Е. Ф. ЗОЛОТОВА, Г. Ю. АСС

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, ФТОРА И СЕРОВОДОРОДА

МОСКВА
СТРОЙИЗДАТ
1975

УДК 628.162.1/2

Печатается по решению секции литературы по инженерному оборудованию редакционного совета Стройиздата от 23 ноября 1972 г.

Золотова Е. Ф., Асс Г. Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. М., Стройиздат, 1975, 176 с.

В книге рассмотрены методы очистки воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. Эти компоненты чаще всего препятствуют использованию подземных вод для целей водоснабжения. Приведены теоретические основы рациональных процессов очистки воды и методы расчета сооружений. Описаны отечественные и зарубежные конструкции и аппараты. Изложены результаты исследования новых методов очистки воды, выполненные авторами во ВНИИ ВОДГЕО.

Книга предназначена для научных работников научно-исследовательских организаций и инженерно-технических работников проектных и строительных организаций.

Табл. 15, рис. 39, список лит.: 88 назв.

$3\,\frac{30210\text{-}778}{047(01)\text{-}75}$ БЗ-27-35-75

©Стройиздат, 1975

ЕВГЕНИЯ ФЕДОРОВНА ЗОЛОТОВА
ГЕРМАН ЮРЬЕВИЧ АСС

Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода

Редакция литературы по инженерному оборудованию
Зав. редакцией Н. П. Скворцова
Редактор Т. В. Рютина
Мл. редактор А. А. Минаева
Внешнее оформление художника А. П. Смурыгина
Технический редактор В. М. Родионова
Корректоры В. Н. Галюзова, Л. П. Бирюкова

Сдано в набор 21/VII—1975 г. Подписано к печати 5/XI—1975 г. Т-14800. Формат 84×108$^{1}/_{32}$ д. л. Бумага типографская № 2. 9,24 усл.-печ. л. (9,42 уч.-изд. л.). Тираж 6.500 экз. Изд. № А.VIII—4641. Зак. 252. Цена 63 коп.

Стройиздат
103006, Москва, Каляевская ул., д. 23а
Владимирская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

Во многих районах СССР подземные воды являются основным источником водоснабжения. Эксплуатационные запасы подземных вод составляют около 880 м³ в год на одного жителя нашей страны.

Темпы добычи подземных вод все время возрастают, что объясняется высоким качеством подземных вод, а также технико-экономическими соображениями. По данным Всемирной организации здравоохранения, потребность в воде на земном шаре для бытовых и промышленных нужд за последние 20 лет увеличилась в 2 раза. В то же время расход подземной воды в СССР увеличивается в послевоенные годы за каждые семь — десять лет в 3 раза.

Подземные воды обычно содержат несколько десятков химических элементов и соединений. Однако чаще всего препятствует использованию подземной воды для питьевого и промышленного водоснабжения наличие в ней ионов железа, марганца, фтора, а также сероводорода.

В книге наибольшее внимание уделено рассмотрению новых методов: обезжелезиванию воды упрощенной аэрацией и фильтрованием, удалению сероводорода в реакторе биохимического окисления, обесфториванию воды ионообменным, а также сорбционным способами и окислению марганца перманганатом калия, в разработке которых авторы принимали непосредственное участие.

При написании книги авторы использовали результаты исследований, выполненных ВНИИ ВОДГЕО и другими научно-исследовательскими организациями страны, а также за рубежом.

Главы I и IV написаны канд. техн. наук Г. Ю. Ассом, главы II и III — канд. техн. наук Е. Ф. Золотовой.

Авторы приносят глубокую благодарность докторам технических наук И. Э. Апсальцину и В. А. Клячко за помощь и ценные советы в работе, результаты которой были использованы авторами при написании этой книги.

Авторы благодарят также инж. Г. Р. Рабиновича за указания, сделанные при рецензировании рукописи.

Глава 1

ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ ПОДЗЕМНОЙ ВОДЫ

Подземные воды часто содержат железо. Более 25% всех водопроводов на территории РСФСР получают подземную воду с содержанием железа от 1 до 5 мг/л. В Сибири и на Дальнем Востоке более 33% всей подземной воды не может быть использовано для хозяйственно-питьевого водоснабжения без очистки ее от железа.

При содержании железа более 1 мг/л вода приобретает бурый цвет, железистый привкус, соединения железа и железобактерии отлагаются в трубопроводах и уменьшают их пропускное сечение.

По отечественному стандарту на питьевую воду (ГОСТ 2874—73) допускается использовать воду, в которой общее содержание железа не превосходит 0,3 мг/л. При использовании подземных вод без установок по обезжелезиванию по согласованию с санитарно-эпидемиологическими органами допускается общее содержание железа до 1 мг/л.

Для многих отраслей промышленности, например для производства капрона, нейлона, целлофана, натурального и вискозного шелка, кинопленки, электронно-лучевых трубок, полупроводников, допустимое содержание железа в воде не должно превышать 0,05 мг/л.

1. ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПОДЗЕМНОЙ ВОДЕ

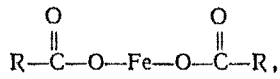
В подземной воде, лишенной кислорода, железо обычно находится в форме раствора бикарбоната железа, частично гидролизованного. Вода в этом случае бесцветна, при стоянии на воздухе двухвалентное железо окисляется и вода приобретает бурый оттенок. В присутствии

сульфатов в воде образуется ассоциат $FeSO_4$, который характеризуется константой нестойкости [5]:

$$FeSO_4 = Fe^{2+} + SO_4^{2-};\ K = \frac{f_{II}\left[Fe^{2+}\right] f_{II}\left[SO_4^{2-}\right]}{f_0\left[FeSO_4\right]} = 5 \cdot 10^{-3}, \quad (I.1)$$

где f — коэффициент активности.

При наличии в воде сульфидов железо может находиться в виде тонкодисперсной взвеси FeS. Произведение растворимости $FeS = 5 \cdot 10^{-18}$ [5]. Комплексные соединения двухвалентного железа образуются также при наличии в воде гуминовых кислот и некоторых других органических соединений. При наличии гуминовых кислот $C_6H_{52}O_{24}(COOH)_4$ атом железа вытесняет в молекуле кислоты атом водорода и образуется комплексное растворимое соединение



где R — COOH — молекула гуминовой кислоты.

Комплексное соединение двухвалентного железа с оксалатами образуется в соответствии с реакцией [5]

$$\left[Fe\left(C_2O_4\right)_3^{4-}\right] = Fe^{2+} + 3C_2O_4^{2-};$$

$$K = \frac{f_{II}\left[Fe^{2+}\right] f_{II}^3\left[C_2O_4^{2-}\right]^3}{f_{IV}\left[Fe\left(C_2O_4\right)^{4-}\right]} = 8 \cdot 10^{-9}. \quad (I.2)$$

В случае обогащения воды растворенным кислородом двухвалентное железо окисляется до трехвалентного, гидролизуется и образует малорастворимый осадок гидроокиси железа, который находится в воде в виде коллоидного раствора. Трехвалентное железо находится в воде в виде ионов Fe^{3+} и продуктов их гидролиза.

Как известно, во все уравнения, составленные на основе закона действия масс, подставляются концентрации иона в растворе в г-ионах (обозначаются концентрацией соответствующего иона, заключенной в квадратные скобки).

Численные значения констант равновесия K приняты нами по данным проф. Ю. Ю. Лурье [5].

2. РАСЧЕТ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ В РАСТВОРЕ ИОНОВ, ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Для выбора метода обезжелезиваиия необходимо устаиовить, при каких условиях железо не может быть выделено отстаиванием и фильтроваинем из водного раствора; важно знать также условия перехода закисного и окисного железа из растворенного состояния в осадок.

Для определения растворимости соединений железа необходимо количественно учитывать процесс гидролиза, который значительно увеличивает растворимость соединений железа, так как помимо ионов железа в растворе находятся продукты их гидролиза. Ионы двухвалентного железа в результате взаимодействия с водой гидролизуются, и продукты гидролиза диссоциируют в соответствии со следующими реакциями:

$$Fe(OH)^{+} = Fe^{2+} + OH^{-},$$

$$K_1 = \frac{f_{II}\left[Fe^{2+}\right] f_I \left[OH^{-}\right]}{f_I \left[Fe(OH)^{+}\right]} = 10^{-5,56}; \qquad (I.3)$$

$$Fe(OH)_2^0 = Fe(OH)^{+} + OH^{-};$$

$$K_2 = \frac{f_I \left[Fe(OH)^{+}\right] f_I \left[OH^{-}\right]}{f_0 \left[Fe(OH)_2^0\right]} = 10^{-4,21}; \qquad (I.4)$$

$$Fe(OH)_3^{-} = Fe(OH)_2^0 + OH^{-},$$

$$K_3 = \frac{f_0 \left[Fe(OH)_2^0\right] f_I \left[OH^{-}\right]}{f_I \left[(FeOH)_3^{-}\right]} = 10^{0,10}; \qquad (I.5)$$

$$Fe(OH)_4^{2-} = Fe(OH)_3 + OH^{-},$$

$$K_4 = \frac{f_I \left[Fe(OH)_3^{-}\right] f_I \left[OH^{-}\right]}{\left[Fe(OH)_4^{2-}\right] f_{II}} = 10^{1,11}. \qquad (I.6)$$

Общее содержание ионов двухвалентного железа и продуктов его гидролиза в водном растворе

$$C_{Fe(II)}^{общ} = \left[Fe^{2+}\right] + \left[Fe(OH)^{+}\right] + \left[Fe(OH)_2^0\right] + \\ + \left[Fe(OH)_3^{-}\right] + \left[Fe(OH)_4^{2-}\right]. \qquad (I.7)$$

Из формул (I.3) — (I.7) следует:

$$[Fe(OH)^+] = \frac{f_{II}\,[Fe^{2+}]\,f_I\,[OH^-]}{f_I \cdot 10^{-5,56}}; \qquad (I.8)$$

$$\left[Fe(OH)_2^0\right] = \frac{f_{II}\,[Fe^{2+}]\,f_I^2\,[OH^-]^2}{f_0 \cdot 10^{-9,77}}; \qquad (I.9)$$

$$\left[Fe(OH)_3^-\right] = \frac{f_{II}[Fe^{2+}]\,f_I^3\,[OH^-]^3}{f_I \cdot 10^{-9,67}}; \qquad (I.10)$$

$$\left[Fe(OH)_4^{2-}\right] = \frac{f_{II}\,[Fe^{2+}]\,f_I^4\,[OH^-]^4}{f_{II} \cdot 10^{-8,56}}; \qquad (I.11)$$

$$C^{общ}_{Fe(II)} = [Fe^{2+}] + \frac{f_{II}\,[Fe^{2+}]\,f_I\,[OH^-]}{f_I \cdot 10^{-5,56}} + \frac{f_{II}\,[Fe^{2+}]\,f_{II}^2\,[OH^-]^2}{f_0 \cdot 10^{-9,77}} + \frac{f_{II}\,[Fe^{2+}]\,f_I^3\,[OH^-]^3}{f_I \cdot 10^{-9,67}} + \frac{f_{II}\,[Fe^{2+}]\,f_I^4\,[OH^-]^4}{f_{II} \cdot 10^{-8,56}}. \qquad (I.12)$$

При расчетах, связанных с процессами очистки пресной воды для ионной силы раствора $\mu < 0{,}01$, пользуются сокращенным вариантом формулы Дебая — Гюккеля [4]:

$$\lg f_i = -0{,}5\, Z_i \sqrt{\mu}, \qquad (I.13)$$

где f_i — коэффициент активности иона i; Z_i — валентность иона i; μ — ионная сила.

При $\mu > 0{,}01$ применяют формулу

$$\lg f_i = -\frac{0{,}5\, Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1+1{,}5\sqrt{\mu}}. \qquad (I.14)$$

Для ориентировочных расчетов $\mu = 0{,}000022\,P$, где P — общее солесодержание воды.

Для условий равновесного насыщения воды гидратом закиси железа содержание ионов двухвалентного железа

в воде может быть вычислено по формуле И. Э. Апельцина:

$$\lg\left[Fe^{2+}\right] = -2pH_s + 2pK_W + \lg ПР_{Fe(OH)_2} + 2\sqrt{\mu}, \quad (I.15)$$

где pH_s — pH равновесного насыщения воды гидратом окиси железа; $ПР_{Fe(OH)_2}$ — произведение растворимости гидрата закиси железа;

$$ПР_{Fe(OH)_2} = f_{II}\left[Fe^{2+}\right] f_I^2 \left[OH^-\right]^2; \quad (I.16)$$

$$K_W = f_I\left[OH^-\right] f_I\left[H^+\right]; \quad (I.17)$$

$$\lg f_{II} = -2\sqrt{\mu}. \quad (I.18)$$

При обезжелезивании воды двухвалентное железо может выделяться также в осадок в виде карбоната железа.

Значение pH равновесного насыщения воды карбонатом железа $pH_{s\,(FeCO_3)}$ может быть подсчитано по следующей формуле:

$$pH_{s(FeCO_3)} = pK_2 + \lg ПР_{FeCO_3} - \lg\left[Fe^{2+}\right] - \lg Щ + 2{,}5\sqrt{\mu}, \quad (I.19)$$

где $Щ$ — щелочность воды.

Из формул (I.12) и (I.15) следует, что чем выше pH воды, тем меньше содержание ионов двухвалентного железа в растворе и соответственно общее содержание растворенного двухвалентного железа.

Расчет по формулам (I.12) и (I.15) показывает, что при общем солесодержании в воде 500 мг/л и pH=9,5 в растворе останется менее 0,1 мг/л ионов закисного железа. Однако общее содержание ионов двухвалентного железа и продуктов его гидролиза в растворе будет составлять 0,85 мг/л.

Диссоциация продуктов гидролиза трехвалентного железа происходит в соответствии со следующими реакциями:

при $FeOH^{2+} = Fe^{3+} + OH^-$

$$K_1 = \frac{f_{III}\left[Fe^{3+}\right] f_I\left[OH^-\right]}{f_{II}\left[FeOH^{2+}\right]}; \quad (I.20)$$

при $Fe(OH)_2^+ = FeOH^{2+} + OH^-$

$$K_2 = \frac{f_{II}\left[FeOH^{2+}\right] f_I\left[OH^-\right]}{f_I\left[Fe(OH)_2^+\right]}; \quad (I.21)$$

при $Fe(OH)_3^0 = Fe(OH)_2^+ + OH^-$

$$K_3 = \frac{f_I \left[Fe(OH)_2^+\right] f_I \left[OH^-\right]}{f_0 \left[Fe(OH)_3^0\right]}; \qquad (1.22)$$

при $Fe(OH)_4^- = Fe(OH)_3^0 + OH^-$

$$K_4 = \frac{f_0 \left[Fe(OH)_3^0\right] f_I \left[OH^-\right]}{f_I \left[Fe(OH)_4^-\right]}; \qquad (1.23)$$

$\Delta G_p = 9{,}24$ кДж/моль (2,21 ккал/моль).

Общее содержание ионов трехвалентного железа и продуктов его гидролиза в водном растворе $C^{общ}_{Fe(III)}$ равно:

$$C^{общ}_{Fe(III)} = \left[Fe^{3+}\right] + \left[FeOH^{2+}\right] + \left[Fe(OH)_2^+\right] + \left[Fe(OH)_3^0\right] + \left[Fe(OH)_4^-\right]. \qquad (1.24)$$

Ниже приведены отрицательные логарифмы констант K_1, K_2, K_3 по данным Ю. Ю. Лурье [5], которые подтверждаются расчетом, выполненным нами по термодинамическим данным [7]. В связи с отсутствием значения константы равновесия K_4 в работе [5], численная величина pK_4 определена расчетом:

$FeOH^{2+}$ . . . . . $pK_1 = 11{,}87$

$Fe(OH)_2^+$ . . . . . $pK_2 = 9{,}30$

$Fe(OH)_3$ . . . . . $pK_3 = 9{,}50$

$Fe(OH)_4$ . . . . . $pK_4 = 1{,}62.$

Термодинамические константы равновесия подсчитываются по формуле

$$\ln K = -\frac{\Delta G_p}{RT} \text{ или } \lg K = 0{,}175 \Delta G_p^0. \qquad (1.25)$$

Здесь ΔG_p^0 — стандартная свободная энергия соответствующей реакции, кДж/моль; согласно закону Гесса,

$$\Delta G_p^0 = \Sigma G_{продуктов} - \Sigma G_{исх.в}, \qquad (1.26)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Из формул (I.20) — (I.23) можно вывести выражения для вычисления концентраций продуктов гидролиза:

$$[\mathrm{Fe\,OH^{2+}}] = \frac{f_{\mathrm{III}}\,[\mathrm{Fe^{3+}}]\,f_{\mathrm{I}}\,[\mathrm{OH^-}]}{f_{\mathrm{II}}\,K_{\mathrm{I}}}; \qquad (\mathrm{I.27})$$

$$\left[\mathrm{Fe\,(OH)_2^+}\right] = \frac{f_{\mathrm{III}}\,[\mathrm{Fe^{3+}}]\,f_{\mathrm{I}}^2\,[\mathrm{OH^-}]^2}{f_{\mathrm{I}}\,K_2}; \qquad (\mathrm{I.28})$$

$$\left[\mathrm{Fe\,(OH)_3^0}\right] = \frac{f_{\mathrm{III}}\,[\mathrm{Fe^{3+}}]\,f_{\mathrm{I}}^3\,[\mathrm{OH^-}]^3}{f_0\,K_3}; \qquad (\mathrm{I.29})$$

$$\left[\mathrm{Fe\,(OH)_4^-}\right] = \frac{f_{\mathrm{III}}\,[\mathrm{Fe^{3+}}]\,f_{\mathrm{I}}^4\,[\mathrm{OH^-}]^4}{f_{\mathrm{I}}\,K_4}. \qquad (\mathrm{I.30})$$

Учитывая, что

$$f_{\mathrm{III}}\,[\mathrm{Fe^{3+}}] = \frac{\mathrm{ПР_{Fe(OH)_3}}}{f_{\mathrm{I}}^3\,[\mathrm{OH^-}]^3}, \qquad (\mathrm{I.31})$$

общее содержание трехвалентного железа в виде ионов и продуктов гидролиза может быть подсчитано по формуле

$$C_{\mathrm{Fe(III)}}^{\text{общ}} = \frac{\mathrm{ПР_{Fe(OH)_3}}}{f_{\mathrm{III}}\,f_{\mathrm{I}}^3\,[\mathrm{OH^-}]^3} + \frac{\mathrm{ПР_{Fe(OH)_3}}}{f_{\mathrm{I}}^2\,[\mathrm{OH^-}]^2\,f_{\mathrm{II}}\,K_{\mathrm{I}}} + \frac{\mathrm{ПР_{Fe(OH)_3}}}{f_{\mathrm{I}}\,[\mathrm{OH^-}]\,K_2} + \frac{\mathrm{ПР_{Fe(OH)_3}}}{f_0\,K_3} + \frac{\mathrm{ПР_{Fe(OH)_3}}\,[\mathrm{OH^-}]}{K_4}. \qquad (\mathrm{I.32})$$

Формула (I.32) справедлива для равновесного насыщения воды осадком гидроокиси железа. Анализ этой формулы показывает, что с повышением pH воды общее содержание ионов трехвалентного железа и продуктов гидролиза в растворе уменьшается. Зависимость относительной концентрации ионов трехвалентного железа и продуктов их гидролиза от pH приведена на рис. I.1.

Растворимость трехвалентного железа и продуктов его гидролиза может быть рассчитана на основании следующих значений произведений растворимости [5]:

$$ПР_{Fe(OH)_3} = f_{III}\left[Fe^{3+}\right] f_I^3 \left[OH^-\right]^3 = 3{,}2\cdot 10^{-33}; \quad (I.33)$$

$$ПР_{Fe(OH)_3} = f_{II}\left[FeOH^{2+}\right] f_I^2 \left[OH^-\right]^2 = 2\cdot 10^{-25}; \quad (I.34)$$

$$ПР_{Fe(OH)_3} = f_I\left[Fe(OH)_2^+\right] f_I\left[OH^-\right] = 4\cdot 10^{-17}. \quad (I.35)$$

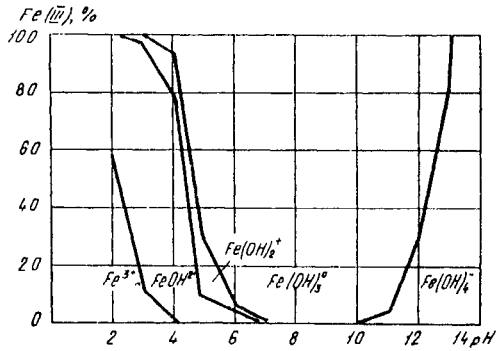


Рис. I.1. Зависимость относительного количества ионов трехвалентного железа и продуктов гидролиза от pH

Для условий равновесного насыщения воды гидратом окиси железа содержание ионов трехвалентного железа в воде может быть определено по формуле И. Э. Апельцина [4]:

$$\lg\left[Fe^{3+}\right] = -3pH_s + 3pK_W + \lg ПР_{Fe(OH)_3} + 4{,}5\sqrt{\mu}. \quad (I.36)$$

Эта формула выводится аналогично формуле (I.15).

По формуле (I.36) можно высчитать, что для общего солесодержания 500 мг/л и pH=3,5 в растворе в ионной форме будет находиться 0,16 мг/л железа. Однако общее содержание растворенного железа, определенное по формуле (I.32), будет около 2 мг/л (см. рис. I.1).

При pH=6 общее содержание растворенного трехвалентного железа составляет около 0,01 мг/л. Результаты расчетов, приведенные на рис. I.1, интересно сопоставить с результатами экспериментов Хиртиса и Лерка [14] (рис. I.2). Из этого сопоставления видно, почему в кислой среде коллоидные частицы железа имеют положительный заряд, а в щелочной — отрицательный.

Методику расчета общего содержания в растворе комплексных органических соединений покажем на примере оксалатов железа. Оксалаты входят в состав растений и поэтому иногда присутствуют в подземной воде.

Ступенчатую диссоциацию комплексов оксалатов

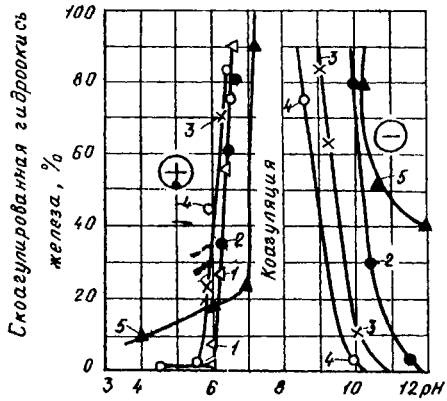


Рис. I.2. Коагуляция гидроокиси железа при температуре 20° С и разных значениях pH (по данным Хиртиза и Лерка)

1, 2, 3, 4 — для бикарбонатной щелочности раствора, равной соответственно 12; 4; 1,2 и 0,4 мг-экв/л; *5* — для водного раствора $FeCl_3$. Условные обозначения: «+» — область положительных коллоидов; «—» — область отрицательных коллоидов

трехвалентного железа характеризуют следующие константы нестойкости:

$$K_1' = \frac{f_I\left[Fe\left(C_2O_4\right)_2^-\right] f_{II}\left[C_2O_4^-\right]}{f_{III}\left[Fe\left(C_2O_4\right)_3^{3-}\right]} = 1{,}1\cdot10^{-4}; \qquad (I.37)$$

$$K_2' = \frac{f_I\left[FeC_2O_4^+\right] f_{II}\left[C_2O_4^{2-}\right]}{f_I\left[Fe\left(C_2O_4\right)_2^-\right]} = 1{,}2\cdot10^{-7}; \qquad (I.38)$$

$$K_3' = \frac{f_{III}\left[Fe^{3+}\right]\left[C_2O_4^{2-}\right] f_{II}}{f_I\left[FeC_2O_4^+\right]} = 4{,}7\cdot10^{-10}. \qquad (I.39)$$

Отсюда

$$f_I\left[FeC_2O_4^+\right] = \frac{f_{III}\left[Fe^{3+}\right] f_{II}\left[C_2O_4^{2-}\right]}{K_3'}; \qquad (I.40)$$

$$f_I\left[Fe\left(C_2O_4\right)_2^-\right] = \frac{f_{III}\left[Fe^{3+}\right] f_{II}^2\left[C_2O_4^{2-}\right]^2}{K_3'K_2'}; \qquad (I.41)$$

$$f_{III}\left[Fe\left(C_2O_4\right)_3^{3-}\right] = \frac{f_{III}\left[Fe^{3+}\right]\left[C_2O_4^{2-}\right]^3 f_{II}^3}{K_3'K_2'K_1'} \qquad (I.42)$$

Общее содержание всех соединений трехвалентного железа в виде ионов трехвалентного железа, продуктов гидролиза и комплексных соединений оксалата железа может быть подсчитано на основании уравнений (I.32) — (I.40) по следующей формуле:

$$C^{\text{общ}}_{Fe(III)} = \frac{ПР_{Fe(OH)_3}}{f_{III} f_I^3 [OH^-]^3} + \frac{ПР_{Fe(OH)_3}}{f_I^2 [OH^-]^2 f_{II} K_1} + \frac{ПР_{Fe(OH)_3}}{f_1 [OH^-] K_2} + \frac{ПР_{Fe(OH)_3}}{f_0 K_3} + \frac{ПР_{Fe(OH)_3} [OH^-]}{K_4} + \frac{ПР_{Fe(OH)_3} f_{II} [C_2O_4^{2-}]}{f_I^3 [OH^-]^3 K_3'} + \frac{ПР_{Fe(OH)_3} f_{II}^2 [C_2O_4^{2-}]^2}{f_I^3 [OH^-]^3 K_3' K_2'} + \frac{ПР_{Fe(OH)_3} [C_2O_4^{2-}]^3 f_{II}^3}{f_I^3 [OH^-]^3 K_3' K_2' K_1'}. \quad (I.43)$$

Анализ формулы (I.43) позволяет сделать важный для технологии обезжелезивания воды вывод.

Общее содержание трехвалентного железа в растворе (в ионной форме, в виде продуктов гидролиза и комплексных соединений) уменьшается при увеличении pH воды. Следовательно, метод обезжелезивания воды аэрацией и подщелачиванием должен являться универсальным методом очистки воды от любых соединений железа, которые присутствуют в природной воде при pH= =6...8.

3. АЭРАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОДЫ

Обезжелезивание воды на городских водопроводах применяется с конца прошлого века. Первые станции обезжелезивания воды были построены в Германии в Галле (1868 г.) и Шарлоттенбурге (1874 г.), а в 1910 г. только в Германии и Голландии их было уже около 130.

В настоящее время воду аэрируют на вентиляторной градирне перед фильтрованием, если исходная вода имеет отрицательный индекс стабильности. В этом случае окисление двухвалентного железа может закончиться в уравнительном резервуаре до фильтрования воды. Предварительное окисление двухвалентного железа осущест-

вляется в случае использования окислительных и щелочных реагентов.

На станции обезжелезивания воды в Брайтоне, построенной несколько лет назад, исходная вода аэрируется с помощью специального аэратора и после отстаивания подается на фильтр, загруженный дробленым антрацитом с зернами крупностью 0,6—0,8 мм при высоте слоя 0,6 м. Скорость фильтрования составляет около 7,5 м/ч.

Попытки отказаться от аэрирования и отстаивания и ограничиться насыщением воды кислородом непосредственно перед фильтрованием оказались неудачными.

В штате Иллинойс (США) на станции обезжелезивания воды, работавшей по схеме аэрация — отстаивание — фильтрование, на зернах загрузки фильтров были обнаружены биологические обрастания. Непосредственными определениями были найдены в составе этих биологических обрастаний нитрифицирующие бактерии, которые окисляют азот аммонийных солей, присутствующих в природной воде, в нитриты и нитраты, а также бактерии других видов. В результате в фильтрующей загрузке создались восстановительные условия, что привело к увеличению содержания железа в фильтрате. В некоторых опытах было отмечено даже увеличение содержания двухвалентного железа в фильтрате по сравнению с его содержанием в исходной воде.

В СССР до 70-х годов строились в основном станции обезжелезивания по методу аэрации, окисления двухвалентного железа в контактном резервуаре и фильтрования. По этому методу окисление двухвалентного железа заканчивается обычно в контактном резервуаре, на фильтрах происходит лишь задержание взвеси гидроокиси железа. В этом случае расчет фильтров выполняется по формулам, выведенным для фильтрования малоконцентрированных суспензий [4, 9].

На основании опыта эксплуатации можно применять следующие технологические параметры фильтров станций обезжелезивания воды: расчетная скорость фильтрования 5—7 м/ч, крупность загрузки $d=0{,}5\ldots1{,}2$ мм, коэффициент неоднородности 2—2,2, высота фильтрующего слоя $h=1200$ мм.

Благодаря работам отечественных исследователей — И. Э. Апельцина, В. А. Клячко, К. А. Мамонтова, Г. И. Николадзе, П. В. Корыстина, Ю. С. Сергеева, А. Н. Пер-

линой, З. Я. Городищера, Г. В. Балашовой, Г. С. Горяиновой, Л. Н. Шварте, В. И. Станкявичюса, М. А. Милова, Г. Ю. Асса и др., была создана простая и надежная технологическая схема обезжелезивания воды — метод упрощенной аэрации и фильтрования.

При использовании этого метода обезжелезивания вода, обогащенная кислородом в результате аэрации, сразу направляется на фильтр, и реакция окисления двухвалентного железа происходит непосредственно в толще фильтрующего слоя, а не в свободном объеме.

За первые 2—8 сут поверхность зерен фильтра покрывается несмываемой каталитической пленкой из соединений железа, интенсифицирующей процесс обезжелезивания. При высыхании загрузки на воздухе каталитическая активность ее снижается.

В отечественной литературе каталитическое влияние пленки из соединений железа на процесс обезжелезивания отмечалось еще проф. В. Т. Турчиновичем в 1940 г., который писал: «Переход гидрата закиси железа в окись ускоряется контактным влиянием пленки, состоящей из окиси железа, постепенно накапливающейся вокруг кусков загрузки».

Однако в зарубежной литературе считалось рациональным окисление двухвалентного железа осуществлять в свободном объеме — в отстойниках или контактных резервуарах [18]. Окончательное решение этого вопроса стало возможным только после ввода в эксплуатацию в последние несколько лет как у нас, так и за рубежом большого числа станций обезжелезивания воды, работающих по методу упрощенной аэрации и фильтрования.

Способы аэрации для обогащения воды кислородом воздуха. Для обогащения воды кислородом могут применяться различные способы, например излив воды с высоты 0,5 м в карман фильтра со скоростью 2,5—3 м/с (табл. I.1, рис. I.3).

По стехиометрическому соотношению на окисление 1 мг двухвалентного железа расходуется 0,143 мг кислорода. В установках обезжелезивания для обеспечения достаточно высокой скорости химической реакции, соответствующей оптимальным параметрам фильтрующей загрузки, содержание кислорода, растворенного в воде, должно составлять 0,5—0,9 мг на 1 мг двухвалентного железа.

В тех случаях, когда требуется одновременно обога-

Таблица I.1. **Результаты производственных испытаний различных способов аэрации для обогащения воды кислородом**

Местонахождение объекта	Способ аэрации воды	Содержание, мг/л, в воде				Температура, °С
		кислорода		железа над загрузкой фильтров		
		до аэрации	после аэрации	$Fe_{общ}$	Fe^{3+}	
Каменск-Уральский	Разбрызгивание воды через насадки над фильтрами	1—1,4	6,5—7,4	1,05—1,2	0,5—0,6	11
Электросталь	Перелив воды из кармана контактного резервуара через водослив в контактный резервуар	0,3	5,8—7	3,6	0,44	9,5
»	Подсос воздуха водовоздушным эжектором перед подачей воды на напорные фильтры	0,4—1	9—10	3,6	0,4	10

Московская обл.	Свободиый излив из трубы $d=100$ мм с высоты 1,32 м	0,2	3,8	5,8	0,12	8
То же	То же, с высоты 0,4 м	0,2	5—4,8	3,2	0,1	7,5
Шмаковка	Разбрызгиваиие воды с помощью вентиляторной градирии, загруженной деревянной хордовой иасадкой	0,4	11	16,5	6,6—8,2	12
Калуга, по данным А. М. Перлиной и др. [8]	Излив воды в сборный карман контактного резервуара	В исходной воде кислород отсутствовал	3,8—4,3	—	—	7,5—8
Зеленогорск, по данным А. М. Перлиной и др. [8]	Излив в фильтр с высоты 0,5 м над уровнем воды	То же	5,5—6,5	5,5—8	—	6—8

тить воду кислородом и удалить часть свободной двуокиси углерода, рационально применять градирни, загруженные деревянной хордовой насадкой (рис. I.4). Щиты, уложенные горизонтально, изготовляют из досок размером 8×12 мм; величина прозоров между досками составляет 40 мм, высота между рядами досок — 50 мм, сечение ребер жесткости между досками — 50×22 мм.

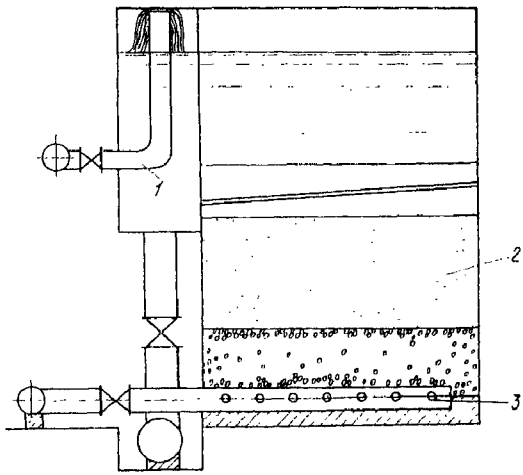


Рис. I.3. Упрощенная аэрация воды путем излива в карман фильтров

1 — подающая труба; *2* — фильтрующая загрузка; *3* — дренаж фильтра

Размеры градирни и производительность вентилятора определяют расчетом в зависимости от требуемой глубины удаления свободной двуокиси углерода [4]. Для приблизительной оценки максимальных размеров градирни можно использовать следующие рекомендации: расход воды на 1 м^2 площади градирни 40 м^3; производительность вентилятора 7 м^3 воздуха на 1 м^3 воды; давление (напор), развиваемое вентилятором, 98 Па (10 мм вод. ст.) на 1 м высоты деревянной хордовой насадки плюс 294 Па (30 мм вод. ст.) на преодоление местных сопротивлений в распределительной системе градирни и в распределительной плите. Максимальная высота части градирни, занятой насадкой, может быть принята по следующим данным:

Щелочность исходной воды, мг-экв/л	2	3	4	5	6	8
Высота насадки, м . .	2	2,5	3	3,5	4	5

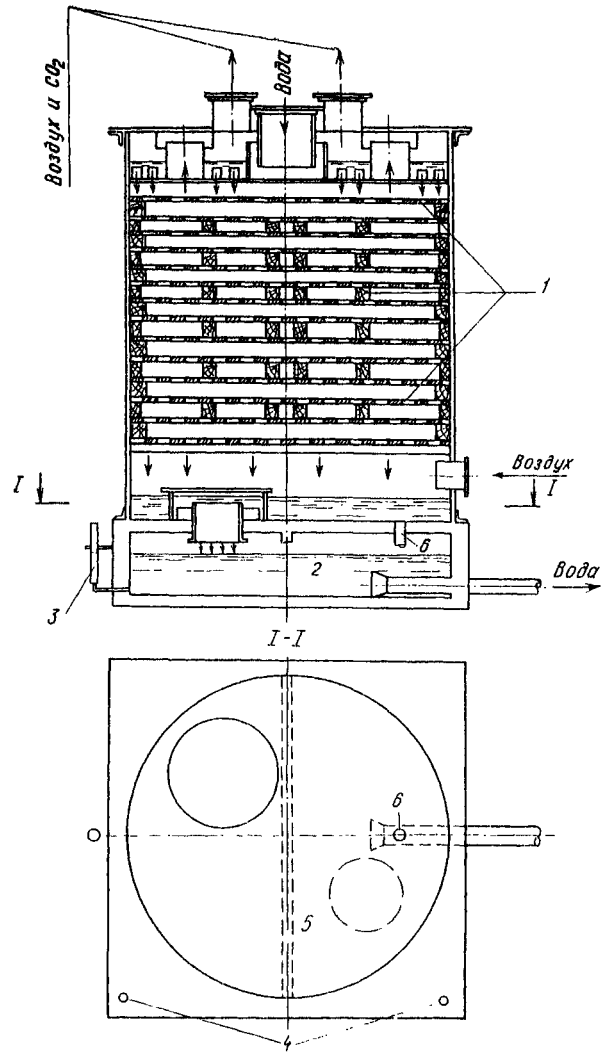


Рис. 1.4. Вентиляторная градирня для удаления углекислоты при обезжелезивании воды

1 — деревянная хордовая насадка; *2* — уравнительный резервуар; *3* — водомерное стекло; *4* — трубки для выпуска воздуха; *5* — люк; *6* — патрубок для слива воды из поддона градирни в уравнительный резервуар

Глубина удаления двуокиси углерода при этих условиях равна 80%.

Нередко применяют так называемые контактные градирни, загруженные коксом. Производственный опыт показывает, что в связи с зарастанием кокса соединениями железа загрузку приходится менять и промывать через один — три года.

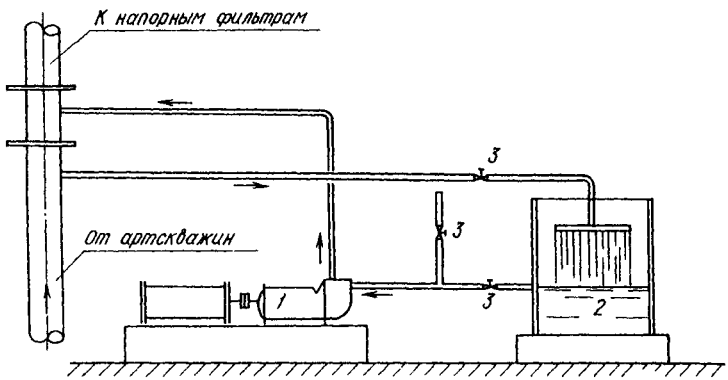


Рис. I.5. Обогащение воды кислородом воздуха при помощи самовсасывающего насоса

Такими же недостатками обладает загрузка из колец Рашига. Поэтому использовать в схеме обезжелезивания воды градирни с коксовой загрузкой или загрузкой из колец Рашига нецелесообразно.

В напорных установках вода обогащается воздухом обычно при помощи компрессора и ресивера. Включение и выключение компрессора осуществляется автоматически электроконтактным манометром в зависимости от давления в ресивере. Количество воздуха, необходимое для окисления закисного железа, принимается из расчета 2 л на 1 г.

Для обогащения воды воздухом в небольших установках можно применять способ В. А. Клячко и В. А. Варнелло (рис. I.5), при котором кислород в форме водовоздушной эмульсии подается в воду самовсасывающим насосом *1*. Часть подлежащей обезжелезиванию воды (3—5%) разбрызгивается в бачке *2*. Из бачка вода вместе с воздухом, расход которого регулируется вентилями *3*, поступает в трубу перед напорными фильтрами.

Во многих случаях рациональным для обогащения воды воздухом оказывается водовоздушный эжектор. Ниже приведены результаты производственных испытаний водовоздушного эжектора, изображенного на рис. I.6:

Давление (напор) на манометре до эжектора	320 кПа (3,2 ати)
То же, после эжектора	80 кПа (0,8 ати)
Производительность эжектора по воздуху	7,2 м³/ч
Расход воды	27 »

По мере роста сопротивления в фильтрующей загрузке и увеличения противодавления после эжектора его

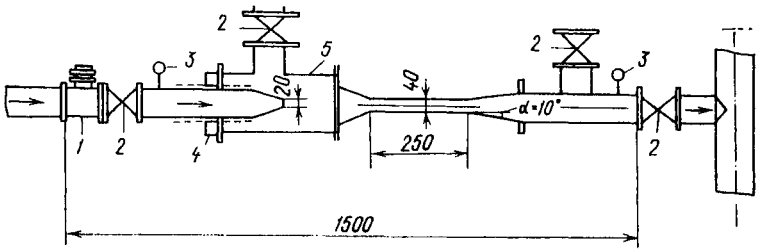


Рис. I.6. Схема установки водовоздушного эжектора для аэрации воды

1 — водомер турбинный диаметром 80 мм (допускаемый расход от 1,7 до 22 л/с); *2* — задвижки параллельные с выдвижным шпинделем d=80 мм; *3* — манометры; *4* — гайка; *5* — водовоздушный эжектор

производительность снижается. Уменьшение степени обогащения воды кислородом от начала к концу фильтроцикла способствует увеличению грязеемкости фильтра (см. с. 40).

Механизм процесса окисления двухвалентного железа кислородом в свободном объеме. Реакция окисления двухвалентного железа кислородом в водном растворе описывается уравнением

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O = 4Fe^{3+} + 4OH^-. \qquad (I.44)$$

Далее происходит гидролиз трехвалентного железа:

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+. \qquad (I.45)$$

Суммарно уравнение реакции окисления и гидролиза может быть записано в виде

$$4Fe^{2} + O_2 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8H^+. \qquad (I.46)$$

Как следует из уравнения реакции, в итоге концентрация водородных ионов увеличивается.

Суммарная скорость реакции определяется скоростями прямой и обратной реакции. Скорости реакции, как известно, зависят от концентраций реагирующих веществ.

Увеличение концентрации водородных ионов в водном растворе приводит к увеличению скорости обратной реакции. В результате суммарная скорость реакции окисления двухвалентного железа кислородом и гидролиза трехвалентного должна уменьшаться при уменьшении значения pH.

В присутствии бикарбонатных ионов в воде окисление двухвалентного и гидролиз трехвалентного железа могут быть суммарно представлены уравнением реакции

$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 8CO_2\uparrow. \quad (I.47)$$

Согласно суммарному уравнению реакции при окислении 1 мг двухвалентного железа образуется 1,6 мг свободной двуокиси углерода и на 0,043 мг снижается общая щелочность воды. В итоге значение pH воды понижается. Величину снижения pH воды можно рассчитать по номограмме И. Э. Апельцина [4].

Однако одновременно происходит десорбция свободной двуокиси углерода из воды в воздух, а также адсорбция растворенной свободной двуокиси углерода гидроокисью железа.

Таким образом, при окислении двухвалентного железа кислородом в природной воде протекают следующие физико-химические процессы:

1) перенос кислорода через пограничный газовый диффузный слой к границе фаз вода — воздух;

2) перенос кислорода через пограничный слой воды от границы фаз вода — воздух;

3) диффузия в слое воды;

4) гомогенная реакция окисления двухвалентного железа кислородом до трехвалентного;

5) гидролиз трехвалентного железа;

6) десорбция свободной двуокиси углерода из воды в воздух;

7) адсорбция растворенной в воде двуокиси углерода и кислорода гидроокисью железа.

Сопротивление газовой пленки при адсорбции кислорода водой намного меньше сопротивления жидкостной

пленки, поэтому физический процесс, описанный в п. 1, можно не учитывать.

Химическая реакция (I.44) не может протекать путем непосредственного взаимодействия исходных веществ с прямым переходом их в молекулы продуктов реакции [12].

Соударение одновременно более трех частиц — крайне маловероятное событие. Согласно теории цепных реакций, этот процесс идет через ряд элементарных стадий. Этот сложный путь оказывается более выгодным, так как ни на одном из этапов не требуется соударений одноименно заряженных частиц и встречи более чем двух частиц.

В соответствии с механизмом реакции, предложенным Вайсом [12, 22], механизм химической реакции может быть представлен следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
Fe^{2+} + O_2 &\rightarrow Fe^{3+} + O_2^-;\\
O_2^- + H^+ &\rightarrow HO_2^{\cdot};\\
Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} &\rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-;\\
HO_2^- + H^+ &\rightarrow H_2O_2;\\
Fe^{2+} + H_2O_2 &\rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {\cdot}OH;\\
Fe^{2+} + {\cdot}OH &\rightarrow Fe^{3+} + OH^-;\\
2H_2O &\rightarrow 2H^+ + 2OH^-.
\end{aligned}\right\} \qquad (I.48)$$

Промежуточными веществами в этой реакции наряду с ионами являются свободные радикалы, химически активные нейтральные нестойкие осколки молекул, характеризующиеся наличием неспаренных одиночных электронов (рис. I.7).

