак с окрашенной водой; 11 — бак для отвода дегазированной воды

креплен к масштабной линейке. Расход воды, поступающей в дегазатор, измеряли ротаметром и контролировали объемным способом. Для регулирования расхода поступающей в дегазатор воды и отбора проб для анализа концентрации газов в ней в подводящем и отводящем трубопроводах предусмотрены тройники с вентилями. Температура обрабатываемой воды во время опытов поддерживалась в пределах 10...30°C. Расход газа из баллона регулировался редукционным вентилем, по показаниям ротаметра и контролировался содержанием исследуемого газа путем анализа проб воды перед дегазатором на газожидкостном хроматографе. Необходимый вакуум в дегазаторе создавался с помощью эжектора типа НВ, рециркуляция высокоминерализованной воды осуществлялась насосом с подачей 1 м<sup>3</sup>/ч. Промежуточная емкость для отделения газов от минерализованной воды выполнена из винипласта цилиндрической формы диаметром 0,5 и высотой 1 м.

Первая серия опытов по изучению закономерностей влияния сопутствующих газов на эффективность дегазации метана из воды включала исследования по десорбции из воды отдельных "чистых газов", т.е. диоксида углерода и метана отдельно. Для определения влияния сопутствующих газов на эффект дегазации метана из воды при приготовлении метановых вод необходимо было не допустить растворения в них других газов (воздух, диоксид углерода, азот и др.), поэтому для приготовления имитата использовали кипяченую воду, которую помещали в специальный бак с движущейся крышкой (поплавок), и барботировали ее природным газом (содержание метана не менее 98,7%). Аналогичным образом были приготовлены углекислые воды для изучения коэффициента десорбции диоксида углерода из воды. В приготовленной таким способом воде содержание других газов не превышало 1,5...2%.

### *Методика проведения экспериментов*

В рассматриваемом случае было необходимо решить две задачи — определить обобщенный коэффициент массопередачи для одного исследуемого газа (метана или диоксида углерода) и обобщенный коэффициент массопередачи для метаносодержащих вод с сопутствующими газами. Для решения первой задачи выбрали исследуемый газ. Поскольку в природных метаносодержащих водах сопутствующими газами являются диоксид углерода и азот, реже сероводород, в качестве сопутствующего газа был исследован диоксид углерода. Для решения второй задачи исследования проводились на смеси диоксида углерода и метана и в отдельных опытах воздуха и метана, растворенных в водопроводной предварительно дегазированной кипячением воде.

Для первой задачи отдельно исследовали десорбцию метана, а потом диоксида углерода, при этом растворение других газов в воде исключалось. Для второй задачи исследуемая метаносодержащая водаготавливалась из смеси метана с диоксидом углерода с помощью сатуратора типа 16-У. После прохождения дегазируемой воды через насадку, спустя 3...5 мин после начала работы дегазатора в установленном режиме подачи воды и вакуума, отбирались пробы воды для определения концентрации в ней метана (диоксида углерода) методом газожидкостной хроматографии. Последовательно такие замеры проводились для всех заданных расходов воды с определенной величиной концентрации газа и величиной вакуума. Аналогичные опыты проводили при различных



**Т а б л и ц а 6.3. Определение обобщенного коэффициента массопередачи метана в воде (лабораторные)**

№ опыта	Расход воды, м <sup>3</sup> /ч	Температура воды, Т°С	Величина создаваемого вакуума, м	Концентрация метана в воде, мг/л		Обобщенный коэффициент массопередачи, К
				начальная	конечная	
1	2	3	4	5	6	7
1	0,25	13	3,4	34,28	22,28	0,00910915
2	0,41	13	3,7	31,82	20,10	0,02343466
3	0,21	13	5,4	29,33	14,34	0,02008815
4	0,43	13	2,7	27,58	22,86	0,02974774
5	0,51	13	3,2	24,35	21,50	0,01854149
6	0,41	13	3,8	26,47	20,54	0,01218922
7	0,41	13	2,8	33,17	23,16	0,02131471
8	0,27	16	3,3	27,99	19,64	0,01931862
9	0,39	16	2,1	30,98	23,76	0,01489945
10	0,42	16	3,5	26,10	19,49	0,01907828
11	0,21	16	3,6	26,74	18,78	0,01447997
12	0,27	16	4,8	27,55	15,39	0,01646391
13	0,46	16	3,3	33,79	21,37	0,01613330
14	0,20	16	5,0	25,57	14,70	0,01603905
15	0,09	18	1,9	28,19	22,61	0,00908705
16	0,25	18	2,8	25,27	20,13	0,01518897
17	0,30	18	3,2	33,77	19,34	0,01763676
18	0,18	18	4,0	24,16	16,99	0,01051258
19	0,23	18	3,9	25,73	17,52	0,01100919
20	0,34	18	3,0	31,34	20,26	0,01589205
21	0,49	18	1,9	26,30	23,63	0,01063589
22	0,40	18	1,7	33,42	23,66	0,01980631
23	0,37	18	2,0	30,76	23,32	0,01358097
24	0,29	18	3,6	22,97	18,63	0,01005787
25	0,45	21	3,8	27,62	17,59	0,01716911
26	0,23	21	3,4	28,69	17,74	0,01242954
27	0,20	21	2,5	32,49	20,21	0,01164577
28	0,38	21	3,6	22,13	16,93	0,02048987
29	0,34	21	2,6	23,96	21,31	0,01236749
30	0,27	21	2,8	29,56	20,05	0,01013059
31	0,42	21	1,8	33,93	22,02	0,02215321
32	0,36	21	1,9	24,85	21,31	0,02283388
33	0,45	21	3,3	29,37	17,75	0,02806541
34	0,20	24	4,2	30,44	15,18	0,00995217
35	0,50	24	2,7	25,12	19,16	0,01672803
36	0,35	24	3,8	27,01	16,81	0,01289942
37	0,288	24	3,2	28,24	18,29	0,00978632
38	0,51	24	1,8	25,55	21,13	0,01646649
39	0,28	24	3,4	24,26	16,60	0,01446710
40	0,18	24	3,5	34,35	16,43	0,01159617

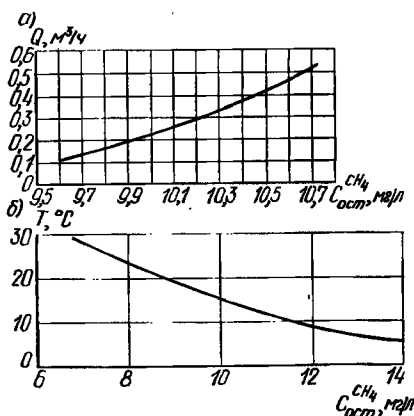
концентрациях исследуемого газа или газовой смеси, при различных плотностях орошения воды и разных размерах загрузки в колонне, изменяя величину создаваемого вакуума в ней (табл. 6.3 и 6.4; рис. 6.12 – 6.15).

*Обработка экспериментальных данных и результаты опытов*

Хотя уравнение Роуля  $P_{ж} = P \cdot x$  является нелинейным относительно неизвестных параметров, задачу отыскания неизвестных коэффициентов облегчает тот факт, что оно является одночленным выражением. В таких случаях целесообразно логарифмирование выражения Роуля, после которого получим

**Т а б л и ц а 6.4. Определение влияния добавляемого в дегазируемую воду диоксида углерода на десорбцию метана при расходе 0,5 м<sup>3</sup>/ч**

№ опыта	Температура воды, Т°С	Величина вакуума, м	Концентрация метана в воде, мг/л		Концентрация диоксида углерода в воде, мг/л		Обобщенный коэффициент массопередачи k
			на входе	на выходе	на входе	на выходе	
1	14	3,0	29,13	10,56	350	298,11	0,4922
2	14	3,0	29,13	7,54	500	391,1	0,4922
3	14	3,0	29,13	6,10	600	440,6	0,4922
4	14	3,0	29,13	5,02	700	481,9	0,4922
5	14	3,0	29,13	4,22	800	517,3	0,4922
6	14	3,0	29,13	3,61	900	548,2	0,4922
7	14	3,0	29,13	3,15	1000	576,1	0,4922
8	14	3,0	29,13	2,49	1200	625,7	—
9	14	4,0	29,13	8,31	350	281,0	0,4922
10	14	4,0	29,13	5,84	500	362,0	0,4922
11	14	4,0	29,13	4,72	600	404,2	0,4922
12	14	4,0	29,13	3,91	700	439,7	0,4922
13	14	4,0	29,13	3,31	800	470,5	0,4922
14	14	4,0	29,13	2,86	900	498,1	0,4922
15	14	4,0	29,13	2,86	900	498,1	0,4922
16	14	4,0	29,13	2,02	1200	569,4	0,04922
17	14	4,0	29,13	1,56	1500	632,2	0,04922
18	14	4,0	29,13	1,14	2000	729,3	0,04922
19	14	5,0	29,13	6,27	350	259,2	0,04922
20	14	5,0	29,13	4,37	500	327,6	0,04922
21	14	5,0	29,13	3,56	600	363,2	0,04922
22	14	5,0	29,13	2,97	700	393,7	0,04922
23	14	5,0	29,13	2,54	800	420,7	0,04922
24	14	5,0	29,13	1,96	1000	468,6	0,04922
25	14	5,0	29,13	1,60	1200	511,8	0,04922
26	14	5,0	29,13	1,26	1500	572,1	0,04922
27	14	5,0	29,13	0,94	2000	667,0	0,04922
28	16	4,0	29,13	2,25	1000	490,1	0,05400
29	18	4,0	29,13	2,04	1000	458,6	0,05934
30	14	5,0	29,13	1,04	1800	629,6	0,04922
31	14	5,0	29,13	0,94	2000	667,0	0,04922



**Рис. 6.12. Зависимость остаточной концентрации метана в воде от расхода воды (а) и ее температуры**

**(б) при  $C_{ост}^{CH_4} = 29,13$  мг/л  $T = 13^{\circ}C$ ;  $P = 7$  м;  $D_3 = 15 \times 15 \times 1,5$  мм;  $H = 1$  м**

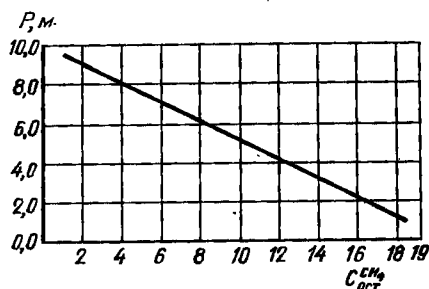


Рис. 6.13. Изменения остаточной концентрации метана в зависимости от величины вакуума в дегазаторе при  $Q = 0,51 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $C_{\text{исх}} = 41 \text{ кг/л}$

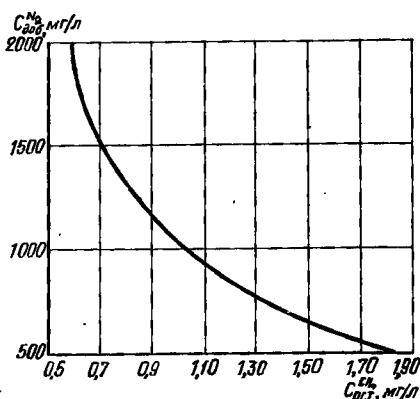


Рис. 6.14. Изменения остаточной концентрации метана в зависимости от количества добавляемого газа (азота) при  $Q = 0,51 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $P = 5 \text{ м}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{CH}_4} = 32 \text{ мг/л}$

$$\log k = \log A + a \log Re + j \log d_3 + \delta \log M + \beta \log D_0 \quad (6.45)$$

Произведем замену  $y = \log k$ ;  $x_1 = \log Re$ ;  $x_2 = \log d_3$ ;

$$x_3 = \log M; x_4 = \log D \text{ и } A_0 = A; A_1 = a; A_2 = j; A_3 = \delta; A_4 = \beta$$

$$\text{и получаем } y = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_3 x_3 + A_4 x_4 \quad (6.46)$$

Выражение (6.46) линейно относительно логарифмов и параметров. Каждый коэффициент  $A_i$  представляет собой оценку частной производной от математического ожидания  $y$  по соответствующему  $x_i$ .