Суммируя левые и правые части, получим в итоге уравнение (I.44). Используя метод стационарных концентраций [12], на основании механизма реакций (I.48) можно получить следующее дифференциальное кинетическое уравнение скорости химической реакции:

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K_1[Fe^{2+}][O_2]. \qquad (I.49)$$

В табл. I.2 приводятся уравнения скорости реакции окисления двухвалентного железа кислородом в водном растворе, предложенные разными авторами [15, 17, 22].

Было установлено, что каталитическое влияние на скорость окисления двухвалентного железа оказывают Cu^{2+}, MnO_2, $H_2PO_4^-$, CO^{2+}, SiO_2 Снижают скорость окисления двухвалентного железа кислородом некоторые органические вещества, например гуминовые кислоты, иногда присутствующие в подземной воде.

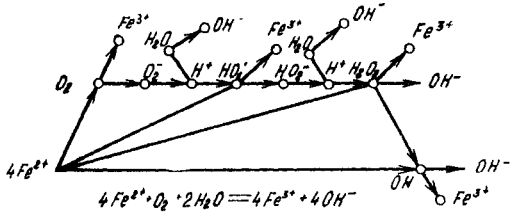


Рис. I.7. Схематическое изображение механизма химической реакции окисления Fe^{2+} кислородом в водном растворе

Экспериментально показано [14], что если в отсутствии гуминовой кислоты за 60 мин окислилось 96% закисного железа, то при тех же условиях в присутствии 12,5 мг/л гуминовой кислоты (химическое потребление кислорода 31 мг/л) окислилось 80%, а в присутствии 145 мг/л гуминовой кислоты — всего 11%. Следует отметить, что в начале реакции скорость окисления почти не меняется, но резко замедляется в конце реакции. Влияние гуминовой кислоты объясняется образованием комплекса двухвалентного железа с гуминовой кислотой по реакции

$$2(R-COOH)+2OH^- \rightarrow 2(R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-)+2H_2O;$$

$$2(R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-)+Fe^{2+} \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-Fe-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R.$$

Здесь R — COOH — молекула гуминовой кислоты.

На окисление 1 мг двухвалентного железа, согласно уравнению (I.47), требуется 0,143 мг/л кислорода. В случае предельного насыщения воды кислородом при контакте с воздухом в процессе аэрации концентрация растворенного в воде кислорода при температуре 10—20 °С будет соответственно 11,3—9,1 мг/л.

Во время реакции окисления, протекающей в контактном резервуаре или над загрузкой фильтра станции обезжелезивания, происходит адсорбция кислорода водой, диффузия его внутрь жидкости и одновременно расходование кислорода на реакцию окисления Fe^{2+}. Измене-

Таблица I.2. **Уравнения скорости реакции окисления двухвалентного железа кислородом в водном растворе**

Автор	Уравнение
Г. Джаст (1908 г.)	$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K\frac{[Fe^{2+}][O_2]}{[H^+]^2}$
И. Холлюта (1957 г.)	$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K[Fe^{2+}][O_2]$
Х. Бурсма (1954 г.)	$-\frac{d[Fe(HCO_3)_2]}{dt} = K\frac{[Fe(HCO_3^-)_2][O_2]}{[CO_2]^2}$
В. Штумм, Г. Ли (1961 г.)	$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K[Fe^{2+}][O_2][OH^-]^2$
И. Холлюта и В. Колле (1964 г.)	$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K\frac{[Fe^{2+}][O_2]}{[H^+]^n}$
Д. Морган и Ф. Биркнер (1966 г.)	$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = [Fe^{2+}]\left(K[O_2][OH^-]^2 + \frac{K_0[Щ]K_2[OH^-]}{K_W}\right)$
Д. Шенк и В. Вебер (1968 г.)	$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \left(Kp_{O_2}[OH^-]^2 + K_{Si}[H_4SiO_4]\right)^{0,5}[Fe^{2+}]$

Примечание. $[Fe^{2+}]$, $[O_2]$ и т. д. — молярные концентрации в момент времени t; p_{O_2} — парциальное давление кислорода; K, K_0, K_{Si} — константы скорости реакции.

ние концентрации кислорода во время этой реакции при концентрации в воде двухвалентного железа не более 10 мг/л, как показали наши опыты, не превышает 15%. Поэтому при интегрировании уравнения (I.49) можно принять концентрацию кислорода во время процесса постоянной. Тогда

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K[Fe^{2+}]. \qquad (I.50)$$

Константа K в дифференциальном кинетическом уравнении скорости реакции имеет размерность, обрат-

ную времени. Как отмечалось, константа скорости реакции зависит от pH и в соответствии с законом Вант-Гоффа от температуры. Таким образом, интегрирование уравнения (I.50) при постоянном значении K предполагает, что температура и pH во время реакции постоянны.

Интегрируя (I.50) в пределах от концентрации $[Fe^{2+}]_0$ при $t=0$ до $[Fe^{2+}]$ в момент времени t, получим

$$Kt = 2{,}3 \lg \frac{[Fe^{2+}]_0}{[Fe^{2+}]} . \qquad (I.51)$$

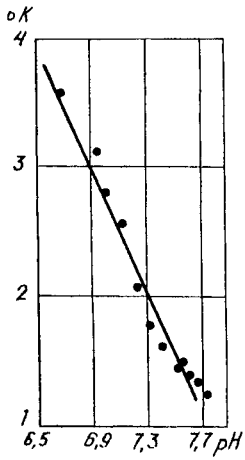


Рис. I.8. График зависимости pK от pH

Эта формула справедлива для постоянных pH и температуры. Для расчетов по формуле (I.51) при температуре 10° С значение константы скорости реакции K, $^1/_{мин}$, следует взять для нужного значения pH из графика зависимости pK от pH (рис. I.8).

В тех случаях, когда железо и кислород присутствуют в воде в соотношении, близком к стехиометрическому, содержание кислорода во время реакции нельзя считать постоянным. В этом случае нельзя принимать

$$K_0[O_2] = K \qquad (I.52)$$

и применять формулу (I.51). Таким образом, мы имеем бимолекулярную реакцию взаимодействия растворенных в воде ионов двухвалентного железа и кислорода, подчиняющихся в обозначенных пределах уравнению скорости химической реакции первого порядка. Следовательно, лимитирующей стадией гетерогенного процесса является химическая реакция (кинетическая область гетерогенного процесса). Результаты экспериментов показывают, что при температуре 17—19° С и pH=7,15... 7,40 константа скорости реакции в уравнении (I.51) не является постоянной величиной. Очевидно, это объясняется тем, что из-за повышения скорости реакции при увеличении температуры лимитирующее влияние начинает оказывать не собственно химическая реакция окисления двухвалентного железа кислородом, а другие процессы. Можно предположить, что лимитирующей стадией становится диффузионный процесс (диффузионная область).

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \qquad (I.53)$$

Здесь E — энергия активации рассматриваемой реакции, которую можно принять равной 41,5 кДж/моль; R=8,31 Дж/(моль·°С).

Расчеты, выполненные по формуле (I.53), согласуются с результатами экспериментов [4].

Окисление двухвалентного железа кислородом при фильтровании воды через зернистую загрузку. Влияние химически чистого осадка гидроокиси железа на скорость окисления двухвалентного железа кислородом исследовалось Д. С. Гецкиным и В. Д. Пономаревым [3]. В первой серии опытов образовавшийся осадок гидроокиси железа отделялся от раствора фильтрованием через каждые 30 мин. Во второй серии опытов осадок не отделялся, а добавлялась свежеприготовленная гидроокись железа из расчета 2 г/л трехвалентного железа. Результаты опытов показали, что для окисления двухвалентного железа на 95—96% в первом случае требовалось 240 мин, а во втором — 90 мин.

Для объяснения каталитического влияния осадка гидроокиси железа авторы воспользовались теорией Фрумкина об адсорбционных катализаторах. По А. Н. Фрумкину, поверхность катализатора адсорбирует растворенный кислород в виде атомов, отрицательно заряженных ионов, а также и в других формах, в которых кислород является активным окислителем.

Д. С. Гецкин и В. Д. Пономарев полагают, что кислород адсорбируется на поверхности осадка гидроокиси железа и активируется в соответствии со следующим механизмом реакции:

$$\left.\begin{aligned} Fe^{2+} + O_{адс} &\rightarrow Fe^{3+} + O^{-}_{адс};\\ Fe^{2+} + O^{-}_{адс} &\rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}_{адс};\\ 3H_2O &\rightarrow 3H^{+} + 3OH^{-};\\ Fe^{3+} + 3OH^{-} &= Fe(OH)_3;\\ 2H^{+} + O^{2-}_{адс} &= H_2O. \end{aligned}\right\} \qquad (I.54)$$

Процесс окисления слагается из следующих основных стадий:

1) абсорбция кислорода из воздуха водой (образование растворенного кислорода);

2) адсорбция растворенного кислорода на поверхности гидроокиси железа и активация его превращением в атомарный кислород;

3) химический процесс окисления двухвалентного железа активированным кислородом;

4) образование гидроокиси железа.

Однако в литературе высказывалось и противоположное мнение.

По данным Е. Норделла [20] и Р. Байденса, наличие осадка гидроокиси железа не влияет на скорость окисления двухвалентного железа.

М. А. Милов [6] полагает, что каталитическое влияние осадка гидроокиси железа на обезжелезивание при фильтровании воды через зернистую загрузку объясняется адсорбцией ионов двухвалентного железа осадком гидроокиси железа с последующим окислением ионов двухвалентного железа кислородом на поверхности осадка.

Механизм реакции окисления двухвалентного железа кислородом при фильтровании воды через зернистую загрузку нельзя считать полностью установленным. Однако лабораторными, полупроизводственными и производственными экспериментами доказано, что образующийся при обезжелезивании воды осадок позволяет значительно интенсифицировать процесс обезжелезивания [8].

Расчет фильтров станций обезжелезивания воды методом упрощенной аэрации и фильтрования. Расчету фильтров станции обезжелезивания воды посвящен ряд работ [13, 15, 18].

К. Халле [13], выполнивший на артезианских скважинах полупроизводственные эксперименты по обезжелезиванию воды без предварительного окисления двухвалентного железа, пришел к выводу, что с уменьшением значения pH процесс обезжелезивания на фильтрах улучшается. Этот вывод прямо противоположен данным И. Холлюты и С. Вельтена [15], проводивших эксперименты в лабораторных условиях.

По нашему мнению, отмеченное К. Халле улучшение процесса обезжелезивания с уменьшением pH могло объясняться развитием железобактерии в толще фильтрующего слоя.

В работе Г. Киттнера [18] приводятся результаты

опыта, показывающие положительное влияние развития железобактерий в толще фильтрующей загрузки на процесс обезжелезивания воды при ее фильтровании.

В опытах Г. Киттнера песок, взятый из фильтров водоочистной станции Друден-Бишатц, обрабатывался в автоклавах для исключения влияния биологических факторов на эффект обезжелезивания.

Затем были установлены две одинаковые модели фильтров. При этом на одну из них поступала вода, предварительно профильтрованная на поролитовом фильтре для очистки от зародышей бактерий. Концентрация двухвалентного железа в исходной воде составляла 7 мг/л. Содержание железа в фильтре «стерильного» фильтра было 2,4 мг/л, содержание железа в фильтрате второго фильтра, в загрузку которого могли попадать железобактерии, — 0,6 мг/л.

Г. Киттнер отмечает, что в промывной воде 14 станций обезжелезивания воды из 15 обследованных были обнаружены железобактерии. Автор полагает, что каталитический эффект от наличия железобактерий проявляется при низких значениях pH.

Для расчета фильтров Г. Киттнер предлагает следующее эмпирическое уравнение, полученное обработкой экспериментальных данных на искусственно приготовленной воде:

$$v = \left[(3\text{pH} - 18{,}6) \frac{1}{d} \frac{1}{C_{\text{Fe}}^{0,1}} \frac{1}{\ln \frac{C_{\text{Fe}_0}}{C_{\text{Fe}}}} t^{0,8} l \right]^{1,23}, \qquad (\text{I}.55)$$

где v — скорость фильтрования, м/ч; d — действующая крупность фильтрующей загрузки, мм; C_{Fe_0} и C_{Fe} — содержание железа соответственно в исходной воде и фильтрате, мг/л; t — температура воды, °С; l — толщина фильтрующего слоя, м.

Формула (I.55) применима при pH = 6,3 ... 7,3, d = = 1 ... 2 мм, $C_{\text{Fe}_0} \leqslant 10$ мг/л, $t = 6 \ldots 18$° С, $v \leqslant 50$ м/ч.

Содержание Fe (III) в исходной воде должно составлять не более 15% общего содержание железа.

Материалом для загрузки фильтров служит хорошо «заработанный» песок, покрытый пленкой соединений железа и свободный от железобактерий.

Следует отметить, что формула Киттнера не учитывает степени обогащения исходной воды кислородом при аэрации.

Рассмотрим закономерности окисления двухвалентного железа при фильтровании воды через песчаную загрузку. Окисление в этом случае происходит значительно быстрее, чем в свободном объеме, причем скорость окисления увеличивается к концу фильтроцикла. В связи с этим фильтр следует рассчитывать для случая применения промытой загрузки.

Как было показано [8], песок фильтров, обезжелезивающий воду, покрывается пленкой, значительно увеличивающей скорость окисления двухвалентного железа. Так, например, в опытах, выполненных на воде из артезианской скважины завода цветных металлов (Подольск) в свободном объеме при pH=7,3, содержании кислорода 5 мг/л и двухвалентного железа 5 мг/л, при температуре 10° С за 4 ч, окислилось 70% двухвалентного железа, а при фильтровании через фильтр, загруженный песком и дробленым антрацитом с $d_{экв}=1{,}33$ мм и высотой загрузки $H=1{,}3$ м при скорости фильтрования 5 м/ч, за 15,6 мин окислилось 90% двухвалентного железа.

Следовательно, скорость окисления двухвалентного железа увеличивается от контакта с поверхностью зернистой загрузки фильтров. Суммарная поверхность всех зерен в единице объема ω составляет

$$\omega = \frac{6\alpha(1-m)}{d}, \qquad (I.56)$$

где α — отношение поверхности зерна к поверхности равновеликого шара, в зависимости от формы зерен изменяется в пределах от 1 до 1,7; например, для песка окатанного $\alpha=1{,}17$, для песка острогранного $\alpha=1{,}5\ldots1{,}7$ (см. с. 53); m — пористость; d — эквивалентный диаметр.

Исходя из закономерностей окисления двухвалентного железа в свободном объеме с учетом сказанного выше и формулы (I.56) получим

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{d\tau} = K_1 \frac{6\alpha(1-m)}{d}[O_2][Fe^{2+}]. \qquad (I.57)$$

Пределы интегрирования в этой формуле от 0 до τ.

Время τ, необходимое для окисления двухвалентного железа в фильтрующей загрузке, рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{L(1-m)}{v}, \qquad (I.58)$$

где L — высота фильтрующей загрузки; v — скорость фильтрования; m — пористость.

После интегрирования с учетом формулы (I.58), считая $[O_2]$ постоянным, получим

$$\alpha [O_2] K_2 (1-m)^2 = \frac{dv}{L} \ln \frac{C_{Fe_0^{2+}}}{C_{Fe^{2+}}}, \qquad (I.59)$$

где $C_{Fe_0^{2+}}$ — содержание двухвалентного железа в воде над загрузкой фильтра; $C_{Fe^{2+}}$ — содержание двухвалентного железа в фильтрате; $K_2 = 6K_1$.

Формула (I.59) справедлива для промытой песчаной фильтрующей загрузки и исходной концентрации двухвалентного железа, меньшей 10 мг/л, при содержании в воде кислорода, значительно превышающем требуемое по стехиометрическому соотношению для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}.

В. И. Станкявичюс для определения параметров фильтрующего слоя использовал дифференциальное уравнение, выведенное из условия изменения концентрации железа по высоте фильтрующего слоя.

Высота слоя фильтрующей загрузки в соответствии с формулой В. И. Станкявичюса может быть определена следующим выражением [10]:

$$l = \frac{v \ln \dfrac{[Fe^{2+}]_0}{[Fe^{2+}]}}{K_0 S},$$

где K_0 — «кажущаяся» константа реакции; S — удельная поверхность загрузки.

Анализ показывает, что эта зависимость может быть выведена из формулы (I.59), если принять постоянными $[O_2]$, α, m. Таким образом, формулу В. И. Станкявичюса можно считать аналогичной формуле (I.59), однако в ней не учитываются: $[O_2]$, α, m, которые имеют большое значение.

Исходя из технико-экономических соображений и задавшись скоростью фильтрования, можно по формуле (I.59) рассчитать искомые параметры фильтрующего слоя. При этом должны быть известны $C_{Fe_0^{2+}}$, $[O_2]$ и K_2 (K_2 определяется технологическим анализом, см. с. 53).

Из формулы (I.59) следует, что если при проведении пробного обезжелезивания на модели методом упрощен-

ной аэрации и фильтрования содержание растворенного кислорода и двухвалентного железа в фильтрате было таким же, как и у проектируемых фильтров станции обезжелезивания воды, то между скоростью фильтрования, высотой загрузки и ее крупностью для модели фильтров и проектируемых фильтров существует следующая зависимость:

$$\frac{v_{мод}}{v_ф} = \frac{\alpha_{мод} d_ф L_{мод}}{\alpha_ф d_{мод} L_ф}. \qquad (I.60)$$

Если крупность загрузки модели фильтров и проектируемых фильтров также одинаковая, то

$$\frac{v_{мод}}{v_ф} = \frac{L_{мод}}{L_ф}. \qquad (I.61)$$

Формула (I.61) может быть также выведена из уравнения И. Холлюты [15], однако она не совпадает с эмпирическим уравнением Станлея:

$$\frac{L_{мод}}{L_ф} = \left(\frac{v_{мод}}{v_ф}\right)^{1,56} \qquad (I.62)$$

и формулой К. Халле [13]:

$$\frac{L_{мод}}{L_ф} = \left(\frac{v_{мод}}{v_ф}\right)^{0,6}. \qquad (I.63)$$

Из формулы (I.59) можно получить выражение

$$L = \frac{dv \ln \dfrac{C_{Fe_0^{2+}}}{C_{Fe^{2+}}}}{K_2 \alpha [O_2] (1-m)^2}. \qquad (I.64)$$

Анализ этой формулы позволяет сделать следующие выводы.

Увеличение глубины, на которой накапливается осадок гидроокиси железа L, а следовательно, и увеличение грязеемкости загрузки, достигается увеличением скорости фильтрования (рис. I.9, I.10) и диаметра зерен фильтрующего слоя, уменьшением содержания растворенного в воде кислорода и значения α, а также увеличением пористости загрузки.

Обычно толщина слоя песка фильтров станций обезжелезивания воды принимается не менее 1,2 м, а размер зерен 0,8—1,6 мм.

При двухслойной загрузке фильтров ее общая толщина составляет 1,2—1,5 м, а толщина верхнего слоя — 0,5 м. Для нижнего слоя используется кварцевый песок

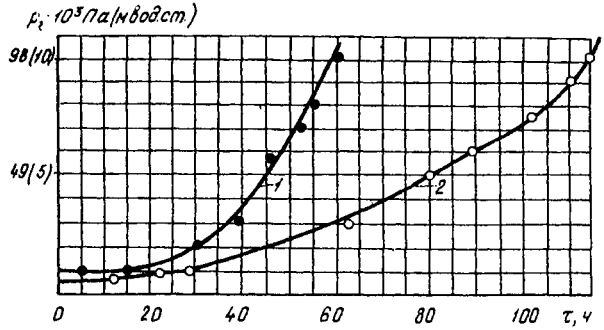


Рис. 1.9. Изменение потерь давления в напорном фильтре станции обезжелезивания воды г. Электростали (узел водоснабжения № 3) при скоростях фильтрования

1 — 14 м/ч; *2* — 7 м/ч

с размером зерен 0,8—1,2 мм, а для верхнего слоя — антрацитовая крошка с размером зерен 0,9—2,4 мм.

Скорость фильтрования при этих условиях на открытых фильтрах 10—15 м/ч, а на напорных 15—25 м/ч

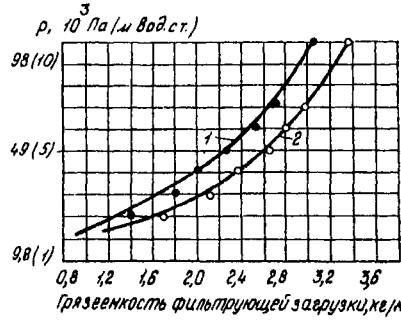


Рис. 1.10. Зависимость грязеемкости фильтрующего слоя при разных скоростях фильтрования от потерь давления в фильтре станции обезжелезивания воды в г. Электростали при скорости фильтрации

1 — 7 м/ч; *2* — 14 м/ч

[15]. Общее содержание железа в фильтрате должно составлять около 0,1 мг/л.

Содержание двухвалентного железа в фильтрате при выполнении пусконаладочных работ можно уменьшить, применяя более полную аэрацию воды, увеличивая тол-

Таблица I.3. Технологические параметры работы действующих станций обезжелезивания воды

Местонахождение объекта	Содержание железа в воде над загрузкой, мг/л		Общее содержание железа в фильтрате, мг/л	Скорость фильтрования, м/ч	Продолжительность фильтроцикла, ч	Предельное увеличение потери давления за фильтроцикл		Параметры фильтрующей загрузки, мм		Автор
	общее	окисное				м вод. ст.	Па·10⁴	крупность	высота	
Подольск (Московская обл.)	3,8—4,5	Следы—0,1	0,2—0,05	5	64	1,1	1,08	0,5—3	1300	Г. Ю. Асс
Электросталь (Московская обл.), узел № 3	4—3,5	0,5—0,3	0,3—0,05	7	110	9,4	9,2	0,5—1,2	1000	То же
То же, узел № 4	2,8—3,4	0,2—0,4	0,3—0,05	12	24	7	6,9	0,5—1,2	1000	»
Каменск-Уральский	1,6—1,9	1,4—1,6	0,1—0,45	10	24	1,7	1,7	1—3	1300	»
Горьковская обл.	11—14	1,5—2,1	0,2	5—7	48	1,6	1,6	0,5—1,2	750	»
Шмаковка	16,5	6,4—8	0,4—0,2	6—6,5	12	1,2	1,2	Песок—0,5—1	700	»
								антрацит—1—1,8	300	»

ГРЭС	25	—	0,3	4—6	40 (фильтрация снизу вверх)	2	2	0,7—2 2—5 5—15 15	1000 100 600 400	М. А. Милов
Москва	1,3—1,45	0,1	1,18—0,07	15—20	55	4,5	4,4	0,5—1	1000	В. А. Варнелло
Гомель	2,2—3,8	0,2—0,4	0—0,1	4,9—5,1	25—29	0,9	0,9	0,8—1,8	1000	А. М. Перлина и др.
Люберцы	8—12	1—4	0,08—0,16	4,5—5,5	18—26	1,9	1,9	0,5—1	1000	То же
Брест	2,5—2,9	0,4—0,6	0—0,22	4,8—6	22—29	1,1	1,1	0,5—1	1000	»

Таблица I.4. **Показатели качества воды из артезианской скважины**

Местонахождение объекта	Исходная вода				Способ аэрации	pH воды над фильтрующей загрузкой	Фильтрат	
	содержание железа, мг/л		щелочность, мг-экв/л	pH			pH	pH_s
	$Fe_{общ}$	$Fe_{окиси}$						
Подольск (Московская обл.)	3,8—4,4	Следы —0,1	6,3	7,3	Излив воды на фильтр	7,4	7,4	7,22
Электросталь (Московская обл.), узел № 3	4—3,5	0,1—0,2	4,9	7,35	Излив воды в контактный резервуар	7,4	7,45	7,5
То же, узел № 4	2,8—3,4	0,2—0,4	4,3	7,5	То же	7,6	7,65	7,75
Каменск-Уральский	1,75—2,2	Следы	7,7	7,4	Излив воды на фильтр	7,5	7,5	7,3
Горьковская обл.	11,4—14	1.5—2,1	1,6—2	7,2	Барботирование	7,35	6.95	7,05

Шмаковка	15—16,5	0,5—1	3,2	6,6	На вентиляторной градирне	Подщелачивание до 7,7—8	7,5—7,8	7,7 (карбонатные испытания)
ГРЭС	25	—	2,5	6,2	То же	6,75	6,35	7,95
Москва	1,3—1,45	0,1	6,34	7,1	Ввод воздушно-водяной эмульсии самовсасывающим насосом	Нет данных	7,1	7,5
Гомель	2,2—3,8	0,2—0,4	5,3—5,4	6,8—6,9	Излив воды на фильтр	То же	6,8—6,9	7,46
Люберцы	8—12	1—4	5,5—5,9	6,9	То же	6,9—7,1	Нет данных	7,43
Брест	2,5—2,9	0,4—0,6	5,25	6,9	»	6,9	То же	Нет данных

щину фильтрующего слоя и уменьшая скорость фильтрования.

Продолжительность фильтроцикла при обезжелезивании воды методом упрощенной аэрации и фильтрования, как правило, не менее 12 ч.

Для приблизнтельной оценки продолжительности фильтроцикла в каждом конкретном случае можно использовать данные табл. I.3.

Из опыта эксплуатации установлено, что интенсивность промывки фильтров должна быть 15—18 л/(с·м^2) в течение 10—15 мин.

Показатели качества исходной воды на этих станциях приведены в табл. I.4.

Сравнение аэрационных методов обезжелезивания воды. В отечественной практике нашли применение два аэрационных метода обезжелезивания воды:

1) аэрация воды на градирне, отстаивание в контактном резервуаре, фильтрование;

2) упрощенная аэрация (например, путем излива воды в карман фильтров либо разбрызгиванием воды над фильтрами), фильтрование.

После аэрации воды на градирне и отстаивания в контактном резервуаре окисление двухвалентного железа, гидролиз и коагуляция трехвалентного железа в основном происходят в контактном резервуаре. На фильтрах осуществляется лишь задержание взвеси гидроокиси железа.

При обезжелезивании воды упрощенной аэрацией и фильтрованием на фильтр подается вода, содержащая ионы двухвалентного железа.

Для сравнения этих методов были проведены опыты на действующей станции обезжелезивания воды промышленного предприятия. При обезжелезивании воды первым методом вода аэрировалась на вентиляторной градирне, отстаивалась в контактном резервуаре и фильтровалась через напорный фильтр диаметром 3 м, загруженный сортированным песком крупностью 0,5—1,2 мм при толщине слоя 1 м.

При этом все железо, растворенное в воде, окислялось в контактном резервуаре и подавалось на фильтр в трехвалентной форме.

По второму методу вода аэрировалась при подаче из артезианской скважины в карман перед контактным

резервуаром, затем фильтровалась через тот же самый напорный фильтр.

Качество исходной воды было следующим: общее содержание железа 2,8—3,2 мг/л, трехвалентного железа 0,2—0,5 мг/л. Результаты опытов приведены на рис. I.11.

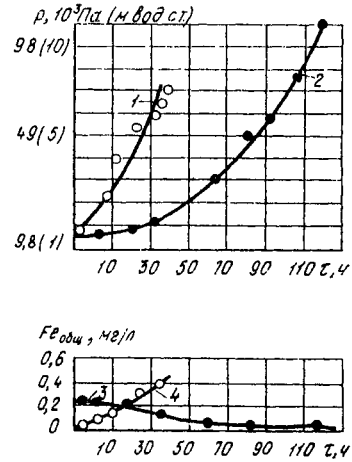


Рис. I.11. Изменение потерь давления и общего содержания железа при скорости фильтрования 7 м/ч и разных методах обезжелезивания воды в опытах, выполненных на станции обезжелезнвания узла № 3 в г. Электростали

1 — изменение потерь давления в фильтре при обезжелезивании по схеме: аэрация на градирне, отстаивание в контактном резервуаре, фильтрование; *2* — изменение потерь давления в фильтре при обезжелезивании по схеме: упрощенная аэрация — фильтрование; *3* — изменение общего содержания железа в фильтрате при обезжелезивании упрощенной аэрацией и фильтрованием; *4* — изменение общего содержания железа в фильтрате при обезжелезивании аэрацией на грядирне, отстаиванием и фильтрованием

Как видно из результатов опытов, продолжительность фильтроцикла при обезжелезивании упрощенной аэрацией и фильтрованием выше, чем в том случае, когда на фильтр подается вода, содержащая окисленное трехвалентное железо.

Продолжительность фильтроцикла при обезжелезивании исходной воды, содержащей только двухвалентное железо, во всех случаях определяется предельными потерями напора; проскока гидроокиси железа в фильтрат не происходит. Аналогичные результаты были получены нами при исследовании нескольких десятков полупроизводственных и производственных обезжелезивающих установок (см. табл. I.3).

Из этого можно сделать вывод, что после окисления двухвалентного железа до трехвалентного и последующего гидролиза и контактной коагуляции, сопровождающейся закреплением железа на зернах загрузки, пере-

мещения осадка не происходит в отличие от фильтрования малоконцентрированной суспензии гидроокиси железа, где одновременно происходит закрепление осадка на зернах и отрыв ранее задержанного осадка [4]. Таким образом, в первом случае значительно выше прочность осадка гидроокиси железа, сформированного на зернах.

Как было показано В. А. Клячко, Р. Элиассеном, Д. М. Минцем, К. А. Мамонтовым и др., в том случае, когда на фильтр подается вода, содержащая уже сформированные хлопья гидроокиси железа, основная масса осадка задерживается в верхних слоях зернистой загрузки фильтра.

В слое (первые 5 см) потеря напора составляет 67—84,5% общей потери напора в фильтре.

Холлюта и Эберхард на основании экспериментов по обезжелезиванию воды, выполненных на лабораторной установке, в состав которой входила модель фильтра, загруженного песком с диаметром зерен 0,75—1 или 1—1,5 мм, пришли к выводу, что на поверхности песчаной загрузкн фильтра образуется слой шлама гидроокиси железа толщиной 1—3 см. Этот слой является главной причиной роста сопротивления фильтра.

При обезжелезивании воды упрощенной аэрацией и фильтрованием на фильтр подается вода, содержащая ионы двухвалентного железа. Окисление двухвалентного железа заканчивается в глубине фильтрующего слоя, где и задерживается гидроокись железа. Поэтому распределение потерь напора по глубине зернистой загрузки скорого фильтра оказывается более равномерным, что подтверждается результатами опытов, приведенными на рис. I.12.

В начале фильтроцикла рост потерь давления во всех слоях фильтрующей загрузки происходит равномерно. Вследствие каталитического влияния осадка по мере его накопления скорость окисления двухвалентного железа увеличивается. Бóльшая часть осадка начинает задерживаться в верхнем слое фильтра. Поэтому к концу фильтроцикла равномерность распределения потерь напора по высоте фильтрующего слоя нарушается.

Таким образом, метод упрощенной аэрации и фильтрования обладает рядом преимуществ по сравнению с методом аэрации. Он имеет более высокую допусти-

мую скорость фильтрования, бо́льшую продолжительность фильтроцикла и меньшую опасность коррозии трубопроводов вследствие меньшего обогащения воды кислородом. Кроме того, при упрощенной аэрации не требуется сооружать градирни и контактный резервуар.

Недостаток этого метода, который необходимо иметь в виду при проектировании, заключается в том, что

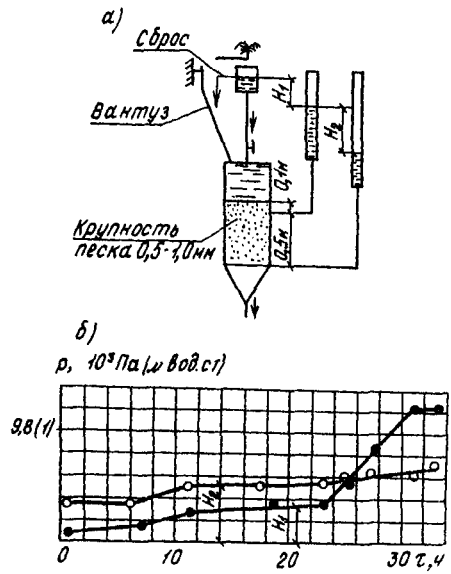


Рис. I.12. Схема опытной установки (*а*) и график (*б*) изменения потерь давления в различных слоях фильтрующей загрузки при скорости фильтрования 7 м/ч и общем содержании железа в фильтрате от 0,4 до 0,05 мг/л

обезжелезивание воды не обеспечивает ее стабильности.

Из десяти обследованных нами источников водоснабжения на территории РСФСР в пяти случаях после обезжелезивания вода имела отрицательный индекс стабильности (см. табл. I.4). Как известно, после станции обезжелезивания воды содержание железа в фильтрате не должно превышать 0,3 мг/л. В тех случаях, когда при обезжелезивании упрощенной аэрацией и фильтрованием содержание железа в фильтрате оказывается не ниже 0,3 мг/л, отверстия в дренаже фильтров большого сопротивления зарастают прочным осадком из соединений железа.

В некоторых случаях дренаж по этой причине выходил из строя через один — три года после ввода филь-

тров в эксплуатацию. Чтобы избежать этих осложнений, следует выбирать параметры фильтрующего слоя и скорость фильтрования таким образом, чтобы содержание двухвалентного железа в фильтрате было не более 0,1 мг/л.

Обезжелезивание воды с высоким содержанием железа. Подземные воды с высоким содержанием железа (более 15—20 мг/л) встречаются на Дальнем Востоке, в Поволжье и в ряде других районов нашей страны.

Как было показано, для обезжелезивания воды окислением двухвалентного железа до трехвалентного необходимо или повысить окислительно-восстановительный потенциал воды (ввести окислители), или увеличить pH (подщелачиванием, аэрацией), или одновременно аэрацией увеличить pH путем удаления части свободной двуокиси углерода и увеличить окислительно-восстановительный потенциал воды путем обогащения ее кислородом воздуха (см. п. 6 гл. I).

При выполнении в 1971 г. пусконаладочных работ на станции обезжелезивания производственного водоснабжения одного из заводов Горьковской области процесс обезжелезивания был значительно интенсифицирован путем применения безреагентной схемы удаления железа.

Согласно проекту, в воду для окисления двухвалентного железа вводили хлор, применяли подщелачивание воды и коагуляцию сернокислым алюминием.

Предварительная очистка воды осуществлялась в осветлителях, затем вода фильтровалась на песчаных фильтрах, загруженных кварцевым песком с крупностью зерен 0,5—1,2 мм и высотой слоя 0,75 м.

По реагентной схеме работали также еще две станции на предприятиях города. Производительность станции, где выполнялись пусконаладочные работы, составляла около 10 тыс. м³/сут.

По реагентной схеме станция обезжелезивания работала около двух лет, причем содержание железа в фильтрате составляло около 1 мг/л (все железо в трехвалентной форме).

На первом этапе работы, которая заключалась во внедрении безреагентной схемы, было исключено дозирование в воду хлора и коагулянта.

В течение нескольких месяцев вода только подщелачивалась известковым молоком таким образом, чтобы в

фильтрате постоянно присутствовало 0,1—0,2 мг/л закисного железа. Это позволило сформировать на зернах песка в фильтрах пленку из соединений железа, являющуюся катализатором в процессе обезжелезивания воды.

Для обогащения воды кислородом и удаления части свободной двуокиси углерода с целью повышения pH и окислительно-восстановительного потенциала применено барботирование воды воздухом в осветлителях.

От воздуходувок, которые использовались для интенсификации растворения реагентов, в рабочие камеры ответлителей были проложены на глубину 4 м трубы для подачи воздуха.

Скорость выхода воздуха из стояков составляла 15—20 м/с, значение pH исходной воды из артезианских скважин было равно 7,2, pH воды после барботирования —7,35, а после фильтров — 6,95. Щелочность воды 1,6—2 мг-экв/л. Общее содержание железа в исходной воде 11—14 мг/л (см. табл. 1.3).

После барботирования в осветлителях вода над фильтрами содержала всего около 15% окисленного железа.

При аэрации воды барботированием содержание в фильтрате как окисленного, так и закисного железа снизилось до 0,3 мг/л.

Как при известковании воды (значение pH при подщелачивании повышалось до 7,3—7,5), так и при безреагентной работе снижение общего содержания железа в осветлителях достигало не более 1—2 мг/л, т. е. осветлители практически не работали. Продолжительность фильтроцикла при работе станции по схеме хлорирование — подщелачивание — коагуляция составляла около 12 ч, при безреагентной работе — 48 ч.

Следовательно, количество воды, расходуемой на промывку фильтров, уменьшилось в 4 раза.

Влажность осадка, выделившегося при отстаивании из промывной воды фильтров, через 24 ч после промывки составляла 99,2 и 95% соответственно для реагентной и безреагентной обработки воды.

Таким образом, применение безреагентной схемы обезжелезивания воды (аэрация барботированием — фильтрование) позволило сократить эксплуатационный персонал, исключить применение реагентов и, кроме того, в 4—5 раз уменьшить объем промывной воды и осадка гидроокиси железа.

Применение безреагентной схемы обезжелезивания

воды вместо реагентиой при проектировании иовых стаиций позволит иа 30—50% сократить первоначальные капитальиые вложения и эксплуатационные расходы.

По даниым М. А. Милова, выполнившего исследования иа действующей станции по обезжелезиванию воды, содержащей 25 мг/л железа, рациональной схемой очистки является аэрация воды иа веитиляторной градирне с последующим фильтрованием через контактный осветлитель. Продолжительность фильтроцикла 40 ч (см. табл. I.3).

Так как фильтрованиая вода имеет отрицательный индекс иасыщения, для ликвидации ее коррозиоиных свойств необходимо подавать в фильтрат известковый раствор.

В тех случаях, когда для подщелачивания примеияют известковое молоко, одиоступенчатая схема может оказаться иедостаточио надежной, так как при подаче известкового молока в фильтрат мутиость очищенной воды может стать выше рекомендованной ГОСТ 2874—73 (1,5 мг/л).

Г. И. Николадзе и Нго Ван Ших, выполнившие комплексное исследование по очистке воды с большим содержанием железа, рекомеидуют следующие технологические схемы:

1) при содержании закисного железа 10—30 мг/л и pH воды ие менее 7 — аэрация воды, фильтрование иа контактных осветлителях КО-3;

2) при содержании закисного железа выше 30 мг/л и pH выше 7 — первичная аэрация, осветлеиие в осветлителе со слоем взвешеиного осадка, упрощенная аэрация, фильтрование иа скорых фильтрах (при $Fe_{исх}$ менее 50 мг/л без упрощенной аэрации).

Высота слоя взвешеиного осадка 2—2,5 м, скорость восходящего потока воды 3,6—5,4 м/ч.

Скорые фильтры имеют следующие технологические параметры работы: при содержании железа до 60 мг/л скорость фильтрования $v=7...12$ м/ч, $d=0{,}7...1{,}2$ мм $d_{экв}=1$ мм, коэффициент иеодиородиости загрузки $K=1{,}5...1{,}7$, толщина слоя $H=1$ м; при содержаиии железа выше 60 мг/л $v=$до 6 м/ч, $d=1...2$ мм, $d_{экв}=1{,}3$ мм, $K=1{,}7...2$, $H=1{,}3...1{,}5$ м.

4. РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОДЫ

Реагентные методы применяют в том случае, если безреагентными аэрационными методами удалить железо не удается. Для удаления железа применяются следующие реагенты: хлор, хлорная известь, перманганат калия, озон, известь, сода.

В тех случаях, когда железо находится в воде только в трехвалентной форме или кроме обезжелезивания необходимо также уменьшение цветности воды, рациональным может оказаться ее коагуляция сернокислым алюминием. В этом случае применяют типовые проекты фильтровальных станций.

Реагенты вводят в воду перед фильтрами в подающий трубопровод, если содержание железа в исходной воде не превышает 10 мг/л. При большем содержании железа реагенты должны дозироваться перед сооружениями для осветления воды (например, отстойниками или осветлителями), так как продолжительность фильтроцикла может оказаться меньше допустимой.

Двухвалентное железо окисляется хлором или хлорной известью по реакции

$$Fe(HCO_3)_2 + Cl_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + CaCl_2 + 6CO_2\uparrow. \quad (I.65)$$

Продолжительность реакции для природных вод в интервале pH=6...8 составляет всего несколько минут. Скорость реакции увеличивается при повышении pH. На окисление 1 мг двухвалентного железа расходуется 0,64 мг Cl_2, при этом щелочность воды снижается на 0,018 мг-экв/л.

Для приготовления и дозирования раствора хлора обычно применяют вакуумные хлораторы.

Для станций обезжелезивания малой производительности, а также работающих несколько месяцев в году (пионерские лагеря, дома отдыха и т.д.) применяют хлорную известь. Содержание активного хлора в свежеприготовленной хлорной извести 32—36%.

Хлорную известь растворяют в деревянных баках с мешалками, затем отстаивают и раствор концентрацией 1—2% дозируют в исходную воду обычными дозаторами.

Окисление двухвалентного железа перманганатом калия можно выразить уравнением

$$3\,Fe(HCO_3)_2 + KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_3\downarrow + MnO_2 + \\ + 5CO_2\uparrow + KHCO_3. \quad (I.66)$$

Отсюда расчетная доза перманганата калия $Д_п = [Fe^{2+}]$, мг/л. Приготовление раствора перманганата калия описано на с. 93.

Иногда в артезианские скважины попадают болотные воды. В этом случае органические соединения двухвалентного железа нередко плохо окисляются.

Если железо содержится в воде в виде органических соединений или коллоидных частиц и безреагентными методами удалить его не удается, применяют озонирование воды. По данным В. Ф. Кожинова, для устранения из воды железа требуется 1 вес. ч. озона на 1 вес. ч. железа.

Сооружения работают по схеме: озонирование воды — отстаивание — фильтрование. Озон применяли для очистки воды от железа и марганца на станции Мон и Луара (Франция). После добавления 4 мг/л озона и отстаивания воды (без подщелачивания) железо и марганец удалялись практически полностью.

На отечественных станциях нередко применяют аэрирование и подщелачивание воды. Этот метод обеспечивает удаление железа и стабилизационную обработку воды. Как было показано (см. с. 13), аэрация и подщелачивание является универсальным реагентным методом, который позволяет удалять железо во всех формах. Доза щелочного реагента должна определяться с учетом необходимости стабилизационной обработки воды и удаления части свободной углекислоты при аэрации воды.

При аэрации и известковании воды протекает реакция

$$4Fe(HCO_3)_2 + 8Ca(OH)_2 + O_2 = 4Fe(OH)_3\downarrow + 8CaCO_3\downarrow + 6H_2O. \quad (I.67)$$

Ориентировочно дозу извести (в пересчете на CaO), мг/л, можно рассчитать по формуле

$$Д_и = 0{,}8\,[CO_2] + 1{,}8\,[Fe^{2+}].$$

Известь дозируется в воду в виде насыщенного известкового раствора или известкового молока. Извест-

ковый раствор может вводиться в фильтрованную воду, но не следует вводить в нее известковое молоко, так как в этом случае мутность фильтрата окажется выше допустимой.

На установках небольшой производительности обычно применяется известковый раствор, приготовленный в сатураторах. Для приготовления известкового молока в состав установки могут входить: бункер для приема извести, барабанная термомеханическая известегасилка непрерывного действия, мутилки или баки для гидравлического перемешивания известкового молока, гидроциклоны для очистки известкового молока, насосы-дозаторы, предназначенные для дозирования суспензий, или бачки-дозаторы с гидравлическим перемешиванием и дозаторы с делением падающей струи, разработанные во ВНИИ ВОДГЕО [4]. Концентрация приготовленного для дозирования известкового молока 3—5%.