Кoeffициенты  $\frac{\partial [M\{y(x_i)\}]}{\partial x_i}$ ;  $A_i$  определяются из системы нормальных уравнений вида:

нормальных уравнений вида:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^N y = A_0 N + A_1 \sum_{i=1}^N x_1 + \dots + A_M \sum_{i=1}^N x_M; \\ \sum_{i=1}^N x_1 y = A_1 \sum_{i=1}^N x_1^2 + A_2 \sum_{i=1}^N x_1 x_2 + \dots + A_M \sum_{i=1}^N x_1 x_M; \\ \sum_{i=1}^N x_M y = A_1 \sum_{i=1}^N x_1 x_M + A_2 \sum_{i=1}^N x_2 x_M + \dots + A_M \sum_{i=1}^N x_M^2 \end{aligned} \right\} \quad (6.47)$$

где  $N$  — число экспериментов;  $x_1; x_2; x_3; x_4; y$  — один эксперимент.

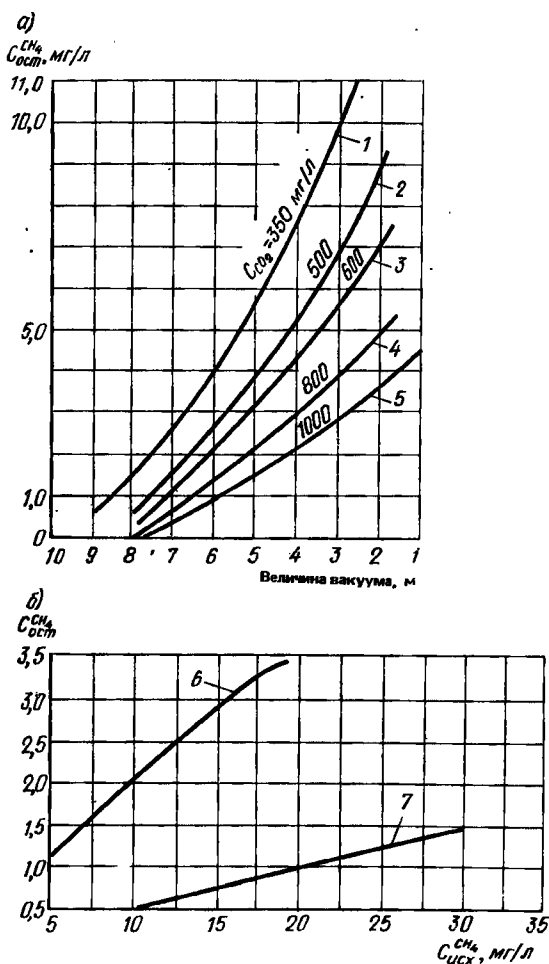


Рис. 6.15. Изменения остаточной концентрации метана в воде в зависимости от количества добавляемого  $\text{CO}_2$  и от величины вакуума (а) и от исходной концентрации и вакуума (б) при  $q = 0,51 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $T = 14^\circ\text{C}$   
 1 —  $C_{\text{CO}_2} = 350$ ; 2 — то же, 500; 3 — то же, 600; 4 — то же, 800; 5 — то же, 1000;  
 6 —  $P = 5 \text{ м}$ ;  $C_{\text{CO}_2} = 500 \text{ мг/л}$ ; 7 —  $P = 6 \text{ м}$ ,  $C_{\text{CO}_2} = 100 \text{ мг/л}$

Очевидно, что решение уравнения (6.47) сопряжено со значительными вычислительными сложностями, поэтому для определения коэффициентов  $A_i$  была использована ЭВМ. Для расчетов на ЭВМ Wang была составлена программа на языке Basic.

По результатам первой серии экспериментов по дегазации воды в условиях однокомпонентной газовой смеси, проведенной для метана, азота и диоксида углерода, были получены следующие значения неизвестных коэффициентов (табл. 6.5).

Т а б л и ц а 6.5. Значение эмпирических коэффициентов

в обозначениях программы	Коэффициенты	Значения
	в обозначениях (6.45)	
$x_1$	A	6,21
$x_2$	a	0,72
$x_3$	$\gamma$	-1,01
$x_4$	$\delta$	-1,03
$x_5$	$\beta$	0,98

Подставляя полученные коэффициенты в уравнение (6.46), можем записать

$$y = 6,21 + 0,72 \log R_e - 1,01 d_3 - 1,03 \log M + 0,98 \log D. \quad (6.48)$$

Возвращаясь к форме уравнения Роуля, имеем

$$k = 6,21 \frac{R_e^{0,72} D}{d_3 M}. \quad (6.49)$$

Весьма важным является вопрос правильности выбора уравнения  $P_{ж} = P_x$  или, другими словами, вопрос адекватности этого уравнения. Для ответа на этот вопрос используем анализ дисперсии, поэтому определяем следующие величины:

сумму квадратов регрессии

$$S = N \sum_{i=1}^M A_i m_i y; \quad (6.50)$$

где  $m_y = \sum_{i=1}^N x_i^2 y / (N),$

сумму квадратов остатка

$$C = N (m_{yy} - \sum_{i=1}^M A_i m_i y); \quad (6.51)$$

итоговую сумму квадратов

$$T = \sum_{i=1}^m (y - y)^2, \quad (6.52)$$

откуда можем найти коэффициент множественной корреляции:

$$\rho = (S/T)^{0,5} \quad (6.53)$$

и среднюю относительную ошибку (вариации V) при использовании формулы (6.49) для определения коэффициента k.

Результаты анализа дисперсии, рассчитанные по формулам (6.50 . . . 6.53) (суммы квадрантов нормированы по T), показатели суммы квадрантов следующие:

Остатки . . . . .	0,062
Регрессии . . . . .	0,938
<b>Итого</b>	<b>1,000</b>
	$\rho = 0,926, \nu = 0,053$

Отсюда следует значение коэффициента множественной корреляции, а также тот факт, что формула (6.49) оставляет необъясненной лишь 1% общей дисперсии. Эти цифры говорят о возможности применения выражения (6.49) при определении k для практических целей. Полученные с применением (6.49) значения k были использованы в математической модели для описания дегазации воды в условиях многокомпонентной смеси. Среднее отклонение результатов, полученных аналитически от замеренных в опытах, составляет 9,2 %, что вполне приемлемо для практических расчетов.

### 6.4.2. Растворимость метана в минерализованных водах

Эксперименты проводились с целью выяснить закономерности растворимости метана в воде в зависимости от состава газа, минерализации воды, ее температуры и давления. Опыты проводились в лаборатории с наиболее характерными составными частями природных газов  $CH_4$  и  $CO_2$  в растворе хлористого натрия и хлористого кальция различной концентрации, что близко соответствует наиболее распространенному составу вод нефтяных и газовых месторождений.

Опыты по растворимости природных газов в натуральных условиях ставились в Краснодарском крае. Изучалась растворимость природных газов в пресной воде, а также в искусственно приготовленных растворах солей и в природных минерализованных водах. Для лабораторных опытов были использованы растворы хлористого натрия и кальция концентрацией: 0; 5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 и 6,0 г-моль/л и два раствора со смешанной минерализацией. Все газовые определения выполнены с помощью газожидкостной хроматографии.

Оценивая итоги опытов и учитывая данные табл. 6.5, следует отметить достаточно хорошую воспроизводимость однотипных опытов.

Таблица 6.6. Концентрация метана в минерализованной воде в зависимости от растворителя и температуры

Растворитель	Концентрация растворителя, мг/л	Концентрация метана в минерализованной воде, мг/л, в зависимости от температуры, °C				
		6	12	20	30	45
Хлористый натрий	58	23,8	20,45	16,72	12,91	11,20
	87	22,68	17,56	12,76	11,81	9,58
	116	16,77	14,94	11,82	9,87	8,21
	174	11,85	10,22	8,44	7,26	5,90
	232	8,24	7,78	6,41	5,18	4,38
	290	5,74	5,16	4,61	3,94	3,17
	319	4,91	4,32	3,65	3,14	2,94
	348	3,57	2,12	1,86	1,53	1,12

Растворитель	Концентрация растворителя, мг/л	Концентрация метана в минерализованной воде, мг/л, в зависимости от температуры, °С				
		6	12	20	30	45
Хлористый кальций	110	23,92	20,46	15,97	11,96	11,60
	220	15,89	13,50	11,02	8,88	7,44
	330	10,76	8,85	7,24	6,56	5,45
	28	42,11	38,15	32,61	27,65	24,54
	55	34,21	29,42	23,45	20,10	17,68
Смесь хлористого натрия и хлористого кальция	87 + 55 = 142	15,40	11,60	10,42	9,54	8,81
	90 + 60 = 150	10,65	10,02	9,13	7,31	6,54
	175 + 110 = 285	7,92	7,16	6,24	5,61	5,13
	232 + 110 = 342	6,61	4,52	3,85	2,95	2,05

### Экспериментальная установка, методика экспериментов и их результаты

Опыты по исследованию растворимости газов в высокоминерализованных водах были проведены на установке, схема которой показана на рис. 6.11. Методика проведения опытов была следующей. Заранее в баке приготавливался раствор хлористого натрия или хлористого кальция заданной концентрации. Открыв вентиль, устанавливали необходимый расход минерализованной воды по изменению ее уровня во времени в баке. Одновременно с этим из баллона через редукционный вентиль испытываемый газ отводился в сатуратор. Расход газа устанавливали по показаниям ротаметра. После прохождения минерализованной воды и газа через сатуратор спустя 5 . . . 10 мин отбирались пробы для анализа воды через отвод.

Результаты экспериментов представлены на рис. 6.16.

### 6.5. ТЕХНОЛОГИЯ ДЕСОРБЦИИ ПОД ВАКУУМОМ

На кафедре водоснабжения МИСИ им. В.В. Куйбышева разработана новая технология взрывобезопасного удаления метана из подземных вод под вакуумом, которая позволяет утилизировать выделившиеся газы и тем самым предотвратить загрязнения окружающей среды.

Для удаления метана из подземных вод рекомендуется три схемы их очистки. Применение каждой схемы надлежит устанавливать на основании данных технологических изысканий, проведенных непосредственно у водоисточника, и опыта эксплуатации сооружений, работающих в аналогичных условиях. При отсутствии данных допускается выбор схемы очистки производить в соответствии со следующими рекомендациями.