В некоторых случаях для подщелачивания воды может применяться сода, которая значительно дороже извести, но не требует для приготовления и дозирования раствора сложных устройств.

Суммарное уравнение реакции в этом случае

$$8Na_2CO_3 + 10H_2O + 4Fe(HCO_3)_2 + O_2 = \\ = 16NaHCO_3 + 4Fe(OH)_3\downarrow. \qquad (I.68)$$

Доза соды в пересчете на Na_2CO_3, мг/л, вычисляется по формуле

$$Д_с = 2{,}5\,[CO_2] + 4\,[Fe^{2+}].$$

Раствор соды приготовляют в баках с перемешиванием его мешалками или сжатым воздухом. Расчетная концентрация раствора соды около 5%. Подогрев воды до 50—60° С ускоряет процесс растворения соды.

При применении реагентных методов обезжелезивания в некоторых случаях целесообразно подавать на фильтры воду, в которой содержится двухвалентное железо.

Если не производить предварительного (до подачи воды на фильтры) окисления всего содержащегося в воде двухвалентного железа и создать условия для так называемого «созревания» загрузки, то это позволит значительно сократить дозу реагентов.

Производственные эксперименты подтвердили, что для обезжелезивания воды аэрацией с подщелачивани-

ем, так же как и для безреагеитных методов обезжелезивания, рациональной оказывается схема работы сооружений, обеспечивающая подачу на фильтрование воды, в которой содержится двухвалентное железо.

Дозирование раствора щелочи в воду непосредственно перед фильтрами не рекомендуется, так как отложение карбоната кальция на зернах загрузки делает ее непригодной для работы. В этом случае после введения щелочного реагента перед фильтрами устраивают отстойники или осветлители.

Как показали результаты пусконаладочных работ, рациональной может оказаться следующая схема работы сооружений.

После аэрации воды на градирне происходит деление воды на два потока. Один поток сразу направляется на фильтры. В другой поток после аэрации вводится полная доза щелочи, а затем после осветления в отстойнике или осветлителе вода также направляется на фильтры. Продолжительность фильтроцикла при работе по этой схеме увеличивается почти в 2 раза по сравнению с общепринятой схемой, по которой вода последовательно аэрируется, подщелачивается, осветляется и фильтруется через фильтры. Кроме того, значительно сокращается доза щелочи. В случае применения реагентов устройство обеззараживающей установки обязательно.

В интервале значений pH=6...8 железо может выпадать в осадок либо в виде гидроокиси трехвалентного железа, либо непосредственно в виде карбоната двухвалентного железа. Образование осадка карбоната железа при обезжелезивании подземных вод отмечали многие исследователи.

М. И. Лапшин указывает, что осадок карбоната железа выпадает из воды примерно при тех же условиях, при которых происходит выпадение из воды карбоната кальция.

Ф. Халле в 1930 г. на водопроводе в г. Куинс (США) осуществил очистку воды от железа на напорных фильтрах путем удаления карбоната железа. Вода из артезианских скважин подавалась на напорные фильтры. Скорость фильтрования составляла 5 м/ч. Перед фильтрами для подщелачивания воды вводился раствор известкового молока. Анализы показали полное отсутствие кислорода в исходной воде и фильтрате.

Осадок, образующийся на фильтре, имел белый и зе-

леноватый цвет. На основании экспериментов автор пришел к выводу, что для очистки воды доза извести должна обеспечивать щелочность воды не менее 1,1 мг-экв/л и жесткость 1,32 мг-экв/л.

При pH=7,8 содержание железа снижалось от 2—4 мг/л в исходной воде до 0,7—0,8 мг/л в фильтрате. При pH=8,6 ... 9,3 содержание железа в фильтрате было 0,1—0,05 мг/л.

И. Кокс считает, что если в подземной воде содержится двухвалентное железо, то удалить его в виде карбоната можно известкованием при pH=8,1 ... 8,5 без доступа воздуха, чтобы предотвратить окисление двухвалентного железа. В состав сооружений при этом входят известковый дозатор, закрытые смеситель и отстойник, напорный фильтр. Достоинства метода — уменьшение коррозионных свойств воды.

Условия, при которых обезжелезивание воды происходит благодаря выделению осадка карбоната железа, можно определить, воспользовавшись уравнением электрической нейтральности раствора, содержащего ионы углекислых соединений:

$$Щ + [H^+] = 2\left[CO_3^{2-}\right] + \left[HCO_3^-\right] + \left[OH^-\right].$$

Здесь $Щ$ — щелочность, мг-экв/л; содержание других соединений выражено в мг-моль/л.

Используя для вывода константы диссоциации I и II ступени угольной кислоты, произведения растворимости карбоната железа и гидроокиси железа, исключив в интервале значений $6 \leqslant pH \leqslant 8$ величины высшего порядка малости, Г. Ю. Ассом было выведено следующее уравнение:

$$pH_s = -\lg K_2 + \lg ПР_{FeCO_3} - \lg\left[Fe^{2+}\right] - \lg[Щ] - \lg f_I - \lg f_{II}, \quad (I.69)$$

где pH_s — значение pH равновесного насыщения воды карбонатом железа; K_2 — константа диссоциации угольной кислоты II ступени; $ПР_{FeCO_3}$ — произведение растворимости карбоната железа; f — коэффициенты активности соответствующих соединений; $[Fe^{2+}]$ — молярная концентрация железа.

Подставив в это уравнение допустимое содержание двухвалентного железа в очищенной воде, щелочность и ионную силу исходной воды, можно получить pH, при котором будет происходить обезжелезивание вследствие образования осадка карбоната железа.

За рубежом для небольших водопотребителей часто

применяют диатомитовые установки обезжелезивания воды, которые отличаются значительно меньшими размерами, чем обычные установки со скорыми фильтрами, и, кроме того, работают автоматически и не требуют постоянного эксплуатационного персонала.

Диатомитовый фильтр состоит из металлического корпуса, внутри которого помещаются пористые цилиндры. Вода, в которую в начале фильтроцикла дозируется диатомитовый порошок, подается внутрь корпуса фильтра и фильтруется через цилиндры. При этом поверхность фильтрующих элементов покрывается плотным слоем диатомитового порошка и гидроокиси железа. Промываются фильтрующие элементы обратным током воды.

Р. Белл применял для удаления железа кроме диатомитового порошка суспензию окиси магния MgO. Этот метод рекомендовал при содержании железа в исходной воде от 0,3 до 15 мг/л и pH=5...9.

Обезжелезивать воду не удавалось в тех случаях, когда железо входило в состав комплексных соединений, вызывающих цветность воды.

На 1 мг удаленного железа требовалось около 0,5 мг окиси магния. Присутствие в воде сульфидов и свободной углекислоты вызывало увеличение дозы применяемых реагентов.

Исходная вода, в которую дозировались реагенты, после 10 мин перемешивания поступала на диатомитовые фильтры.

В опытах содержание железа в исходной воде изменялось от 0,6 до 12 мг/л, скорость фильтрования поддерживалась 2,5 или 4 м/ч, продолжительность фильтроцикла для разных доз реагентов и качества исходной воды изменялась от 11 до 400 ч.

К. Шлинкером были выполнены производственные испытания ряда установок с диатомитовыми фильтрами производительностью 0,5; 2,5 и 3 м³/ч. Эти установки рекомендуется применять для воды с pH=7 и карбонатной жесткостью выше 3,6 мг-экв/л.

В случае, если в исходной воде железо присутствует в виде соединений гуминовых кислот или входит в состав коллоидных органических веществ, а также при большом количестве свободной двуокиси углерода, по мнению автора, применять диатомитовые фильтры не следует.

Фильтрующий порошок дозируется приблизительно в течение 10 ч только в начале фильтроцикла для соответствующей подготовки фильтра. Без дозирования порошка подготовительный период продолжается до 100 ч. В начале этого периода содержание железа в фильтрате снижается по сравнению с содержанием железа в исходной воде на 10%. Затем в течение 60—120 сут содержание железа в фильтрате находится на уровне 0,1 мг/л. Расход воды, подаваемой на фильтр, должен быть постоянным.

Потери давления (напора) доходили до 147—196 кПа (15—20 м вод. ст.) при скорости фильтрования 5,8 м/ч. Постоянное присутствие эксплуатационного персонала необходимо только в течение нескольких дней (при регенерации фильтра и в начале фильтроцикла). Для регенерации фильтра употребляется 10%-ная соляная кислота.

В ГДР для обезжелезивания воды при производительности до 3000—5000 м³/сут применяют также фильтры, загруженные магномассой — полуобожженным доломитом [24]. К. Виглеб рекомендует применять их при одновременном содержании агрессивной двуокиси углерода 10—15 мг/л и железа 2—4 мг/л или при содержании агрессивной двуокиси углерода 6—10 мг/л и железа до 2 мг/л. При этом крупность зерен в первом случае должна быть 0,8—1,6 мм, а во втором — 1,6—2,5 мм. Высота слоя магномассы составляет до 1 м. Виглеб считает, что этот метод экономически целесообразен для мягких вод и низких значениях pH.

На станции водоподготовки в Тетау за четыре месяца работы магномассового фильтра не отмечалось ухудшения качества фильтрата.

При высоте фильтрующего слоя около 1,1 м, крупности зерен 1,6—2,5 мм и скорости фильтрования около 5 м/ч содержание свободной углекислоты снижалось от 50 мг/л в исходной воде до 10 мг/л в фильтрате, а концентрация железа — от 10 до 0,1 мг/л.

5. ВЫБОР МЕТОДА УДАЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ПРОБНЫМ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕМ

Рациональный метод удаления железа из воды данного состава выявляется пробным обезжелезиванием. Оно выполняется непосредственно около источника водоснабжения:

1) упрощенной аэрацией и фильтрованием;
2) хлорированием и фильтрованием;
3) коагулированием, отстаиванием и фильтрованием;
4) подщелачиванием и фильтрованием.

В связи с технико-экономическими преимуществами по сравнению с другими методами в первую очередь выполняют пробное обезжелезивание упрощенной аэрацией и фильтрованием [11]. Для этого около артезианской скважины устанавливают модель обезжелезивающей установки (рис. I.13).

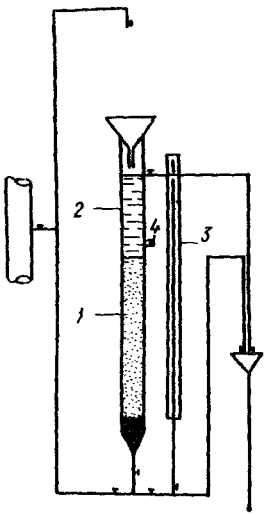


Рис. I.13. Модель установки для обезжелезивания воды

1 — кварцевый песок d=0,5 ... 1,5 мм; *2* — трубка из оргстекла D=50 мм; *3* — пьезометр; *4*—кран для отбора проб исходной воды

Исходная вода забирается из трубопровода, по которому она подается непосредственно из артезианской скважины, и направляется на модель фильтра. Высота свободного падения струи при изливе в воронку 0,5—0,7 м.

Модель фильтра представляет собой трубку, желательно из прозрачного органического стекла, диаметром не менее 50 мм и высотой более 2 м. Воронка устанавливается в верхней части трубки. Последняя загружается гравием крупностью 5—30 мм при толщине слоя 8—10 см и песком крупностью 0,8—2 мм при толщине слоя 1 м. В трубке предусмотрен кран для отбора проб исходной воды.

Для измерения потерь давления в модели фильтра служит пьезометр. Модель установки для обезжелезивания воды работает круглосуточно. Скорость фильтрования 5—15 м/ч. Продолжительность работы модели должна составлять не мнеее 10—12 сут для сформирования на зернах загрузки каталитической пленки из соединений железа. По мере увеличения потерь давления (напора) в фильтрующей загрузке модель фильтра периодически промывается с интенсивностью 14—18 л/(с·м^2).

Во время проведения исследований определяют параметры технологического процесса: скорость фильтрования, потери давления в фильтрующем слое, продол-

жительность фильтроцикла, а также показатели качества воды — содержание кальция, общее солесодержание в фильтрате (2—3 раза за весь период наблюдений), содержанне растворенного кислорода в исходной воде (3—4 раза за весь период наблюдений), двухвалентного и трехвалентного железа, pH, щелочность, окислительно-восстановительный потенциал в исходной воде и фильтрате (1—2 раза в сутки).

При фильтровании воды через зернистую загрузку вследствие каталитического влияния осадка гидроокнси железа на скорость окисления двухвалентного железа кислородом общее содержание железа в фильтрате уменьшается от начала к концу фильтроцикла.

В связи с отложением на зернах фильтрующей загрузки каталитической пленки из соединений железа, которая не удаляется промывкой, общее содержание железа в фильтрате уменьшается от фильтроцикла к фильтроциклу в течение 2—10 сут до тех пор, пока зерна песка не покроются пленкой из соединений железа. Если окажется, что содержание железа в фильтрате удается снизить до требуемой степени, то обезжелезивание другими методами не производят.

По результатам пробного обезжелезивания воды определяют коэффициент k_2, мм·л/(ч·мг),

$$k_2 = \frac{dv \ln \frac{[Fe^{2+}]_0}{[Fe^{2+}]}}{L\alpha [O_2](1-m)^2}, \qquad (I.70)$$

где d — эквивалентный диаметр зереи загрузки, мм; v — скорость фильтрования воды, м/ч; $[Fe^{2+}]_0$ — содержаиие двухвалентиого железа в исходной воде, мг/л; $[Fe^{2+}]$ — содержание двухвалентного железа в начале фильтроцикла (фильтрат), мг/л; L — толщина слоя фильтрующей загрузки, м; m — пористость фильтрующей загрузки (для песка $m=0{,}4$, для антрацита $m=0{,}5$); $[O_2]$ — содержание растворенного кислорода в исходной воде, мг/л; α — коэффициент формы зереп, равный отношеиию поверхности зереи к поверхности равновелнкого шара (принимается по даиным Д. М. Минца):

для песка окатанного речного и морского . .	$\alpha=1{,}2$
» » кварцевого остроугольного	$\alpha=1{,}6$
» антрацита	$\alpha=1{,}8$

Исходиые показатели качества воды для расчета по формуле (I.70) измеряются спустя 0,5—3 ч после промывки фильтра в последний день исследования, когда

уже сформировалась на поверхности фильтрующего материала каталитическая пленка из соединений железа.

Скорость фильтрования следует выбрать таким образом, чтобы содержание двухвалентного железа в фильтрате было равно 0,2—0,5 мг/л. Для обеспечения необходимого коэффициента запаса рабочая скорость фильтрования должна быть меньше 30%, чем подсчитанная по формуле (I.70).

Пробным обезжелезниванием устанавливается возможность применения метода упрощенной аэрации и фильтрования. Желательно также определить исходные данные для расчетов по формуле (I.70) и вычислить коэффициент k_2.

Пример. Для определения скорости фильтрования пробным обезжелезниванием были получены следующие технологические параметры: $[O_2]=4$ мг/л, $[Fe^{2+}]_0=5$ мг/л, $[Fe^{2+}]=0{,}3$ мг/л, $d=1$ мм, $L=1$ м, $m=0{,}4$, $\alpha=1{,}2$, $v=7$ м/ч.

Тогда

$$k_2=\frac{dv\ln\dfrac{[Fe^{2+}]_0}{[Fe^{2+}]}}{\alpha[O_2](1-m)^2L}=\frac{1\cdot7\cdot\ln\dfrac{5}{0{,}3}}{1{,}2\cdot4\,(1-0{,}4)^2\cdot1}\approx11{,}4.$$

По технико-экономическим соображениям при проектировании приняты фильтры открытые, песок для загрузки фильтров речной, $\alpha=1{,}2$, $m=0{,}4$, $d=0{,}7$ мм $\left(d=\dfrac{100}{\Sigma P_i/d_i}\right.$, где P_i — процентное содержание фракций со средним диаметром d_i), $L=1{,}2$ м. Ввиду отрицательного индекса стабильности для удаления агрессивной двуокиси углерода принято аэрировать воду на градирне; следовательно, $[O_2]=11$ мг/л (см. табл. I.1).

Принимаем содержание двухвалентного железа в фильтрате $[Fe^{2+}]=0{,}1$ мг/л, тогда

$$v=\frac{k_2\alpha[O_2](1-m)^2L}{d\ln\dfrac{[Fe^{2+}]_0}{[Fe^{2+}]}}=\frac{11{,}4\cdot1{,}2\cdot11\,(1-0{,}4)^2\cdot1{,}2}{0{,}7\ln\dfrac{5}{0{,}1}}\approx23{,}8\text{ м/ч}.$$

С учетом форсированного режима принимаем рабочую скорость фильтрования $v=16$ м/ч. Продолжительность фильтроцикла с учетом данных табл. I.3 можно ориентировочно считать не менее 12 ч.

Пробное обезжелезнивание воды коагулянтей выполняют следующим образом [4]. В пять стеклянных сосудов объемом 1—3 л наливают испытуемую воду и вводят в первый сосуд 1 мг/л 1%-ного раствора коагулянта, во второй — 2 мг/л, в третий — 3 мг/л и т. д. Затем содержание сосудов тщательно перемешивают в течение

5-6 мин и оставляют в состоянии покоя на 2 ч. Далее содержимое каждого сосуда фильтруют через лабораторный песчаный фильтр, первые порции фильтрата сбрасывают и определяют общее содержание железа.

При пробном обезжелезивании известкованием в пять стеклянных сосудов объемом 1-3 л наливают испытуемую воду и вводят в первый цилиндр 20 мг/л, во второй 40 мг/л, в третий 60 мг/л и т. д. насыщенного раствора извести. Содержимое сосудов перемешивают в течение 5-6 мин и фильтруют через лабораторный песчаный фильтр. Первые порции фильтрата объемом 300-500 мл сбрасывают, а в следующих определяют общее содержание железа и значение pH. Затем опыт повторяют, применяя в качестве щелочного реагента соду.

Аналогичным путем выполняется пробное обезжелезивание хлорированием.

Выбор состава сооружений для обезжелезивания производят с учетом необходимости стабилизационной обработки воды.

6. ВЫБОР МЕТОДА ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОДЫ ПО ЗНАЧЕНИЮ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПОКАЗАТЕЛЯМ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Как отмечалось, метод обезжелезивания воды обычно выбирается на основании результатов пробного обезжелезивания, которое выполняется непосредственно у источников водоснабжения. Это наиболее надежный способ определения метода удаления железа, однако выполнение пробного обезжелезивания в некоторых случаях связано со значительными трудностями.

Было предложено [1] в случае необходимости выбирать метод удаления железа по форме устойчивого состояния железа в воде и показателям ее качества.

Влияние окислительно-восстановительного потенциала на стабильность различных форм железа в водном растворе и эффективность процесса обезжелезивания исследовалось в работах Г. Верта и Е. Маргрейва, а также Д. Хема, П. А. Крюкова и Г. П. Авсеевич, Т. П. Поповой, А. М. Перлиной, З. А. Городищера, Г. В. Балашовой, Г. Ю. Асса [1] и др.

Г. Верт и Е. Маргрейв [23] исследовали работу 170

станций обезжелезивания воды в штате Иллинойс (США). Они пришли к выводу, что если потенциал исходной воды выше 100 мВ, а исходной и аэрированной воды в сумме составит не менее 240 мВ, то обезжелезивание воды можно осуществить методом аэрации.

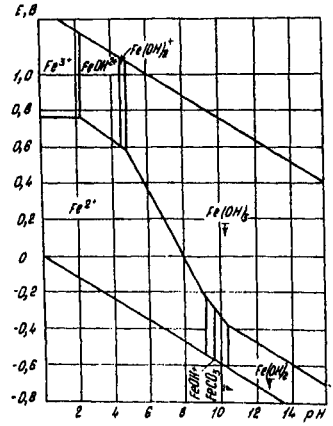


Рис. I.14. Формы устойчивого состояния железа в воде при общей щелочности 2 мг-экв/л и содержании железа 0,01 мг/

Д. Хем [4] использовал методику построения диаграмм Пурбе для определения устойчивой формы соединений железа при разных значениях pH и окислительно-восстановительного потенциала (рис. I.14).

По мнению В. Штумма [22], измерением окислительно-восстановительного потенциала не всегда можно правильно определить форму, в которой железо находится в природной воде.

Известно, что на окисление 1 мг железа требуется 0,143 мг кислорода. Однако при увеличении содержания кислорода в воде от 0,1 до 10 мг/л окислительно-восстановительный потенциал увеличивается всего на 30 мВ. Штумм не приводит расчетов для подтверждения своей точки зрения, которая представляется ошибочной. По-видимому, Штумм обосновывает свои выводы следующим расчетом.

Кислород, растворенный в воде, образует окислительно-восстановительную систему

$$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftarrows 2H_2O. \qquad (I.71)$$

Окислительно-восстановительный потенциал этой системы E в соответствии с уравнением Нернста может быть рассчитан по следующей формуле:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{4} \lg [O_2] [H^+]^4, \qquad (I.72)$$

где E_0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал.

При содержании кислорода 10 мг/л, что составляет $0{,}31 \cdot 10^{-3}$ моля, соответствующее значение окислительно-восстановительного патенциала E_1 равно:

$$E_1 = E_0 + 0{,}0145 \lg 0{,}31 \cdot 10^{-3} - 0{,}058\text{pH} = \\ = E_0 - 0{,}05 - 0{,}058\text{pH}. \quad (I.73)$$

При содержании кислорода 0,1 мг/л, что составляет $0{,}31 \cdot 10^{-5}$ моля, значение окислительно-восстановительного потенциала E_2 равно:

$$E_2 = E_0 + 0{,}0145 \lg 0{,}31 \cdot 10^{-5} - 0{,}058\,\text{pH} = E_0 - 0{,}080 - 0{,}058\text{pH}. \quad (I.74)$$

Отсюда

$$E_1 - E_2 = 30\ \text{мВ}.$$

Аналогичный расчет для температуры воды 25° С в интервале значений pH=6...8 показывает, что окислительно-восстановительный потенциал оказывается соответственно равным 0,828—0,52 В.

Однако, как указывали А. И. Германов, Г. А. Волков и др. [2], потенциал природной воды всегда оказывается меньше 0,5 В. Таким образом, реакция (I.71) в природных условиях не происходит (целиком сдвинута вправо) и применять уравнение (I.72) для этих условий нельзя.

Как показали результаты опытов М. Гхоша, Д. О' Коннора, Р. Энгельбрехта и Т. П. Поповой, при обогащении подземной воды кислородом до нескольких мг/л окислительно-восстановительный потенциал увеличивается на 100 мВ. Следовательно, результаты этих экспериментов также опровергают утверждение Штумма.

Окислительно-восстановительный потенциал подземной воды определяется растворенными в воде кислородом, железом, сероводородом, марганцем, органическими соединениями и другими веществами с переменной валентностью.

Количественная зависимость концентрации реагирующих веществ от окислительно-восстановительного потенциала при температуре 20° С выражается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{a_{\text{ок}}[\text{H}^+]}{a_{\text{вос}}}, \quad (I.75)$$

где E_0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал; n — число электронов, участвующих в реакции; $a_{\text{ок}}$ — концентрация окисленной формы вещества; $a_{\text{воо}}$ — концентрация восстановленной формы вещества.

Изменение температуры воды на 10-20° С приводит к уменьшению потенциала на 10 мВ и в производственных условиях может не учитываться.

В интервале значений pH=6...8, характерных для природных вод, окислительно-восстановительная система двухвалентного и трехвалентного железа с учетом гидролиза солей трехвалентного железа (см. рис. I. 1) может быть представлена следующими уравнениями:

для $Fe^{2+} = Fe^{3+} + \bar{e}$

$$E_1 = 0{,}771 + 0{,}0591 \lg \frac{[Fe^{3+}]\, f_{III}}{[Fe^{2+}]\, f_{II}}; \qquad (I.76)$$

для $Fe^{2+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+ + \bar{e}$

$$E_2 = 0{,}914 - 0{,}0591\ pH + 0{,}059 \lg \frac{[FeOH^{2+}]\, f_{II}}{[Fe^{2+}]\, f_{II}}; \qquad (I.77)$$

для $Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+ + \bar{e}$

$$E_3 = 1{,}191 - 0{,}1182pH + 0{,}059 \lg \frac{[Fe(OH)_2^+]\, f_I}{[Fe^{2+}]\, f_{II}}; \qquad (I.78)$$

для $Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + \bar{e}$

$$E_4 = 1{,}057 - 0{,}1773pH - 0{,}0591 \lg [Fe^{2+}]\, f_{II}. \qquad (I.79)$$

Используя выражения для произведения растворимости и ионное произведение воды, получаем:

$$f_{III}\,[Fe^{3+}]\, f_I\,[OH^-]^3 = ПР_{Fe(OH)_3};\ pOH = pK_W - pH;$$

$$-\lg ПР_{Fe(OH)_3} = 37{,}5$$

(по данным Ю. Ю. Лурье [5]).

Окислительно-восстановительная система (I.76) приводится к виду

$$E_1 = 1{,}037 - 0{,}177\ pH - 0{,}059 \lg [Fe^{2+}]\, f_{II}.$$

Подставив в формулу (I.76) значение $-\lg ПР_{Fe(OH)_3} = 37{,}22$ по данным Латимера [4], получим:

$$E_1 = 1{,}053 - 0{,}177\ pH - 0{,}0591 \lg [Fe^{2+}]\, f_{II}. \qquad (I.80)$$

Аналогично имеем для системы (I.77):

$$ПР_{FeOH^{2+}} = f_{II}\,[FeOH^{2+}]\, f_I^2\,[OH^-]^2;$$

$$E_2 = 1{,}05 - 0{,}1773pH - 0{,}0591 \lg [Fe^{2+}]\, f_{II}; \qquad (I.81)$$

для системы (I.78)

$$ПР_{Fe(OH)_2^+} = f_I \left[Fe(OH)_2^+\right] f_I \left[OH^-\right] = 4 \cdot 10^{-17},$$

$$E_3 = 1{,}049 - 0{,}177pH - 0{,}059 \lg f_{II} \left[Fe^{2+}\right]. \qquad (I.82)$$

При общем солесодержании до 1000 мг/л, принимая содержанне двухвалентного железа в воде равным 0,3 мг/л в интервале температур 10—20° С и pH=6 ... 8, можно считать $E_1 \approx E_2 \approx E_3$, и необходимое значение окислительно-восстановительного потенциала E, В, с точностью, достаточной для производственных условнй (10—20 мВ), может быть подсчитано по формуле, полученной Г. Ю. Ассом [1]:

$$E = 1{,}34 - 0{,}177\,pH. \qquad (I.83)$$

Если окислительно-восстановительный потенциал E, измеренный в исходной воде после упрощенной аэрации, будет выше, чем подсчитанный по формуле (I.83), то двухвалентное железо, растворенное в воде, будет окисляться до трехвалентного. Аэрация приводит к обогащению воды кислородом и соответствующему увеличению окислительно-восстановительного потенциала воды E, а также к удалению части свободной двуокиси углерода и вследствие этого повышению значения pH.

Термодинамический анализ показывает, что катализаторы (в нашем случае осадок гидроокиси железа и зерна фильтрующей загрузки, покрытие соединениями железа) не изменяют значение константы равновесия. Как известно, химическое взаимодействие совершается при столкновении двух или более частиц. Но не каждая встреча илн соударение частиц ведет к химическому превращению. Последнее происходит только тогда, когда встречаются активные молекулы, которые обладают избытком энергии по сравнению со средней энергией молекул в рассматриваемой системе при данной температуре. Этот избыток энергии называется энергией активации. Катализаторы, снижая энергию активации, увеличивают количество активных молекул и вследствие этого увеличивают скорость химической реакции.

В связи с тем что катализаторы не изменяют константу равновесия, направление химической реакции до достижения состояния равновесия измениться не может. Следовательно, формула (I.83) справедлива как для

реакции окисления двухвалентного железа кислородом в свободном объеме, так и для гетерогенного автокаталитического процесса окисления двухвалентного железа кислородом в зернистой загрузке.

В тех случаях, когда в подземной воде содержится марганец, в интервале значений pH=6 ... 8 окислительно-восстановительная система из соединений марганца имеет вид

$$MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = \\ = Mn^{2+} + 2H_2O. \qquad (I.84)$$

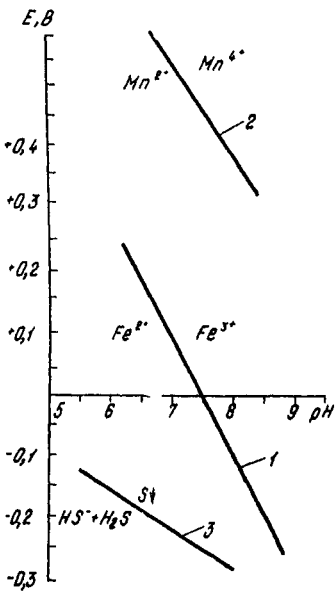


Рис. I.15. Диаграмма устойчивого состояния в водном растворе соединений

1 — железа при равновесном содержании Fe^{2+} 0,3 мг/л; *2*—марганца при равновесном содержании Mn^{2+} 2 мг/л; *3* — сероводорода при равновесном общем содержании его соединений, равном 2 мг/л

Приведенные ниже расчеты по формуле (II.7) показывают, что в состоянии химического равновесия система, в которой присутствуют соединения четырехвалентного марганца, является окислителем для железа.

Кривая *2* на рис. I.15 находится выше кривой *1*, следовательно, система (I.84) является окислителем для системы (I.76) и повышает общий окислительно-восстановительный потенциал среды.

В некоторых случаях для обезжелезивания подземной воды ее фильтруют через загрузку из пиролюзита или черного песка, содержащего соединения четырехвалентного марганца. Если значение E воды ниже, чем вычисленное по формуле (II.7), т. е. значение E, отложенное на рис. I.15, будет находиться ниже кривой *2*, то происходит окисление двухвалентного железа до трехвалентного и восстановление четырехвалентного марганца до двухвалентного, который переходит в раствор. В этом случае черный песок, т. е. песок, искусственно покрытый соединениями четырехвалентного марганца, потребует периодической обработки

реагентами для восстановления пленки из соединений марганца. Так как содержание марганца в фильтрате может стать выше допустимого, а также вследствие значительного расхода дорогостоящих реагентов и трудоемкости технологического процесса искусственного нанесения пленки, применять при этих условиях черный песок нецелесообразно.

Если в исходной воде присутствует Mn^{2+}, то соединения четырехвалентного марганца образовываться не будут. В этом случае марганец не влияет на окисление железа. Результаты опытов подтверждают, что ионы двухвалентного марганца, присутствующие в воде, не влияют на скорость окисления двухвалентного железа до трехвалентного.

Часто в подземной воде кроме железа присутствует молекулярно растворенный сероводород и ионы гидросульфида (HS^-) и сульфида (S^{2-}). При 25° С в растворе существуют следующие равновесия [5]:

$$S^{2-} + H^+ \rightleftarrows HS^-,$$

$$\frac{[S^{2-}]\, f_{II}\, [H^+]\, f_I}{[HS^-]\, f_I} = K_1 = 10^{-13}; \qquad (I.85)$$

$$HS^- + H^+ \rightleftarrows H_2S,$$

$$\frac{f_I\, [HS^-]\, f_I\, [H^+]}{f_0\, [H_2S]} = K_2 = 10^{-7}. \qquad (I.86)$$

Обозначив через C_{H_2S} общую концентрацию сероводорода, из равенств (I.85) и (I.86) получим:

$$C_{H_2S} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = [S^{2-}] \times$$
$$\times \left(1 + \frac{f_I\, [H^+]\, f_{II}}{K_I\, f_I} + \frac{f_I^2\, [H^+]^2\, f_{II}}{K_1 K_2 f_0}\right). \qquad (I.87)$$

В интервале значений pH = 6 ... 8 окислительно-восстановительная система, содержащая сероводород, имеет вид

$$S^{2-} - 2\bar{e} = S\downarrow. \qquad (I.88)$$

Окислительно-восстановительный потенциал этой системы

$$E = E_0 - 0{,}03 \lg [S^{2-}]\, f_{II}.$$

Подставив значение $[S^{2-}]\ f_{II}$ из уравнения (I.87) и $E_0 = -0{,}48$В [6], получим для $t = 25°$ С

$$E = -0{,}48 + 0{,}03 \lg \left(\frac{1}{f_{II}} + \frac{f_I [H^+]}{K_1} + \frac{f_I^2 [H^+]^2 f_{II}}{K_1 K_2 f_0} \right) - 0{,}03 \lg C_{H_2S}. \quad (I.89)$$

Кривая *3* на рис. I.15 показывает зависимость окислительно-восстановительного потенциала от pH. Кривая *3* находится ниже кривой *1*, следовательно, система (I.88) является восстановителем для системы (I.76) и понижает общий окислительно-восстановительный потенциал среды. Опыт работы действующих станций обезжелезивания показывает, что, если после аэрации в воде содержится до 0,5 мг/л сульфидов, в исходной воде $E \geqslant \geqslant 1{,}34 \ldots 0{,}177$ pH, обезжелезивание воды может быть осуществлено по методу упрощенной аэрации и фильтрования.

Это объясняется тем, что после обогащения воды кислородом воздуха скорость окисления двухвалентного железа значительно выше скорости окисления сульфидов.

В подземной воде часто присутствует также кремниевая кислота. Как отмечал Ле Лонг, при содержании в подземной воде 70—80 мг/л SiO_2 общее содержание железа в фильтрате было 0,7—0,8 мг/л при скорости фильтрования 3—6 м/ч; повышение pH вследствие удаления части свободной двуокиси углерода аэрацией позволило снизить содержание железа в фильтрате до 0,3 мг/л. По данным В. И. Станкявичюса, при наличии в исходной воде кремниевой кислоты каталитическая активность пленки из соединений железа снижается и ухудшается эффект обезжелезивания воды фильтрованием.

В литературе отмечены случаи, когда зерна фильтрующей загрузки покрывались желатинообразной пленкой органического происхождения, ухудшавшей эффект обезжелезивания.

Органические вещества характеризуются окисляемостью, которая ограничивается $(5+0{,}15C_{Fe^{2+}})$ мг О/л в пересчете на $KMnO_4$ [11].

Если отсутствуют результаты пробного обезжелезивания, выбор метода удаления железа на стадии предпроектных работ производится на основе опыта эксплуатации установок, которые работают в аналогичных условиях с учетом данных ниже рекомендаций.

Метод обезжелезивания воды упрощенной аэрацией и фильтрованием может применяться при следующих условиях:

1) если окислительно-восстановительный потенциал исходной воды выше, чем вычисленный по формуле (I.83);

2) если щелочность ее не менее $\left(1+\frac{C_{Fe^{2+}}}{28}\right)$ мг-экв/л;

3) если общее содержание железа в исходной воде до 10—15 мг/л (при этом содержание двухвалентного железа должно быть соответственно не менее 70—80%);

4) если pH воды после окисления и гидролиза двухвалентного железа соответственно (см. п. 3) не менее 6,8—7 (см. с. 64);

5) если содержание сероводорода в исходной воде до 0,5 мг/л;

6) если перманганатная окисляемость исходной воды ниже $(5+0{,}15\ C_{Fe^{2+}})$ мг O/л в пересчете на $KMnO_4$ [11].

Определение pH воды после окисления и гидролиза двухвалентного железа производится следующим образом. По pH и общей щелочности исходной воды из источника определяют при помощи номограммы (рис. I.16) начальное содержание двуокиси углерода в воде.

Как следует из уравнения (I.47), при гидролизе 1 мг Fe^{2+} выделяется 1,6 мг CO_2. Для подсчета общего содержания свободной двуокиси углерода следует прибавить к ее содержанию в исходной воде двуокись углерода, выделившуюся в результате гидролиза трехвалентного железа.

По общему содержанию свободной двуокиси углерода, принимая условно щелочность воды постоянной, определяют при помощи номограммы (см. рис. I.16) новое значение pH воды после окисления и гидролиза железа. Если это значение pH окажется ниже 6,8—7 (см. п. 4), следует применять аэрацию воды на вентиляторной градирне с деревянной хордовой насадкой для удаления части свободной двуокиси углерода с целью повышения pH и обогащения воды кислородом воздуха (см. рис. I.4).

Технологический расчет вентиляторной градирни следует выполнять по методике, изложенной в работе [4].

Окисление двухвалентного железа, растворенного в воде, целесообразно осуществлять непосредственно в толще фильтрующего слоя. Контактного резервуара для завершения процесса окисления двухвалентного железа

предусматривать не следует. Для обеспечения нормальной работы насоса, подающего воду на фильтры, может быть запроектирован уравнительный резервуар.

Если аэрацией не удается обеспечить повышение окислительно-восстановительного потенциала до значения,

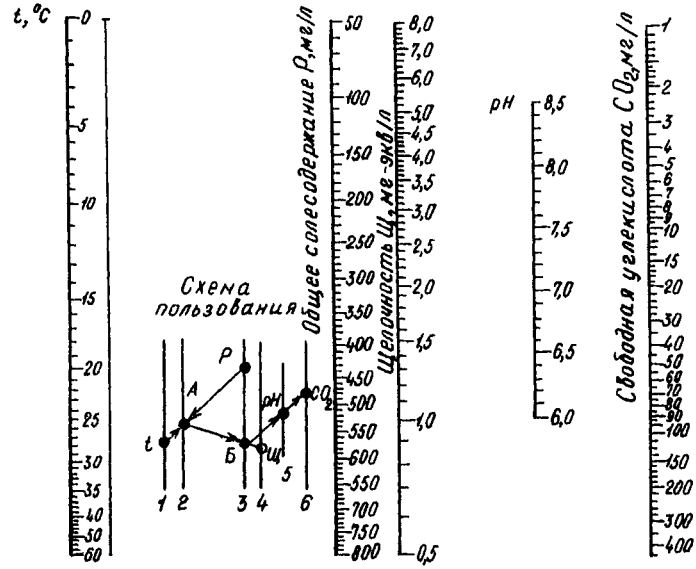


Рис. I.16. Номограмма для определения содержания в воде свободной углекислоты [4]

Схема пользования: 1. Соединить на шкалах *1* и *3* соответствующие значения температуры и солесодержания, а на немой шкале *2* сделать пометку *А*. 2. Соединить точку *А* с пометкой на шкале *4*, соответствующей заданной щелочности. На шкале *3*, используемой в этом случае как немой, делают пометку *Б*. 3. Соединить точку *Б* с заданным значением pH на шкале *5* и на пересечении продолжения прямой со шкалой *6* найти ответ

подсчитанного по формуле (I.83), то обезжелезивание может быть осуществлено одним из следующих методов:

1) введением в воду окислителей, повышающих окислительно-восстановительный потенциал воды (например, хлора, озона или перманганата калия);

2) подщелачиванием воды с целью повышения ее pH, так как при увеличении pH необходимое для обезжелезивания воды значение окислительно-восстановительного потенциала уменьшается.

Следует отметить, что очистку аэрационными методами можно применять только тогда, когда в воде содержатся в основном ионы двухвалентного железа.

7. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

На станциях обезжелезивания природных вод сточные воды от промывки фильтров и отстойников содержат гидроокись железа. Сбрасывать такие сточные воды в открытые водоемы недопустимо.

В водоемах гидроокись железа может осаждаться на имеющей щелочную реакцию слизистой оболочке жабр у рыб и стать причиной их гибели. В щелочной среде для некоторых пород рыб летальная концентрация железа составляет 0,9 мг/л.

Осадок гидроокиси железа, удаленный из сточных вод, может использоваться для изготовления красок и очистки газов от сероводорода. Размер сооружений для осветления промывных вод и уплотнения осадка зависит от влажности осадка, удаляемого из сточных вод.

Уплотнение осадка гидроокиси железа происходит вследствие перехода аморфного осадка гидроокиси железа $Fe(OH)_3$ в гематит α-Fe_2O_3.

Превращение свежеосажденного гидрата окиси железа в гематиты можно выразить реакцией

$$\underset{\text{аморфный}}{2Fe(OH)_3\downarrow} = \underset{\text{кристаллический}}{Fe_2O_3\downarrow} + 3H_2O. \qquad (1.90)$$

Согласно закону Гесса, стандартная свободная энергия реакции может быть вычислена по формуле (I.26). Приняв значения по данным работы [7], получим

$$\Delta G_p^0 = -177{,}1 + 3(-56{,}69) - 2(-166) =$$

$$= -15{,}17 \text{ ккал/моль} = 63{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

В соответствии с термодинамическим принципом определения направления химической реакции по минимальной стандартной свободной энергии можно утверждать, что свежеосажденная гидроокись железа должна превратиться в более устойчивый гематит. Подобно это-

му в случае уплотнения свежеосажденного гидрата закиси железа по реакции

$$3Fe(OH)_2 \downarrow = Fe_3O_4 \downarrow + H_2 \uparrow + 2H_2O; \qquad (1.91)$$

$$\Delta G^0_P = -242{,}4 + 0 + 2(-56{,}69) - 3(115{,}57) = -11{,}1 \text{ ккал/моль} =$$

$$= -46{,}4 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, $Fe(OH)_2$ неустойчив и будет разлагаться на магнетит, воду и водород.

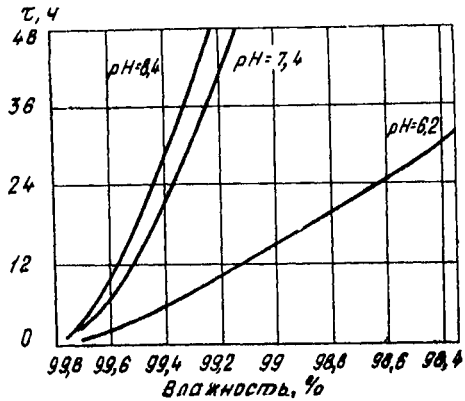


Рис. I.17. Кривые уплотнения осадка в зависимости от значения pH воды (по опытам В. Румеля)

При температуре 100° С гидроокись железа переходит в гематит через несколько часов. По данным Г. Лайтинена скорость обезвоживания осадка гидроокиси железа в нейтральной и кислой среде ничтожно мала, но быстро возрастает при повышении концентрации гидроксильных ионов (в растворе аммиака или едкого натра).

Процесс старения задерживается адсорбированными ионами двухвалентных металлов, например цинка, никеля, кобальта, магния, но не кальция.

По данным В. Руммеля, осадок гидроокиси железа, выделяющийся из воды при аэрации и известковании, быстрее обезвоживается при pH=6,2, чем при pH=8,4 (рис. I.17). Влажность свежеосажденного осадка 99,7%. В опытах, выполненных во ВНИИ ВОДГЕО, влажность свежеосажденного при pH=12 осадка гидрата закиси железа составляла 96,6%, т. е. удаление осадка в виде гидрата закиси железа без предварительного окисления двухвалентного железа позволяет уменьшить объем осадка более чем в 10 раз.

Осадок промывных вод фильтров станций обезжелезивания воды, имевший влажность 90,5% после 90 ч отстаивания, подвергался однократному медленному замораживанию и оттаиванию. Влажность осадка при этом понизилась до 77%.

Таблица I.5. **Результаты опытов по обработке сточных вод станций обезжелезивания воды**

Местонахождение станции обезжелезивания	Метод обезжелезивания и схема работы сооружения	Гидравлическая крупность осадка, мм/с	Влажность осадка, %		Общее содержание железа в промывной воде фильтров после 24-часового отстаивания, мг/л
			свежевыпавшего	после 24-часового уплотнения под слоем воды	
Электросталь (Московской обл.), узел № 3	Упрощенная аэрация и фильтрование на напорных фильтрах	0,21—0,29	96,5—96,8	93,5—94	8—12
Подольск (Московской обл.)	Аэрация на градирне, отстаивание в контактном резервуаре, фильтрование	0,41—0,62	97,6	95,5—95,7	8,9—9,4
Шмаковка	Аэрация на вентиляторной градирне, подщелачивание до pH=7,5...8,4, фильтрование на фильтрах	Нет данных	99—99,4	96,8—98,6	3,2—3,5
Горьковская обл.	Аэрация, хлорирование, коагуляция сернокислым алюминием, фильтрование	То же	99,7	99,2	Нет данных
То же	Аэрация, хлорирование	»	Нет данных	99,7	То же

Объем промывных вод фильтров станций обезжелезивания воды составляет до 4% расхода очищаемой воды.