Первая схема (рис. 6.17, а) рекомендуется при концентрации метана в исходной воде до 40 мг/л и производительности установки до 10 тыс. м<sup>3</sup>/сут. По этой схеме исходная вода перед поступлением в вакуумный дегазатор насыщается воздухом, при этом соотношение вода:воздух составляет примерно 1:1. После насыщения воздухом вода по-

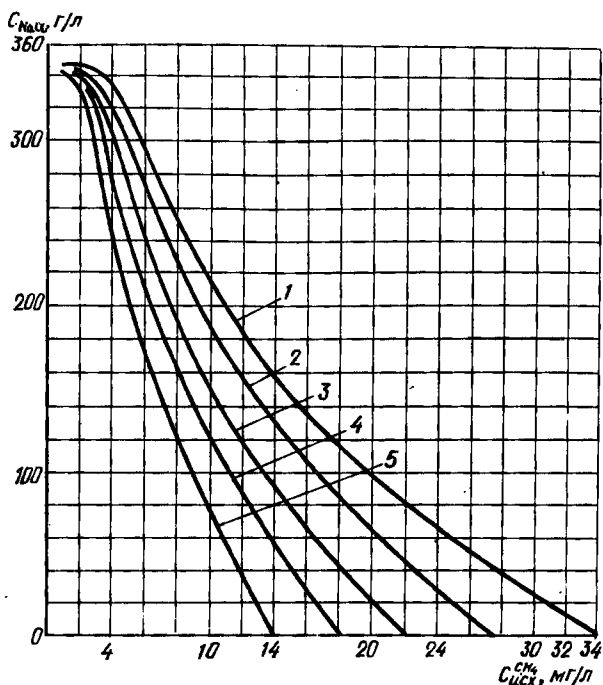


Рис. 6.16. График растворимости метана в минерализованной воде (растворитель хлористый натрий)  
 1—5 — соответственно  $T, ^\circ\text{C}$ : 4; 6; 8; 10 и 15

ступает в дегазатор и проходит через слой отрезков винипластовых труб размером 8x8x1 или 15x15x2 мм, при этом величина вакуума составляет около 0,05 МПа, высота слоя загрузки, соответственно — 2,0 и 2,5 м. В вакуумном дегазаторе вакуум создается с помощью эжектора, рабочей жидкостью которого является высокоминерализованная вода (раствор хлористого натрия), поскольку она не позволяет произвести вторичное растворение выделившихся газов в рабочей жидкости эжектора, которые легко отделяются от нее разбрызгиванием в промежуточной емкости. Образование взрывоопасной газовой метановоздушной смеси и возникновение искры исключаются.

Вторая схема (рис. 6.17, б) предназначена для удаления метана из подземных вод при концентрации метана в исходной воде более 40 мг/л и производительности установки более 10 тыс.м<sup>3</sup>/сут. Схема очистки аналогична схеме (рис. 6.17, а) и дополнена сооружениями, предназначенными для утилизации выделяющихся газов, а также для обеспечения взрывобезопасности очистки, хранения и транспортирования воды. Вместо воздуха, подаваемого для насыщения исходной воды, используется 25 . . . 30%-ная смесь диоксида углерода с воздухом. По этой схеме выделившаяся смесь газов пропускается через раствор гидроксида кальция, где диоксид углерода газовой среды при взаимодействии с гидроксидом кальция образует карбонат кальция, пульпа которого передает-



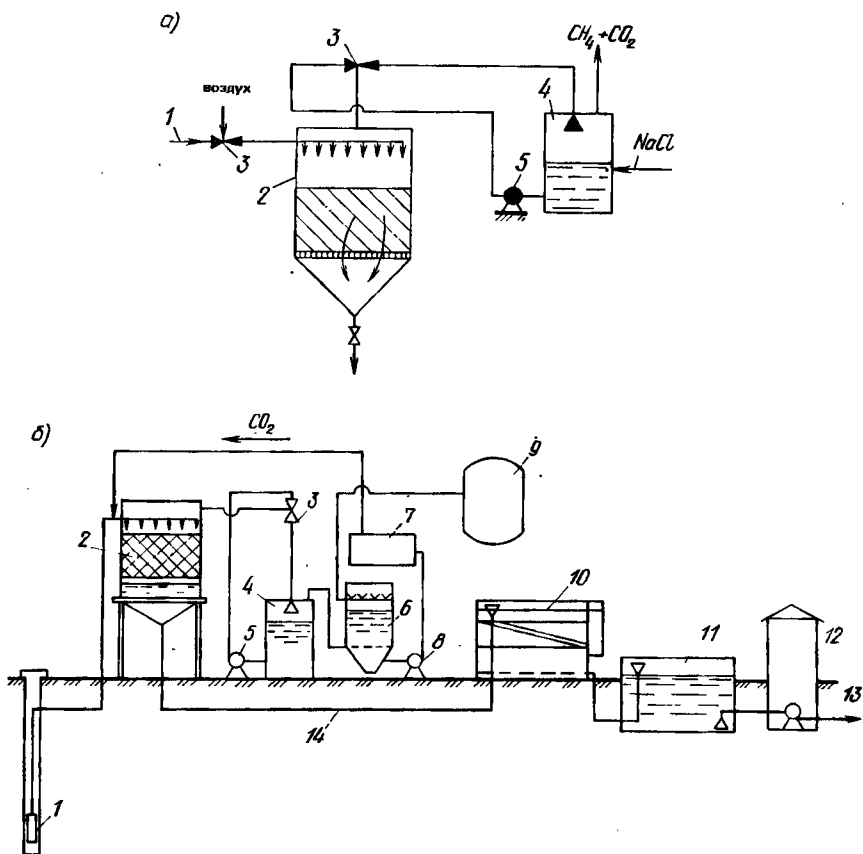


Рис. 6.17. Технологическая схема удаления метана из подземных вод вакуумным способом с предварительным насыщением исходной воды воздухом (а) или инертным газом (б)

1 — подача исходной воды из скважины; 2 — вакуумный дегазатор; 3 — эжектор; 4 — промежуточная емкость с высокоминерализованной водой; 5 — циркуляционный насос; 6 — бак для раствора извести; 7 — электронагреватель; 8 — насос для перекачки пульпы  $\text{CaCO}_3$ ; 9 — газгольдер для метана; 10 — ступень дальнейшей обработки воды; 11 — РЧВ; 12 — насосная станция II подъема; 13 — отвод воды потребителю; 14 — отвод дегазированной воды

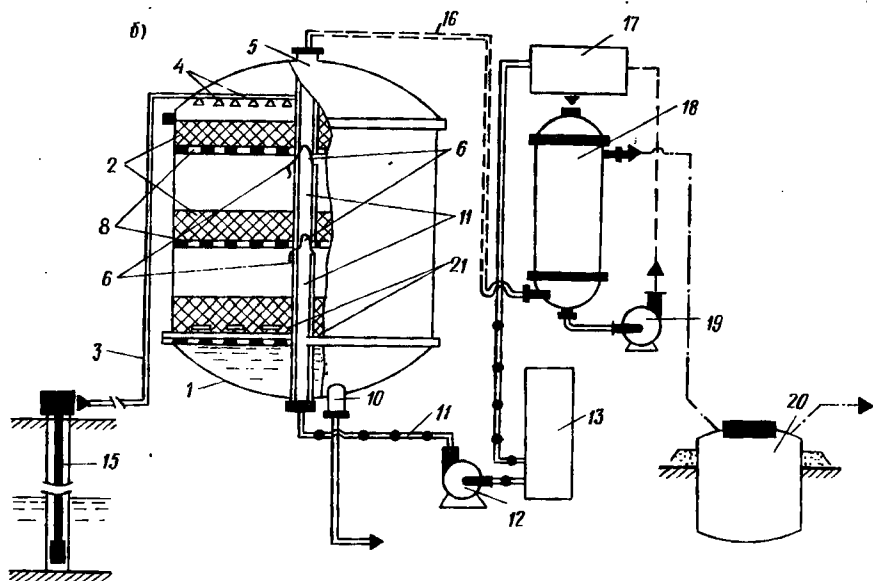
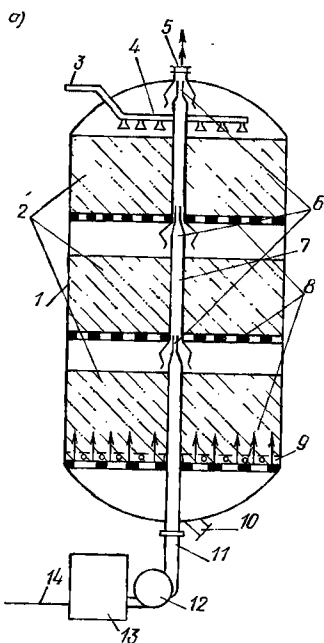
ся на обжиг с получением  $\text{CaO}$ ; после гашения ее вновь используют для связывания диоксида углерода. Отделившийся от диоксида углерода метан аккумулируется в газгольдере перед утилизацией.

При необходимости дегазированная вода передается на вторую ступень обработки, где может быть осуществлены ее обезжелезивание, деманганация и т.п.

Третья схема (рис. 6.1В) предназначена для удаления метана из лечебных минеральных вод. Дегазация осуществляется в дегазаторе новой конструкции. Эта схема может быть применена с утилизацией выде-

Рис. 6.18. Схема дегазации метансодержащих вод инертризацией

*а* — вакуумный дегазатор; *б* — технологическая схема; 1 — корпус дегазатора; 2 — насадки; 3 — подача исходной воды; 4 — форсунки; 5 — отвод газовой смеси; 6 — эжектор; 7 — центральный трубопровод (стояк); 8 — перфорированные тарелки (днища); 9 — трубопровод для продувки диоксида углерода; 10 — отвод дегазированной воды; 11 — подача диоксида углерода на продувку; 12 — воздушодуэка; 13 — газосборник (для диоксида углерода); 14 — подача диоксида углерода из печи для обжига карбоната кальция; 15 — трубчатый колодец; 16 — газопровод; 17 — электропечь; 18 — бак для разделения газовой смеси; 19 — циркуляционный насос; 20 — газозольдер; 21 — перфорированный трубопровод