Коммуникации для отвода промывной воды следует оборудовать шламовыми задвижками с электроприводом завода «Редуктор» (Ленинград). Эти задвижки снабжены вентилями с электромагнитным приводом, с

помощью которых их периодически промывают чистой водой.

Размеры отстойников для очистки промывных вод фильтров безреагентных станций обезжелезивания следует принимать такими, чтобы за период отстаивания выпадала взвесь гидравлической крупностью $u_0=0{,}2$ мм/с

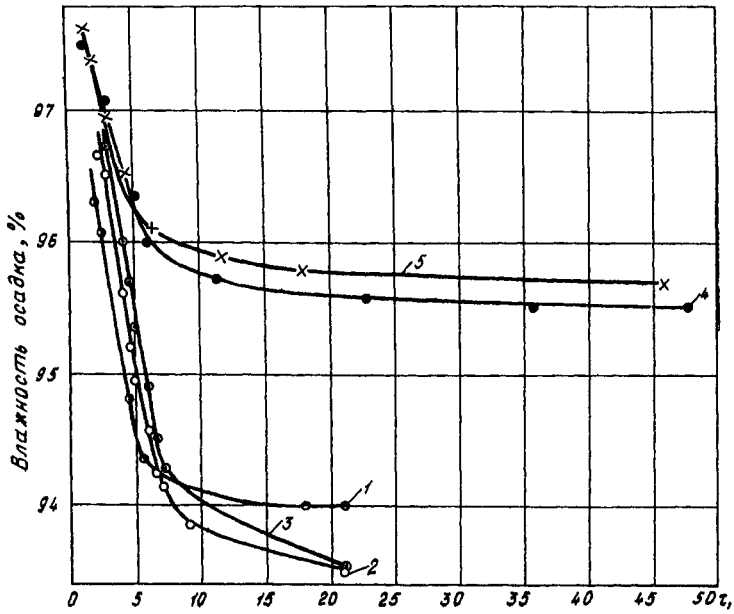


Рис. I.18. Кривые уплотнения осадка в опытах, выполненных на станции обезжелезивания

1—3 — в Электростали; *4, 5* — в Подольске

(табл. I.5). Время пребывания воды в отстойниках обычно принимается не менее 4 ч. Глубина отстойника периодического действия $H=tu_0$, где t — продолжительность отстаивания, рассчитываемая по формуле $t=T/n$ (T — продолжительность фильтроцикла, n — число фильтров). Глубина отстойника постоянного действия $H=L/10$ ...20, где L — длина отстойника. Дно отстойника должно иметь пирамидальную или коническую форму, обеспечивающую самотечное удаление осадка. Для этого уклон дна обыч-

но принимают около 50%. Защитный слой воды над слоем осадка в отстойнике должен быть не менее 1,5 м.

Динамика уплотнения осадка при обезжелезивании воды приведена на рис. I.18.

Для небольшого объема осадка может быть запроектирован вывоз его в жидком виде специально предназначенной ассенизационной машиной, которую не разрешается использовать для других целей.

Для откачки осадка из отстойников может быть применен погружной насос марки «Гном», который устанавливается в иловом приямке отстойника. Таким же насосом может быть откачена осветленная вода из отстойника. Габариты насоса: $l=500$ мм, $d=250$ мм. Подача насоса $Q=16$ м^3/ч, давление $H=98\cdot10^3$Па (10 м вод. ст.), мощность электродвигателя $N=2$ кВт. Насосы изготовляются на Московском приборостроительном заводе.

При безреагентных и реагентных методах обезжелезивания влажность осадка, удаляемого из отстойников, различная (см. табл. I.5). Для безреагентных методов влажность осадка через 14 сут уплотнения с учетом разбавления при применении способа гидравлического его удаления следует принимать 93%.

Осадок, удаляемый из отстойников, сушат на иловых площадках или в вакуум-фильтрах.

Годовая нагрузка осадка, удаляемого из отстойников на иловые площадки, по данным [11, 21] составляет 2—8 м^3/м^2; слой напуска в период положительных температур 0,3 м, в период отрицательных 0,1 м.

Союзводоканалпроект совместно с ЛИСИ разработал рациональные конструкции иловых площадок для сушки осадка канализационных сточных вод. Эти иловые площадки, по нашему мнению, могут успешно применяться для сушки осадка гидроокиси железа. Иловые площадки имеют стены из сборного железобетона высотой 2,4 м. Конструкция шиберов позволяет спускать воду на разных уровнях с поверхности осадка. Площадки не имеют дренажа.

Годовая нагрузка осадка влажностью 92% может быть принята 8 м^3 на 1 м^2 площадки. Влажность осадка, подсушенного на иловых площадках, 70%.

Как показала практика эксплуатации, иловые площадки, в которых дренажные воды сбрасывают через специальные дренажные канавы или площадки на искусственном основании, быстро выходят из строя

из-за кольматации дренажного слоя гидроокисью железа.

Представляется рациональным проектировать удаление осветленной воды при помощи затворов с шиберами, конструкция которых предусматривает возможность сброса дренажных вод на разных уровнях с поверхности осадка.

Для расчета иловых площадок объем осадка $V_{Fe(OH)_3}$, м³/сут, удаляемый из отстойников, может быть рассчитан по формуле

$$V_{Fe(OH)_3} = \frac{qC_{Fe} \cdot 1,93}{10^4 (100-W)},$$

где q — производительность станции обезжелезивания, м³/сут; C_{Fe} — содержание железа в исходной воде, мг/л или г/м³; W — влажность осадка, удаляемого из отстойников, %; 1,93 — стехнометрический коэффициент.

Площадь иловых площадок, м², с учетом площади на обвалование, а также осушительных и подводящих коммуникаций

$$F = \frac{V_{Fe(OH)_3} \cdot 1,5}{h},$$

где h — нагрузка на иловые площади (2—8 м³/м²).

Испытания опытного барабанного вакуум-фильтра с площадью фильтрации 3,2 м² были выполнены Руммелем для сушки осадка станции обезжелезивания, работающей по схеме аэрация — известкование [21]. Экономически оптимальное обезвоживание осадка наблюдалось при частоте вращения барабана 2 мин$^{-1}$ и давлении (напоре) $39,2 \cdot 10^3$Па (4 м вод. ст.), при этом максимальная производительность составляла 210 л/м². Для предотвращения «забивания» фильтрующей поверхности вакуум-фильтра осадком применяли продувку воздухом интенсивностью 2 м³/ч на 1 м² фильтрующей поверхности. Опыты выполнялись с использованием в качестве фильтрующего элемента хлопчатобумажной ткани 1681А (ГДР). Предполагается, что было бы лучше использовать перлоновую ткань для этих целей, так как она более прочная.

На обезжелезивающей станции в Нидерлаузитце (ФРГ) были установлены четыре группы вакуум-фильтров, по 16 групп в каждой. Один вакуум-фильтр каждой группы принимался резервным. Площадь фильтрации

каждого вакуум-фильтра 40 м², производительность фильтров 0,16 м³ на 1 м² фильтрующей поверхности в 1 ч. После обработки на вакуум-фильтрах влажность осадка снижалась до 75%.

Наиболее экономичная работа вакуум-фильтров наблюдалась при влажности осадка 97%. Поэтому в смесительных резервуарах смешивали осадок, имевший 98,8%-ную влажность, с осадком 75%-ной влажности. Применение установки, состоящей из 64 вакуум-фильтров, было эквивалентно применению иловых площадок площадью 23 га.

8. ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ «СУХОЙ» ФИЛЬТРАЦИИ

За рубежом получают распространение для обезжелезивания воды установки, работающие по принципу так называемой «сухой» фильтрации, без периодической промывки фильтров. По этому методу исходная вода фильтруется через незатопленную сухую фильтрующую загрузку. Верхний слой обычно состоит из крупного кокса или гравия для более равномерного распределения воды по площади загрузки, нижний слой состоит из песка толщиной 1,5—2 м. В исходную воду подается воздух. Иногда он поступает в нижнюю часть установки, а удаляется из верхней по принципу противотока. Скорость фильтрования 4—15 м/ч. Эти фильтры не промывают, а в них меняют загрузку 1 раз в несколько лет.

По данным Я. Кегеля, получившего патент на метод сухой фильтрации, при исходном содержании железа 2,5 мг/л содержание железа в фильтрованной воде снижалось до 0,05 мг/л, при этом уменьшалось также содержание Mn^{2+}.

К сожалению, технологические параметры работы установки не приводятся.

По данным Кальмана Сакала, несколько установок обезжелезивания воды методом сухой фильтрации работают в Венгрии. Воздух в напорный фильтр подается компрессором; нерастворившийся в воде воздух удаляется через вантуз, установленный на напорном трубопроводе фильтрованной воды. Толщина слоя песка 2 м, крупность 1—2 мм, скорость фильтрования до 12—15 м/ч.

Установка для обезжелезивания воды методом сухой фильтрации была испытана Г. Ю. Ассом.

Вода из артезианских скважин подавалась в фильтрующее устройство, представляющее собой открытую сверху трубу диаметром 125 мм и длиной 2000 мм, установленную вертикально и загруженную недробленым керамзитовым гравием крупностью 5—60 мм, плотностью 0,3—0,8 т/м^3 и толщиной слоя 1700 мм.

Исходную воду, имеющую pH=7,5, E=—20 мВ, общее содержание железа 2 мг/л и содержащую следы Fe^{3+}, подавали непосредственно на загрузку, которая постоянно находилась в незатопленном, сухом состоянии. Фиктивную скорость фильтрации, отнесенную ко всей площади модели, поддерживали равной 3 м/ч.

Общее содержание железа в фильтрате было 0,2—0,3 мг/л, E=+70 мВ, pH=7,4, индекс стабильности воды около нуля. Изменения остальных показателей качества воды по сравнению с исходной не обнаружено.

Промывать загрузку не было необходимости. После более чем трехмесячной круглосуточной работы потери напора составляли менее 10 см, загрузка не сцементировалась, при погружении в воду всплывала и при этом рассыпалась на отдельные зерна.

Опытно-промышленная установка состоит из резервуара, загруженного недробленым керамзитовым гравием. Загрузку размещали в резервуаре, где была предусмотрена система для ее промывки.

По сравнению с типовым проектом станций обезжелезивания воды с учетом сооружений для обработки промывных вод стоимость первоначальных капитальных вложений сокращается, так как не требуется производственных помещений для размещения фильтров. Эксплуатационные расходы также значительно уменьшаются вследствие сокращения обслуживающего персонала.

По нашему мнению, метод обезжелезнвания воды сухой фильтрацией найдет широкое применение.

По-видимому, при обезжелезивании воды методом сухой фильтрации при pH$\approx$7 образуется менее влажный кристаллический осадок окиси железа, а при pH$\approx$8—карбонат железа (см. с. 49) в отличие от осадка гидроокиси железа влажностью более 96%, который образуется при применении метода аэрации и упрощенной аэрации и фильтрования. Скорее всего, одновременно образуются и аморфный, и кристаллический осадки, меняется только соотношение их количеств в зависимости от условий проведения реакции.

Гидроокись железа при старении переходит в окись железа по реакции, приведенной на с. 65. Как видно из уравнения этой реакции, в водной фазе более вероятно образование влажного осадка гидроокиси железа на границе фаз воздух — твердое тело кристаллического осадка окиси железа.

Для образования осадка окиси железа окислительно-восстановительный потенциал воды E, определенный на основании реакции

$$2Fe^{2+} + 3H_2O = Fe_2O_{3\text{крист}}\downarrow + 6H^+ + 2\bar{e}$$

при помощи уравнения Нернста (см. с. 56), должен отвечать неравенству

$$E > 0{,}728 - 0{,}177\text{pH} - 0{,}059 \lg [Fe^{2+}] f_{II},$$

а для образования гидроокиси железа — уравнению (I.80).

Образованию кристаллического осадка способствует бо́льшая турбулентность в методе сухой фильтрации (истинная скорость фильтрования более 100 м/ч), чем в методах аэрации и фильтрования. По-видимому, происходит адсорбция Fe^{2+} поверхностью загрузки, покрытой окислами железа, окисление Fe^{2+} кислородом, а также наблюдается повышение концентрации Fe^{3+} на поверхности загрузки по сравнению с концентрацией во всем объеме воды вследствие каталитического влияния ранее образованного осадка. Поверхность загрузки, покрытая соединениями железа, играет также роль ядер кристаллизации. Вследствие увеличения концентрации и благодаря наличию ядер кристаллизации осадок образуется на поверхности загрузки, а не в объеме всей воды.

9. ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ ВОДЫ НА УСТАНОВКАХ ТИПА «ВИРЕДОКС»

За рубежом для очистки воды от железа и марганца при исходном содержании железа до 5 мг/л и марганца до 0,4 мг/л при $pH \geqslant 5$ в последние годы начали применять установки типа «Виредокс», предложенные финской фирмой. По этому способу сейчас работает около 30 установок в Финляндии и 12 установок в Швеции.

Суть этого метода состоит в том, что около 10% общего расхода воды, насыщенной кислородом воздуха,

закачивается обратно в водоносный горизонт через несколько поглощающих скважин, расположенных по окружности радиусом 5—10 м вокруг эксплуатационной скважины.

В результате биохимических и химических процессов железо и марганец переходят в нерастворимую форму и выделяются в осадок в водоносном горизонте.

В эксперименте, выполненном Г. Ю. Ассом, около 17% общего расхода воды (58 м³/ч), насыщенной кислородом из воздуха, закачивалось обратно в водоносный горизонт через резервную скважину, расположенную в 15 м от эксплуатационной.

Водоносный горизонт толщиной слоя 30 м состоит из трещиноватого известняка с прослоями мергеля и глины. Через две недели после начала эксперимента содержание железа в воде, подаваемой из артезианской скважины, снизилось с 2 до 1 мг/л.

В опытах, выполненных на модели установки «Виредокс», влажность образовавшегося в результате биохимических реакций осадка через три месяца уплотнения в воде составляла 98%. Нам представляется, что вследствие опасности кольматирования водоносного горизонта этот метод может применяться только при наличии гидрогеологического обоснования.

10. ОСНОВНЫЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДЕЙСТВУЮЩИХ ТИПОВЫХ ПРОЕКТОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОДЫ

При выборе метода обезжелезивания воды следует учитывать технико-экономические показатели типовых проектов станций обезжелезивания.

По материалам типовых проектов, действующих на 1 января 1975 г., составлена табл. I.6.

Типовые проекты могут применяться только в том случае, когда исходная вода из артезианских скважин по всем показателям качества, кроме содержания железа, удовлетворяет нормативным требованиям. В тех случаях, когда кроме обезжелезивания необходимо улучшить и другие показатели качества воды, например удалить агрессивную двуокись углерода, необходимо разрабатывать индивидуальный проект.

Таблица 1.6. **Основные технико-экономические показатели станций обезвоживания воды**

Область применения типового проекта		Схема обезжелезнивания воды и состав сооружений	Общая сметная стоимость, тыс. руб.	Организация, разработавшая типовой проект
расход воды, м³/сут	общее содержание железа в исходной воде, мг/л			
1600	До 5	Напорная одноступенчатая (от насосов I подъема через смеситель, где происходит обогащение воздухом при помощи компрессора и ресивера, вода подается на три напорных фильтра $D=$ =2000 мм, затем через бактерицидную установку потребителям)	21,58	Мосгипротранс (введен в действие 3/XII 1968 г., № 901-3-31)
3200	» 5	То же, с пятью напорными фильтрами $D=$ =2000 мм	32,71	То же (№ 901-3-32)
800	5—15	Напорная двухступенчатая (от насосов I подъема через смеситель, где происходит обогащение воздухом при помощи компрессора и ресивера, вода подается последовательно в два контактных фильтра $D=1500$ мм и два осветлительных фильтра $D=2000$ мм, затем через бактерицидную установку потребителю)	21,51	То же (№ 901-3-33)
1600	5—15	То же, с двумя контактными фильтрами $D=$ =2000 мм и двумя осветлительными фильтрами $D=2600$ мм	29,02	То же (№ 901-3-34)
50—100	До 5	Напорная одноступенчатая с одним фильтром $D=1000$ мм	11,1	Мосгипротранс (введен в действие 17/III 1970 г., № 901-3-37)

Продолжение табл. 1.6

Область применения типового проекта		Схема обезжелезивания воды и состав сооружений	Общая сметная стоимость, тыс. руб.	Организация, разработавшая типовой проект
расход воды, м³/сут	общее содержание железа в исходной воде, мг/л			
100—200	До 5	Напорная одноступенчатая с двумя напорными фильтрами $D=1000$ мм	13,49	Мосгипротранс (введен в действие 17/III 1970 г, № 901-3-38)
50—100	5—15			
400—200	До 5	То же, с четырьмя напорными фильтрами $D=1000$ мм	26,91	То же (№ 901-3-39)
400—200	5—15	Напорная двухступенчатая с двумя контактными фильтрами $D=1000$ мм и двумя осветлительными фильтрами $D=1000$ мм	26,91	То же
800	До 5	Напорная одноступенчатая с двумя фильтрами $D=2000$ мм	34,13	То же (№ 901-3-41)
400	5—15	Напорная двухступенчатая с двумя контактными фильтрами $D=2000$ мм и двумя осветлительными фильтрами $D=1500$ мм	34,13	То же
3200	5—15	То же, с тремя контактными фильтрами $D=2600$ мм и тремя осветлительными фильтрами $D=2600$ мм	50,42	Мосгипротранс (введен в действие 17/III 1970 г., № 901-3-40)

Продолжение табл. 1.6

Область применения типового проекта		Схема обезжелезивания воды и состав сооружений	Общая сметная стоимость, тыс. руб.	Организация, разработавшая типовой проект
расход воды, м³/сут	общее содержание железа в исходной воде, мг/л			
5000	До 10	Безнапорная (от насосов I подъема после упрощенной аэрации исходная вода подается на четыре открытых фильтра. Помещение насосной станции II подъема совмещено в одном здании с фильтровальным залом станции обезжелезивания)	157,86	ЦНИИЭП инженерного оборудования (введен в действие 18/IX 1970 г., № 901-3-42)
8000	» 10	Безнапорная с шестью открытыми фильтрами	170,38	То же (введен в действие 30/X 1970 г., № 903-3-43)
12 500	» 10	То же	235,5	То же (введен в действие с 24/XII 1970 г., № 901-3-44)
20 000	» 10	Безнапорная с восемью открытыми фильтрами	279,49	То же (введен в действие 8/XII 1971 г., № 901-3-50)
3200	» 10	То же	336,32	То же (введен в действие 8/XII 1971 г., № 901-3-53)
40 000	» 10	»	416,94	То же (введен в действие 10/VIII 1971 г., № 901-3-49)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асс Г. Ю. Выбор способа обезжелезивания воды по величине окислительно-восстановительного потенциала.— «Водоснабжение и санитарная техника», 1969, № 10.

2. Германов А. И., Волков Г. А. и др. Опыт изучения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. «Геохимия», 1959, № 3.

3. Гецкин Д. С., Пономарев В. Д. О механизме окис-

ления ионов двухвалентного железа кислородом в гидрометаллургии цинка.— «Журнал прикладной химии», XXIX, 1956, № 7.

4. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных вод. М., Стройиздат, 1971.

5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1971.

6. Милов М. А. Исследование коррозионной активности воды в процессе ее обезжелезивания.— Тезисы докладов научно-технической конференции НИИЖТ. Хабаровск, изд. НИИЖТа, 1972.

7. Наумов Б. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.

8. Перлина А. М., Городищер З. Я., Балашова Г. В., Горяинова Г. С., Шварте Л. Н. Обезжелезивание подземных вод методом фильтрования.— В сб. № 6 «Научные труды АКХ. Водоснабжение». М., ОНТИ АКХ, 1968.

9. Сергеев Ю. С. Обезжелезивание и улучшение качества аллювиальной воды.— В сб.: Коммунальное хозяйство. Киев, «Будівельник», 1964.

10. Станкявичюс В. И. Обезжелезивание воды фильтрованием.— В сб. № 14 «Коммунальное хозяйство» (техн. информация). Вильнюс, изд. Республиканского института научно-технической информации и пропаганды, 1970.

11. Технические указания на проектирование и эксплуатацию станций обезжелезивания воды фильтрованием с упрощенной системой аэрации. М., изд. ОНТИ АКХ, 1972.

12. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1962.

13. Halle K. Beitrag zur Filtration eisenhaltigen Grundwasser.— «Wasserwirtschaft — Wassertechnik», 1964, № 12.

14. Heertjes D. and Lerk C. The Removal of Iron from Groundwater.—«Aqua», 1963, № 2.

15. Holluta J., Velten S. Untersuchungen uber die Enteisenung.— «Von Wasser», B. XXIX. 1962.

16. Jobin R. and Chosh M. Effect of Buffer Intensity and Organic Matter of the Oxygenation of Ferrous Iron.— JAWWA, 1972, № 9.

17. Just G. Kinetische Untersuchung der Autoxydation das in Wasser gelosten Ferrobicarbonats.— «Zeitschrift fur Physikalische Chemie» 1908, H. 4.

18. Kittner H. Die Bemessung von Enteisenungs filtern.— «Wasserwirtschaft — Wassertechnik», 1968, № 6.

19. Micauley R. F. Aeration and Filtration.— JAWW, 1966, № 5.

20. Nordell E. Iron and Manganese Removal.— «Water and Sewage Works», 1955, № 6.

21. Rummel W. Gewinnung von Eisen (III). Oxydhyrat aus den Grubenabwassern der Lausitz.— «Wasserwirtschaft — Wassertechnik», 1957, № 9.

22. Stumm W. and Lee G. Oxydation of Ferrous Iron.— «Industrial and Engineering Chemistry», 1961, № 2.

23. Weart G. and Margrave E. Oxidation — Reduction Potential Measurements Applied to Iron Removal.— JAWWA, 1957, № 9.

24. Wiegleb K. Zum Einsatz von Dacarbolith in der Wasseranfbereitung.— «Wasserwirtschaft — Wassertechnik», 1967, № 10.

Глава II

УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ МАРГАНЦА

1. СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Марганец принадлежит к весьма распространенным в природе элементам, составляя около 0,03% общего числа атомов земной коры.

Небольшие количества марганца содержат многие горные породы. Вместе с тем встречаются и скопления его кислородных и углекислых соединений в виде серо-черного минерала пиролюзита $MnO_2 \cdot xH_2O$ и белого марганцевого шпата $MnCO_3$.

Чрезвычайно распыленный по горным породам марганец вымывается водой, попадая в подземные воды, а также в реки, по которым сотнями тысяч тонн ежегодно выносится в океан. Между тем содержание марганца в морской воде очень мало (10^{-7}—10^{-6}%), тогда как ил глубоких мест океана содержит значительно большее его количество (до 0,3%). Обусловлено это постоянно протекающим медленным окислением (за счет растворенного в воде кислорода) растворимых соединений двухвалентного марганца до практически нерастворимого гидрата двуокиси $MnO_2 \cdot xH_2O$, который и осаждается на дно. В отдельных местах океанского дна обнаружены камнеподобные образования («конкреции»), содержащие иногда до 45% марганца.

Марганец образует соединения, которые в зависимости от его валентности имеют различные свойства. Хорошо изучены его производные, отвечающие следующим окислам: закиси марганца MnO, окиси марганца Mn_2O_3, двуокиси марганца MnO_2, марганцовистому ангидриду MnO_3, марганцевому ангидриду Mn_2O_7. Так как повышение положительной валентности атома связано с увеличением его заряда и уменьшением радиуса, следует ожидать, что диссоциация марганцевых соединений типа

ЭОН будет протекать различно, как это видно из приводимой ниже схемы:

усиление основных свойств

$$Mn(OH)_2,\ Mn(OH)_3,\ Mn(OH)_4,\ H_2MnO_4,\ HMnO_4$$

усиление кислотных свойств

$Mn(OH)_2$ — основание, практически нерастворимое в воде; при взаимодействии с кислотами легко дает соответствующие соли двухвалентного марганца. Большинство последних, имеющих розовую окраску иона Mn^{2+}, хорошо растворимы в воде.

Гидроокись трехвалентного марганца $Mn(OH)_3$ почти нерастворима в воде и является очень слабым основанием. Соли трехвалентного марганца, как правило, неустойчивы и не имеют практического применения.

Наиболее устойчивым при обычных условиях кислородным соединением является MnO_2. При сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей (например, кислорода воздуха) образуются соли марганцовистой кислоты, в которой марганец шестивалентен:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O. \qquad (II.1)$$

По мере гидролиза, особенно в сильнощелочной среде, происходит самопроизвольный распад манганатов с образованием соли марганцовой кислоты — перманганата калия:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH. \qquad (II.2)$$

С другой стороны, перманганат калия может быть получен действием очень сильных окислителей (например, свободного хлора) на манганаты:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KCl + 2KMnO_4. \qquad (II.3)$$

Перманганат калия $KMnO_4$ — одно из наиболее практически важных соединений марганца. Он окрашен в фиолетово-красный цвет.

Все производные шестивалентного MnO_3 и семивалентного марганца Mn_2O_7 отличаются высокими окислительными свойствами. Перманганат калия является очень сильным окислителем. При этом он восстанавливается до Mn^{2+} в кислой среде и до MnO_2 в щелочной и нейтральной.

Марганец в природных водах может находиться в различных соединениях. В подземных водах марганец нахо-

дится преимущественно в форме бикарбоната двухвалентного марганца $Mn(HCO_3)_2$, хорошо растворимого в воде.

В поверхностных источниках, если в них сбрасываются шахтные воды или другие стоки промышленных предприятий, марганец может находиться в виде сульфата марганца $MnSO_4$.

В поверхностных водах, содержащих гумусовые соединения, марганец может образовывать комплексные органические соединения, в том числе и коллоидные.

Концентрация марганца в подземных водах колеблется обычно от 0,5 до 2—3 мг/л. В поверхностных водах, как правило, марганец содержится в незначительных концентрациях. Однако наряду с этим имеются водоемы, содержание марганца в которых достигает 3—4 мг/л, главным образом вследствие загрязнения сточными водами.

В воде, подаваемой хозяйственно-питьевыми централизованными водопроводами, содержание марганца не должно превышать 0,1 мг/л (ГОСТ 2874—73 «Вода питьевая»).

Некоторые производства предъявляют жесткие требования к содержанию в воде марганца (бумажные, текстильные, шелкомотальные, кинокопировальные, синтетических волокон, пластмасс и др.).

Образующийся при наличии в воде марганца осадок гидрата окиси четырехвалентного марганца $Mn(OH)_4$ имеет буро-черную окраску и остается в виде пятен на ряде материалов. Этот осадок может образовывать отложения в трубах, часто в результате совместного осаждения соединений марганца и железа.

В зависимости от их соотношения отложения могут иметь окраску от красновато-коричневой до черной. Следует иметь в виду, что черные отложения в трубах дает также сульфид железа, который получается при наличии в воде сероводорода или при его образовании в результате разложения осадка и восстановления сульфатов.

Двухвалентный марганец, содержащийся в подземных водах, чрезвычайно медленно окисляется до трех- и четырехвалентного растворенным в воде кислородом или другими окислителями.

Трех- и четырехвалентный марганец гидролизуется и выпадает в осадок в виде гидратов окиси марганца

$Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$, растворимость которых в воде при pH>7 менее 0,01 мг/л.

Скорость окисления двухвалентного марганца растворенным в воде кислородом в значительной степени зависит от pH воды.

При pH<8 окисление Mn^{2+} практически не происходит. Достаточно быстрое окисление Mn^{2+} в Mn^{3+} и Mn^{4+} растворенным в воде кислородом происходит только при pH>9,5.

Удаление из воды марганца может быть достигнуто следующими методами: обработкой воды перманганатом калия; аэрацией, совмещаемой с известкованием; фильтрованием воды через марганцевый песок или марганцовый катионит; окислением марганца озоном, хлором или двуокисью хлора.

2. ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ МАРГАНЦА ОБРАБОТКОЙ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

Большой практический интерес представляет обработка воды перманганатом калия, с помощью которой достигается очистка ее от марганца (а- также и от железа, обычно находящегося в водах, содержащих марганец) без изменения других показателей качества воды.

Перманганат калия окисляет Mn^{2+} с образованием малорастворимой двуокиси марганца

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+. \qquad (II.4)$$

Аналогичным образом перманганатом калия окисляется находящееся в растворе двухвалентное железо с образованием осадков $Fe(OH)_3$ и MnO_2, зареживаемых фильтрами.

По стехиометрическим соотношениям 1 мг перманганата калия окисляет 0,53 мг Mn^{2+} и 1,06 мг Fe^{2+}.

Если для очистки воды применяется обработка коагулянтами, то двуокись марганца интенсифицирует процесс коагуляции $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, поскольку эти коллоиды при pH=6...8 имеют положительные заряды, а двуокись марганца в этом интервале pH обычно заряжена отрицательно.

Получающийся в результате обработки воды перманганатом калия дисперсный осадок двуокиси марганца MnO_2, которая также может быть представлена как ги-

драт окиси четырехвалентного марганца $Mn(OH)_4$, имеет большую поверхность и поэтому является эффективным сорбентом.

Совокупность окислительной и сорбционной способности, а также свойство интенсифицировать процессы коагуляции обусловливают полезные свойства перманганата калия как высокоэффективного реагента для очистки воды. Для окисления двухвалентного марганца в двуокись марганца должны поддерживаться соответствующие окислительно-восстановительный потенциал и pH среды, зависящие от допустимой для данного конкретного случая остаточной активной концентрации Mn^{2+}.

Учитывая, что для реакций

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O \qquad (II.5)$$

окисленная форма марганца представляет собой малорастворимый осадок, уравнение Нернста для определения окислительно-восстановительного потенциала среды (E, В) может быть представлено следующим образом:

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{(a_{H^+})^4}{a_{Mn^{2+}}}, \qquad (II.6)$$

где E_0 — нормальный окислительный потенциал, равный при температуре 25° С 1,23 В; a_{H^+} и $a_{Mn^{2+}}$ — активные концентрации соответственно водорода и Mn^{2+}.

Преобразование формулы (II.6) с учетом того, что $(-\lg a_{H^+}) = pH$, дает расчетную формулу

$$E = 1{,}23 - 0{,}118pH - 0{,}03 \lg a_{Mn^{2+}}. \qquad (II.7)$$

На рис. II.1 представлена зависимость $E = f(pH)$ для случая, когда остаточная концентрация $[Mn^{2+}] = 0{,}1$ мг/л (эта предельно допустимая концентрация предусматривается ГОСТ 2874—73 «Вода питьевая»). Активная концентрация марганца рассчитана с учетом коэффициента активности с предельно допустимым для питьевой воды солесодержанием 100 мг/л (невыгодные условия, требующие наибольшего значения окислительно-восстановительного потенциала).

Для вод с таким солесодержанием ориентировочно может быть принята ионная сила раствора $\mu = 0{,}02$, и коэффициент активности определяется по формуле

$$\lg f_{Mn^{2+}} = -\frac{0{,}5Z^2\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}5\sqrt{\mu}} =$$

$$= -\frac{0{,}5 \cdot 2^2\sqrt{0{,}02}}{1 + 1{,}5\sqrt{0{,}02}} = -0{,}23; \quad f_{Mn^{2+}} = 0{,}6. \qquad (II.8)$$

Активная концентрация $a_{Mn^{2+}}$, подставляемая в формулу (II.7), составляет

$$a_{Mn^{2+}} = f_{Mn^{2+}}[Mn^{2+}] = 0{,}6 \cdot 0{,}1 = 0{,}06 \text{ мг/л} = 1{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л}, \quad (II.9)$$

где $[Mn^{2+}] = 0{,}1$ мг/л — предельно допустимая концентрация Mn^{2+} в питьевой воде, определяемая химическим анализом.

Экспериментальные исследования во ВНИИ ВОДГЕО [5] и на действующих водоочистных сооружениях пока-

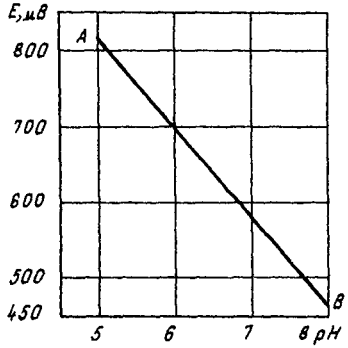


Рис. II.1. Значения окислительно-восстановительного потенциала E и pH, обеспечнвающие получение концентрацни Mn^{2+}, равной 0,1 мг/л, при $t = 25°$ С и общем солесодержании 1000 мг/л (координаты точек, расположенных справа от лнни AB)

зали, что перманганат калия является эффективным реагентом для удаления марганца из воды. Для этих целей он применяется в ряде стран.

По данным Д. Коннера [11], при окислении Mn^{2+} перманганатом калия образующаяся двуокись марганца MnO_2, осаждаясь на поверхности загрузки фильтра, действует как адсорбент и катализатор, ускоряя процесс окисления марганца.

При этом автором отмечено, что практическое потребление $KMnO_4$ для окисления двухвалентного марганца несколько меньше стехиометрического.

Исследования польских специалистов [12, 15, 17] подтверждают данные Д. Коннера; эти авторы рекомендуют дозирование раствора $KMnO_4$ производить в воду перед поступлением ее на фильтр. Окисление марганца и переход его в нерастворимое состояние должны происходить до поступления воды на фильтрующую загрузку, которой является обычный кварцевый песок.

При удалении марганца из цветных вод с применением $KMnO_4$ [3, 14] установлено, что с повышением цветности воды его доза возрастает, так как перманга-

нат калия расходуется не только на окисление Mn^{2+}, но и на окисление органических веществ, обусловливающих цветность воды.

В. А. Вильмарт [16] для очистки воды от марганца рекомендует обрабатывать воду перманганатом калия, непрерывно подавая его в виде 0,5%-ного раствора в трубопровод, по которому вода поступает на фильтр. Окисление происходит до поступления воды на фильтр.

Образующаяся взвесь MnO_2 в результате окисления марганца перманганатом калия задерживается на фильтре. В этом случае фильтр используется в основном для задержания взвеси.

Фирма «Пермутит» [18] рекламирует новый метод очистки воды от Mn^{2+} с применением перманганата калия.

Этот метод предусматривает непрерывное дозирование $KMnO_4$ в воду, которая затем поступает на фильтры, загруженные антрацитом и материалом ЦЕО-РЕКС. Антрацит задерживает взвесь, образующуюся в результате окисления Mn^{2+}, а ЦЕО-РЕКС окисляет оставшиеся следы Mn^{2+}. Этот метод может быть применен и для очистки воды от железа и сероводорода.

При избытке $KMnO_4$ ЦЕО-РЕКС снимает его и тем самым регенерируется, т. е. автоматически восстанавливается его окислительная способность.

При применеиии перманганата калия для очистки воды от марганца могут быть использованы как напорные, так и открытые фильтры.

В отечественной практике водоподготовки перманганат калия впервые был применен ВНИИ ВОДГЕО в 1969 г. для очистки воды от органических веществ, железа и марганца. Вода использовалась для питьевого водоснабжения [2, 4] и характеризовалась высокой бихроматной окисляемостью, содержанием марганца от 2,5 до 3,5 мг/л и железа 4—6 мг/л.

В водах с повышенным содержанием органических соединений железо и марганец образуют устойчивые органические комплексы, трудно и медленно удаляемые при обычной обработке хлором и коагулянтом.

Обработка воды перманганатом калия приводит к разложению комплексов, окислению марганца и двухвалентного железа и интенсивной коагуляции получающихся окисленных соединений. В результате последующей коагуляции сернокислым глиноземом, отстаивания и

фильтрования воды достигается очистка ее от этих соединений.

Очистные сооружения, на которых проводили производственные эксперименты, состояли из двух блоков: первого производительностью 30—35 тыс. $м^3$/сут и второго производительностью 12—15 тыс. $м^3$/сут.

В составе очистных сооружений первого блока имеются два контактных бассейна, осветлители со взвешенным слоем и фильтры, загруженные крупнозернистым песком с высотой слоя около 2 м. На втором блоке очистные сооружения имеют смесительную камеру с продолжительностью пребывания в ней воды до 20 мин, камеры хлопьеобразования, горизонтальные отстойники и фильтры с крупнозернистой загрузкой.

Перманганат калия вводили в центральную часть контактного бассейна (на первом блоке) и в смеситель (на втором блоке) в виде 1,5—2%-ного раствора.

Технологический процесс при обработке воды перманганатом калия предусматривал предварительное хлорирование, коагуляцию сернокислым глиноземом с добавкой полиакриламида, отстаивание воды и фильтрование. Сернокислый глинозем и полиакриламид вводили через 10—15 мин после введения в воду перманганата калия.

Рабочий раствор перманганата калия приготовляли в двух железобетонных баках, облицованных с внутренней стороны метлахской плиткой. Баки заполняли горячей водой с температурой 40—60 °С, перемешивали раствор сжатым воздухом, который подавали в дырчатые трубы, находящиеся на дне баков. Растворение продолжалось 2—3 ч.

Необходимую дозу $KMnO_4$ устанавливали пробной обработкой исходной воды в лаборатории. Правильность дозирования определяли визуально по окраске воды в контактном бассейне и осветлителях (на первом блоке сооружений) и в смесителе и отстойниках (на втором блоке).

Дозу реагента подбирали таким образом, чтобы розовая окраска полностью переходила в желтую при подходе воды к середине осветлителя или отстойника.

Основная масса взвеси, образующейся при обработке воды перманганатом калия, удаляется в отстойниках или в осветлителях, и вода, прошедшая через песчаные фильтры, бесцветна и практически не содержит марганца.

При обработке воды перманганатом калия сохранялась принятая на станции технология обработки воды.

При дозе перманганата калия 10 г/м^3 часть содержащихся в воде органических соединений окисляется пермангаиатом калия и сорбируется гидратами окиси алюминия и марганца, в результате чего бихроматная окисляемость (ХПК) снижается на 50—60%.

Содержащиеся в воде марганец и железо практически полностью окисляются, и в воде, подаваемой в водопроводную сеть, содержание Mn^{2+} и Fe^{2+} не превышает 0,3—0,5 мг/л.

Применение $KMnO_4$ значительно упрощает технологию обработки воды, появляется возможность визуального контроля дозы реагента, создаются большие удобства в эксплуатации.

Стоимость 1 м^3 воды для водопровода, на котором применяется $KMnO_4$, снижается на 0,5—2 коп.

Для оценки эффективности очистки воды от двухвалентного марганца обработкой перманганатом калия ВНИИ ВОДГЕО были проведены экспериментальные исследования [5].

Обработке подвергалась вода Московского водопровода, в которую добавляли Mn^{2+} (в виде $MnSO_4$), и солоноватая артезианская вода, содержащая двухвалентный марганец. Основные физико-химические показатели исследованных вод представлены в табл. II.1.

Таблица II.1. **Показатели качества исследованных вод**

Вода	Физико-химические показатели						
	t, °С	pH	щелочность, мг-экв/л	общая жесткость, мг-экв/л	содержание, мг-экв/л		
					Ca^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}
Водопроводная с добавлением Mn^{2+}	15—25	6,8—8	2,2—2,5	3,2—3,5	2—2,5	1—1,2	1,5—3
Артезианская солоноватая	9,5—10	6,8	6—6,1	39—44,5	25,7—26,5	12,5—18,8	2,5—3,1

Метод обработки перманганатом калия был опробован в сравнении с другими методами удаления марганца — хлорированием, подщелачиванием и окислением растворенным в воде кислородом, а также подщелачиванием с последующим хлорированием.

Эксперименты показали, что наибольшее снижение концентрации Mn^{2+} в воде (до 97%) получается при обработке воды перманганатом калия дозой 2 мг $KMnO_4$ на 1 мг Mn^{2+} (близкой к стехиометрической) с последующим добавлением сернокислого глинозема для удаления получающихся малорастворимых соединений марганца совместно с содержащейся в воде взвесью. Остаточное содержание Mn^{2+} при этом составляет 0,1 мг/л.

Вторую серию лабораторных экспериментов по удалению марганца проводили на солоноватой артезианской воде с содержанием марганца 2,5—3,1 мг/л. Эксперименты проводнли путем фильтрования воды через крупнозернистый песок с размером зерен 1—1,8 мм. Высота слоя загрузки составляла 1200 мм, скорость фильтрования — 5—6 м/ч. Дозирование перманганата калия производили непрерывно в воду, поступающую на фильтр.

Эксперименты показали, что в этих условиях марганец удалялся практически полностью. Первые порции фильтрата содержали несколько повышенные концентрации марганца (0,2—0,25 мг/л), но уже через 30—60 мин остаточное содержание его в воде снижалось до 0,07—0,02 мг/л.

Затем были проведены производственные эксперименты на той же солоноватой артезианской воде, поступающей на электродналнзную опреснительную установку. вода имела следующие показатели: $t=9{,}5...10°C$, pH= =6,7... 6,8; щелочность 6,1 мг-экв/л, общая жесткость 44,5 мг-экв/л; содержание Ca^{2+} 25,7 мг-экв/л; Mg^{2+} 18,8 мг-экв/л; $Fe_{общ}$ 4,5-—5 мг/л; $Fe_{ок}$ 0,3—0,5 мг/л; Mn^{2+} 2,5—2,85 мг/л. Общее солесодержание составляло около 3000 мг/л.

Для нормальной работы мембран электродиализной опреснительной установки требуется максимально возможное удаление железа и марганца из поступающей воды. Для предварительной очистки воды в составе опреснительной установки были предусмотрены напорные фильтры диаметром 1,5 м, загруженные кварцевым песком с крупностью зерен 0,5 —1,2 мм, при высоте слоя песка 1200 мм.

Для окисления содержащихся в исходной воде двухвалентных железа н марганца был применен перманганат калия. При проведении производственных экспериментов раствор перманганата калия концентрацией 0,5—0,7%

подавали в напорный трубопровод, по которому исходная вода поступала на напорные фильтры. Дозирование перманганата калия производили насосом-дозатором типа НД 63/16. Смешение воды с раствором $KMnO_4$ происходило в трубе перед фильтрами. Для уточнения правильности дозирования раствора перманганата калия после каждого приготовления определяли концентрацию его

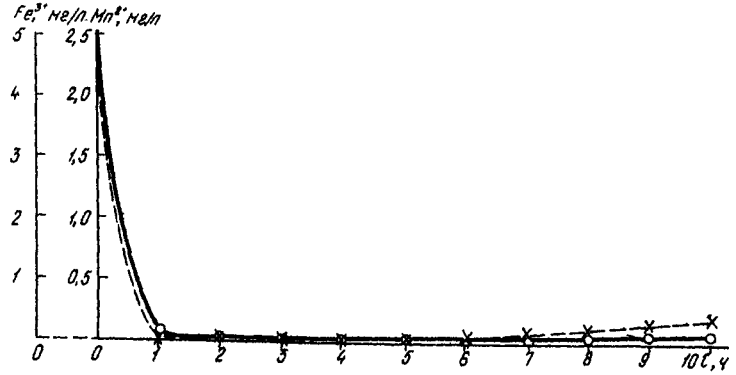


Рис. II.2. Удаление марганца и железа Fe^{2+} перманганатом калия

——— остаточное содержание марганца; — — — остаточное содержание железа

путем титрования щавелевой кислотой [4]. Особенность контроля за правильностью дозирования перманганата калия состоит в том, что он может в производственных условиях в первом приближении производиться визуально, по окраске обработанной воды. Для этого отбирали пробы воды из водяной подушки фильтра непосредственно над песком через пробоотборную трубку.

Розовато-коричневая окраска воды указывала на правильную дозу перманганата калия; розовая окраска свидетельствовала об избытке непрореагировавшего перманганата калия в воде; желтая окраска без розового оттенка указывала на то, что доза $KMnO_4$ недостаточна.

Доза перманганата калия подбиралась предварительно в лаборатории путем титрования исходной воды раствором $KMnO_4$ до появления розовато-коричневой окраски, не исчезающей в течение 10 мин.