ляющихся газов или без нее. Исходная вода подается по трубопроводу 3, снабженному форсунками 4, и разбрызгивается в верхней части дегазатора. Она проходит через перфорированные тарелки 8, которые разделяют ее на несколько струек и насадки 2, и отводится из нижней части дегазатора по трубопроводу 10. При этом по трубе 11 в центральный стояк 7 и перфорированный трубопровод 9 подается диоксид углерода для продувки. С помощью эжекторов 6 из верхней части каждой секции вакуумированием отсасывается выделившийся метан, не достигая взрывоопасной концентрации в секциях и во всем дегазаторе. Газовая смесь отводится через центральный стояк 7 и патрубок 5 для дальнейшей обработки в емкость с раствором извести 18, где происходит разделение газовой смеси. Химически инертный метан выделяется, а диоксид углерода, вступая в реакцию с раствором извести, образует карбонат кальция и выпадает в осадок. Выделенный метан после сушки передается на аккумуляцию в газгольдер, а  $\text{CaCO}_3$  передается с помощью насоса 19 в электропечь 17 на обжиг. Образующийся при обжиге диоксид углерода по трубопроводу возвращается в резервуар 13 для повторного использования, а  $\text{CaO}$  в емкость 18 для приготовления раствора извести. Перфорированные тарелки, разделяющие дегазатор на несколько секций, позволяют соответственно разделить выделившиеся газы на несколько частей. Удаление выделившихся газов с помощью эжекторов вакуумированием из каждой секции в отдельности в центральный стояк, предотвращает их накопление в секциях; в центральный стояк, где накапливаются газы, для инертизации подается диоксид углерода. Частичная продувка диоксидом углерода нижней части дегазатора через перфорированный трубопровод позволяет, не ухудшая качества воды, достигнуть взрывобезопасного удаления метана из воды. Для оценки возможности применения варианта с утилизацией критерием может служить суточное количество выделяемого газа. Если оно превышает  $350 \text{ м}^3/\text{сут}$ , то следует применять схему удаления метана из лечебной минерализованной воды с утилизацией выделяющихся газов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.С., Коммунар Г.М., Янбулатова Ф.Х. Расчеты установок обезжелезивания подземных вод в водоносных пластах // Водоснабжение и санитарная техника. — 1984. — № 4.
2. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. — М.: Химия, 1985. — 312 с.
3. Алферова Л.А., Нечаев А.П. Земкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов. — М.: Стройиздат, 1984. — 108 с.
4. Аюкаев Р.И., Мельцер В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. — Л.: Стройиздат, 1985. — 132 с.
5. Веницианов Е.В., Рубиштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. — М.: Наука, 1983. — 367 с.
6. Джайлс Ч., Инграм Б., Ключи Дж. и др. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. — М.: Мир, 1986. — 416 с.
7. Журба М.Г. Очистка воды на зернистых фильтрах. — Львов: Віща школа, 1980. — 248 с.
8. Золотова Е.Ф., Асс Ю.Г. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. — М.: Стройиздат, 1975. — 89 с.
9. Когеновский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. — Киев: Наукова думка, 1983. — 272 с.
10. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. — Л.: Химия, 1980. — 112 с.
11. Кульский Л.А., Накорчевская В.Ф. Химия воды. — Киев.: Віща школа, 1983. — 134 с.
12. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошина А.М. Вода в атомной энергетике. — Киев.: Наукова думка, 1983. — 295 с.
13. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. — М.: Стройиздат, 1979. — 231 с.
14. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. — М.: Высшая школа, 1987. — 515 с.
15. Оводов В.С. Сельскохозяйственное водоснабжение и обводнение. — М.: Колос, 1984. — 446 с.
16. Сандуляк А.В., Федоткин И.М. Мегнитное обезжелезивание конденсата. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 187 с.
17. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. — Л.: Химия, 1982. — 163 с.
18. Сумароков С.В. Метаматическое моделирование систем водоснабжения. — Новосибирск, Наука, 1983. — 148 с.
19. Теория хемосорбции / Под ред. Смита Дж. — М.: Мир, 1983. — 387 с.
20. Труфанов А.И. Формирование железистых подземных вод. — М.: Наука, 1982. — 297 с.
21. Тютонова Ф.И. Физико-химические процессы в подземных водах. — М.: Наука, 1976. — 283 с.
22. Юсипов М.М. Процессы ионного обмена и их расчет на ЭВМ. — Ташкент: Узбекистан, 1983. — 89 с.

Предисловие .....	3
<b>1. Генезис подзадных вод .....</b>	<b>5</b>
1.1. Образование и распространение подзадных вод .....	5
1.2. Физико-химические свойства вод, содержащих железо и марганец .....	9
1.2.1. Молекулярные и коллоидные дисперсии железа и марганца в воде .....	11
1.2.2. Дисперсные системы соединений железа и марганца в воде .....	11
1.2.3. Физико-химические свойства гидрозолей железа и марганца .....	17
1.2.4. Поверхностные явления, адсорбция и электрокинетические явления; электрофорез и потенциал .....	17
1.2.5. Устойчивость гидрозолей железа и марганца .....	18
1.3. Классификация марганец- и железосодержащих вод в зависимости от физико-химических характеристик .....	19
1.4. Генезис метана в подземных водах .....	22
1.5. Генезис сероводородных вод .....	25
1.6. Распространение и виды фторсодержащих природных вод .....	28
<b>2. Обезжелезивания-деманганация воды .....</b>	<b>29</b>
2.1. Основные принципы обезжелезивания-деманганации воды .....	29
2.2. Основы процессов обезжелезивания-деманганации воды .....	30
2.3. Физико-химические факторы, влияющие на процессы обезжелезивания-деманганации воды .....	32
2.3.1. Минеральная или органическая природа соединений железа и марганца .....	32
2.3.2. Бикарбонатная щелочность воды .....	32
2.3.3. Реакция воды pH .....	33
2.3.4. Диоксид углерода .....	34
2.3.5. Карбонатная жесткость воды .....	39
2.3.6. Содержание кислорода .....	39
2.3.7. Окислительно-восстановительный потенциал .....	39
2.3.8. Гуминовые комплексы .....	44
2.3.9. Ферробактерии .....	45
2.3.10. Температура воды .....	46
2.3.11. Удельное сопротивление воды .....	46
2.3.12. Аммиак, нитриты, нитраты .....	47
2.3.13. Хлориды .....	48
2.3.14. Сероводород, сульфиты и сульфаты .....	48
2.3.15. Органические вещества .....	49
2.4. Осаждение соединений железа .....	50
2.5. Коррекция потенциала $E_h$ путем введения в воду кислорода, удаления свободного диоксида углерода и сероводорода .....	55
2.5.1. Предварительная аэрация воды .....	55
2.5.2. Химическая коррекция содержания кислорода и диоксида углерода .....	56
2.6. Коагулирование гидрозолей железа и марганца и их задержание во взвешенном слое .....	57
2.7. Удаление железа и марганца фильтрованием .....	58
2.7.1. Фильтрование вод с содержанием железа (II) и марганца (II) .....	58
2.7.2. Фильтрование воды, содержащей железо (III) .....	62
2.7.3. Зависимость процесса фильтрования от окислительно-восстановительного потенциала, содержания сероводорода и pH воды .....	62
2.8. Обработка вод, содержащих гуминовые комплексы железа и марганца .....	64
2.8.1. Коагулянты, используемые в случае гуминовых комплексов железа и марганца .....	65
2.8.2. Благоприятные условия коагуляции .....	66
2.8.3. Использование фосфатов при обезжелезивании-деманганации .....	66

ции воды	67
2.9. Устранение ферро- и менгенобактерий	68
2.10. Выбор технологической схемы обезжелезивания-деманганации воды	68
2.10.1. Природа соединений железа и марганца	69
2.10.2. Возможность десорбции диоксида углерода	70
2.10.3. Классификация железо- и марганецсодержащих вод с точки зрения обработки	72
2.10.4. Обработке вод групп А и Б	72
2.10.5. Физико-химические индикаторы, необходимые для установления общей схемы обезжелезивания-деманганации	81
2.11. Современные методы, технологические схемы и сооружения обезжелезивания и деманганации воды	86
2.11.1. Методы, технология и сооружения обезжелезивания воды	86
2.11.2. Деманганация воды	99
2.12. Совместное удаление из подземных вод железа и селена	104
2.13. Совместное удаление из подземных вод железа и фтора	106
3. Очистке воды от сероводорода	108
3.1. Методы и технологические схемы	108
3.2. Исследования очистки воды от сероводорода фильтрованием через модифицированную кварцевую загрузку	123
3.2.1. Методика эксперимента	123
3.2.2. Выбор оптимального метода модификации кварцевой загрузки	123
3.3. Исследование очистки воды от сероводорода фильтрованием через шлаковую загрузку	128
3.3.1. Основы применения марганецсодержащих шлаков для очистки подземных вод от сероводорода	128
3.3.2. Определение оптимального режима модифицирования фильтрующей загрузки из марганецсодержащих шлаков	130
3.4. Теоретические основы процесса удаления сероводорода фильтрованием через модифицированную загрузку и их экспериментальная проверка	131
3.4.1. Фильтрование через модифицированную кварцевую загрузку	132
3.4.2. Фильтрование через марганецсодержащие шлаки	137
3.5. Исследование электрохимических и термодинамических процессов при очистке воды от сероводорода фильтрованием через модифицированную загрузку	141
3.6. Математическая зависимость фильтроцикла от параметров процесса очистки воды от сероводорода фильтрованием через модифицированную загрузку	143
3.6.1. Уточнение зависимости продолжительности фильтроцикла от основных параметров процесса и концентрации сероводорода	146
3.7. Технологическая схема очистки воды от сероводорода фильтрованием через модифицированную загрузку	148
4. Дефторирование воды	151
4.1. Методы и технологические схемы дефторирования воды	152
4.1.1. Классификация метода дефторирования природных вод	152
4.1.2. Сорбция фтора хлопьевидным осадком	152
4.1.3. Фильтрование через фторселективные материалы	163
4.1.4. Гиперфильтрационное дефторирование природных вод	168
4.1.5. Дефторирование вымораживанием	169
4.2. Физико-химические основы дефторирования природных вод на модифицированных сорбентах	170
4.2.1. Механизм сорбции фтора	171
4.2.2. Образование и растворение фторидных комплексов в растворе	172
4.2.3. Расчет алюмофторидных комплексов	173
4.2.4. Динамика сорбции фтора в системе RM-F	176

4.2.5. Регенерация модифицированных сорбентов . . . . .	170
4.2.6. Закрепление на модифицированных сорбентах образующихся соединений . . . . .	178
<b>5. Умягчение воды . . . . .</b>	<b>180</b>
5.1. Реагентные методы умягчения воды . . . . .	180
5.2. Основы реагентного умягчения воды с использованием ультразвука . . . . .	183
5.2.1. Экспериментальные исследования . . . . .	184
5.2.2. Анализ результатов экспериментов . . . . .	187
5.2.3. Влияние ультразвуковой обработки на рН воды . . . . .	191
5.2.4. Влияние ультразвука на электрокинетический потенциал коллоидной системы . . . . .	192
5.2.5. Источники ультразвуковых колебаний . . . . .	193
5.2.6. Выбор параметров ультразвукового поля и метода получения ультразвука . . . . .	196
5.2.7. Технологическая схема . . . . .	197
5.3. Ионообменные методы умягчения воды . . . . .	198
<b>6. Удаление метана из подземных вод . . . . .</b>	<b>201</b>
6.1. Методы удаления метана из воды . . . . .	202
6.1.1. Аэрация . . . . .	202
6.1.2. Вакуумная дегазация . . . . .	209
6.1.3. Термическая дегазация . . . . .	211
6.1.4. Ультразвуковая дегазация . . . . .	211
6.1.5. Биохимический метод дегазации воды . . . . .	212
6.2. Теоретические исследования процесса десорбции метана вакуумным способом . . . . .	213
6.2.1. Удаление из воды одного растворенного газа . . . . .	216
6.2.2. Вакуумная дегазация воды при наличии двух растворенных газов . . . . .	217
6.2.3. Растворимость нерстворенных газов . . . . .	220
6.3. Допустимая остаточная концентрация метана в дегазированной воде . . . . .	222
6.4. Экспериментальные исследования по вакуумной десорбции . . . . .	224
6.4.1. Влияние гидродинамических и физических факторов . . . . .	224
6.4.2. Растворимость метана в минерализованных водах . . . . .	231
6.5. Технология десорбции под вакуумом . . . . .	232
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>237</b>

*Производственное издание*

**Георгий Ильич Николадзе**

## **УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

*Редакция литературы по инженерному оборудованию*

*Зав. редакцией И.В. Соболева*

*Редактор Л.Д. Дутко*

*Технический редактор И.В. Берина*

*Корректор В.И. Галюзова*

*Оператор М.В. Карамнова*

**ИБ № 3837**

Подписано в печать 22.05.87. Т-12019 Формат 60х90 1/16. Бумага  
офсетная № 2 Печать офсетная Печ. л. 15,0 Усл. кр.-отт. 15,25  
Уч.-изд. л. 16,82 Тираж 5000 экз. Изд. № АУ1-1129 Заказ 820  
Цена 1 руб.

Стройиздат, 101442, Москва, Каляевская, 23а

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном  
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли  
300600 ГСП г. Тула, пр. Ленина, 109