Параллельно производили расчет стехиометрического расхода перманганата для окисления содержащихся в воде марганца и железа (2 мг реагента на 1 мг Mn^{2+} и 1,06 мг на 1 мг Fe^{2+}).

Дозы перманганата калия, установленные стехиометрическим расчетом и пробным титрованием, совпадали и составляли 9—9,5 мг/л.

Однако в процессе работы фильтра необходимая доза перманганата калия постепенно снижалась до 7—8 мг/л (на 15—20%), по-видимому, вследствие частичного окисления железа растворенным в воде кислородом, чему способствовал контакт воды с катализатором окисления — песком, покрывшимся окислами марганца.

Результаты производственных экспериментов показали, что при обработке воды перманганатом калия марганец практически полностью удаляется из воды (рис. II.2). Одновременно наблюдается также полное удаление железа.

После проведения полупроизводственных испытаний метод удаления марганца и железа перманганатом калия был внедрен в практику для предварительной подготовки воды, поступающей на электродиализную опреснительную установку.

Для увеличения фильтроцикла одновременно с раствором $KMnO_4$ в обрабатываемую воду вводится активированная кремнекислота в количестве 3—4 г/м^3. Активированная кремнекислота укрупняет хлопья окисных соединений, образующихся при окислеиии Mn^{2+} и Fe^{2+}, которые медленнее проникают в песчаную загрузку фильтров.

В данной технологии обработки воды фильтроцикл составляет 12—15 ч.

При проведении лабораторных и производственных экспериментов по обработке солоноватой воды перманганатом калия производились замеры окислительно-восстановительного потенциала.

В соответствии с формулой (II.7) и рис. II.1 для воды с солесодержанием 3000 мг/л подтверждается возможность контроля за процессом очистки воды от марганца путем измерения окислительно-восстановительного потенциала и pH среды.

Имеющийся отечественный и зарубежный опыт применения перманганата калия для удаления марганца позволяет наметить основные положения и условия для нормальной работы очистных сооружений.

Как уже отмечалось выше, марганец может содержаться как в подземных, так и в поверхностных водах. Технологические схемы очистки от марганца подземных

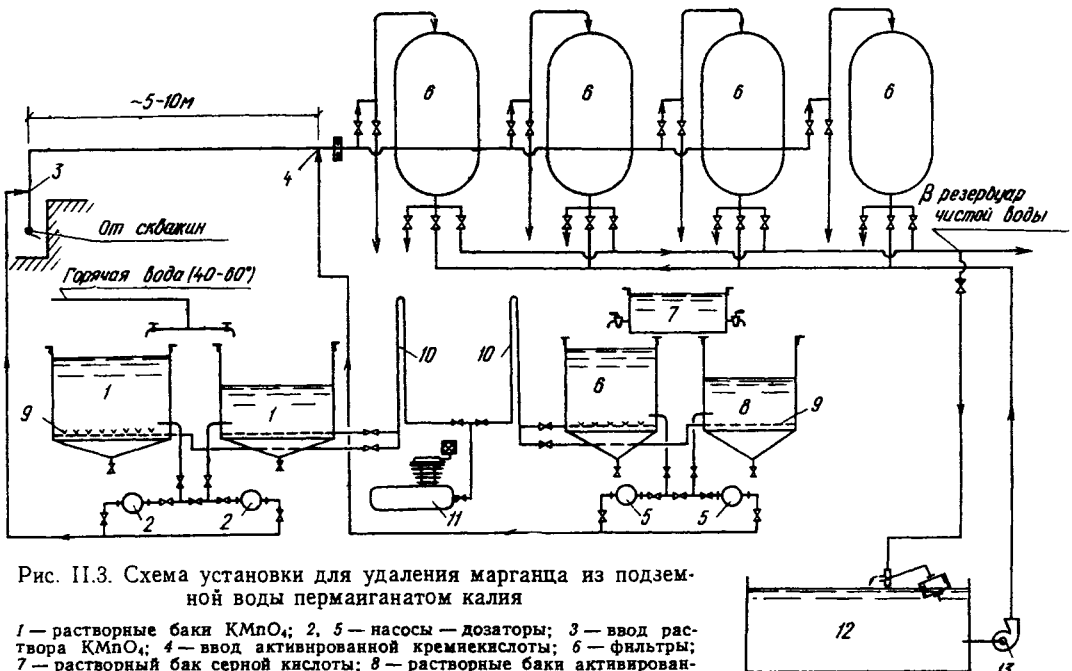


Рис. II.3. Схема установки для удаления марганца из подземной воды пермаганатом калия

1 — растворные баки $KMnO_4$; *2, 5* — насосы — дозаторы; *3* — ввод раствора $KMnO_4$; *4* — ввод активированной кремнекислоты; *6* — фильтры; *7* — растворный бак серной кислоты; *8* — растворные баки активированной кремнекислоты; *9* — перфорированные трубы; *10* — воздушная петля; *11* — компрессор; *12* — резервуар для промывной воды; *13* — промывной насос

и поверхностных вод различны. Однако обе схемы требуют наличия реагентного хозяйства, поэтому некоторые вопросы эксплуатации очистных сооружений будут общими.

Обработка воды перманганатом калия для удаления марганца может использоваться на фильтровальных станциях в дополнение к другим обычно применяемым способам обработки воды (хлорирование, коагулирование, отстаивание и др.).

Очистка воды от марганца в этом случае может применяться без изменения существующей технологической схемы водоподготовки.

Для удаления марганца из подземных вод лучше всего использовать напорные фильтры (типа Н-катионитовых), загруженные крупнозернистым песком с диаметром зерен 1—2 мм и высотой слоя 1200 мм. Схема установки представлена на рис. II.3. В воде марганец часто сопутствует железу, поэтому удаление марганца в таких случаях производят параллельно с удалением железа.

На станциях обезжелезивания воды обработка перманганатом калия может применяться для интенсификации очистки воды от марганца, при этом аэрации воды, как правило, не требуется, за исключением случаев, когда она необходима для стабилизации воды путем удаления агрессивной углекислоты.

Оптимальное сочетание обработки воды перманганатом калия с другими методами в каждом конкретном случае устанавливается путем проведения технологических испытаний на данной воде в лабораторных и производственных условиях.

Ниже приводятся рекомендации по применению перманганата калия для очистки воды от марганца, кото-

Таблица II.2. **Свойства перманганата калия**

Показатель	Норма, %, для сорта	
	1-го	2-го
Содержание $KMnO_4$, не менее	96	92
Содержание двуокиси марганца MnO_2, не более	2,5	3
Содержание сульфатов SO_4^{2-}, не более	0,4	0,8

рые могут быть использованы при проектировании и эксплуатации соответствующих установок и очистных сооружений.

Перманганат калия $KMnO_4$ выпускается в соответствии с ГОСТ 5777—71 («Калий марганцовокислый технический») двух сортов с физико-химическими показателями, приведенными в табл. II.2.

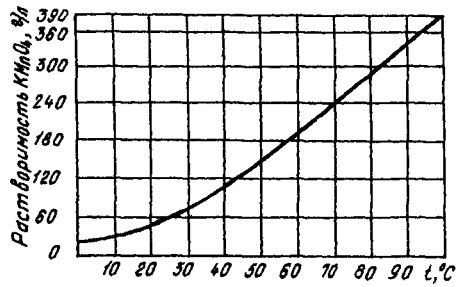


Рис. II.4. График растворимости в воде перманганата калия

Упаковывается перманганат калия в стальные барабаны массой до 60 кг или в стальные банки массой до 25 кг. Крышки барабанов и банок должны быть запаяны. В техническом перманганате калия могут быть незначительные примеси KOH и K_2CO_3, не мешающие его использованию для обработки воды.

Перманганат калия не гигроскопичен, что облегчает его хранение продолжительное время в условиях водоочистных станций.

Перманганат калия не токсичен в растворе и не образует вредных паров. При загрузке в баки в сухом виде следует избегать пыления перманганата калия, так как он действует раздражающе на слизистые оболочки людей.

Растворы перманганата калия действуют разрушающе на резину.

Для приготовления и хранения растворов перманганата калия можно применять баки железобетонные и трубопроводы из стальных, полиэтиленовых и винипластовых труб.

Растворимость перманганата калия при различных температурах показана на рис. II.4. Для ускорения растворения перманганата калия при приготовлении рабочих растворов следует применять воду с температурой 50—60 °С.

В заполненный горячей водой бак засыпают отмеренное количество перманганата калия, после чего включают устройство для интенсивного перемешивания раствора. Перемешивание можно производить сжатым воздухом, который подается через дырчатые трубы, уложенные по дну бака, либо с помощью мешалки. Интенсивность подачи воздуха для перемешивания раствора 4—5 л/(с·м^2). Продолжительность перемешивания при растворении в горячей воде 2—3 ч, а в холодной — 4—5 ч.

Концентрацию рабочего раствора можно принимать в пределах 20—30% растворимости $KMnO_4$ при данной температуре (см. рис. II.4).

При использовании горячей воды следует учитывать, что за время барботирования или перемешивания раствора и его расходования температура раствора может стать близкой к температуре воздуха в помещении реагентного хозяйства; следовательно, растворимость $KMnO_4$ может соответственно уменьшиться.

Для точного дозирования раствора перманганата калия необходимо после приготовления каждой порции раствора определять его концентрацию, так как часть засыпанного в бак реагента может не раствориться (при перемешивании барботированием воздуха часть порошка перманганата калия может остаться на дне бака между трубами).

Если условия перемешивания раствора обеспечивают каждый раз полное растворение перманганата, то концентрация раствора соответствует количеству засыпанного в бак перманганата, и аналитический контроль концентраций получаемых раствором можно производить 1 раз в два-три дня.

Концентрацию рабочих растворов перманганата калия определяют следующим образом.

Ожидаемая концентрация раствора перманганата калия C, г/л, при полном растворении засыпанного в бак порошкообразного $KMnO_4$ определяется по формуле

$$C = G/W, \qquad (II.10)$$

где G — масса засыпанного в бак перманганата калия, г; W — полезная емкость бака, л.

Отбирают из бака 10 мл приготовленного раствора, помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Затем этим раствором заполняют бюретку.

В колбу Эрленмеера вместимостью 250 мл вливают 10 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, добавляют 100 мл дистиллированной воды и 5 мл серной кислоты (1 : 3), перемешивают и доводят до кипения.

Горячий раствор щавелевой кислоты титруют залитым в бюретку раствором перманганата калия до появления слабо-розовой окраски.

Концентрацию рабочего раствора перманганата калия C, г/л, определяют по формуле

$$C = \frac{10}{b} 31{,}6, \qquad (II.11)$$

где b — объем раствора $KMnO_4$, пошедшего на титрование, мл; 31,6 г/л — содержание $KMnO_4$ в 1 н. растворе.

Место введения в обрабатываемую воду перманганата калия зависит от технологической схемы станции. На фильтровальных станциях перманганат калия следует вводить в воду до коагулирования на некотором расстоянии от места введения коагулянта.

По возможности $KMnO_4$ следует вводить на насосной станции I подъема. Если такой возможности нет и приготовление рабочего раствора $KMnO_4$ производится на водоочистной станции, рекомендуется закачивать раствор перманганата с помощью насоса-дозатора в водоводы, по которым вода подается на водоочистную станцию. Во всех случаях должно быть обеспечено быстрое и полное смешение раствора $KMnO_4$ с водой.

В целях уменьшения расхода реагента первичное хлорирование можно проводить до введения перманганата калия.

Однако в тех случаях, когда в воде содержатся органические загрязнения, образующие при хлорировании сильнопахнущие хлорпроизводные соединения (например, фенол), введение в воду перманганата обязательно должно предшествовать хлорированию.

Коагулянт и флокулянт следует добавлять в воду не менее чем через 5—10 мин после введения перманганата калия.

Для установления дозы перманганата калия производится предварительное ее лабораторное определение с последующим уточнением в условиях эксплуатации водоочистной станции.

При лабораторном определении дозы ее сначала устанавливают ориентировочно. Для этого 250 мл исходной воды, помещенной в эрленмееровскую колбу вместимо-

стью 500 мл, титруют по каплям из бюретки 0,025%-ным раствором $KMnO_4$ (250 мг $KMnO_4$ растворяют в 1 л воды, 1 мл этого раствора содержит 0,25 мг $KMnO_4$). При титровании сначала розовая окраска воды быстро переходит в желтую, при дальнейшем добавлении $KMnO_4$ появляется быстро исчезающая розовая окраска. Добавление раствора $KMnO_4$ прекращают при появлении слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 10 мин.

Ориентировочную дозу рассчитывают по формуле

$$Д_1 = 0{,}25a \cdot 4 = a, \qquad (II.12)$$

где $Д_1$ — доза $KMnO_4$, мг/л; a — количество 0,025%-ного раствора $KMnO_4$, пошедшее на титрование 250 мл исследуемой воды, мл.

Затем уточняют дозы путем обработки проб воды перманганатом калия в стеклянных цилиндрах вместимостью 0,5—1 л.

При этом необходимо с максимально возможным приближением воспроизвести намечаемую на станции последовательность обработки воды реагентами и интервалы времени между отдельными технологическими операциями. Нужно также стремиться к сохранению той температуры воды, которую она имеет при обработке на очистных сооружениях. Для этого цилиндры с водой можно устанавливать в лотках осветлителей, фильтров и т. п., погружая их на $^2/_3$ высоты в воду.

Операции могут проводиться в следующем порядке:

1) введение в цилиндры с исследуемой водой различных количеств раствора перманганата калия;

2) добавление раствора коагулянта через 10—15 мин и еще через 2—3 мин раствора полиакриламида;

3) отстаивание хлопьевидной взвеси (30—60 мин);

4) фильтрование отделенной от осадка воды через бумажный фильтр или трубку, заполненную кварцевым песком; проверка в фильтрате остаточной концентрации марганца и железа.

Опыты следует проводить параллельно в пяти-шести цилиндрах, обрабатывая пробы воды различными дозами $KMnO_4$, отличающимися друг от друга на 0,5—1 мг/л.

При этом минимальная исследуемая доза должна быть на 2—3 мг/л меньше установленной титрованием [$Д_1$ по формуле (II.12)], а наибольшая доза — на 1—2 мг/л больше $Д_1$.

Для проверки на марганец берут только те образцы фильтрованной воды, которые не имеют розовой окраски.

Для обработки воды в производственных условиях

выбирают такую дозу $KMnO_4$, при которой содержание остаточного марганца в воде составит не более 0,1 мг/л.

При обработке воды перманганатом калия на водоочистных сооружениях расход дозируемого рабочего раствора перманганата калия должен быть пропорционален расходу воды, поступающему на станцию.

Расход рабочего раствора $KMnO_4$ определяется по формуле

$$q = \frac{QД}{C \cdot 3600}, \qquad (II.13)$$

где q — расход рабочего раствора перманганата калия, л/с; Q — расход поступающей на станцию воды, м³/ч; $Д$ — доза $KMnO_4$, г/м³; C — концентрация $KMnO_4$ в рабочем растворе, г/л.

Если при переходе на вновь приготовленный раствор его концентрация отличается от ранее применявшегося, то необходимо каждый раз корректировать расход раствора, подаваемого дозатором.

Обработка воды перманганатом калия на очистных сооружениях поддается простому визуальному контролю. Сразу после введения раствора $KMnO_4$ обрабатываемая вода приобретает розовую окраску, которая постепенно переходит по мере движения воды в очистных сооружениях в оранжевую. Желательно подобрать дозу $KMnO_4$ таким образом, чтобы переход розовой окраски в оранжевую полностью завершился при подходе воды к середине отстойников и осветлителей или к водяной подушке фильтров. Для контроля нужно обеспечить возможность удобного отбора проб из различных мест отстойников, осветлителей и фильтров.

Если при работе станции зона перехода окраски переместится к началу отстойника или осветлителя или окраска в водяной подушке фильтра будет слабой, то это будет указывать на недостаточность количества подаваемого рабочего раствора $KMnO_4$ (из-за увеличения расхода воды, увеличения содержания в ней загрязнений и т. п.). Если же, наоборот, зона перехода окраски переместится к концу отстойника или к выходу воды из осветлителя или раствор в водяной подушке фильтра будет иметь розовую окраску, то количество раствора $KMnO_4$ нужно уменьшить.

3. УДАЛЕНИЕ МАРГАНЦА АЭРАЦИЕЙ С ПОДЩЕЛАЧИВАНИЕМ

Этот метод применяется обычно при обезжелезивании подземных вод, но может быть также использован в случае одновременного присутствия в воде марганца и железа.

Сущность его заключается в том, что при аэрации воды удаляется часть углекислоты и происходит насы-

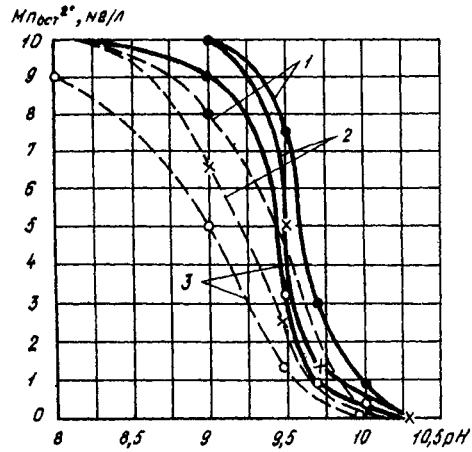


Рис. II.5. Зависимость скорости окисления двухвалентного марганца от pH воды

——— окисление кислородом воздуха; — — — окисление хлорированием; *1—3* — остаточное содержание Mn^{2+} соответственно через 15, 30 и 60 мин

щение воды кислородом воздуха. При удалении углекислоты значение pH воды возрастает, что способствует ускорению процессов окисления и гидролиза железа и частично марганца с образованием соответствующих гидроокисей железа и марганца, а также их коагуляцией.

Двухвалентный марганец медленно окисляется в трех- и четырехвалентный растворенным в воде кислородом воздуха. В отличие от двухвалентного железа подземных вод, которое достаточно быстро окисляется растворенным в воде кислородом при pH=7 ... 7,2, окисление двухвалентного марганца с практически необходимой скоростью [13] происходит при pH=9 ... 9,5 (рис. II.5).

При таких значениях pH образующаяся гидроокись марганца выпадает в осадок в виде $Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$. Растворимость этих соединений в воде при pH>7 менее 0,01 мг/л.

При фильтровании содержащей марганец аэрированной и подщелоченной воды через песчаный фильтр на поверхности зерен песка выпадает отрицательно заряженный осадок $Mn(OH)_4$, который адсорбирует положительно заряженные ионы Mn^{2+}. Эти ионы гидролизуются и реагируют с ранее выпавшим осадком, образуя постепенно Mn_2O_3 по реакции

$$Mn(OH)_4 + Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 3H_2O. \qquad (II.14)$$

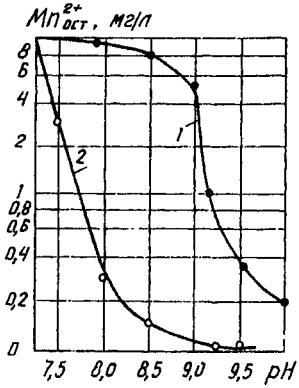


Рис. II.6. Влияние контакта воды с окислами марганца на скорость его окисления кислородом воздуха (выдержка после аэрации 60 мин, фильтрование)

1 — без применения катализатора; *2* — после контакта с $Mn(OH)_4$

Последний легко окисляется растворенным в воде кислородом по реакции

$$2Mn_2O_3 + O_2 + 8H_2O \rightarrow 4Mn(OH)_4. \qquad (II.15$$

Образующийся гидрат окиси четырехвалентного марганца снова участвует в процессе, являясь катализатором окисления марганца.

Для ускорения процесса образования пленки $Mn(OH)_4$ на поверхности зерен песка фильтра в период пуска установки целесообразно вводить в подаваемую на фильтр воду 1—3 мг/л перманганата калия.

Из графика, приведенного на рис. II.6, видно, что при контакте аэрированной воды с катализатором $Mn(OH)_4$ удаление из воды марганца до 0,1 мг/л происходит при pH=8,5, а при pH=9,5 марганец удаляется из воды почти на 100%.

При pH<7,5 даже в присутствии катализатора марганец, растворенный в воде, кислородом воздуха практически не окисляется.

Для ускорения процесса окисления марганца воду после аэрации до подачи на фильтры следует подщела-

чивать известью или содой для повышения pH воды и осветлять в осветлителях или отстойниках.

Удаление марганца подщелачиванием целесообразно применять в том случае, если одновременно требуется умягчение воды.

Если необходима только очистка воды от марганца или от железа и марганца, но не требуется ее умягчение, то подщелачивание воды до pH=10 приводит к серьезному усложнению процесса водоподготовки.

В процессе подщелачивания при высоких значениях pH происходит умягчение воды с образованием взвесей $CaCO_3$ и $Mn(OH)_2$. Для задержания этих взвесей, а также выделившейся гидроокиси марганца нужны осветлители или отстойники.

Вода, поступающая на фильтры после осветлителей или отстойников, нестабильна, в результате чего в фильтрах может происходить обрастание песка карбонатом кальция.

Наконец, завершать очистку нередко приходится подкислением воды для предотвращения зарастания труб карбонатом кальция и доведения pH воды до значения, требуемого ГОСТ 2874—73 «Вода питьевая».

Поэтому очистку воды от двухвалентного марганца подщелачиванием можно применять только в том случае, если одновременно требуется умягчение воды известью или содой. При умягчении воды реагентами одновременно с удалением марганца снижается жесткость воды. В умягченной известкованием воде содержание марганца не превосходит 0,02 мг/л.

Из поверхностных вод марганец обычно удаляют путем обработки сернокислым железом и подщелачиванием воды известью до pH=9,5 ... 10. При этом большая часть выделившегося марганца задерживается в отстойниках или в осветлителях, а остальная его часть — на фильтрах.

Вследствие возможного глубокого проникания гидроокиси марганца в толщу загрузки фильтров толщину слоя песка в фильтрах следует принимать не менее 1500 мм.

4. ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ МАРГАНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ

Как уже указывалось выше, скорость окисления двухвалентного марганца растворенным в воде кислородом в значительной степени зависит от pH воды. При pH<8

без катализатора окисления двухвалентного марганца практически не происходит. Катализаторами процесса окисления Mn^{2+} являются высшие окислы марганца.

Процесс окисления двухвалентного марганца в трех- и четырехвалентный резко ускоряется, если аэрированную воду фильтруют через контактный фильтр, загруженный дробленым природным минералом пиролюзитом $MnO_2 \cdot H_2O$, либо через обычный кварцевый песок, предварительно обработанный окислами марганца («черный песок»). Пиролюзит и «черный песок» в данном случае играют роль катализаторов, ускоряющих процесс окисления марганца.

В ряде стран, в том числе в США [6, 11, 16], в свое время получил довольно широкое распространение метод удаления марганца из воды с помощью марганцевого катионита.

Марганцевый катионит приготовляется из любого катионита в натриевой форме путем последовательного пропуска через него раствора хлористого марганца и перманганата калия.

Происходящие при этом процессы можно представить следующими реакциями:

$$2Na\,[Кат] + MnCl_2 \rightarrow Mn[Кат]_2 + Na^+ + Cl^-; \qquad (II.16)$$

$$Mn[Кат] + Me^+ + KMnO_4 \rightarrow 2Me[Кат] + 2MnO_2, \qquad (II.17)$$

где Me — катион Na^+ или K^+.

Из приведенных реакций видно, что перманганат калия окисляет марганец с образованием окислов марганца, которые осаждаются в виде пленки на поверхности зерен катионита.

Регенерируют катионит, точнее, восстанавливают пленку на нем раствором перманганата калия.

По данным Вильмарта [16], расход $KMnO_4$ на регенерацию марганцевого катионита составляет 0,6 г на 1 г удаленного марганца. Содержание марганца описанным методом снижается до 0,1 мг/л.

Если в воде содержатся железо и марганец, то для снижения расхода $KMnO_4$ рекомендуется на фильтр с марганцевым катионитом подавать воду после ее обезжелезивания, чтобы этот фильтр в основном задерживал марганец, который труднее удаляется из воды, чем железо.

Способ удаления марганца с помощью марганцевого катионита в отечественной практике водоподготовки не нашел применения из-за его высокой стоимости.

5. УДАЛЕНИЕ МАРГАНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Марганец может быть удален из воды окислением его в Mn^{3+} хлорированием, озонированием, обработкой воды двуокисью хлора. Скорость окисления Mn^{2+} хлором зависит от pH воды. Исследования, проведенные ВНИИ ВОДГЕО [5], показали, что хлор окисляет Mn^{2+} при pH=7 за 60—90 мин всего на 50%.

При повышении pH воды до 8 путем подщелачивания ее известью процесс окисления Mn^{2+} хлором проходит более глубоко и за 60—90 мин завершается полностью. При этом остаточное содержание марганца в воде составляет 0,05—0,1 мг/л. Если в воде содержатся аммонийные соли, то окисление Mn^{2+} начинается только после связывания всех содержащихся в воде аммонийных соединений в хлорамины и появления в воде свободного хлора. Расход хлора на окисление 1 мг марганца в отсутствие NH_4^+ составляет 1,3 мг; при наличии в воде аммонийных солей расход хлора увеличивается на величину, которая требуется для образования и окисления хлораминов.

Двуокись хлора ClO_2 и озон O_3 окисляют Mn^{2+} при pH=6,5 ... 7 за 10—15 мин. На окисление 1 мг Mn^{2+} расходуется 1,35 мг ClO_2 или 1,45 мг O_3.

Из перечисленных окислителей наибольшее практическое применение для очистки воды от Mn^{2+} имеет хлор. Однако эффективность окисления Mn^{2+} может быть высокой только при значениях pH=8 ... 8,5, что чаще всего требует подщелачивания воды. Включение в технологическую схему таких реагентов, как известь или сода, значительно усложняет эксплуатацию очистных сооружений.

Озон и двуокись хлора — сильные и эффективные окислители, однако для их применения требуются сложные в строительстве и эксплуатации установки, а поэтому в отечественной практике водоподготовки для очистки воды от марганца они не нашли применения.

Марганец может быть удален из воды с помощью биохимического процесса. Сущность его заключается в том, что на песке фильтра высеивается особый вид марганце-

потребляющих бактерий типа Metallogenium personatum, Caulococeus manganifer, Bacteria manganicus. Эти бактерии в процессе своей жизнедеятельности поглощают из воды марганец. Отмирающие бактерии образуют на зернах песка пористую массу, содержащую большое количество окиси марганца, которая служит катализатором процесса окисления марганца. Этот метод удачно был применен в ГДР. При подаче в водопроводную сеть Дрездена воды, содержащей марганец, наблюдалось интенсивное обрастание стенок водопроводных труб марганцепотребляющими бактериями. Для удаления марганца из воды ее пропускали через напорные фильтры, которые были загружены грубозернистым песком с диаметром зерен ~3 мм. Песок был засеян небольшим количеством марганцепотребляющих бактерий. При скорости фильтрования до 30 м/ч эти фильтры уже в течение нескольких лет полностью удаляют из воды марганец. Развитие биообрастаний в трубопроводах прекратилось [7].

В ГДР в этом направлении проводятся дальнейшие исследования [19]. Подробно описывается применение этого метода для очистки артезианской воды, содержащей марганец от 0,2 до 1 мг/л и железо от 1 до 1,2 мг/л. Установка состоит из двух фильтров, загруженных песком высотой слоя 1,5 м. Поверхность песка засеяна бактериями типа Caulococeus manganifer, способными перерабатывать железо и марганец. При работе фильтров со скоростью 5—30 м/ч достигается полное удаление из воды марганца и железа.

Таким образом, рассмотрение методов удаления марганца из природных вод показывает, что наиболее эффективна обработка воды перманганатом калия.

При применении этого реагента не требуется сложного оборудования, и дозирование его на очистных сооружениях поддается простому визуальному и химическому контролю.

Обработка воды перманганатом калия для удаления марганца из поверхностных вод очень легко вписывается в существующие схемы очистки воды и может проводиться в дополнение к другим, обычно применяемым на водоочистных станциях способам обработки воды.

Простота и эффективность обработки воды перманганатом калия дает основания рекомендовать этот метод для очистки природных вод от марганца или железа и марганца при совместном их присутствии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексин О. А. Основы гидрохимии. М., Гостехиздат, 1953.
2. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф., Макаренко З. Н. Технология применения перманганата калия при очистке воды.— «Жилищное и коммунальное хозяйство», 1971, № 9.
3. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф., Макаренко З. Н. Применение перманганата калия для устранения привкусов и запахов воды.— «Экспресс-информация. Обводнение и сельскохозяйственное водоснабжение». М., ЦБНТИ, 1967, № 8.
4. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф., Макаренко З. Н. Временные рекомендации по применению перманганата калия в условиях водоочистных станций для устранения привкусов и запахов воды. М., изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1968.
5. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф. Очистка воды от марганца обработкой перманганатом калия.— В сб.: Труды ВНИИ ВОДГЕО, М., изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1974.
6. Кастальский А. А., Минц Д. М. Подготовка воды для промышленного и питьевого водоснабжения. М., «Высшая школа», 1962.
7. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных вод. М., Стройиздат, 1971.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1971.
9. Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 1. М., «Химия», 1965.
10. Невская А. И. В сб.: Труды Казахского института эпидемиологии, микробиологии и гигиены, т. III, 1958; т. IV, 1960.
11. Copper D. O. Removal of Iron and Manganese.— Water Sewage Works, 1969, № 28; Reference number, p. 68.
12. Komal Apolinary. «Zesz. nauk Politechn. Wroclawsk.», 1969, № 213.
13. Nordell E. Watertreatment for industrial and other uses.— «Sec. ed. Reinhold Publishing Corp.», 1961, № 4.
14. Reidies A., Mack E. Die Verwendung von Kaliumpermanganat in der Wasseraufbereitung in den USA.— «Von Wasser», 1963, Bd. 30, 81.
15. Svehnicka M. «Gaz, woda i techn. sanit.», 1969, 43, № 9, 314—316.
16. Wilmarth W. A. Removal of iron, manganese and sulfides.— «J. Water Wastes Eng.», 1968, 5, 54.
17. Zakrzewski J. «Gas, woda i techn. sanit.», 1969, 43, № 10, 348—353.
18. JAWWA., 1969, № 4, p. 57 (реклама фирмы «Permutit»).
19. Zudemann D., Hasselbarth U. Die biologische Enteisenung und Entmanganung.— «Von Wasser», 1971, Bd. 38.

Глава III

ОБЕСФТОРИВАНИЕ ВОДЫ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Фтор — чрезвычайно активный металлоид, он образует соединения с большинством элементов. Многие из этих соединений исключительно устойчивы. Фтор широко распространен в природе. Он находится в минералах, рудах, почвах, атмосфере, природных водах, растительных и животных организмах.

Повсеместное распространение растворимых фторсодержащих соединений в породах и почвах обусловливает наличие фтора в природных водах, используемых для питьевого водоснабжения.

Содержание фтора в природных водах Советского Союза колеблется в широких пределах (от 0,01 до 12 мг/л) и связано в известной степени с растворимостью его соединений.

Низкие концентрации фтора встречаются в большинстве поверхностных источников водоснабжения — реках, озерах, водохранилищах.

Произведенные в СССР и за рубежом исследования приводят к выводу, что в подавляющем большинстве случаев в воде рек и других открытых водоемов концентрация фтор-иона не превышает 0,3—0,4 мг/л [3].

Данные ряда исследователей показывают, что в большинстве открытых водоемов РСФСР, в том числе в Волге, Дону, Каме, Тоболе, Урале, Лене, Иртыше, Ангаре, обнаружено в 82,2% проб 0,3 мг/л фтора, в 13,9% проб — от 0,3 до 0,5 мг/л и в 3,2% — от 0,5 до 0,8 мг/л [3].

Однако не все поверхностные водоемы содержат низкие концентрации фтора.

Высокие концентрации фтора наблюдаются в воде открытых водоемов Казахской ССР (до 11 мг/л) и Азербайджанской ССР (до 3,5 мг/л).

В ряде случаев высокое содержание фтора в поверхностных водоемах может быть следствием загрязнения водоема производственными сточными водами.

Исследования показали, что соединения фтора можно отнести к стабильным ингредиентам производственных стоков и что практически нельзя рассчитывать на самоочищение водоемов от соединений фтора.

Установлено также, что речной ил не обладает сорбционной способностью по отношению к фтору. Понижение концентрации фтора в речной воде может произойти почти исключительно за счет разбавления стоков в водоеме. Концентрации фтора в воде из артезианских скважин более или менее постоянны и достигают значений, превышающих ПДК (1,5 мг/л).

Так, в артезианских скважинах УССР максимальная концентрация фтора достигает 9 мг/л. Большая концентрация фтора (до 12 мг/л) обнаружена в артезианских водах Молдавской ССР. В артезианских водах РСФСР высокие концентрации фтора наблюдаются в Рязанской, Московской, Калининской и других областях. В этих районах в 52% скважин было обнаружено более 1 мг/л фтора при максимальной концентрации 6—10 мг/л [3]. В подмерзлотной воде из скважин Якутской АССР концентрация фтора достигает 2—4 мг/л.

Следует также отметить наличие высоких концентраций фтора в воде колодцев, которые часто являются единственным источником водоснабжения в сельской местности в СССР.

Вода загрязнена фтором в большинстве стран мира, в том числе в США, где несколько миллионов человек пользуются водой, содержащей фтор от 1 до 2 мг/л, не менее 1 млн. человек — водой с концентрацией фтора от 2 до 5 мг/л и несколько десятков тысяч человек — водой с концентрацией фтора, превышающей 5,1 мг/л.

Из европейских стран наиболее высокие концентрации фтора в питьевой воде обнаружены в Испании; в окрестностях Толедо имеются источники водоснабжения, содержащие около 22 мг/л фтора.

Наибольшее содержание фтора (4,5—5,5 мг/л) найдено в подземных водах некоторых районов Англии.

В Италии имеются воды с концентрацией фтора 7 мг/л; в Индии в питьевых водах встречается фтора от 2 до 6 мг/л, редко до 13 мг/л.

Избыток фтора в питьевой воде (более 1,5 мг/л) при длительном ее употреблении вызывает у населения флюороз — болезнь, известная под названием «гипоплазия», или крапчатость эмали зубов. Особенно сильно страдают

от этой болезни дети в период смены у них молочных зубов на постоянные. При гипоплазии зубы сначала теряют свой блеск, становятся матово-белыми; потом на их поверхности появляются желтые пятна, которые затем темнеют и становятся черными. Начинается разрушение эмали зубов, не поддающееся лечению.

В районах, где в питьевой воде содержится очень мало йода, повышенное содержание в ней фтора может вызывать заболевание щитовидной железы, поскольку фтор вытесняет в тканях щитовидной железы йод.

Поэтому, согласно требованиям ГОСТ 2874—73 «Вода питьевая», установлено предельно допустимое содержание фтора в питьевой воде 1,5 мг/л. Оптимальной считается концентрация около 1 мг/л.

В связи с указанным в тех случаях, когда концентрация фтора в питьевой воде превышает 1,5 мг/л, воду необходимо обесфторивать.

Обычные методы осаждения фтор-иона в виде осадков малорастворимых фторидов для обесфторивания питьевой воды не могут быть применены вследствие того, что растворимость наименее растворимых фторидов во много раз превышает допустимую концентрацию фтор-иона в питьевой воде (табл. III.1).

Таблица III.1. **Растворимость солей фтора в воде**

Соединение	Растворимость в воде при 20° С, мг/л	
	соли	фтора
Фтористый кальций	15,6	7,7
» магний	74,5	44,2
» свинец	640	99
» барий	1330	290

Обесфторивание воды пока еще является одним из относительно сложных методов водоподготовки.

Не случайно, что в США в настоящее время около 4,2 млн. человек получают питьевую воду с повышенным содержанием фтора. В 712 населенных пунктах с населением 1,8 млн. человек содержание фтора в питьевой воде вдвое превышает допустимую концентрацию. Несмотря на то что природные воды с повышенным содержанием фтора имеют значительное распространение, число действующих установок по обесфториванию воды за рубежом, а также в Советском Союзе весьма невелико. Это до некоторой степени объясняется тем, что гигиенисты

лишь недавно стали предъявлять жесткие требования к содержанию фтора в питьевой воде, а также высокой стоимостью методов обесфторивания воды.

Существующие в настоящее время методы обесфторивания воды можно объединить в две основные группы.

Первая группа включает в себя методы ионного обмена на селективных в отношении фтора ионитах — активированной окиси алюминия, гидроксилапатите, сильноосновных анионитах, а также магнезиальных сорбентах и активированных углях. Методы ионного обмена являются более эффективными при обесфторивании подземных вод, не нуждающихся в других видах очистки.

Ко второй группе относятся сорбционные методы. Они основаны на сорбции фтора свежевыделенными осадками гидроокиси магния и алюминия и фосфата кальция. Сорбционные методы целесообразно применять для обесфторивания поверхностных вод, когда одновременно с обесфторированием требуется осветление и обесцвечивание воды. Они также могут быть использованы и для очистки подземных вод в случае необходимости их одновременного умягчения (реагентным способом) и обесфторивания.

2. ИОНООБМЕННЫЕ МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ФТОРА ИЗ ВОДЫ

Обесфторивание воды с помощью зернистой активированной окиси алюминия. Многочисленные исследования и практика эксплуатации показали, что наилучшие результаты по удалению фтора из подземных вод достигаются при использовании активированной окиси алюминия.

Данный метод впервые был исследован Боруффом [10], который показал, что сорбционная способность активированной окиси алюминия достигала примерно 1,35 мг F^- на 1 г материала. Регенерация производилась 2%-ным раствором NaOH.

Своп н Хесс [16] для удаления из воды фтора использовали активированную окись алюминия, которая в США выпускается под названием «дефлюорит». Емкость поглощения «дефлюорита» составляет 1,15 кг на 1 $м^3$ сорбента.

Дальнейшие исследования, проведенные Савинелли и Блеком [14] в США и И. Э. Апельциным и Е. Ф. Золо-

товой [1, 6] в Советском Союзе, показали возможность регенерации активированной окиси алюминия сернокислым алюминием взамен раствора едкого натра. При этом емкость поглощения составляла 2—2,5 мг F^- на 1 г окиси алюминия, т. е. была значительно выше, чем при регенерации раствором едкого натра.

В результате исследований [1, 6, 14] было установлено, что в процессе обесфторивания воды активирован-

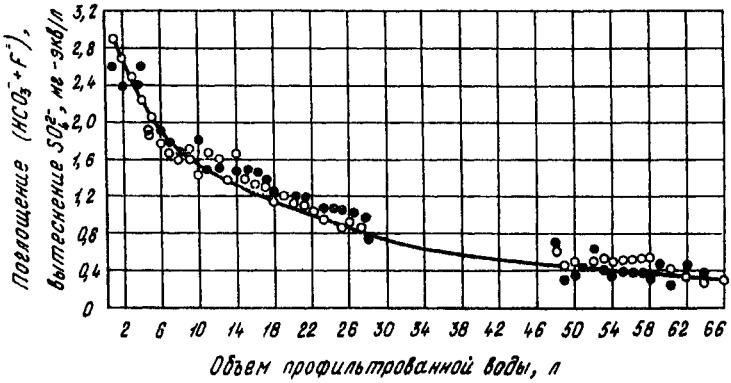


Рис. III.1. График эквивалентности обмена $F^-+HCO_3^-$ на SO_4^{2-} при фильтровании через активированную окись алюминия
Точки — поглощение F^- — HCO_3^-; кружки — вытеснение SO_4^{2-}

ная окись алюминия действует как анионит, заряженный при регенерации сернокислым алюминием обменными ионами SO_4^{2-}. Обмен между ионами SO_4^{2-} и F^- происходит по следующей схеме:

$$[Ан]_2SO_4 + 2F^- \rightarrow 2[Ан]F + SO_4^{2-}. \qquad (III.1)$$

Одновременно в ионном обмене участвуют ионы HCO_3^- и в незначительной степени ионы Cl^-:

$$[Ан]_2SO_4 + 2HCO_3^- \rightarrow 2[Ан]HCO_3 + SO_4^{2-}. \qquad (III.2)$$

Однако поглощение ионов F^- активированной окисью алюминия происходит в значительно большей степени, чем ионов HCO_3^-, несмотря на более высокую концентрацию последних в воде, что свидетельствует о селектив-

ных свойствах активированной окиси алюминия по отношению к фтор-иону.

Исследованиями, проведенными во ВНИИ ВОДГЕО [1, 6], установлено, что повышение концентрации ионов SO_4^{2-} в обесфторенной воде эквивалентно уменьшению суммы ионов $HCO_3^- + F^-$.

На рис. III.1 представлен график эквивалентности обмена $HCO_3^- + F^-$ на SO_4^{2-}, из которого видно, что кривая поглощения $HCO_3^- + F^-$ совпадает с кривой вытеснения из сорбента SO_4^{2-}.

Эквивалентность обмена $HCO_3^- + F^-$ на SO_4^{2-} подтверждает указанное выше действие активированной окиси алюминия, как селективно действующего по отношению к фтор-иону анионита. Концентрация сульфатионов в обесфторенной воде в соответствии с указанными реакциями обмена увеличивается.

Согласно экспериментальным данным, при содержании в воде 5 мг/л фтора и бикарбонатной щелочности до 4 мг-экв/л содержание ионов SO_4^{2-} в фильтрате увеличивается на 1,5—2 мг-экв/л [6].

Обогащение воды сульфатами в процессе обесфторивания воды необходимо учитывать при проектировании обесфторивающих установок, имея в виду, что содержание сульфатов в питьевой воде в соответствии с ГОСТ 2874—73 «Вода питьевая» не должно превышать 500 мг/л. В процессе обесфторивания происходит изменение показателей качества воды (рис. III.2).

Из графика следует, что щелочность в начале фильтроцикла снижается с 4 до 2 мг-экв/л и постепенно возрастает до первоначального значения. Соответственно концентрация SO_4^{2-} в начале цикла повышается в среднем на 2—2,4 мг-экв/л и постепенно уменьшается в соответствии с возрастанием концентрации бикарбонатных ионов.

Продолжительность фильтроцикла определяется снижением концентрации ионов F^- в фильтрате до 1,5 мг/л и в данном эксперименте составляет 44 ч.

Контрольные химические анализы показали, что концентрация в воде ионов Cl^-, Ca^{2+} и Mg^{2+} не изменяется.

В 1960—1961 гг. ВНИИ ВОДГЕО [5, 6] были проведены пусконаладочные и исследовательские работы на опытно-эксплуатационной установке по удалению фтора

из артезианской воды, используемой для питьевого водоснабжения.

Обесфторивающая установка производительностью 1200—1500 м³/сут состояла из двух фильтров, баков для приготовления регенерационного раствора сернокислого

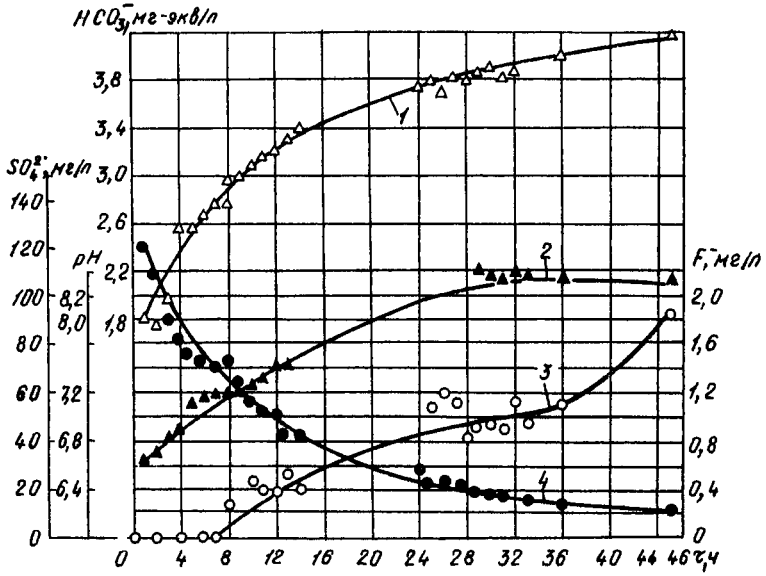


Рис. III.2. Изменение pH, концентрации F^-, HCO_3^- (щелочности) и SO_4^{2-} в течение фильтроцикла

1 — щелочность фильтрата (щелочность исходной воды 4 мг-экв/л); *2* — pH фильтрата (pH исходной воды равно 8); *3* — содержание фтора (содержание F^- в исходной воде 3 мг/л); *4* — содержание SO_4^{2-} (содержание SO_4^{2-} в исходной воде 5 мг/л)

алюминия, насосов и системы трубопроводов с запорными задвижками (рис. III.3).

В качестве фильтров использованы обычные Н-катионитовые фильтры высотой 4,97 м, диаметром 2,5 м и площадью 4,8 м². Фильтры загружались активированной окисью алюминия отечественного изготовления. Высота слоя загрузки составляла 2 м (что соответствует 4,8 т при насыпной плотности активированной окиси алюминия 0,5). До включения фильтров в работу активированную окись алюминия отмывали от пыли и мелких фрак-

ций, затем регенерировали 1—1,5%-ным раствором сернокислого алюминия из расчета 30 кг $Al_2(SO_4)_3$ на 1 кг поглощенного фтора.

После проведения рабочего цикла расход сернокислого алюминия для регенерации повышали до 40—50 кг на 1 кг сорбированного фтора. Регенерацию проводили со скоростью фильтрования раствора $Al_2(SO_4)_3$ 2,5—3 м/ч.

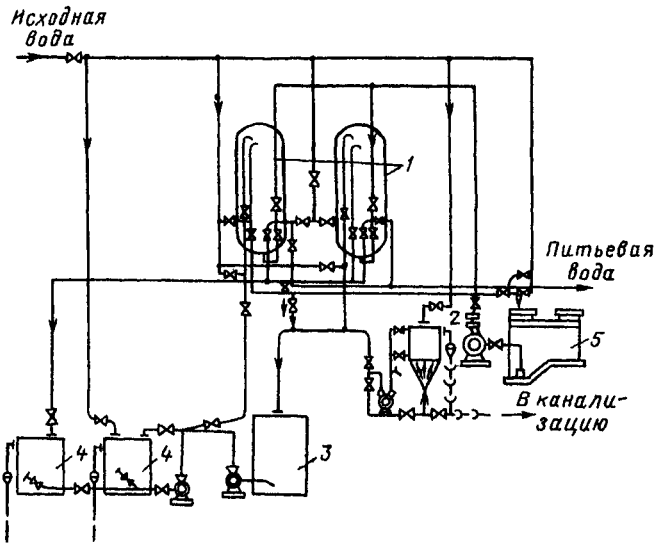


Рис. III.3. Схема установки для обесфторивания воды

1 — фильтры; *2* — бак для приготовления сернокислого алюминия концентрацией 8—10%; *3* — бак для хранения осветленного концентрированного раствора сернокислого алюминия; *4* — баки для приготовления 1—1,5%-ного раствора сернокислого алюминия; *5* — резервуар для повторного использования воды при взрыхлении загрузки

Промывку сорбента после регенерации производили при подаче воды снизу вверх с интенсивностью 3,5—5 л/(с·м²). Такая же интенсивность была принята при взрыхлении сорбента.

В процессе обесфторивания скорость фильтрования воды составляла 5 м/ч. Обесфторениую воду смешивали с исходной для получения концентрации фтора до 1—1,5 мг/л.

Исследования, проведенные на обесфторивающей установке, показали, что при содержании в поступающей на фильтр воде фтора 2,6—3,1 мг/л и скорости фильтро-

вания 5 м/ч фильтроцикл составляет 8 сут. Регенерацию окиси алюминия производили один раз в 8 сут.

При скоростях фильтрования 8 и 10 м/ч фильтроцикл снижается соответственно до 5 и 3 сут.

Содержание фтора в обесфторенной воде составляет 0,07—0,2 мг/л вначале обесфторивания с постепенным повышением его на восьмые сутки до 1,5 мг/л.

Рабочая емкость поглощения составляет 1,95 кг фтора на 1 т активированной окиси алюминия. Исследования подтвердили вывод, сделанный в результате лабораторных экспериментов, что активированная окись алюминия действует как анионит, заряженный при регенерации обменными ионами SO_4^{2-}.

В процессе фильтрования воды со фтором через активированную окись алюминия происходит поглощение из воды фтора и ионов HCO_3^- и вытеснение ионов SO_4^{2-}. Увеличение количества ионов SO_4^{2-} эквивалентно уменьшению суммы ионов $HCO_3^- + F^-$ в фильтрате.

В обесфторенной воде несколько изменяется солевой состав: уменьшаются щелочность и содержание фторионов и увеличивается содержание сульфатов в воде. Общее солесодержание обесфторенной воды уменьшается с 820 до 770 мг/л. Обесфторенную воду перед подачей ее потребителю обеззараживают хлором дозой 0,5—0,7 мг/л.

После проведения исследований обесфторивающая установка была введена в эксплуатацию.

Работы по обесфториванию воды, проведенные ВНИИ ВОДГЕО, позволили установить основные расчетные параметры, необходимые при проектировании и эксплуатации обесфторивающих установок с использованием активированной окиси алюминия [7].

Обесфторивание воды можно производить в открытых или в напорных фильтрах (типа Н-катионитовых) с трубчатым дренажем с нарезными щелями, выполненным из материалов, стойких против коррозии (винипласт, нержавеющая сталь и др.), или с дренажем из щелевых колпачков, желательно фарфоровых.

Для более равномерной работы дренажа непосредственно на колпачки следует уложить кварцевый песок высотой слоя 100—150 мм и крупностью зерен 2—4 мм, а затем активированную окись алюминия.

Загружаемая в фильтры активированная окись алюминия должна быть в виде зерен крупностью 1—3 мм. Плотность такой фракции в среднем равна 0,5 т/м^3.

Высота слоя активированной окиси алюминия в напорных фильтрах принимается 2 м (при содержании фтора в воде до 5 мг/л) и 3 м (при содержании 8—10 мг/л фтора). В открытых фильтрах высота слоя окиси алюминия принимается соответственно 2—2,5 м.

Для расширения материала при взрыхлении в фильтре над его слоем должна быть предусмотрена водяная подушка. Высота последней от верха материала до кромки промывных желобов (или сборной воронки в напорном фильтре) должна обеспечивать расширение слоя активированной окиси алюминия на 50% его рабочей высоты и, кроме того, должен оставаться запас высоты, равный 200 мм.

В связи с тем что активированная окись алюминия регенерируется кислым раствором сернокислого алюминия, внутренняя поверхность фильтров должна иметь защитное антикоррозионное покрытие из материала, допущенного органами Государственного санитарного надзора для устройств и сооружений питьевого водоснабжения. Материалом для покрытия напорных металлических фильтров может служить лак ВХЛ-400.

Внутреннюю поверхность открытых железобетонных фильтров можно штукатурить кислотоупорным цементом или облицовывать метлахской плиткой с заделкой швов кислотоупорным материалом. Скорость фильтрования воды через активированную окись алюминия при нормальном режиме должна быть не более 6 м/ч, при выключении одного из фильтров на регенерацию — не более 8 м/ч. В составе установки должно быть не менее двух фильтров.

Потеря напора в фильтре (открытом и напорном) принимается 0,7 м на 1 м фильтрующей загрузки при скорости фильтрования 6 м/ч и 1 м на 1 м загрузки при скорости фильтрования 8 м/ч.

Как видно из рис. III.4, фильтрат, получаемый на обесфторивающей установке в течение первых 40—50% фильтроцикла, содержит фтор в пределах 0,1—0,2 мг/л, а затем его концентрация постепенно повышается.

Целесообразно проводить цикл до тех пор, пока фильтр будет давать воду с содержанием фтора до 1 мг/л (оптимальная концентрация) или до 1,5 мг/л (допустимая концентрация).

В продолжение той части фильтроцикла, когда содержание фтора в фильтрате менее оптимальной кон-

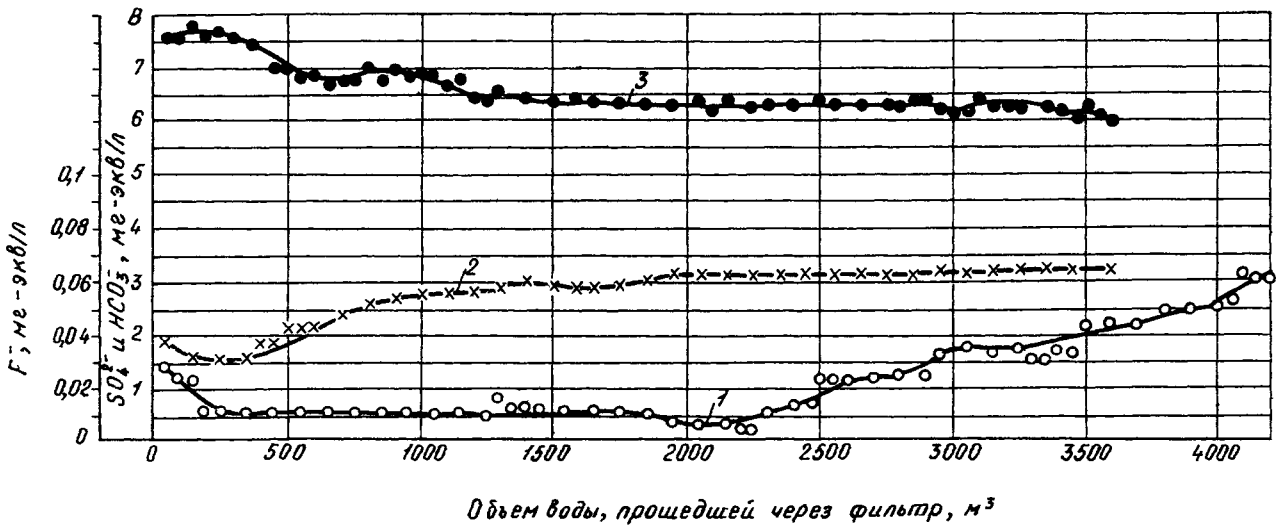


Рис. III.4. Изменение содержания F^-, HCO_3^-, SO_4^{2-} в процессе обесфторнвания воды

1 — содержание фтора; *2* — щелочность; *3* — содержание SO_4^{2-}

центрации, следует подмешивать к фильтрату необесфторенную исходную воду.

Продолжительность фильтроцикла определяется по формуле

$$T = \frac{FHE}{q(C_1 - C_2/3)}, \qquad \text{(III.3)}$$

где T — продолжительность фильтроцикла, ч; F — площадь одного фильтра, м²; H — высота слоя активированной окиси алюминия, м; E — рабочая емкость поглощения фтора активированной окисью алюминия, принимаемая равной 900—1000 г фтора на 1 м³ находящегося в фильтре материала (в разбухшем и гидравлически рассортированном состоянии); q — расход воды, поступающей на фильтр, м³/ч; C_1 — содержание фтора в исходной воде, г/м³; C_2 — средняя концентрация фтора в фильтрате при работе фильтра до предельно допустимой концентрации фтора в обесфторенной воде в конце фильтроцикла (C_2 можно принимать 0,5—0,6 мг/л).

По окончании каждого фильтроцикла (перед регенерацией) загрузку фильтра следует подвергать взрыхлению током воды, подаваемой снизу вверх с интенсивностью 4—5 л/(с·м²). Взрыхление загрузки необходимо для предупреждения слеживания материала и для удаления пылевидных измельчившихся частиц.

Для взрыхления можно использовать последнюю четверть объема воды от отмывки активированной окиси алюминия после регенерации, накопленную в резервуаре повторного использования воды.

По окончании фильтроцикла регенерация активированной окиси алюминия производится 1—1,5%-ным раствором сернокислого глинозема в пересчете на $Al_2(SO_4)_3$.

Во избежание устройства громоздких баков для разбавленного раствора можно готовить 10—17%-ный раствор сернокислого глинозема [по $Al_2(SO_4)_3$] и подавать его в фильтр через эжектор, в котором этот раствор будет разбавляться эжектируемой водой до нужной концентрации.

Расход сернокислого глинозема следует принимать из расчета 40—50 кг $Al_2(SO_4)_3$ на 1 т фтора, задержанного окисью алюминия.

Расход сернокислого глинозема на одну регенерацию P, кг, определяется по формуле

$$P = \frac{W(C_1 - C_2/3)Д}{10b}, \qquad \text{(III.4)}$$

где W — количество воды, профильтрованной за один фильтроцикл, м³; $Д$ — доза $Al_2(SO_4)_3$, г на 1 г поглощенного фтора, принимается равной 40—50 г/г F^-; b — содержание $Al_2(SO_4)_3$ в техническом сернокислом глиноземе, %.

Активированную окись алюминия регенерируют путем пропуска раствора сернокислого глинозема сверху вниз со скоростью 2—2,5 м/ч.

Последняя порция раствора сернокислого глинозема (примерно 25% общего количества раствора) может быть использована повторно для следующей регенерации. При этом на фильтр следует подавать ранее использованный раствор, а затем свежеприготовленный.

После регенерации отмывают окись алюминия от регенерационного раствора и продуктов регенерации (вытесненного фтора). Отмывку производят путем подачи воды на фильтр снизу вверх с интенсивностью 4—5 л/(с·м^2). Полноту отмывки лучше всего контролировать по содержанию в промывной воде алюминия; отмывку заканчивают, когда в промывной воде содержатся лишь следы алюминия, определяемые качественной реакцией. Сточные воды после регенерации и отмывки сорбента имеют кислую реакцию (pH=4...5) и содержат сернокислый алюминий и фтор, вытесненный из сорбента в процессе регенерации. Вопрос о возможности выпуска этих сточных вод в водоемы в каждом отдельном случае требует согласования с Госсанинспекцией. При невозможности выпуска сточных вод в водоемы их очищают одним из следующих способов:

1) применение накопителей, в качестве которых могут быть использованы балки, пруды, а также искусственные емкости;

2) нейтрализация кислых сточных вод известью с доведением pH воды до 7,2—7,5. Выделившийся при этом осадок $Al(OH)_3$ с сорбированным на нем фтором осаждается в отстойниках. После отстаивания осадок обезвоживается на специальных площадках намораживания либо сбрасывается в накопители. Вода, отделившаяся после отстаивания и уплотнения замороженного осадка, сбрасывается в водоем. При наличии в такой воде фтора необходимо учитывать концентрацию его в водоеме после смешения воды.

В процессе фнльтрования воды через активированную окись алюминия к обесфторенной воде следует в общую линию фильтрата постоянно добавлять исходную воду, поддерживая концентрацию фтора в смешанной воде в пределах 0,8—1 мг/л.

Количество добавляемой исходной воды устанавливается в соответствии с периодическими анализами на

содержание фтора в общем фильтрате установки. Количество добавляемой воды (% от общего расхода очищенной воды) определяется по формуле

$$n = \frac{C_{\text{смеш}} - C_{\text{ф}}}{C_{\text{исх}} - C_{\text{ф}}} 100, \qquad \text{(III.5)}$$

где $C_{\text{смеш}}$ — заданная концентрация фтора в смешанной воде, направляемая потребителям, мг/л; $C_{\text{ф}}$ — концентрация фтора в общем фильтрате обесфторенной воды, мг/л; $C_{\text{исх}}$ — содержание фтора в исходной воде, мг/л.

По окончании рабочего цикла фильтра для характеристики работы активированной окиси алюминия можно приближенно рассчитать рабочую емкость поглощения фтора по формуле

$$E = \frac{W(C_1 - C_2)}{FH}, \qquad \text{(III.6)}$$

где E — емкость поглощения фтора активированной окисью алюминия, г/м³; W — количество воды, прошедшее за фильтроцикл, м³; C_1 — коицентрация фтора в исходной воде, г/м³; C_2 — средияя концентрация фтора в обесфтореиной воде, г/м³; F — площадь фильтра, м²; H — высота слоя активнрованиой окиси алюмнния, м.

Средняя концентрация фтора в обесфторенной воде C_2 определяется как среднее арифметическое концентраций фтора в пробах фильтрата, отобранных в процессе рабочего цикла через равные промежутки времени (при постоянной скорости фильтрации).

Перед поступлением к потребителю обесфторенную воду необходимо обеззараживать. Выбор метода обеззараживания воды производится с учетом технико-экономических соображений.

Установки для обесфторивания воды можно автоматизировать, последовательно осуществляя операции взрыхления, регенерации, отмывки и фильтрования с учетом времени, необходимого для каждой из этих операций. Определение времени для каждой операции производится путем предварительного проведения контрольных фильтроциклов.

На станциях обесфторивания воды контроль за содержанием фтора может быть автоматизирован. В системах автоматического контроля и регулирования процесса обесфторивания воды может быть использован автоматический анализатор фтора, сконструированный Тбилисским ОКБ, либо фторселективный электрод.

Принцип работы анализатора основан на использовании колориметрического ализарин-циркониевого метода.

Фторселективный электрод, разработанный Воскресенским химическим комбинатом и Московским химико-технологическим институтом им. Д. И. Менделеева в 1972 г., состоит из мембран, изготовленных из монокристаллов фторнда лантана (LaF_3) с добавками европия. Эти мембраны проницаемы для ионов фтора и совершенно непроницаемы для других катионов и анионов.

Фторселективный электрод в сочетании со вспомогательным проточным хлорсеребряным электродом образует чувствительный элемент датчика концентрации фтора pF.

Принцип действия датчика основан на зависимости электродвижущей силы (э. д. с.), развиваемой электродной системой датчика, от значения pF, характеризующего концентрацию ионов фтора раствора, в который датчик погружен.

Водопроводная вода проходит через электродную ячейку, в которой расположены термокомпенсатор, фторселективный и вспомогательный электроды. Электрический сигнал от датчика передается на преобразователь и далее на прибор, регистрирующий содержание фтора.

Присутствие в воде железа и алюминия в количестве до 1 мг/л не влияет на определение фтора. Анализ проводят в диапазоне pH от 4 до 9.

В 1964 г. ГПИ Союзводоканалпроект были разработаны проекты станций обесфторивания воды производительностью до 3200 м^3/сут с напорными фильтрами (рис. III.5) и станций производительностью 5000—8000 м^3/сут с открытыми фильтрами. Оба проекта рассчитаны на содержание фтора в исходной воде 5 мг/л.

Станция производительностью 3200 м^3/сут с напорными фильтрами предназначена для обесфторивания подземных вод, не содержащих взвешенных веществ.

По схеме, принятой в проектах, исходная вода подается насосами I подъема на фильтры, загруженные активированной окисью алюминия. Затем обесфторенная вода, смешанная с исходной до концентрации фтора 1 мг/л, подается в резервуары очищенной воды.

Поступающий на станцию сернокислый глинозем загружается в растворные баки, заливается водой и

барботируется сжатым воздухом. Раствор с концентрацией $Al_2(SO_4)_3$ около 17% перекачивается в баки для мокрого хранения, откуда насосами-дозаторами подается для регенерации активированной окиси алюминия.

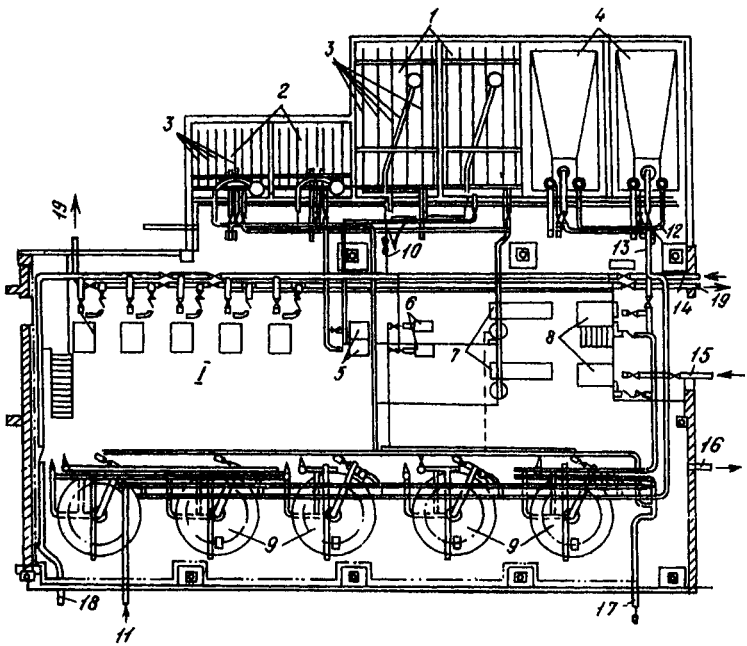


Рис. III.5. План станции обесфторивания подземной воды производительностью до 3200 м³/сут (ГПИ Союзводоканалпроект)

1 — насосная станция II подъема; *1* — баки мокрого хранения 17%-ного раствора сернокислого глинозема; *2* — растворные баки; *3* — воздушно-распределительная система; *4* — резервуары взрыхления; *5* — насосы для перекачки раствора коагулянта; *6* — насосы-дозаторы; *7* — воздуходувка; *8* — насосы для взрыхления сорбента; *9* — напорные фильтры; *10* — подача из баков 17%-ного раствора $Al_2(SO_4)_3$; *11* — подача исходной воды; *12* — вода из резервуара взрыхления; *13* — сброс второй порции отмывочной воды в резервуар взрыхления; *14, 18* — трубопроводы обесфторенной воды; *15* — вода из отмывочных резервуаров; *16* — сброс в канализацию; *17* — отвод обесфторенной воды в резервуар; *19* — подача воды потребителю

В напорную линию регенерационного раствора подается вода для разбавления 17%-ного раствора до концентрации 1—1,5%.

Последняя четверть объема воды от отмывки фильтров поступает в баки и используется для взрыхления активированной окиси алюминия.

По подсчетам, произведенным ГПИ Союзводоканал-

проект, обесфторивание 1 м³ воды с содержанием фтора 5 мг/л стоит около 4 коп. При составлеиии проектов были использованы расчетные данные по проектированию обесфторивающих установок, разработанные ВНИИ ВОДГЕО, а также опыт эксплуатации установки по обесфториванию воды [1, 6, 7].

Особым случаем улучшения качества питьевой воды является удаление фтора из подмерзлотиых вод.

В районе г. Якутска на глубине 358—667 м вскрыт водоиосный комплекс мощностью 50—70 м и более в юрских и кембрийских отложениях. Для юрских отложений характерны гидрокарбонатно-натриевые и гидрокарбоиатно-хлоридио-натриевые воды с мииерализацией 0,7—0,8 г/л, жесткостью до 4 мг-экв/л и содержанием фтора до 5 мг/л. Воды кембрийских отложений имеют сульфатно-гидрокарбонатно-натриевый и сульфатно-хлоридио-иатриевый состав с мииерализацией 1,1—1,4 г/л, жесткостью до 3,5 мг-экв/л и содержанием фтора 2,2—3,6 мг/л.

Из-за повышенного содержания фтора и сравнительно высокой щелочности использование этих вод для водоснабжения населения несколько ограничено.

Для водоснабжения лесокомбината, расположенного в 30 км от Якутска, намечено использование подмерзлотиой воды из скважины юрского водоносного горизонта глубиной 275 м. Согласно даииым ГПИ Гипролестранс, производительность скважины составляет 70 м³/ч. Химический состав воды из нее приведен в табл. III.2.

Чтобы эта вода соответствовала требованиям ГОСТ 2874—73 «Вода питьевая», необходимо снизить содержание фтора до 1—1,5 мг/л. Кроме того, эта вода из-за высокой щелочности и значительной величиины pH (9—9,1) имеет неприятный «содовый» привкус, для устраиения которого нужно понизить pH до 7,1—7,3. Содержание в воде кальция решающей роли не играет, но если потребуется, его концеитрацию можно повысить путем добавления хлористого кальция.

В связи с иеобходимостью использоваиия подмерзлотной грунтовой воды для водосиабжения промышленных районов ВНИИ ВОДГЕО [2] был разработан метод обесфторивания воды применительно к подмерзлотным водам Якутского водоносного горизонта. Для этой иели было использовано фильтрование воды через

Таблица III.2. Химический состав подмерзлотной воды

Исполнитель анализов	Катноны			Анноны	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}
Институт мерзлотоведения	0/0	2,8/0,23	291/12,65	515/8,45	34,8/1,16
ВНИИ ВОДГЕО	1,8/0,09	1,1/0,09	293/12,7	445/7,3	66/2,2

Продолжение табл. III.2

Исполнитель анализов	Анноны			pH	Жесткость общая, мг-экв/л	Солесодержание, мг/л
	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-			
Институт мерзлотоведения	0/0	115,8/3,25	3,5/0,18	8	0,23	960
ВНИИ ВОДГЕО	11/0,23	115/3,24	4,8/0 25	9	0,18	930

* Над чертой — коицентрация в мг/л; под чертой — коицентрация в мг-экв/л.

зернистую активированную окись алюминия. При фильтровании наряду с поглощенными фтор-ионами в обмене участвуют также содержащиеся в подмерзлотиой воде ионы HCO_3^- и CO_3^{2-}.

Несмотря на то что активированная окись алюминия обладает явно выраженной селективностью в отношении фтор-ионов, большое содержание в подмерзлотной воде ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (HCO_3^- 7,30 мг-экв/л и CO_3^{2-} 2,2 мг-экв/л по сравнению с содержанием F^- 0,25 мг-экв/л) существенно влияет на эффективность обесфторивания воды.

Если обработать воду какой-либо сильной кислотой и снизить pH до 7—7,2, повысится степень диссоциации анионита и увелнчится количество реакционноспособных активных групп. При этом будут полностью устранены ионы CO_3^{2-} и снизится содержание ионов HCO_3^-, что приведет к улучшению вкуса воды.

Опыты, проведенные во ВНИИ ВОДГЕО, показали, что подкисление воды серной кислотой неблагоприятно

сказывается на обменной способности активированной окиси алюминия вследствие повышения в воде концентрации ионов SO_4^{2-}, т. е. именно тех ионов, которыми заряжается при регенерации анионит.

Обработка воды углекислотой в условиях Якутии неприемлема из-за сложности получения очищенного газа. Пользоваться концентрированной соляной кислотой нецелесообразно, так как для ее транспортировки требуется специальная тара, а перевозка на большие расстояния малоконцентрированной (27—28%-ной) технической соляной кислоты связана с большими затратами. Лучше всего практиковать в данном случае Н-катионирование части воды с последующим смешением перед обесфторивающими фильтрами Н-катионированной и исходной воды. Этим методом можно снизить pH воды до 7—7,2 и щелочность на 1,5—2 мг-экв/л.

При Н-катионировании подмерзлотной воды

$$(Кат)H + NaHCO_3 \rightarrow (Кат)Na + CO_2 + H_2O \qquad (III.7)$$

неблагоприятного для работы обесфторивающих фильтров обогащения воды сульфат-ионами не происходит, несмотря на то что регенерация катионита производится серной кислотой.

Предложенная на основе проведенных экспериментальных исследований схема обработки подмерзлотной воды представлена на рис. III.6.

Вода из скважины подается на станцию обесфторивания насосом. Около 20% общего расхода воды проходит через Н-катионитовые фильтры, после чего эта вода смешивается в трубопроводе с остальной. При этом щелочность смешанной воды уменьшается на 1,5—2 мг-экв/л, а значение pH снижается с 9 до 7—7,2. Затем часть воды поступает на обесфторивающие фильтры, а остальная вода идет дальше по трубопроводу и смешивается с обесфторенной водой.

Соотношение расходов воды, пропускаемых через обесфторивающие фильтры и в обход их, в процессе эксплуатации регулируют таким образом, чтобы в окончательно обработанной воде, подаваемой потребителям, содержание фтора было около 1 мг/л.

Эксплуатационному персоналу необходимо систематически проводить химические анализы и следить за содержанием фтора в фильтрате каждого обесфторивающего фильтра.

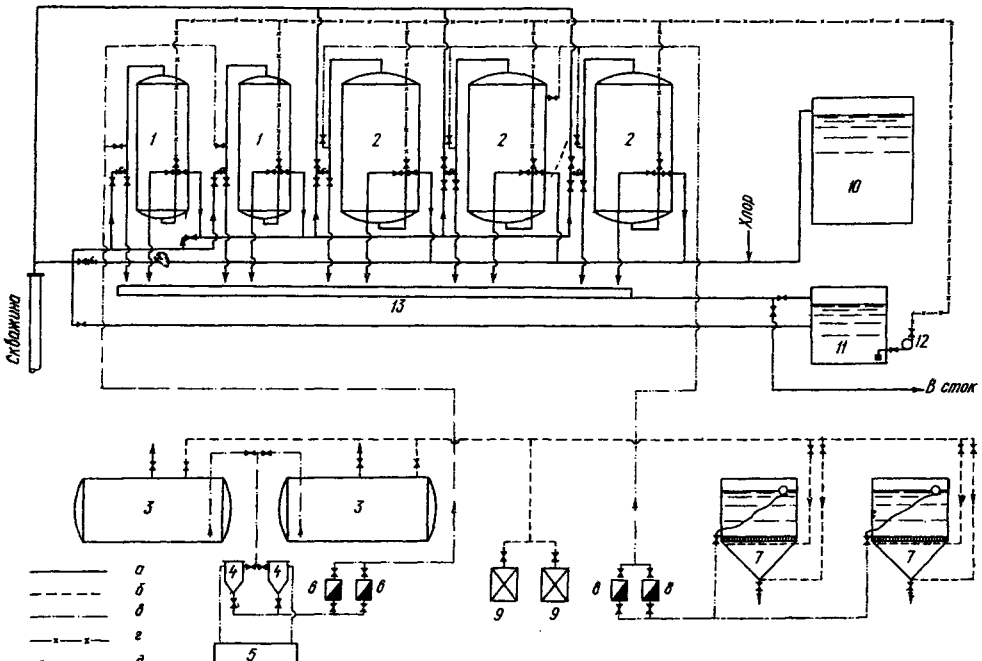


Рис. III.6. Принципиальная схема установки для улучшения качества подмерзлотной воды

1 — Н-катионитовые фильтры; *2* — обесфторивающие фильтры; *3* — баки-хранилища серной кислоты; *4* — мерники для серной кислоты; *5* — бак для перелива серной кислоты; *6* — насосы-дозаторы серии НД для подачи серной кислоты в Н-катионитовые фильтры; *7* — баки для приготовления раствора сернокислого глинозема; *8* — насосы-дозаторы серии НД для подачи раствора сернокислого глинозема в обесфторивающие фильтры; *9* — воздуходувки; *10* — резервуар для обесфторенной воды; *11*—бак для повторно используемой промывной воды; *12* — центробежный насос для подачи промывной воды; *13* — открытый лоток; *а* — вода; *б* — сжатый воздух; *в* — 85—90%-ный раствор H_2SO_4; *г* — промывная вода $Al_2(SO_4)_3$; *д* — расходомер

По этим данным определяют количество добавляемой необесфторенной воды и устанавливают момент выключения каждого фильтра на регенерацию. Практика показала, что концентрация фтора в фильтрате возрастает медленно, и такой контроль достаточно прост, его может выполнять дежурный аппаратчик.

Реагентное хозяйство станции состоит из баков — хранилищ концентрированной серной кислоты, необходимой для регенерации Н-катионитовых фильтров, склада сернокислого глинозема и баков для приготовления его 8—10%-ного раствора.

Концентрированная серная кислота подается насосом-дозатором в трубопровод перед Н-катионитовым фильтром, где смешивается с водой, после чего в виде 1—1,5%-ного раствора поступает на фильтр при его регенерации. Раствор сернокислого глинозема разбавляется до 1% в трубопроводе перед фильтром и поступает в обесфторивающий фильтр. На основе проведенных исследований разработаны рекомендации по проектированию обесфторивающих установок подмерзлотной воды. Н-катионитовые фильтры для обработки подмерзлотной воды можно загружать сульфоуглем первого сорта (СК-1). При дозе H_2SO_4 65 г/г-экв для получения в начале цикла фильтрата с кислотностью, эквивалентной содержанию в исходной воде сульфатов и хлоридов, а в конце цикла с нулевой кислотностью, можно принимать рабочую емкость поглощения сульфоугля 450—500 г-экв/м^3. При голодной регенерации серной кислотой дозой 50 г/г-экв рабочая емкость поглощения составляет 250—300 г-экв/м^8.

Высота слоя сульфоугля в фильтре должна быть не менее 2 м. Скорость фильтрования подмерзлотной воды через сульфоуголь можно принимать 8—10 м/ч. Рабочая емкость поглощения фтора активированной окисью алюминия принимается 1000 г/м^8. Высота слоя активированной окиси алюминия в фильтре должна быть не менее 2 м при крупности зерен 1—3 мм, скорость фильтрования воды через активированную окись алюминия 5—6 м/ч.

Перед регенерацией необходимо производить взрыхление активированной окиси алюминия с интенсивностью 5 л/(с·м^2). Продолжительность взрыхления 15 мин.

Активированную окись алюминия регенерируют 1%-ным раствором сернокислого глинозема [в расчете

на $Al_2(SO_4)_3$] при скорости фильтрования 2,5 м/ч с подачей раствора на фильтр сверху вниз. Расход сернокислого глинозема составляет 50 г $Al_2(SO_4)_3$ на 1 г поглощенного сорбентом фтора.

Активированную окись алюминия после пропуска регенерационного раствора промывают исходной водой: первые 15 мин вода подается снизу вверх с интенсивностью 5 л/(с·м^2), затем сверху вниз со скоростью 10 м/ч в течение 1—1,5 ч до снижения концентрации алюминия в промывочной воде до 1 мг/л.

Для уменьшения сброса сточных вод и расхода воды на собственные нужды станции ее можно использовать повторно. Для этого в первые 5 мин при взрыхлении загрузки фильтра нужно спускать воду в сток, а в следующие 10 мин — в резервуар для повторного использования; при пропуске воды через фильтр снизу вверх спускать ее в сток, а сверху вниз — в резервуар для повторного использования.

Воду повторно можно использовать для приготовления раствора сернокислого глинозема, для взрыхления, разбавления регенерационного раствора и для отмывки загрузки фильтров. Подмерзлотная вода вследствие малого содержания кальция после обесфторивания будет, как правило, иметь отрицательный индекс насыщения карбонатом кальция и соответственно будет коррозионно-активной по отношению к стальным и чугунным трубам.

В связи с этим при строительстве водопроводных сетей желательно применять устойчивые против коррозии трубы либо производить стабилизационную обработку воды. Годовой расход серной кислоты концентрацией не менее 85% на 1000 м^3 очищаемой подмерзлотной воды за 1 сут в среднем будет составлять 60 т, очищенного сернокислого глинозема — 130 т.

На 1 м^3 очищенной воды расходуется 500—530 г реагентов, их стоимость без транспортных расходов будет составлять около 1,5 коп.

Приведенные рекомендации и расчетные параметры были заложены в проект установки производительностью 1500 м^3/сут для обесфторивания подмерзлотных вод. Проект составлен Иркутским отделением ГПИ Гипролестранс.

3. **Обесфторивание воды гидроксилапатитом.** Возможность удаления фтора из воды сорбцией его мало-

растворимыми фосфатными соединениями была исследована Майером [13], Силье с сотрудниками [11] и рядом других исследователей.

Фосфатные соединения указанными авторами применялись в виде трикальцийфосфата, гидроксилапатита и гранулированного суперфосфата, обработанного концентрированной щелочью.

При очистке фторсодержащих вод с помощью гидроксилапатита последний, по мнению Майера, действует как анионит, при этом гидроксильные ионы гидроксилапатита в процессе анионного обмена замещаются фтором с образованием малорастворимого фторапатита:

$$[Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca](OH)_2 + 2F^- \rightarrow [Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca]F_2 + 2OH^-. \quad (III.8)$$

Селективное действие гидроксилапатита по отношению к фтор-ионам, по-видимому, обусловлено малой растворимостью образующегося в результате ионного обмена фторапатита.

При регенерации фторапатита раствором едкого натра происходит вытеснение фтора ионами OH^- с образованием снова гидроксилапатита:

$$[Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca]F_2 + 2OH^- \rightarrow [Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca]OH_2 + 2F^-. \quad (III.9)$$

Отмечено, что более высокая обменная способность наблюдается при регенерации этого анионита сначала едким натром, а затем углекислотой. По-видимому, при такой обработке апатит заряжается обменным карбонатным ионом и переходит в карбонатную форму:

$$[Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca](OH)_2 + CO_2 \rightarrow [Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca]CO_3 + H_2O. \quad (III.10)$$

При фильтровании через этот материал воды, содержащей фтор, ионный обмен протекает по реакции

$$[Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca]CO_3 + 2F^- \rightarrow [Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca]F_2 + CO_3^{2-}. \quad (III.11)$$

Апатит в карбонатной форме обладает большей обменной способностью, чем гидроксилапатит, по-видимому, потому, что при переходе в фильтрат ионов CO_3^{2-} значение pH фильтрата повышается меньше, чем при поступлении в фильтрат эквивалентного количества ионов OH^-.

Экспериментами установлено, что реакция ионного обмена с поглощением ионов фтора апатитом идет

лучше при низких значениях pH, при которых ионы OH^- в фильтрате связываются в воду.

Силье, Харт и Стандер [11] указывают, что для удаления фтора из воды может быть использован препарат под названием «Сайфос», полученный путем обработки суперфосфата 5%-ным раствором NaOH.

По мнению авторов, этот материал действует как анионит в соответствии с указанной выше реакцией ионного обмена. Опыт с «Сайфосом» Силье, Харт и Стандер проводили на установке небольшой производительности. Емкость поглощения его составляла 0,6—1 мг F^- на 1 г сорбента.

Авторами отмечено, что глубокое удаление фтора из воды получается при $pH \leqslant 7$, поэтому требуется непрерывная обработка воды углекислотой.

В США в 1948 г. в г. Бриттон (Южная Дакота) [13] была построена установка для обесфторивания воды фильтрованием через слой синтетического гидроксилапатита, регенерируемого едким натром. Вследствие больших потерь синтетического гидроксилапатита (до 42% в год) он был в 1953 г. заменен костяным углем, содержащим значительный процент трикальцийфосфата.

При регенерации костяного угля едким натром и углекислотой его обменная способность по фтор-иону достигала 1 мг фтора на 1 мл объема загруженного в фильтр костяного угля при начальном содержании фтора в воде 5 мг/л.

Позднее костяной уголь был использован для загрузки обесфторивающего фильтра на небольшой установке в Калифорнии [15], где возникла необходимость использования питьевой воды с содержанием 10 мг/л фтора. На этой установке костяной уголь регенерировался едким натром с последующей промывкой угля слабым раствором фосфорной кислоты.

По данным Горовица, Хейфеза и Дрискола [12], в 1956—1957 гг. на установке в Бриттоне костяной уголь был снова заменен синтетическим гидроксилапатитом, который использовался в течение 15 лет. В процессе фильтрования через гидроксилапатит содержание фтора в питьевой воде снижалось с 6,7 до 1,5 мг/л.

Во ВНИИ ВОДГЕО [1] были проведены исследования по обесфториванию гидроксилапатитом. Для приготовления гидроксилапатита был использован технический суперфосфат $Ca_2(H_2PO_4)_2$, к отфильтрованному раствору

которого добавляли расчетное количество раствора аммиака или едкого натра для осаждения гидроксилапатита. Осадок гидроксилапатита высушивали при температуре 110° С, дробили и отсеивали фракцию 1—3 мм. Разработана подробная рецептура изготовления гидроксилапатита.

Изготовленные образцы гидроксилапатита анализировались для проверки их состава. В результате нескольких параллельных определений были установлены следующие средние отношения по массе PO_4/Ca в составе приготовленных образцов:

Гидроксилапатит, осажденный аммиаком . . .	1,543
То же, едким натром	1,388
Теоретическое отношение по формуле $[Ca_9(PO_4)_6Ca](OH)_2$	1,425

Полученные соотношения по массе PO_4 и Ca указывают на то, что получается гидроксилапатит, близкий по составу к теоретическому.

При проведении опытов с гидроксилапатитом в задачу исследований входило определение рабочей емкости поглощения фтора гидроксилапатитом, а также условий регенерации сорбента. Опыты с гидроксилапатитом проводились на воде, содержащей 5—6 мг/л фтора.

Данные исследований показали, что рабочая емкость поглощения гидроксилапатита получалась наиболее высокой в первых циклах — 6 мг фтора на 1 г сорбента. В последующих циклах рабочая емкость постепенно снижалась и после 4—5 циклов стабилизировалась на уровень 3,5—4 мг фтора на 1 г сорбента.

Опыты проводились при скоростях фильтрования 5; 7,5 и 10 м/ч. Было установлено, что скорость фильтрования при высоте слоя сорбента 800—900 мм оказывает существенное влияние на емкость поглощения гидроксилапатита.

При скорости фильтрования 7,5 и 10 м/ч снижается емкость поглощения, и фтор в фильтрате появляется быстрее, чем при скорости 5 м/ч (рис. III.7).

На рис. III.8 представлены результаты опытов по определению влияния ионов Cl^- на поглощение фтора гидроксилапатитом. Опыты были поставлены для установления возможного участия Cl^- в ионном обмене. Содержание хлоридных ионов в воде в различных опытах составляло 6, 45 и 133 мг/л.

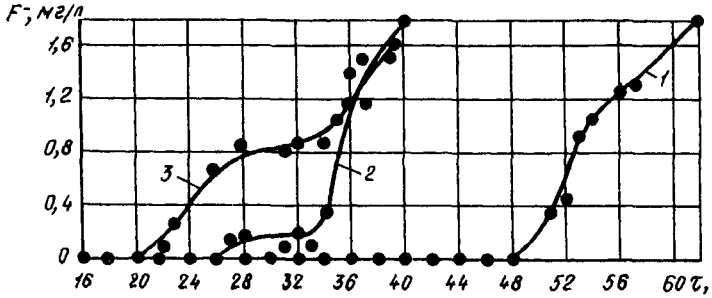


Рис. III.7. Влияние скорости фильтрования на поглощение фтора гидроксилапатитом при скоростях фильтрования

1 — 5 м/ч; *2* — 7,5 м/ч; *3* — 10 м/ч

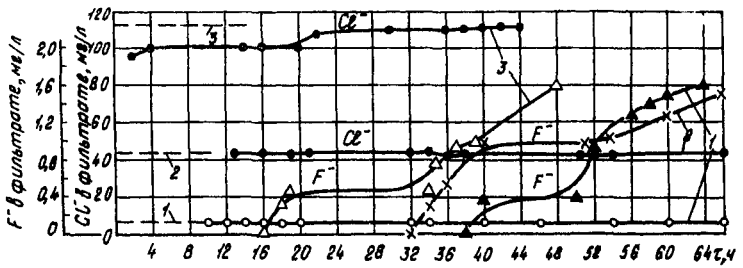


Рис. III.8. Влияние хлоридов на поглощение фтора гидроксилапатитом при содержании Cl^- в исходной воде

1 — 6 мг/л; *2* — 45 мг/л; *3* — 133 мг/л

При содержании ионов Cl^- в исходной воде 6 мг/л их концентрация в фильтрате не изменялась, т. е. они не поглощались; поглощение фтора происходило удовлетворительно.

При содержании Cl^- в исходной воде 45 мг/л фтор в фильтрате появляется несколько раньше, а концентрация Cl^- в фильтрате снижается до 42 мг/л.

При увеличении содержания Cl^- в поступающей воде до 133 мг/л наблюдается небольшое поглощение гидроксилапатитом хлор-ионов, так как в фильтрате содержание Cl^- снижается до 96—100 мг/л.

По-видимому, хлор-ионы в небольшой степени участвуют в ионном обмене вместе с F^-. Доказательством это-

му является и то, что вместе с проскоком F^- в фильтрат увеличивается и концентрация в фильтрате ионов Cl^-, приближаясь к их содержанию в исходной воде. Проведенные нами опыты показали, что гидроксилапатит при пропускании через него ионов F^- и Cl^- селективно поглощает фтор.

При этом следует отметить, что поглощение гидроксилапатитом Cl^- наряду с F^- происходит только при значительном превышении концентрации Cl^- над F^-; в опытах концентрация Cl^- была 3,2 мг-экв/л, а F^- — 0,26 мг-экв/л.

Тем не менее количество поглощенного фтора за цикл составляло 14,3 мг-экв, а Cl^- —30 мг-экв.

При большом содержании в исходной воде хлоридов наблюдается некоторое уменьшение рабочей емкости поглощения гидроксилапатита по фтору.

Содержание Cl^- в исходной воде, мг/л	6	45	115
Рабочая емкость поглощения по фтору, мг/л сорбента	4,18	3,9	3,4

Наилучшее извлечение поглощенного фтора из сорбента достигается регенерацией его 1%-ным раствором NaOH. Расход NaOH составляет в среднем 100 мг на 1 мг поглощенного фтора, что соответствует 47 мг-экв NaOH на 1 мг-экв F^-.

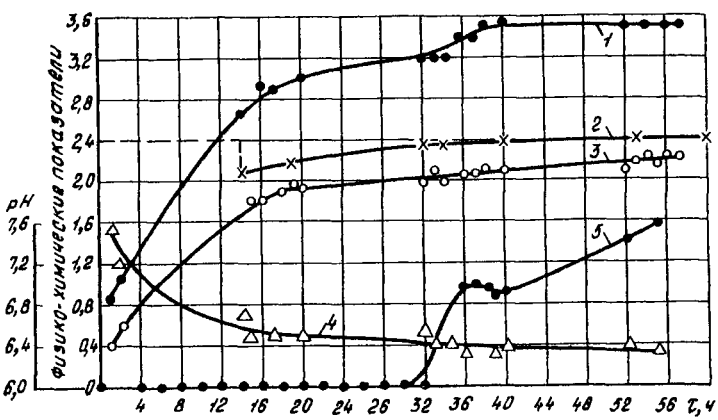


Рис. III.9. Изменение состава воды при фильтровании через гидроксилапатит в фильтрате

1 — щелочность; *2* — окисляемость; *3* — содержание Ca^{2+}; *4* — pH; *5* — содержание F^-

В процессе фильтрования воды через гидроксилапатит происходит изменение ее pH, щелочности, окисляемости и содержания в ней кальция (рис. III.9).

В начале фильтрования наблюдается значительное снижение щелочности в фильтрате, затем постепенное повышение ее до величины, близкой к исходной воде.

Значение pH в начале цикла несколько выше pH исходной воды, к концу опыта приближается к pH исходной воды, но полностью не достигает этого значения.

Окисляемость фильтрата значительно меньше, чем исходной воды, вследствие поглощения гидроксилапатитом органических соединений, содержащихся в исходной воде.

Изменения солевого состава фильтрата можно объяснить следующим образом. В процессе ионного обмена по реакции (III.8) происходит увеличение концентрации в воде ионов OH^- и повышение pH фильтрата.

В результате взаимодействия ионов OH^- с содержащимися в воде бикарбонатными ионами образуются ионы CO_3^-:

$$OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad \text{(III.12)}$$

которые с присутствующими в воде катионами Ca^{2+} образуют малорастворимый карбонат кальция, выпадающий в осадок:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow . \qquad \text{(III.13}$$

Этот осадок при фильтровании механически задерживается в фильтрующей загрузке, в результате чего происходит снижение щелочности и концентрации кальция в проходящей через фильтр воде.

При фильтровании воды через гидроксилапатит вследствие его малой растворимости не происходит обогащения фильтрата ионами PO_4^{3-}.

Проведенные экспериментальные исследования позволили сделать следующие рекомендации по применению гидроксилапатита, изготовленного разработанным во ВНИИ ВОДГЕО способом.

Гидроксилапатит:

крупность зерен	1—2 мм
высота слоя загрузки в фильтре	2—3 м
насыпная плотность	0,8 т/м³
Скорость фильтрования	5 м/ч

Рабочая емкость поглощения фтора (при содержании его в исходной воде до 10 мг/л)	4—6 кг на 1 т сорбента
Расход при регенерации 1%-ным раствором NaOH	100 кг на 1 кг поглощенного фтора
Скорость пропускания регенерационного раствора	5 м/ч
Отмывка после регенерации (током воды снизу вверх):	
интенсивность	7—8 л/(с·м²)
продолжительность	30—45 мин
Стоимость 1 м³ воды при производительности установки 1000 м³/сут . .	11—12 коп.

В связи с тем что нашей промышленностью гидроксилапатит не выпускается, этот метод не получил практического применения.

Применение анионитов для обесфторивания воды. Впервые аниониты для обесфторивания воды применил Майер [13], который показал, что сильноосновный анионит в хлоридной форме снижает содержание фтора в воде с 5 до 1 мг/л. Емкость поглощения анионита «Амберлайт» при этом была всего 90 г фтора на 1 м³ анионита (при отношении концентрации фтора к сумме анионов 0,0147).

В Советском Союзе Казахским институтом эпидемиологии, микробиологии и гигиены были изучены возможности использования ионообменного метода для обесфторивания с одновременным обессоливанием воды. Испытания проводились в полупроизводственных условиях. Исследуемая вода имела солесодержание 5 г/л и концентрацию фтора до 7 мг/л. В качестве ионообменных материалов использовались катионит КУ-2 и анионит ЭДЭ-10П.

Исходную воду последовательно пропускали через катионитовый и анионитовый фильтры.

В результате исследований установлено, что в процессе обессоливания происходит частичная сорбция ионов фтора. При этом количество обессоленной воды с концентрацией, удовлетворяющей требованиям ГОСТа, составляло 71—90% всего объема обработанной воды.

Из данных опытов можно сделать вывод, что процесс обесфторивания следует прекращать раньше, чем будет

использована рабочая обменная способность ионообменников, чтобы не допустить проскока фтора в фильтрат более 1,5 мг/л.

ВНИИ ВОДГЕО [8] исследовалась эффективность применения отечественных анионитов для удаления фтора из питьевой воды. Были испытаны слабоосно́вный анионит АН-2Ф и сильноосно́вный анионит ЭДЭ-10П.

Результаты исследований показали, что полная обменная способность анионита АН-2Ф в хлоридной форме при фильтровании раствора NaF в дистиллированной воде оказалась равной 0,653 мг-экв/г, полная обменная способность анионита ЭДЭ-10П в тех же условиях достигала 1,1 мг-экв/г.

При фильтровании через те же Cl^--аниониты воды с общим солесодержанием 250 мг/л (5 мг/л фтора) обменная способность анионитов по фтору значительно снизилась из-за одновременного поглощения анионитами сульфатов, карбонатов и других анионов.

Рабочая обменная способность анионита АН-2Ф при толщине слоя анионита в фильтре 700 мм оказалась равной лишь 0,0069 мг-экв/г. Таким образом, низкая обменная способность делает нерентабельным применение анионитов для удаления фтора из вод, содержащих, помимо фтора, другие анионы.

На основе изложенного выше мы считаем, что обесфторивание воды с применением анионитов не может иметь самостоятельного значения по экономическим соображениям. Оно может быть использовано для удаления фтора только в случаях одновременного обессоливания воды.

Удаление фтора из воды с применением активированных углей. В качестве сорбентов для обесфторивания воды во ВНИИ ВОДГЕО [7] были опробованы активированные угли «БАУ», «КАД», СКТ, а также активированный уголь СКТ, пропитанный солями алюминия.

Результаты исследований показали, что изученные активированные угли обладают низкой обменной способностью по фтор-иону. Для получения положительного эффекта обесфторивания воды необходимо ее подкисление перед фильтрацией через уголь до pH=3...3,5.

Однако применение указанных выше активированных углей для обесфторивания воды имеет существенный недостаток — их сорбционная способность полностью не восстанавливается при регенерации.

Обработка воды с помощью магнезиальных сорбентов. Поскольку сорбция фтора окисью и гидроокисью магния связана с образованием на поверхности твердой фазы малорастворимых фторидов в виде оксифторида магния, представлялось целесообразным использовать твердые магнезиальные гранулированные сорбенты для удаления фтора из воды.

Во ВНИИ ВОДГЕО [8] были изготовлены и опробованы образцы магнезиальных сорбентов для обесфторивания воды.

Первый сорбент представлял собой окись магния, сцементированную оксихлоридом магния, а второй — окись магния, сцементированную раствором силиката магния.

Сорбенты дробили до размеров зерен 0,6—1,5 мм, загружали в лабораторные фильтры высотой слоя 500 мм и через них со скоростью 3 м/ч фильтровали водопроводную воду с содержанием фтора 6 мг/л.

Результаты исследований показали, что опробованные магнезиальные сорбенты удовлетворительно удаляют фтор из воды. Несколько лучшие результаты были получены при использовании магнийоксилхлоридного сорбента. Емкость поглощения его составляет 0,9 мг фтора на 1 г сорбента.

Регенерация сорбента производилась 1%-ным раствором едкого натра. Однако она только частично восстанавливала сорбционную емкость сорбента.

Поэтому сорбент по исчерпании его сорбционной способности должен заменяться свежим, что значительно удорожает процесс обесфторивания. Таким образом, обесфторивание воды на магнезиальных сорбентах обходится дорого — 20 коп. за 1 м^3 воды при снижении концентрации фтора с 5 до 1 мг/л. Это делает магнезиальные сорбенты при однократном их применении неэкономичными и ограничивает распространение данного способа обесфторивания воды.

3. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ФТОРА ИЗ ВОДЫ

Сорбция фтора осадком гидроокиси магния. Некоторыми исследователями было отмечено снижение содержания фтора при известковании воды, объясняющееся сорбцией фтора гидроокисью магния, которая выпадает

в осадок при введении извести в содержащую магний воду. Согласно опытам Скотта [15], остаточное содержание фтора $F^-_{ост}$ в воде после ее умягчения известью может быть вычислено по уравнению

$$F_{ост} = F_{исх} - \left(0{,}07F_{исх}\sqrt{[Mg]}\right), \qquad (III.14)$$

где $F_{исх}$ — содержание фтора в умягченной воде, мг/л; [Mg] — количество магния, удаленного из воды при ее умягчении, мг/л.

Исследования Скотта показали, что для снижения содержания фтора в воде на 1 мг требуется 50—60 мг магния. В случае недостатка магния в умягченной воде рекомендуется вводить в нее перед умягчением сульфат магния.

В процессе обесфторивания установлено, что получающийся в результате взаимодействия гидроокиси магния с фтором фторид магния при избытке магния образует малорастворимый оксифторид магния.

Метод сорбции фтора осадком гидроокиси магния применялся на ряде водоумягчительных станций городов Алгера, Балтиморы и Стерлинга (США). На этих станциях наблюдается следующее снижение содержания фтора и магния при ее умягчении известью. На станции г. Алгера содержание фтора в воде снижается с 1,5 до 0,7 мг/л, магния — с 46 до 14 мг/л; на станции г. Балтиморы содержание фтора в воде снижается с 2,1 до 1,6 мг/л, магния — с 23 до 9 мг/л; на станции г. Стерлинга содержание фтора в воде снижается с 1,7 до 0,95 мг/л, магния — с 42,7 до 16 мг/л.

Проведенные во ВНИИ ВОДГЕО исследования [8] показали, что процесс сорбции фтора гидроокисью магния протекает достаточно быстро, практически не зависит от температуры и при концентрации фтора в воде 4—5 мг/л заканчивается через 8—10 мин.

Для наиболее полного использования сорбционной емкости гидроокиси магния обесфториваемую воду следует пропускать через осветлитель со взвешенным слоем гидроокиси магния.

Учитывая, что осадок гидроокиси магния чрезвычайно легкий, расчетную скорость восходящего потока воды в зоне осветления необходимо принимать в пределах 0,2—0,3 мм/с и высоту слоя осадка не менее 2 м. Расход магнезиальных солей для получения достаточного количества свежеосажденной в осветлителе гидроокиси

магния составляет около 2 мг-экв на 1 мг удаляемого из воды фтора.

Поскольку в воде, содержащей фтор, может оказаться мало растворенных солей магния, при удалении фтора рассматриваемым методом следует добавлять соли магния. Соли магния — сернокислый или хлористый магний — вводятся вместе с известью. Количество соли магния $Д_{Mg}$, мг/л, которое необходимо ввести в воду, можно определить по формуле

$$Д_{Mg} = e\{2([F] - 1) - [Mg]\}, \qquad (III.15)$$

где [F] — концентрация фтора в обрабатываемой воде, мг/л; [Mg] — содержание магния в воде, мг-экв/л; 2 — расход солей магния, мг-экв, на удаление 1 мг фтора; e — эквивалентная масса вводимой в воду соли магния; для $MgCl_2$ $e=47{,}7$, для $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ $e=101{,}65$, для $MgSO_4$ $e=60{,}2$, для $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $e=123{,}25$ мг/мг-экв. При этом необходимое количество извести для осаждения гидроокиси магния определяется реакцией

$$\frac{MgSO_4}{MgCl_2} + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + \frac{CaSO_4}{CaCl_2} \qquad (III.16)$$

и может быть подсчитано по следующим формулам:

при $[Ca^{2+}] > Щ$

$$Д_{CaO} = 28([CO_2]/22 + 2[Mg] + Щ + 1); \qquad (III.17)$$

при $[Ca^{2+}] < Щ$

$$Д_{CaO} = 28([CO_2]/22 + [Ca] + 2[Mg] + 1), \qquad (III.18)$$

где $Д_{CaO}$ — доза извести (по CaO), мг/л; 28 — эквивалентная масса CaO, мг/л; $[CO_2]$ — содержание CO_2 в воде, мг/л; $Щ$ — общая щелочность воды, мг-экв/л; [Mg] — содержание магния в обрабатываемой воде после введения в нее количества магния, необходимого для сорбции фтора, мг-экв/л; [Ca] — содержание в воде кальция, мг-экв/л; 1 — необходимый избыток извести, мг-экв/л.

При проектировании установок для обесфторивания воды осаждением гидроокисью магния рекомендуется применять осветлители с коническими или пирамидальными днищами и с распределением воды опускными трубами, которые в процессе эксплуатации можно очищать от отложений карбоната кальция. Высота слоя осадка должна быть не менее 2 м. Скорость восходящего потока воды в зоне осветления 0,2 — 0,3 мм/с.

После осветлителей вода для окончательного ее осветления должна фильтроваться на обычных скорых фильтрах. В фильтрах необходимо предусмотреть верх-

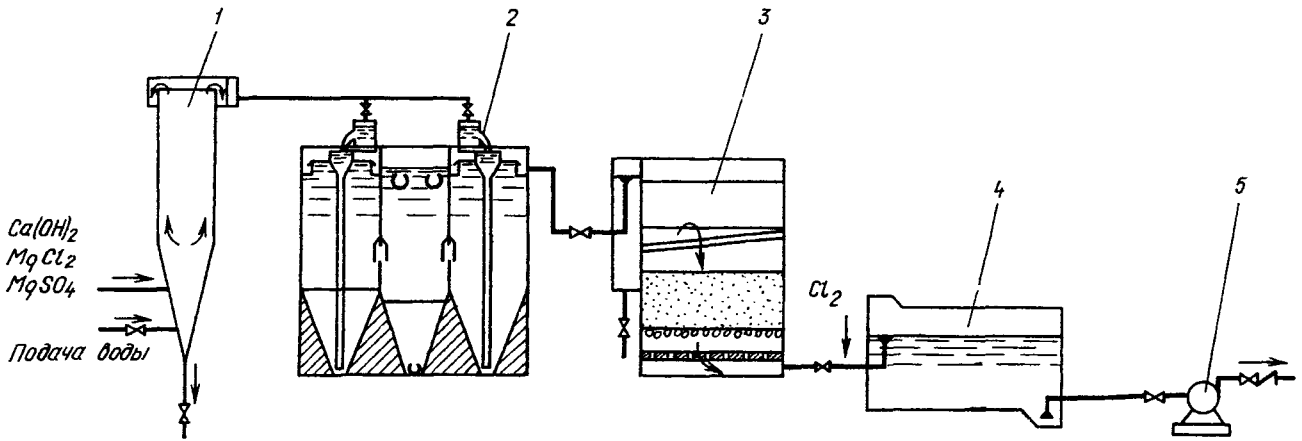


Рис. III.10. Схема установки для обесфторивания воды сорбцией гидроокисью магния

1 — вертикальный смеситель; *3* — осветлитель со взвешенным осадком; *3* — скорый фильтр; *4* — резервуар для сбора обесфторенной воды; *5* — насосы II подъема для подачи воды в сеть потребителя

нюю промывку во избежание цементирования карбонатом кальция верхнего слоя загрузки фильтров.

Схема установки для обесфторивания воды сорбцией свежеосажденной гидроокисью магния приведена на рис. III.10

Обрабатываемая вода проходит через вертикальный смеситель, в который вводятся известковое молоко и раствор хлористого или сернокислого магния.

Из смесителя обрабатываемая вода поступает в осветлитель. Находящаяся во взвешенном слое осветлителя гидроокись магния сорбирует из воды фтор. Осадок гидроокиси магния отводится в осадкоуплотнитель, где уплотняется и сбрасывается в водосток. После осветлителя вода поступает на фильтры. Фильтрованная вода собирается в резервуарах чистой воды, откуда насосами II подъема подается потребителю.

Экономическая оценка показала, что при содержании в воде фтора около 5 мг/л полная стоимость обесфторивания воды этим методом на станциях средней производительности будет составлять примерно 4 коп. на 1 м^3.

Сорбция фтора осадком гидроокиси алюминия. Фтор из воды можно удалять при помощи сорбции его осадком гидроокиси алюминия, образующимся при обработке воды сернокислым глиноземом.

Очистка воды от фтора солями алюминия изучалась рядом исследователей. По данным Боруффа [10], для снижения содержания фтора в воде до 1 мг/л требуется 23 мг/л сульфата алюминия (с содержанием 16% Al_2O_3) при начальном содержании фтора в воде 1,5 мг/л, 40 мг/л при начальном содержании фтора 3 мг/л и 174 мг/л при начальном содержании фтора 5 мг/л.

Скотт с сотрудниками [15] исследовал снижение содержания фтора в воде при введении в нее сульфата алюминия, образующего в результате гидролиза хлопьевидный осадок гидроокиси алюминия.

В опытах Скотта расход сульфата алюминия для снижения содержания фтора в 1 мг/л оказался в 3 — 5 раз бо́льшим, чем в опытах Боруффа. По данным Ю. Ю. Лурье и др. [8], для снижения содержания фтора в воде с 10 до 1 мг/л при значениях pH, близких к 7, требуются высокие дозы сернокислого алюминия (около 1000 мг/л). Снижение pH воды до 4 — 5 сокращает расход сульфата алюминия до 30 — 40 мг на 1 мг удаляемого фтора.

Исследования, проведенные во ВНИИ ВОДГЕО [5, 8], показали, что сорбция фтора из воды осадком, образующимся при введении в воду сернокислого алюминия, в значительной степени зависит от pH воды (рис. III.11).

По мере снижения pH воды в интервале от 8 до 5 при одинаковой дозе введенного в воду сернокислого алю-

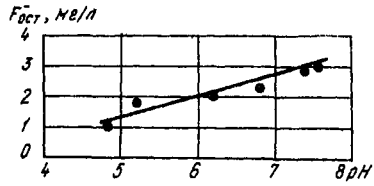
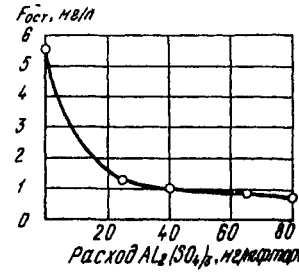


Рис. III.11. Зависимость остаточного содержания фтора от pH воды (доза сернокислого алюминия 200 мг/л, начальное содержание фтора в воде 5,6 мг/л)

миния эффективность обесфторивания возрастает. Это объясняется, по-видимому, тем, что состав осадков, образующихся при гидролизе сернокислого алюминия, при различных значениях pH неодинаков.

Рис. III.12. Зависимость остаточного содержания фтора в воде от удельного расхода сернокислого алюминия



По мере снижения pH возрастает содержание в осадке основного сульфата алюминия [$Al(OH)SO_4$] и уменьшается содержание в нем гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$, которая, вероятно, сорбирует фтор хуже, чем основной сульфат алюминия.

Результаты данных исследований показали, что обесфторивание целесообразно вести при pH = 5 ... 5,5, что потребует предварительного подкисления воды для снижения ее pH при обесфторивании с последующим подщелачиванием обесфторенной воды перед кварцевыми фильтрами для снижения ее коррозионного действия. При таких значениях pH расход сернокислого алюминия

на снижение содержания фтора с 5 до 1 мг/л составляет 40 — 50 мг $Al_2(SO_4)_3$ на 1 мг удаленного из воды фтора (рис. III.12).

Метод обесфторивания воды сорбцией осадком гидроокиси алюминия (или осадком основных солей алюминия) может применяться для очистки воды из поверхностных источников водоснабжения. Данный метод сле-

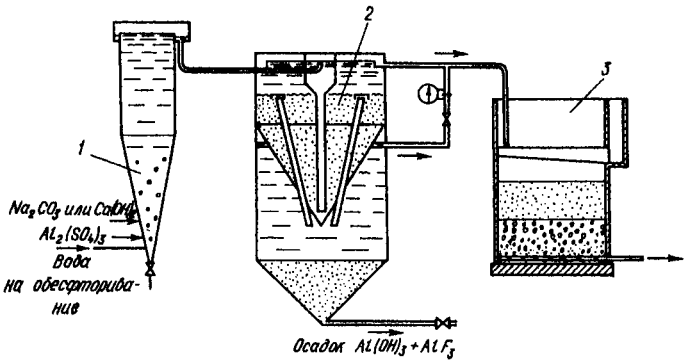


Рис. III.13. Схема установки для обесфторивания воды сорбцией гидроокисью алюминия

1 — смеситель; *2* — осветлитель со взвешенным осадком; *3* — скорый фильтр

дует рассматривать как конкурирующий с методом обесфторивания воды фильтрованием через активированную окись алюминия в тех случаях, когда осветлители и песчаные фильтры необходимы также для очистки воды от взвешенных веществ и соединений, вызывающих цветность воды.

Технологическая схема (рис. III.13) состоит из вертикального смесителя, осветлителей со взвешенным осадком и скорых фильтров.

Раствор сернокислого глинозема вводится в нижнюю часть смесителя.

В связи с большим расходом сернокислого глинозема [например, 200 — 250 мг/л $Al_2(SO_4)_3$ при содержании фтора в исходной воде 5 мг/л] вода должна иметь большую щелочность, в противном случае придется ее дополнительно подщелачивать. Поэтому при проектировании должно быть предусмотрено введение в смеситель растворов извести или соды.

Так как сернокислый глинозем является кислым реагентом, то при введении больших количеств его в воду pH станет ниже значения, необходимого для достаточно эффективного обесфторивания. Для снижения коррозионности следует предусмотреть стабилизационную обработку обесфторенной воды.

В ЛНИИ АКХ им. К. Д. Памфилова [4] разработан метод обесфторивания воды с применением в качестве реагента основного хлорида алюминия $(Al_2O_2OH)Cl$. При применении основного хлорида алюминия не требуется предварительного подкисления воды, так как этот реагент образует осадок основных солей алюминия в довольно широком диапазоне значений pH и обладает хорошими сорбционными свойствами. Воду рекомендуется обрабатывать на контактном осветлителе, где реакции образования осадка и сорбция им фтора происходят в толще фильтрующей загрузки.

Авторы считают, что обесфторивание воды при этом происходит как по принципу ионного обмена

$$(Al_2O_2OH)Cl + F^- \rightarrow (Al_2O_2F)\,OH + Cl^-, \qquad (III.19)$$

так и в результате сорбции фтора поверхностью основного сульфата алюминия, который образуется в процессе замещения хлор-иона, входящего в состав основного хлорида алюминия, на сульфат-ион, содержащийся в воде.

Коагуляция воды осуществляется введением в воду 6—8 мг/л основного хлорида алюминия (по Al_2O_3). В этом случае может быть удалено из воды от 1,3 до 2 мг/л фтора.

При необходимости доза основного хлорида алюминия может быть увеличена до 20 мг/л (по Al_2O_3) без заметного снижения pH воды и увеличения остаточного алюминия. Таким образом, предлагаемый способ обесфторивания воды заключается в коагуляционной обработке воды основным хлоридом алюминия по одноступенчатой схеме.

Ориентировочная стоимость 1 м³ обработанной воды по предлагаемой технологии не будет превышать 2—2,5 коп.

Исследования, выполненные во ВНИИ ВОДГЕО, показали возможность применения сернокислого глинозема для обесфторивания воды при подаче его одновременно с водой в фильтрующую загрузку. Фтор-ион сорбируется осадком гидроокиси алюминия, образующимся в толще

фильтрующей загрузки. Расход сернокислого алюминия для снижения содержания фтора с 3 до 0,5—0,6 мг/л составляет 30—40 мг $Al_2(SO_4)_3$ на 1 мг удаляемого из воды фтора.

При скорости фильтрования 4—5 м/ч продолжительность фильтроцикла составляет 10—12 ч (при подаче воды и реагента снизу вверх) и снижается до 6—7 ч при фильтровании сверху вниз.

Увеличение продолжительности фильтроцикла может быть достигнуто введением полиакриламида дозой 0,05—0,1 мг/л. В качестве фильтрующей загрузки может быть использован песок или керамзит с высотой слоя 1,5—2 м и крупностью зерен 1—2 мм.

Обесфторивание воды трикальцийфосфатом. Одним из способов удаления фтора из воды является сорбция его свежеосажденным трикальцийфосфатом.

Во ВНИИ ВОДГЕО [5] были проведены исследования по удалению из воды фтора свежеосажденным трикальцийфосфатом, получаемым при введении в известковую воду 1%-ного раствора ортофосфорной кислоты при непрерывном перемешивании.

Связывание фтора происходит по реакции

$$3Ca_3(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 + 2F^- \rightarrow [Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca]\,F_2 + 2OH^-. \quad \text{(III.20)}$$

При пропуске обрабатываемой воды через слой взвешенного осадка трикальцийфосфата содержание фтора в воде снижается с 5 до 1 мг/л при расходе трикальцийфосфата 30 мг на 1 мг удаленного фтора.

Во избежание выноса легкого осадка трикальцийфосфата скорость восходящего потока воды в зоне взвешенного осадка допускается не более 0,6—0,7 мм/с.

При применении трикальцийфосфата для очистки воды от фтора может быть использована одна из технологических схем, представленных на рис. III.10 и III.13.

Технология обработки воды заключается в следующем.

Для получения трикальцийфосфата в вертикальный смеситель вводят или известковый раствор, а затем раствор ортофосфорной кислоты, или оба раствора одновременно в расчетных количествах, требуемых для образования трикальцийфосфата.

После этого вода подается в осветлитель и проходит через слой взвешенного осадка трикальцийфосфата, где протекает процесс удаления фтора с образованием мало-

растворимого фторида, который выпадает в осадок в осадкоуплотнителе.

В состав установок кроме осветлнтелей должны входить фильтры для задержания мелких хлопьев, выносимых потоком воды из осветлителей.

Фильтрованная вода после обеззараживания насосами II подъема подается в сеть потребителю. Существенным недостатком очистки воды от фтора по описанной схеме является трудность регенерации осадка трикальцийфосфата и в связи с этим значительный расход фосфорной кислоты на приготовление новой суспензии. Расход фосфорной кислоты на каждые 1000 м^3 воды с концентрацией фтора 5 мг/л составляет 0,15 т.

Стоимость обесфторивания 1 м^3 воды с содержанием 5 мг/л фтора для станций средней производительности составит около 5 коп.

Таким образом, анализ рассмотренных методов обесфторивания воды, используемой для хозяйственно-питьевого водоснабжения, показывает, что наиболее перспективными и экономичными являются следующие методы.

1. Для подземных вод, не осветляемых перед подачей потребителям, — фильтрование через слой активированной окиси алюминия. Технологическая схема состоит из скорых открытых или напорных фильтров, отличается простотой, возможностью компактного планировочного решения станции, надежностью при эксплуатации. Этот метод в настоящее время нашел практическое применение для обесфторивания подземной воды.

2. Для поверхностных вод — метод сорбции фтора осадком гидроокиси алюминия по схеме: вертикальный смеситель — осветлители со взвешенным осадком гидроокиси алюминия — скорые фильтры.

Перспективным также для поверхностных вод может оказаться метод обесфторивания путем сорбции фтора осадками основного алюминия или гидроокиси алюминия в толще фильтрующей загрузки. Обесфторивание воды может производиться по одноступенчатой схеме. Обесфторивание по данному методу позволяет получить наибольший технико-экономический эффект с минимальной себестоимостью обработки воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф. Фильтрационный метод очистки питьевой воды от фтора.— В сб.: Научные сообщения. Водоснабжение. М., изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1960.

2. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф., Мельников Н. И. Использование подмерзлотных вод Якутского артезианского бассейна для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Экспресс-информация. М., ЦБНТИ Гипроводхоз, серия 3, 1966, вып. 1.

3. Габович Р. Д., Николадзе Г. И., Савельева Н. П. Фторирование и обесфторивание питьевой воды. М., «Медицина», 1968.

4. Городищер З. Я., Лазовский Я. Б. Дефторирование воды с помощью основного хлорида алюминия.— «Материалы научно-технической конференции. Очистка природных вод», сб. № 1, М., изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1971.

5. Золотова Е. Ф. Удаление фтора из воды и фторирование воды.— Материалы семинара «Технология обработки питьевых вод», сб. № 2, 1961.

6. Золотова Е. Ф. Опыт работы производственной установки по обесфторниванию воды.—«Водоснабжение и санитарная техника», 1962, № 6.

7. Золотова Е. Ф. Рекомендации по проектированию и эксплуатации по обесфторниванию питьевой воды фильтрационным методом.— В сб.: «Труды ВНИИ ВОДГЕО». М., изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1963, вып. 3.

8. Клячко В. А. Очистка питьевой воды от фтора.— В сб.: Исследования по водоподготовке. М., Госстройиздат, 1959.

9. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных вод. М., Стройиздат, 1971.

10. Boruff C. S. Removal of fluorides from drinking waters.— «Ind. Eng. Chem.», 1934, 26, № 1.

11. Cillie G. G. Hart O. O., Stander G. J. Defluoridation of Water Supplies.— «Journ. of the Institution of Water Engineers». 1958, 12, № 3.

12. Horowitz H. B., Heifetz C. B., Driscoll W. S. Partial defluoridation of a Community Water Supply and dental fluorosus.— «Health Serv. Repts.», 1972, 87, № 5.

13. Maier F. J. Defluoridation of Municipal Water Supplies.— JAWWA., 1953, 45, № 8.

14. Savinelli E. A., Black A. P. Defluoridation of Water with Activated Alumina.— JAWWA., 1958, 50, № 1.

15. Scott R. D., Kimbary A. E. Fluoride in Ohio Water Suppliest effect occurence and reduction.— JAWWA. 29, № 1.

16. Swope H. G., Hess R. H. Removal of fluorides from natural waters by defluoride.— «Ind. Eng. Chem.», 1937, 20, p. 424.

17. Threating a high fluoride water.— «Public Works», 1955, 86, № 2.

Глава IV

УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ СЕРОВОДОРОДА

Подземные воды, в которых содержится сероводород, встречаются в Московской и Псковской областях, Краснодарском крае, Средней Азии, Поволжье, Приазовье и других районах нашей страны.

Наличие в воде сероводорода часто препятствует использованию воды для хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения.

Вдыхание сероводорода, выделившегося из воды в воздух, может привести к ухудшению памяти, катару верхних дыхательных путей, бронхиту, фурункулезу и конъюнктивиту [11].

Присутствие в воздухе 0,8 мг/л сероводорода может стать причиной отравления со смертельным исходом [25].

В воде, содержащей сероводород, разрушается цемент вследствие образования растворимого гидросульфида кальция $Ca(HS)_2$ и выходят из строя раструбные соединения труб и бетонные сооружения.

Продукты окисления сероводорода кислородом воздуха взаимодействуют с соединениями кальция, входящими в состав бетона, и образуют сульфоалюминат кальция, примерный состав которого $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. По сравнению с гидроокисью кальция объем сульфоалюмината кальция увеличивается в 22,5 раза, что также приводит к разрушению бетонных сооружений.

Вследствие образоваиия гальванических пар сульфида железа с железом, из которого изготовлены трубы, происходит интенсивная коррозия металлических трубопроводов [10].

Допустимое содержание сероводорода в питьевой воде по отечественным нормам (ГОСТ 2874—73) должно быть не более 2 баллов.

В соответствии с требованиями европейского стандарта показателей качества воды [24] допустимое содержание сероводорода в питьевой воде составляет 0,05 мг/л.

1. ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОТ НИХ

В природной воде сернистые соединения находятся в виде молекулярно растворенного в воде сероводорода H_2S, гидросульфид-иона HS^- и сульфид-иона S^{2-}. При одновременном присутствии в воде сульфид-ионов и железа образуется черная тонкодисперсная взвесь сульфида железа.

Содержание различных форм сернистых соединений в воде, диссоциированных согласно приведенным ниже уравнениям, определяется по константам диссоциации сероводородной кислоты первой и второй ступени [23].

При $t=25°$ С

$$S^{2-} + H^+ \rightleftarrows HS^-; \quad K_1 = \frac{f_{II}[S^{2-}][H^+]f_I}{f_I[HS^-]};$$

$$HS^- + H^+ \rightleftarrows H_2S; \quad K_2 = \frac{f_I[HS^-]f_I[H^+]}{f_0[H_2S]}.$$

Приняв общее содержание сернистых соединений равным единице, т. е.

$$[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = 1,$$

и решив систему этих трех уравнений, можно определить содержание сернистых соединеиий в водном растворе для разных значений pH.

В практике технологии очистки воды содержание се-

Таблица IV.1. **Концентрация сернистых соединений (в долях единицы), соответствующая различным значениям pH воды**

pH	S^{2-}	HS^-	H_2S
5	10^{-10}	10^{-2}	1
6	10^{-8}	10^{-1}	0,9
7	10^{-6}	0,5	0,5
8	10^{-5}	0,9	0,1

роводорода обычно определяют прямым йодометрическим титрованием в кислой среде [23].

Следует иметь в виду, что при этом кроме окисления сульфидов

$$S^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S\downarrow;$$

$$H_2S + I_2 \rightarrow S\downarrow + 2H^+ + 2I^-$$

происходят следующие реакции:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow 2I^- + 2H^+ + SO_4^{2-};$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_nO_6^{2-};$$

$$S_2O_3^{2-} + 4I_2 + 10OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 8I^- + 5H_2O;$$

$$S_n^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + n\,S\downarrow.$$

Таким образом, результаты анализа показывают суммарное содержание сульфидов, а также сульфит-, тиосульфат- и полисульфид-ионов.

В зависимости от формы существования сернистых соединений в подземной воде методы очистки от сероводорода могут быть разделены на четыре группы:

1) физические, в которых удаление сероводорода осуществляют аэрацией воды;

2) химические, в которых применяют окисление сероводорода хлором или другими реагентами, а также удаление сероводорода при помощи гидрата окиси железа или окислительно-восстановительных ионитов;

3) физико-химические, в которых подкислением воды переводят все сернистые соединения в молекулярно-растворенную форму, а затем удаляют аэрацией;

4) биохимические, в которых сернистые соединения окисляются серобактериями.

2. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ СЕРОВОДОРОДА АЭРАЦИЕЙ

Сущность этого способа заключается в выделении газа из воды в воздух вследствие более низкого парциального давления его в воздухе, чем в воде, содержащей сероводород.

Согласно закону Бора, время перехода газа из воды в воздух определяется по формуле

$$T = \frac{W(\lg C_0 - \lg C)}{F\beta \lg e},$$

где T — время перехода газа из воды в воздух; W — объем воды; C_0 — начальная концентрация газа в воде; C — конечная концентрация газа в воде; F — площадь поверхности соприкосновения жидкой и газообразной сред; β — коэффициент десорбции (зависит от интенсивности перемешивания, температуры и концентрации растворенных газов); e — основание натуральных логарифмов.

Из этой формулы ясно, что увеличение площади поверхности контакта воды и воздуха разбрызгиванием или уменьшением размера пузырей воздуха при барботировании воды позволяет увеличить интенсивность дегазации.

Аэрационные установки, применяемые в технологии очистки природных и сточных вод, можно разделить на два типа:

1) установки идеального вытеснения. К этому типу относятся противоточные дегазаторы (градирни), получившие большое распространение в технологии очистки природных вод. Вода в них подается сверху, а воздух — снизу. Аэрация воды в этих установках происходит практически мгновенно;

2) установки с длительной аэрацией, основанные на принципе перемешивания воды: пневматические, механические и пневмомеханические.

В установках с пневматической аэрацией осуществляется барботаж воздуха через воду с помощью распределительной системы. В зависимости от способа распределения воздуха в резервуаре аэрирование производится мелкими пузырями ($d=1...5$ мм), средними ($d=5...10$ мм) и крупными ($d>10$ мм). Размер пузыря пропорционален диаметру отверстий распределительной системы. Мелкие пузыри образуются при использовании фильтросных пластин, пористых трубок, капроновой ткани и т. д.

Результаты исследования действующей вентиляторной градирни в Великих Луках приведены в табл. IV.2.

Градирня $D=1800$ мм была загружена кольцами Рашига размером 25×25×3 мм с высотой слоя 1500 мм. Расход воды, приходящийся на единицу площади попе-

речного сечения дегазатора, составил 70—80 м³/м², расход воздуха — 6—7 м³ на 1 м³ воды.

Общее содержание окисляемых йодом соединений серы, выраженное H_2S, мг/л, устанавливалось прямым йодометрическим титрованием. Взвешенные вещества

Таблица IV.2. Удаление сероводорода из воды аэрацией на градирне

Исходная вода				Аэрированная вода			
H_2S, мг/л	pH	E*, мВ	взвешенные вещества, мг/л	H_2S, мг/л	pH	E, мВ	взвешенные вещества, мг/л
7,6	7,65	—200	0,6	5,7	7,75	—150	3
8	7,50	Нет данных	0,4	5,5	7,65	Нет данных	1,5
8,3	7,50	То же	1	6	7,65	То же	2,4

* E — окислительно-восстановительный потенциал.

определялись фильтрованием через мембранный фильтр № 4.

Щелочность исходной и аэрированной воды была равна 6—7 мг-экв/л, температура — $t = 10°$ С.

Результаты опытов, приведенные в табл. IV.2, подтверждают вывод проф. А. А. Кастальского о том, что при аэрации на градирне из воды удаляется только молекулярно растворенный сероводород [9].

Из данных, приведенных в табл. IV.2, видно, что при содержании сероводорода более 7 мг/л мутность обработанной воды превышает допускаемую по ГОСТ 2874—73 (1,5 мг/л), и поэтому после аэрации на градирне приходится предусматривать коагуляцию и фильтрование.

Опыт эксплуатации вентиляторной градирни показал, что кольца Рашига зарастают осадком серы и карбоната кальция, вследствие чего приходится не реже двух раз в год менять загрузку на градирне. По эксплуатационным соображениям предпочтительнее применять для загрузки градирни деревянную хордовую насадку (щиты, уложенные горизонтально, см. с. 19).

Исходя из изложенного выше (см. табл. IV.1), степень удаления сероводорода для ориентировочных расчетов составляет 60% при pH=6,5, 35% при pH=7 и 15% при pH=7,5.

Вентиляторные градирни для удаления из воды сероводорода, загруженные деревянной хордовой насадкой (см. рис. I.4), имеют следующие рекомендуемые технологические параметры:

Нагрузка	30 м³/(м²·ч)
Высота слоя загрузки при содержании сероводорода, мг/л:	
до 10	3 м
» 20	4 »
Расход воздуха	20 м³/м³ воды

Помещение градирни надлежит оборудовать приточно-вытяжной вентиляцией с 12-кратным обменом воздуха.

Вопрос об очистке воздуха, удаляемого из дегазаторов в атмосферу, от сероводорода следует в каждом конкретном случае согласовывать с органами Государственного санитарного надзора.

При значительном содержании в воде сероводорода может применяться следующая схема обработки воды:

1) подкисление серной или соляной кислотой до pH=5;

2) аэрация на вентиляторной градирне;

3) обработка хлором для окисления оставшегося в воде после аэрации сероводорода;

4) обработка коагулянтом и фильтрование для очистки воды от образующейся в процессе аэрации и хлорирования коллоидной серы.

Доза кислоты для снижения pH воды до 5 мг/л ориентировочно может быть определена по формуле [22]

$$Д_{кисл} = Щ e_{кисл} \cdot 100 / C_{кисл}, \qquad (IV.1)$$

где $Щ$ — щелочность исходной воды, мг-экв/л; $e_{кисл}$ — эквивалентная масса кислоты, равнаи для серной кислоты 49, для соляной кислоты 36,5; $C_{кисл}$ — содержание активной части в технической кислоте, %.

Доза хлора для обработки воды после аэрации составляет 4—5 мг/л, доза коагулянта для очистки воды от образующейся коллоидной серы — 25 мг/л в пересчете на $Al_2(SO_4)_3$. После коагуляции вода фильтруется на скорых песчаных фильтрах.

Для устранения коррозионных свойств и для улучшения процесса коагуляции воду перед введением коагулянта подщелачивают известью или содой.

Ориентировочно дозу щелочного реагента, мг/л, можно определить по формуле

$$Д_{щ} = [Щ + Д_{к}/e_{к}]\, e_{щ} \cdot 100/C_{щ}, \qquad (IV.2)$$

где $Щ$ — щелочность исходной воды, мг-экв/л; $Д_{и}$ — доза коагулянта, мг/л; $e_{к}$ — эквивалентная масса активного вещества коагулянта, равная для $Al_2(SO_4)_3$ 57, для $FeCl_3$ 54, для $FeSO_4$ 76; $e_{щ}$ — эквивалентная масса щелочного реагеита, мг/мг-экв (для извести в пересчете на CaO $e_{щ}=28$, для едкого иатра — 40, для соды — 53); $C_{щ}$ — содержанне активной части в техническом щелочном реагенте, %.

При аэрации воды происходят следующие взаимно противоположные процессы.

1. Одновременно с удалением сероводорода из воды удаляется также свободная двуокись углерода и pH воды повышается. Следовательно (см. табл. IV.I), равновесие сернистых соединений должно сдвигаться вправо и концентрация молекулярно растворенного в воде сероводорода должна понижаться.

2. При наличии в воде сернистых соединений концентрация молекулярно растворенного сероводорода не должна быть менее определяемой значением pH воды. Поэтому при удалении сероводорода часть сернистых соединений превращается в молекулярно растворенный сероводород, и равновесие химической реакции

$$H_2S \rightleftarrows HS^- + S^{2-} \qquad (IV.3)$$

сдвигается влево. В тех случаях, когда удаление из воды сероводорода происходит в результате массообмена, т. е. при pH=6, противоточные дегазаторы мгновеиного действия оказываются выгоднее длительной аэрации [26]. Как показали результаты исследований установок с длительной аэрацией при pH=7, часть сульфидов переходит в сероводород, который удаляется аэрацией, в результате чего удаляются также гидросульфид-ионы.

В ФРГ фнрмой «Кунле и К°» для удаления сероводорода из воды применяются аэрационные установки, включающие заглубленную механическую мешалку с двумя крыловидными лопастями и принудительной подачей воздуха. По данным Кнопа [26], в этих установках расход воздуха составляет от 1 до 5 м³ на 1 м³ воды.

По данным Грулера и Флигера [25], для удаления сероводорода из воды могут применяться барботажные установки с расходом воздуха 10—15 м³ на 1 м³ воды. Продолжительиость аэрации от 20 до 30 мин. К сожале-

нию, в работе не указано остаточное содержание сероводорода в воде после аэрации.

В работе [27] приводятся данные о работе шести аэрационных барботажных установок, предназначенных для дегазации воды. Расход воздуха в них составляет до 15 м³ на 1 м³ воды, высота слоя воды в бассейнах 3—4 м, время пребывания от 15 до 45 мин.

Исследование пневматического барботирования для удаления сероводорода из производственных стоков было выполнено И. Н. Мясниковым. Подача воздуха осуществлялась через съемный барботер, снабженный перфорированным диском с диаметром отверстий 1,5—1,8 мм, глубина воды 1,5 м, диаметр модели 200 мм. Исходная вода имела следующие показатели качества: pH=2,5 ... 3,5, температура 20° С, содержание сероводорода до 20 мг/л. При интенсивности барботирования 21 м³ воздуха на 1 м³ воды за 15 мин содержание сероводорода снижалось до 1—3 мг/л.

Результаты опытов И. Н. Мясникова показали также, что при повышении температуры от 10 до 20° С эффект удаления сероводорода улучшается на 8—10%.

Данные разных авторов позволяют достаточно достоверно выбрать следующие технологические параметры барботажных установок среднепузырчатой аэрации (т. е. аэрации с подачей воздуха через отверстия диаметром 1—2 мм): $[H_2S]_{исходн}$ до 15—20 мг/л, расход воздуха 15 м³ на 1 м³ воды, глубина воды в аэрационном бассейне 2 м, время пребывания воды в бассейне 30 мин. Применять барботажные установки целесообразно при pH воды не более 7,3.

Глубина удаления сероводорода при самых благоприятных условиях составляла 1—3 мг/л.

3. ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Снижение в воде содержания сероводорода может быть результатом окисления его кислородом воздуха, растворенным в воде.

Согласно данным Л. А. Алферовой, эта реакция происходит по схеме

$$\underset{\text{сульфид}}{S^{2-}} \rightarrow \underset{\text{сера}}{S} \rightarrow \underset{\text{политионаты}}{S_nO_6^{2-}} \rightarrow \underset{\text{тиосульфаты}}{S_2O_3^{2-}} \rightarrow \underset{\text{сульфиты}}{SO_3^{2-}} \rightarrow \underset{\text{сульфаты}}{SO_4^{2-}}.$$

По стадиям реакции окисления, по-видимому, можно представить следующим образом [15]:

$$2H_2S+O_2 \rightarrow 2S\downarrow + 2H_2O; \quad (IV.4)$$

$$2S + 4O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-}; \quad (IV.5)$$

$$2HS^- + 2O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O; \quad (IV.6)$$

$$2S_2O_3^{2-} + 3O_2 \rightarrow 4SO_3^{2-}; \quad (IV.7)$$

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-}. \quad (IV.8)$$

По стехиометрическому соотношению на 1 мг H_2S требуется 2,25—2,5 мг кислорода, что согласуется с данными непосредственных измерений [22].

Скорость реакции окисления сероводорода в воде водоемов определялась М. В. Ивановым по разработанной им методике с применением меченых атомов [12]. При исходном содержании сероводорода около 100 мг/л основным продуктом окисления являлась элементарная сера, а количество сульфатов возрастало незначительно. За 24 ч при температуре около 10—15° С и pH=7 окислялось около 20—40% сульфидных соединений.

В опытах Ю. И. Сорокина [20] снижение концентрации сульфидных соединений за сутки при исходном содержании сероводорода 1—3 мг/л равнялось 10—15%. Сорокин считает, что молекулярная сера не является основным продуктом окисления при исходном содержании сульфидов до 10 мг/л. Значительное количество серы образовалось при прямом контакте с воздухом воды, содержащей более 10 мг/л сероводорода (общее йодопотребление), и низком значении окислительно-восстановительного потенциала *E*.

В опытах В. М. Левченко и К. А. Макарова основным продуктом окисления сероводорода и гидросульфида натрия являлась элементарная сера.

С. А. Щукарев и Е. М. Киреева, изучая процесс окисления сероводорода, гидросульфида и сульфида натрия в водных растворах кислородом воздуха при обычных условиях, пришли к выводу, что с повышением pH воды способность сульфид- и гидросульфид-ионов к окислению падает.

В кислой среде окисление сероводорода идет до сульфатов, в нейтральной и слабощелочной продуктом окисления являются в большей степени тиосульфат- и сульфит-ионы.

Обзор литературы позволяет сделать вывод, что реакцию окисления сероводорода кислородом воздуха, растворенным в воде, в отсутствие катализаторов практически не представляется возможным использовать для очистки воды от сероводорода.

Применению катализаторов для увеличения скорости реакции окисления посвящены работы И. Э. Апельцина, Е. Ф. Золотовой, Л. А. Алферовой, Г. А. Титовой и др. [2, 3, 5].

При очистке дренажных вод от гидросульфида и сероводорода при pH ≈ 8 в присутствии пиролюзита и «обмарганцованного песка» скорость реакции увеличивается в 1,5 раза, причем во всех случаях основным продуктом окисления сульфида является тиосульфат [4].

В ряде работ [2, 3] приведены результаты экспериментов по применению различных марок активированного угля в качестве катализатора реакции окисления сероводорода, а также для сорбции сероводорода из воды.

При использовании в качестве катализаторов различных соединений металлов [2] процесс окисления идет в две стадии с образованием сульфидов металлов в первой стадии и окислением их во второй.

По скорости окисления сульфиды металлов располагают в следующий ряд [1]:

$$CoS > NiS > FeS > CuS > MnS > CdS > Ag_2S > ZnS > SnS.$$

Результаты эксперимеитов Л. А. Алферовой и Г. А. Титовой показали, что здесь наряду с окислительно-восстановительным имеет значение также кислотно-основный катализ [2].

Лабораторными экспериментами было показано также, что высокой каталитической активностью обладают графитовые материалы [3]. Сероводород и гидросульфиды в количестве 132—138 мг/л в присутствии катализатора электроугля марки ЭГ-4 окислялись при pH=9,1 до 98% за 18 мин, в результате реакции в основном получался тиосульфат (61,8%).

4. РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА

При небольшом содержании в воде сероводорода для очистки воды применяют хлорирование.

При расходе хлора 2,1 мг на 1 мг сероводорода последний окисляется до серы по реакции [10]:

$$H_2S+Cl_2=S\downarrow+2HCl. \qquad (IV.9)$$

В результате реакции образуется взвесь в количестве, эквивалентном содержанию сероводорода (или гидросульфидов). При расходе хлора 8,4 мг на 1 мг сероводорода основным продуктом реакции являются сульфаты:

$$H_2S+4Cl_2+4H_2O=H_2SO_4+8HCl;$$
$$HS^-+4Cl_2+4H_2O=SO_4^{2-}+8HCl+H^+. \qquad (IV.10)$$

Как показали лабораторные и производственные эксперименты, для полного удаления сероводорода (общее содержание H_2S, определенное йодометрически, равно нулю) требуется около 5 мг хлора на 1 мг сероводорода. По-видимому, реакция идет одновременно по двум направлениям в соответствии с уравнениями (IV.9) и (IV.10).

Следует отметить, что даже при большом избытке хлора в опытах образовывалось не менее 0,2 мг взвеси на 1 мг сероводорода.

Для окисления сульфидных соединений применяется также перманганат калия [28].

Например, в штате Индиана (США) такая установка успешно эксплуатируется в течение нескольких лет. Исходная вода из артезианских скважин имеет следующие показатели качества: $[H_2S]=11{,}3$; pH=7,3; цветность 5°; содержание Ca^{2+} 190 мг/л, Mg^{2+} 134 мг/л, HCO_3^- 384 мг/л; общее солесодержание 471 мг/л.

Эта вода подкисляется серной кислотой до pH= =6,5...6,7 и аэрируется на дегазаторе, что позволяет снизить содержание сероводорода до 3 мг/л; затем дозируется перманганат калия для окисления остатков сероводорода и, наконец, вода фильтруется через песок, покрытый окислами марганца. Фильтрование производится для снижения цветности воды, которая появляется вследствие обработки перманганатом калия. В очищенной воде $[H_2S]=0$, содержание Ca^{2+} 190 мг/л, Mg^{2+} 122 мг/л, HCO_3^- 314 мг/л; pH=7,5.

Сульфиды быстро окисляются перманганатом калия согласно уравнению

$$4KMnO_4+3H_2S\rightarrow 2K_2SO_4+S\downarrow+3MnO+MnO_2\downarrow+3H_2O. \qquad (IV.11)$$

На окисление 1 мг сульфидов требуется 6,2 мг перманганата калия, при этом вода приобретает цветность, причиной которой являются соединения марганца. Выполненными во ВНИИ ВОДГЕО экспериментами основные положения этой работы подтвердились полностью.

Опыты по окислению сероводорода, растворенного в воде, озоном были выполнены С. Н. Линевичем в Новочеркасском политехническом институте [13]. При расходе озона, равном 0,5 мг на 1 мг сероводорода, процесс окисления сероводорода заканчивается образованием коллоидного раствора элементарной серы по реакции

$$3H_2S + O_3 = 3S\downarrow + 3H_2O. \qquad (IV.12$$

При расходе озона, равном 1,87 мг на 1 мг сероводорода, процесс окисления сероводорода заканчивается образованием сульфатов:

$$3H_2S + 4O_3 = 3H_2SO_4. \qquad (IV.13)$$

Для воды, содержащей 15—20 мг/л сероводорода, продолжительность озонирования составляет 20 мин, расчетный расход озона равен 30 мг/л. В некоторых случаях вода приобретает легкую опалесценцию, что вызывает необходимость ее осветления и обесцвечивания.

С. Н. Линевич рекомендует комбинированную обработку воды предварительным барботированием ее в резервуаре воздухом с последующим озонированием.

Эксперименты по окислению сероводорода двуокисью хлора ClO_2 были выполнены А. Н. Белевцевым (ВНИИ ВОДГЕО). При малых дозах ClO_2 в интервале pH= =6,8 ... 8,5 продуктами окисления являются в основном тиосульфат- и сульфат-ионы, а также сера и сульфит-ионы.

Реакции окисления сероводорода и сульфидов двуокисью хлора могут быть представлены следующими уравнениями:

$$5HS^- + 2ClO_2 = 5S\downarrow + 2Cl^- + 3OH^- + H_2O; \qquad (IV.14)$$

$$10HS^- + 8ClO_2 + 8OH^- = 5S_2O_3^{2-} + 8Cl^- + 9H_2O; \qquad (IV.15)$$

$$5HS^- + 6ClO_2 + 11OH^- = 5SO_3^{2-} + 6Cl^- + 8H_2O; \qquad (IV.16)$$

$$5HS^- + 8ClO_2 + 13OH^- = 5SO_4^{2-} + 8Cl^- + 9H_2O. \qquad (IV.17)$$

Увеличение дозы двуокиси хлора приводит к росту содержания сульфатов в продуктах реакции.

Оптимальными условиями окисления сульфидов до сульфатов являются: доза ClO_2 3,5 мг на 1 мг S^{2-}; pH = = 10 ... 11; продолжительность контакта 10 мин.

Для очистки воды от сероводорода могут найти применение также окислительно-восстановительные полимеры (И. В. Вольф). Часть окислительно-восстановительных полимеров используется одновременно для окислительно-восстановительных и ионообменных реакций, другие участвуют только в окислительно-восстановительных реакциях.

Обработкой сильноосно́вных анионитов раствором персульфата натрия можно получить окислительно-восстановительный ионит, пригодный для очистки воды от сероводорода:

$$Ra\,OH + Na_2S_2O_8 \rightarrow Ra_2S_2O_8 + 2NaOH, \qquad (IV.18)$$

где Ra — органический радикал аннонита.

Процесс окисления сульфидов схематически можно записать следующим образом:

$$Ra_2S_2O_8 + Na_2S \rightarrow Ra_2S + Na_2S_2O_8; \qquad (IV.19)$$

$$4Na_2S_2O_8 + Na_2S + 4H_2O \rightarrow 8NaHSO_4 + Na_2SO_4. \qquad (IV.20)$$

В зависимости от условий реакции продуктами ее могут быть не только сульфаты, но и сульфиты, тиосульфаты и элементарная сера.

Для высокого содержания в воде сероводорода (более 200 мг/л) предложен метод очистки с применением гидрата окиси железа [4, 10] (Д. Андерсон, Д. П. Козырев, П. Г. Купцов).

При добавлении к сероводородной воде суспензии гидрата окиси железа происходит связывание сероводорода и гидросульфидных ионов с образованием сульфида железа:

$$3H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 3FeS\downarrow + S\downarrow + 6H_2O; \qquad (IV.21)$$

$$3HS^- + 2Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow 2FeS\downarrow + S\downarrow + 6H_2O. \qquad (IV.22)$$

После осветления воды, например в отстойниках, осадок сульфида железа может быть регенерирован продувкой воздухом:

$$4FeS + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 4S\downarrow. \qquad (IV.23)$$

Как показали результаты опытов, выполненных во ВНИИ ВОДГЕО (Л. А. Алферова, Г. А. Титова, О. Л. Ле-

вентон), при pH среды не выше 7—7,2 образуется в основном элементарная сера.

Было установлено, что для завершения процесса регенерации гидрата окиси железа из сульфида железа может быть достаточно нескольких минут, причем регенерацию можно осуществлять продувкой всей воды воздухом в сооружениях типа аэротенков.

Для проектирования могут быть приняты следующие расчетные данные [10]:

1) на 1 мг удаляемого сероводорода требуется 3,3 г железа; количество свежего добавляемого в цикл железа должно составлять 0,2—0,3 г на 1 г удаляемого из воды H_2S;

2) вместимость камеры хлопьеобразования, которая используется в качестве аэрационного бассейна для регенерации сульфида железа, должна обеспечивать продолжительность пребывания в ней воды в течение 20—30 мин; интенсивность аэрации можно принимать равной 3—5 л/с на 1 м^2 площади аэрационного бассейна;

3) скорость восходящего движения воды в защитной зоне осветлителя можно принимать 0,8—0,9 мм/с, целесообразно предусматривать принудительный отсос в осадкоуплотнитель в размере 20—25% расхода очищаемой воды. Для использования воды в хозяйственно-питьевых целях ее необходимо хлорировать, а затем фильтровать на скорых фильтрах.

5. БИОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА СЕРНЫМИ БАКТЕРИЯМИ

Процесс утилизации сероводорода в результате жизнедеятельности микроорганизмов имеет ряд особенностей [12, 14, 19].

1. Сероводород и сульфиды являются основным субстратом для окислительной деятельности серных бактерий. Кроме того, необходимо наличие в воде также биогенных веществ: азота, фосфора, калия. В ряде случаев микроорганизмы хуже развиваются при отсутствии некоторых из следующих микроэлементов: железа, магния, цинка, меди, молибдена, бора, марганца, кобальта.

Добавка совершенно незначительного количества (порядка сотых и даже тысячных долей мг/л) некоторых из этих микроэлементов иногда сильно интенсифицирует развитие серных и тионовых бактерий.

2. В результате окисления сероводорода внутри клеток (серобактерий) или вне клеток (тиобактерии) откладывается сера, играющая роль запасного питательного вещества, которое расходуется бактериями при недостатке основного субстрата. Конечным результатом биохимического процесса окисления сернистых соединений является образование сульфатов.

3. Для серных бактерий углекислота является единственным источником углерода.

4. Все виды серных бактерий, встречающихся в природных водах, за исключением Thiobacillus denitrificans, развиваются только в аэробных условиях. T. denitrificans может окислять соединения серы только в присутствии нитратов. Наличие в этом случае кислорода, растворенного в воде, необязательно.

5. Некоторые виды микроорганизмов представляют собой мелкие подвижные палочки с одним полярным жгутиком (тиобактерии). Нити других бактерий прикрепляются к твердым подводным предметам при помощи специальных слизистых подушек (Thiothrix). Некоторые виды бактерий проходят в своем развитии как неподвижную, так и подвижную стадию.

Бесцветные серные бактерии, окисляющие сернистые соединения, можно разделить на две группы: откладывающие серу вне клеток (тионовые) и внутри клеток (серобактерии).

Биохимический процесс окисления сернистых соединений тионовыми бактериями схематически представляют следующим образом [20]:

$$HS^- \rightarrow \quad S \rightarrow S_2O_3^{2-} \quad \rightarrow S_4O_6^{2-} \quad \rightarrow SO_4^{2-}. \qquad \text{(IV.24)}$$

гидросульфид сера тиосульфат тетратионат сульфат

Юатт предложил иную схему окисления соединений серы:

$$SH^- \rightarrow S_2O_2^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_5^{2-} \rightarrow S_2O_7^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}. \qquad \text{(IV.25)}$$

Вишняк установил [14], что окисление сероводорода может идти через образование политионатов без накопления серы. Было показано также, что окисление сульфида кальция идет быстрее, чем сульфида натрия.

Тионовые бактерии обычно делят на две группы: строгие аэробы Thiobacillus thiooxidans и Thiobacillus thioparus и факультативные анаэробы Thiobacillus denitrificans.

T. thioparus повсеместно распространен в соленых и пресных водах, а также в иле водоемов, содержащих сероводород. Оптимальное развитие этого микроорганизма, по данным некоторых авторов [19], происходит в интервале значений pH=6... 9.

По опытам Г. А. Соколовой и Г. И. Каравайко [19] оптимум pH находится в интервале 8,5—9,8.

При pH$\geqslant$10 и pH$\leqslant$5 и ниже эти бактерии погибали.

Оптимальное значение rH_2 равняется 10—16 [rH_2 — отрицательный логарифм концентрации молекулярного водорода в растворе: $rH_2=E/0{,}029+2pH$, где E — окислительно-восстановительный потенциал (B)].

В опытах Г. А. Соколовой и Г. И. Каравайко оптимальное развитие T. thioparus было при аэрации с интенсивностью 1 л воздуха на 1 л воды ($rH_2=13...$ 16).

При интенсивности аэрации, равной 10 л воздуха на 1 л воды ($rH_2=20...$ 22), рост бактерий угнетался, а при интенсивности 60 л воздуха на 1 л воды рост бактерий прекращался совсем ($rH_2\geqslant22$).

При окислении сероводорода серобактериями сначала образуется сера, которая накапливается в протоплазме клеток серобактерий:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S + Q, \qquad \text{(IV.26)}$$

затем протекает реакция

$$2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Q. \qquad \text{(IV.27)}$$

6. ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА В АЭРОТЕНКАХ, БИОФИЛЬТРАХ И АЭРОФИЛЬТРАХ

В нашей стране первые исследования биохимического метода удаления сероводорода из подземной воды, предназначенной для хозяйственно-питьевого водоснабжения, были проведены В. Д. Плешаковым [16]. Им же был внедрен биохимический метод удаления сероводорода на аэрофильтрах в Ейске.

В состав очистной установки Ейского водопровода входят аэрофильтры (т. е. биофильтры с принудительной аэрацией), вентиляторы для подачи воздуха в аэро-

фильтры, хлораторы, устройства для приготовления и дозирования реагентов, а также песчаные фильтры.

Аэрофильтры загружаются шлаком крупностью 50—70 мм, высота слоя загрузки 2,6 м. При содержании H_2S 20—23 мг/л интенсивность орошения аэрофильтров 8 $м^3/(м^2 \cdot ч)$. Расход подаваемого воздуха около 15 $м^3$ на 1 $м^3$ очищаемой воды.

Выполненные В. Д. Плешаковым исследования показали, что при меньшем содержании сероводорода в исходной воде очистка воды от него может осуществляться без принудительной подачи воздуха при помощи естественной вентиляции.

Однако опыт эксплуатации водоочистных сооружений в Ейске показал, что вследствие удаления свободной двуокиси углерода вода становится нестабильной по карбонату кальция, загрузка зарастает карбонатом кальция и выходит из строя [13].

Комплексные исследования биохимического метода очистки воды от сероводорода были выполнены Ц. И. Роговской, М. Ф. Лазаревой, М. М. Калабиной, М. П. Лебедевой, Л. Н. Столяровой во ВНИИ ВОДГЕО в 1957—1960 гг. [8, 18].

В течение нескольких месяцев в лабораторных условиях исследовалась работа моделей аэротенка-смесителя с рециркуляцией активного ила и биофильтров с искусственной и естественной аэрацией. Исходная вода имела pH $\approx$8 и содержала 140—180 мг/л H_2S. В очищенной воде содержание сероводорода было около нуля, pH= =3,8...4,8.

В исходную воду дозировали биогенные элементы — азот (5 $г/м^3$) и фосфор (2,5 $г/м^3$). Микробиологические анализы показали, что в очищенной воде после аэротенка, так же как и в активном иле, преобладали тиобактерии Thiobacillus thiooxidans, T. thioparus, T. denitrificans, жизнедеятельность которых играла главную роль в очистке воды от сероводорода.

В модели аэротенка-смесителя расход воздуха составлял около 35 $м^3$ на 1 $м^3$ очищаемой воды, продолжительность аэрации — 2 ч, нагрузка — 12 объемов очищаемой воды на 1 объем сооружений в сутки.

На модели биофильтра высотой около 1,5 м с естественной, а также и с принудительной вентиляцией при очистке воды аналогичного качества нагрузка была равна 2 объемам очищаемой воды на 1 объем сооружений,

т. е. была более чем в 5 раз ниже, чем в аэротенке-смесителе.

Ввиду этого ряд авторов [8] считают, что для очистки воды от сероводорода применять аэротенки рациональнее, чем биофильтры.

Исследование процесса очистки сероводородной сточной воды сульфатно-целлюлозного производства на модели биофильтра с естественной аэрацией выполнили Н. И. Ткаченко и Л. Б. Померанц [21]. Нагрузка на модели биофильтра оказалась равной 2,8—3 $м^3/(м^3 \cdot сут)$, т. е. была несколько выше, чем в предыдущей работе.

Микробиологические исследования показали, что ведущая роль в окислении сероводорода принадлежит T. thioparus (pH исходной воды $>7{,}6$). Наиболее активное размножение T. thioparus наблюдалось на 18-й день работы биофильтра. Спустя месяц содержание сероводорода уменьшалось с 96—103,3 до 7 мг/л в фильтрате, а количество клеток T. thioparus достигало максимума (10^7 клеток/мл).

Сравнение эффективности применения аэротенков и аэрофильтров для очистки сточных вод гидролизных заводов приведено в работе [7]. Анализируя опыт эксплуатации 11 действующих очистных сооружений, автор приходит к выводу, что на аэротенках получают более высокую окислительную мощность и бóльшую глубину очистки, чем на аэрофильтрах. В целом себестоимость очистки на аэротенках, по данным автора, обходится в 1,5 раза дешевле, чем на аэрофильтрах.

Очистка сточной воды от сероводорода, а также и других примесей (формоль до 90 мг/л, формальдегид до 16 мг/л) осуществляется в аэротенках на одном из предприятий в Казани. Следует отметить, что биохимический процесс угнетается при концентрации формальдегида 1000 мг/л. Значение pH стоков поддерживается в интервале 6,5—7,5, ХПК (химическое потребление кислорода) равно 100—170 мг/л O_2. За 15 ч аэрирования в аэротенках содержание сероводорода снижается с 20 до 2 мг/л. При снижении pH стоков ниже 6 процесс очистки от сероводорода ухудшается, а при $pH<5$ очистки вообще не происходит.

7. ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКТОРЕ БИОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Во ВНИИ ВОДГЕО был разработан новый метод очистки воды от сероводорода [6, 11]. Сущность его заключается в том, что при пропуске воды и воздуха снизу вверх через затопленную зернистую загрузку при определенном значении окислительно-восстановительного потенциала создаются благоприятные условия для развития микроорганизмов, использующих сероводород.

Удаление сероводорода происходит в реакторе для биохимического окисления (рис. IV.1). Лабораторные опыты выполнялись на модели установки круглосуточно в течение 12 мес.

Лабораторная установка представляла собой колонку из оргстекла диаметром 55 мм и высотой 1,7 м, заполненную гравием крупностью 5—30 мм, толщиной слоя 0,7 м. Имитат подземной воды приготавливался из московской водопроводной воды, в которую дозировали сульфид натрия.

Подача имитата воды в модель осуществлялась при помощи сосуда Мариотта, который использовался в качестве дозатора исходной воды с постоянным расходом. Имитат подземной воды, содержащий определенное количество сероводорода, заливался в дозатор на 6—12 ч. Дозаторы Мариотта, как известно, не меняют расхода при снижении уровня воды в сосуде (рис. IV.2).

Истечение воды из сосуда происходит под напором, равным столбу воды высотой h. Меняя глубину погружения трубки *2*, можно изменять напор и, следовательно, расход воды, вытекающей из дозатора. Воздух и вода вводились в нижнюю часть колонки через тройник с диаметром отводов 11 мм.

Из результатов экспериментов (см. ниже табл. IV.4) следует, что очистка воды от сероводорода примерно на 90% достигается за 0,5—1 ч пребывания воды в установке при расходе воздуха 3—5 м^3 на 1 м^3 воды.

Дальнейшее улучшение процесса очистки было достигнуто при добавлении биогенных элементов в виде NH_4Cl дозой N=0,5 мг/л, а также фосфора и калия в виде K_2HPO_4 дозой P=0,25 мг/л дополнительно к имеющимся в природной воде. Добавка биогенных элементов снижает остаточное содержание сероводорода в воде на 10—30%.

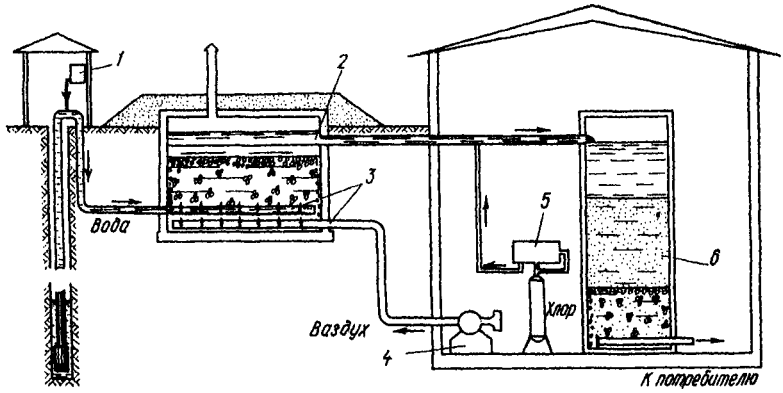


Рис. IV.1. Технологическая схема работы установки для очистки воды от сероводорода

1 — дозатор биогенных компонентов P, N (нитрофоска); *2* — реактор для биохимического окисления сероводорода; *3* — система из дырчатых труб для распределения воды и воздуха; *4* — воздуходувка; *5* — хлоратор; *6* — песчаный фильтр

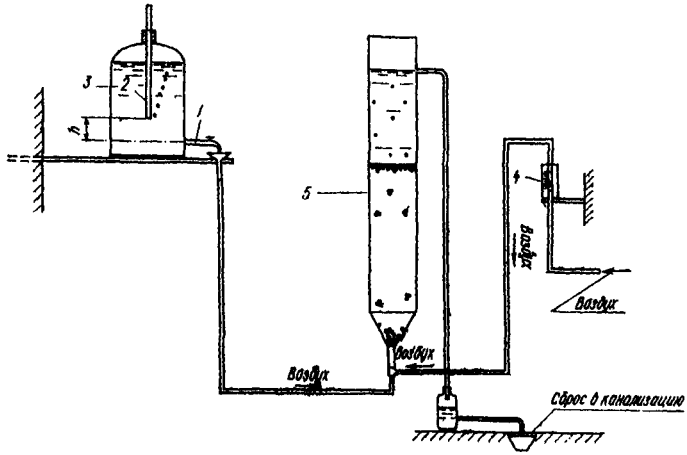


Рис. IV.2. Лабораторная установка для очистки воды от сероводорода в реакторе биохимического окисления

1 — трубка для воды; *2* — трубка для воздуха; *3* — дозатор Мариотта; *4* — ротаметр для измерения расхода воздуха; *5* — модель реактора биохимического окисления

Таблица IV.3. Результаты лабораторных и стендовых испытаний реактора биохимического окисления для очистки воды от сероводорода

Место проведения опытов	Продолжительность опыта, сут	Показатели качества исходной воды					E, мВ	rH_2
		температура, °С	общее содержание H_2S, мг/л	pH	SO_4^{2-}, мг/л	$Щ$, мг-экв/л		
Лабораторная установка во ВНИИ ВОДГЕО	360	—						
		20	14,1	8,35	16,8	3,5	—100	12
		20	13,9	8,8	Нет данных	Нет данных	Нет данных	
		20	18,4	8,95	То же	То же	То же	
		20	15,2	8,65	»	»	»	
		20	11,5	8,25	36	»	»	
		9	15,6	8,3	Нет данных	»	—230	3,1
		9	14,1	8,75	То же	»	Нет данных	
Стендовые установки Котовска (МССР)	8	20	13,8	8,9	9,4	17	—320	7
Великие Луки (Псковской обл.)	16	10	8,2	7,5	Нет данных	6,5	—135	8,25
Москва	14	8	0,7	7,1	То же	6,8	Нет данных	

Продолжение табл. IV 3

Место проведения опытов	Расход воздуха на 1 л воды, л	Время пребывания воды в установке, ч	Показатели качества обработанной воды						
			общее содержание H_2S, мг/л	pH	SO_4^{2-}, мг/л	*Щ*, мг-экв/л	*E*, мВ	rH_2	содержание взвешенных веществ, мг/л
Лабораторная установка во ВНИИ ВОДГЕО	12	0,7	0,75	8,25	56,5	3,15	+120	21,9	Нет данных
	2	0,5	0,17	8,3	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	То же
	12	0,6	0,47	8,2	То же	То же	То же	То же	»
	2	0,6	0,34	8	»	»	»	»	»
	2	0,6	0,34	8,05	78	»	»	»	»
	9	0,5	1,6	8,2	Нет данных	»	—2	16,3	3
	12,5	1	0,94	7,9	То же	»	Нет данных	Нет данных	3,7
Стендовые установки Котовска (МССР)	1,5—2	0,75	2,2	8,9	17	16,9	—130	13,5	4,4
Велнкие Луки (Псковской обл.)	2	0,5	0,3	7,6	Нет данных	6,5	+70	18,8	Нет данных
Москва	3	0,5	0,1	7,4	То же	Нет данных	+170	20,5	То же

Стендовая установка, испытанная в Котовске, состояла из резервуара вместимостью 350 л, диаметром 0,67 м, высотой 1 м, заполненного щебенкой толщиной слоя 0,5 м. Вода из артезианской скважины пропускалась через водоструйный насос типа МРТУ 42-661-64 для обогащения кислородом воздуха, а затем через проложенную по дну резервуара перфорированную трубу диаметром 12 мм с четырьмя отверстиями диаметром 3 мм и шагом 16,5 мм подавалась в щебеночную загрузку. Прошедшая через эту загрузку вода отбиралась из верхней части резервура через резиновую трубку.

В загрузку была введена культура серобактерий из действующей установки в Великих Луках (установка представляет собой вентиляторную градирню, на загрузке которой развиваются культуры серобактерий).

Производительность стендовой установки от 4 до 9 м³/сут, расход воздуха до 2 л на 1 л обработанной воды. Результаты опыта приведены в табл. IV.3.

Микрофлора лабораторной установки и микробиология биопленки и очищенной воды были исследованы М. Ф. Лазаревой (ВНИИ ВОДГЕО). Определялось общее число бактерий методом прямого счета и число сапрофитных и тионовых бактерий (T. thioparus, T. thiooxidans) высевом на соответствующих питательных средах.

Было установлено, что в биопленке, сформированной на поверхности загрузки, содержались зооглейные бактерии и отдельные бактериальные клетки, преимущественно грамотрицательные палочки, небольшое количество нитчатых бактерий и коловратки.

Из результатов микробиологического анализа, приведенных в табл. IV.4, следует, что в числе микроорга-

Таблица IV.4. Результаты микробиологического анализа биопленки и очищенной воды

Микроорганизмы	Число бактерий, млн		
	в биопленке		в 1 мл очищенной воды
	в 1 г беззольного вещества	в 1 м³ загрузки	
T. thioparus	48 833	$70 \cdot 10^{12}$	10 000
Сапрофиты	499	$0{,}7 \cdot 10^{12}$	11 000
Общее число бактерий и зооглей (прямой счет)	227 962	$330 \cdot 10^{12}$	700 000

низмов, учитывавшихся на питательных средах, преобладали T. thioparus. T. thiooxidans не был обнаружен, что, по-видимому, объясняется неблагоприятным для этого микроорганизма значением pH среды [19].

Аэробные сапрофитные микроорганизмы содержались в биопленке в небольшом количестве, по-видимому, их роль в окислении сероводорода была незначительной.

В биопленке биофильтра, очищавшего грунтовые воды серных месторождений, содержащих до 200 мг/л сероводорода, общее число бактерий составляло около $1 \cdot 10^{12}$ на 1 м^3 загрузки.

Наличие в биопленке исследуемой нами установки большого количества тионовых бактерий указывает на то, что окисление сероводорода происходит биохимическим путем.

В табл. IV.5 приводятся результаты опытов по очистке имитата природных вод, содержащих 120 мг/л сероводорода, на моделях реактора биохимического окисления и аэротенка-смесителя, который применяется обычно на практике для биохимической очистки сточных вод.

Сравнение показателей работы этих сооружений показывает, что применяемый в настоящее время аэротенк-смеситель с вторичным отстойником и рециркуляцией активного ила значительно уступает предложенному Г. Ю. Ассом реактору биохимического окисления по основным технико-экономическим показателям.

Метод очистки воды от сероводорода в реакторе биохимического окисления имеет следующие преимущества по сравнению с очисткой в аэротенке-смесителе:

1) первоначальные капиталовложения для строительства установки значительно ниже и эксплуатация установки проще, так как не требуется рециркуляции активного ила;

2) расход воздуха в 3 раза меньше, чем в аэротенках;

3) отсутствуют вредные выбросы сероводорода в атмосферу;

4) не требуется устройства антикоррозионного оборудования и арматуры, как в аэротенках при pH=3,1.

Исследование работы реактора биохимического окисления сероводорода при его содержании в воде до 14—18 мг/л с целью выбора оптимальных параметров работы сооружений проводилось с помощью элементов теории планирования экспериментов [17].

Как известно, стоимость первоначальных капитало-

Таблица IV.5. Очистка сероводородной воды на модели аэротенка-смесителя [8] и в реакторе биохимического окисления

Показатель	Реактор биохимического окисления	Аэротенк-смеситель, вторичный отстойник, система для рециркуляции активного ила
Способ подачи воздуха	Через перфорированные трубы (среднепузырчатая аэрация)	Через фильтросные пластины (мелкопузырчатая аэрация)
Расход воздуха, м³/ 1 м³ очищенной воды	11	34
Время пребывания воды в объеме сооружений, ч	2,8	2 (без учета времени пребывания воды в отстойнике)
Содержание H_2S в воде, мг/л:		
исходной	121	121
очищенной	0 (определение с уксуснокислым свинцом)	0
Количество H_2S, окисленное до сульфатов, мг/л	96	121
Количество H_2S, удаленное из воды аэрацией, мг (на 1 л очищенной воды)	Следы	0,7
pH воды:		
исходной	9,5	8,1
очищенной	7,4	3,1

вложений, а также эксплуатационные расходы могут быть охарактеризованы приведенными капиталовложениями Пр, т. е.

$$\text{Пр} = 0{,}12K + C, \qquad \text{(IV.28)}$$

где K — первоначальные капиталовложения; C — эксплуатационные расходы.

При подсчете эксплуатационных расходов учитывалось, что ухудшение эффекта очистки воды от сероводорода приводит к увеличению дозы хлора, необходимой для полного окисления остатков сероводорода до сульфатов.

Стоимость приведенных капиталовложений определяется следующими технологическими параметрами, ко-

торые можно изменять по нашему усмотрению: временем пребывания воды в объеме реактора T, расходом воздуха для барботирования воды в реакторе q и толщиной слоя гравийной загрузки в реакторе H.

Таким образом, приведенные капиталовложения являются функцией технологических параметров работы установки:

$$\text{Пр} = f(T, q, H).$$

Аппроксимируем неизвестную нам функцию полиномом второй степени [17]:

$$\text{Пр} = a_0 + a_1 T_1 + a_2 q_1 + a_3 H_1 + a_1 T_1^2 + a_2 q_1^2 + a_{33} H_1^2 + \\ + a_{12} T_1 q_1 + a_{13} T_1 H_1 + a_{23} q_1 H_1. \qquad \text{(IV.29)}$$

Здесь a_0, a_1, a_2 и т. д. — неизвестные коэффициенты математической модели, определяемые по результатам экспериментов; T_1, q_1, H_1 — соответственно время пребывания воды в объеме реактора, расход воздуха для барботирования воды и толщина слоя гравийной загрузки в реакторе, для удобства расчетов закодированные таким образом, что наибольшее значение этих величин принято равным $+1$, а наименьшее — 1.

Для сокращения числа опытов первая серия экспериментов проводится с целью проверки возможности аппроксимации линейной математической модели согласно уравнению

$$\text{Пр} = a_0 + a_1 T_1 + a_2 q_1 + a_3 H_1. \qquad \text{(IV.30)}$$

Содержание сероводорода в исходной воде по техническим причинам менялось в пределах 40%, расход воздуха изменялся на 20—30%, температура изменялась на 3—4°.

Для расчета вычисляли среднее из не менее чем пяти определений содержания сероводорода в воде после реактора биохимического окисления.

В результате была получена следующая линейная аппроксимация математической модели:

$$\text{Пр} = 9{,}70 + 1{,}32 T_1 - 0{,}72 q_1 + 0{,}22 H_1. \qquad \text{(IV.31)}$$

Содержание сероводорода после модели реактора биохимического окисления по техническим причинам не было постоянным. Погрешность линейной аппроксимации математической модели находилась в тех же пределах, что и неточность эксперимента. Поэтому переход к полиному второй степени (IV.29) на второй серии экспериментов нецелесообразен.

Используя полученную нами линейную аппроксимацию, можно сделать вывод, что приведенные капиталовложения уменьшаются при уменьшении времени пребывания T с 1 ч до 0,27 ч, увеличении расхода воздуха q с 0,1 до 2 л воздуха на 1 л воды и уменьшении толщины слоя гравийной загрузки H со 170 до 55 см.

Выполненные нами дополнительные опыты, результаты которых приведены в табл. IV.3, показывают, что дальнейшее увеличение расхода воздуха с 2 до 12 л на 1 л воды не улучшает эффективности работы установки.

С учетом проведенных исследований были выбраны технологические параметры стендовой установки, испытанной на артезианской воде в Великих Луках. Несмотря на снижение температуры воды на 10° по сравнению с опытами, выполненными в лаборатории (см. табл. IV.3), что приблизительно в 3 раза уменьшает скорость биохимического окисления, были получены достаточно высокие технико-экономические показатели работы установки.

Рекомендуемые технологические параметры реактора биохимического окисления для очистки воды от сероводорода следующие: содержание сероводорода в исходной воде до 20 мг/л, после реактора биохимического окисления 0,1—0,3 мг/л; время пребывания воды в реакторе биохимического окисления 0,5 ч; расход воздуха 2—5 м³ на 1 м³ воды.

Реактор биохимического окисления представляет собой резервуар, загруженный гравием крупностью зерен 20—50 мм. Высота гравийной загрузки 1 м, высота слоя воды над загрузкой не менее 1 м. По дну резервуара прокладываются две распределительные системы из дырчатых труб для равномерного распределения воды и воздуха. Диаметр отверстия для распределения воды равен 10 мм, воздуха — 2 мм. Скорость движения воды в начале дырчатой трубы 1—1,5 м/с, воздуха 15—20 м/с. Отверстия для излива воды должны располагаться через 30 см, трубы через 0,5 м; для подачи воздуха расстояния между трубами равны 30 см, отверстия устраиваются через 15 см.

Отвод фильтрата предусматривается желобами, расположенными горизонтально в верхней части резервуара. В круглом резервуаре желоба располагаются по радиусам.

Следует предусматривать дозатор для ввода в случае

необходимости в исходную воду перед реактором раствора биогенных элементов — азота и фосфора.

В качестве реагента, содержащего азот и фосфор, можно применять нитрофоску (содержание азота 13—17%, фосфорной кислоты 11—30%, K_2O 15—20%) дозой до 2 мг/л. Желательно запроектировать также возможность введения в воду перед фильтрами коагулянта — сернокислого алюминия дозой 25—35 мг/л в пересчете на $Al_2(SO_4)_3$.

Метод экспериментально проверен на подземной воде при pH=7...9 и температуре 9—20° С.

Перед строительством станции очистки воды для уточнения технологических параметров следует выполнить на источнике водоснабжения технологический анализ — пробное удаление из воды сероводорода. Для этого около артезианской скважины устанавливают колонку диаметром не менее 55 мм и высотой более 1,2 м.

Колонка загружается щебнем или гравием крупностью 5—30 мм, толщиной слоя 70 см. Вода из артезианской скважины и воздух подаются в нижнюю часть колонки.

Для подачи воздуха могут быть применены, например, микрокомпрессоры для аэрации аквариумов МК-2 или мембранные побудители расхода газа МПР I-68. Модель устанавливается в помещении артезианской скважины и работает круглосуточно в течение двух- трех недель для развития микрофлоры.

Расчеты показывают, что только для одной промышленной установки производительностью 20 000 м³/сут по сравнению с методом подкисления, аэрации, подщелачивания, рекомендованным СНиП II-31-74, экономия за счет исключения расходования кислоты и щелочи составит около 100 000 руб. в год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферова Л. А., Алексеев Л. А. Химическая очистка сточных вод в производстве сульфатной целлюлозы. М., «Лесная промышленность», 1968.

2. Алферова Л. А., Титова Г. А. Изучение скорости и механизма реакции окисления сероводорода, гидросульфида натрия и сульфидов натрия, железа и меди в водных растворах кислородом воздуха.— «Журнал прикладной химии», 1969, № 1.

3. Алферова Л. А., Титова Г. А. Графитовые материалы как катализаторы при очистке сточных вод от сероводорода и его натриевых солей. — В сб. № 5: Очистка производственных сточных вод, М., изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1973.

4. Апельцин И. Э., Левентон О. Л. и др. Очистка дренажных вод от сероводорода методом его поглощения гидроокисью железа.— В сб.: Промышленность горнохимического сырья, М., 1971.

5. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф., Перемыслова Е. С. Лабораторные исследования методов очистки дренажных вод от сероводорода.— В сб.: Исследования по водоподготовке. М., Госстройиздат, 1959, № 3.

6. Асс Г. Ю. и др. Очистка воды от сероводорода для питьевого и промышленного водоснабжения.— «Гигиена и санитария», 1973, № 8

7. Брызгалов Л. И. Очистка сточных вод. М., «Лесная промышленность», 1972.

8. Калабина М. М., Лебедева Н. П., Столярова Л. И. Биологическая очистка грунтовых вод. Научные сообщения. М., изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1960.

9. Кастальский А. А. Проектирование устройств для удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки. М., Госстройиздат, 1957.

10. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных вод. М., Стройиздат, 1971.

11. Клячко В. А., Асс Г. Ю., Левентон О. Л. Очистка от сероводорода природных и сточных вод. — «Водоснабжение и санитарная техника», 1973, № 10.

12. Кузнецова С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М., изд-во АН СССР, 1962.

13. Линевич С. Н. Использование природных сероводородных вод в народном хозяйстве. Ростов-на-Дону, изд-во Ростовского университета, 1972.

14. Линс Г. Биохимия автотрофных бактерий. М., ИЛ, 1958.

15. Никольский Н. К. Автоматический контроль и регулирование процессов сульфидизации и сульфидной депрессии минералов при флотации. М., «Недра», 1969.

16. Плешаков В. Д. Удаление сероводорода из артезианских вод. М., изд-во МКХ РСФСР, 1956.

17. Рафалес-Ламарка Э. Э., Николаев В. Г. Некоторые методы планирования и математического анализа экспериментов. Киев, «Наукова думка», 1971.

18. Роговская Ц. И., Лазарева М. Ф. К вопросу интенсификации процессов биохимической очистки промышленных сточных вод. Микробиологическая характеристика активного ила и биопленки, очищающих грунтовые воды серных месторождений.— В сб.: Труды химико-технологического института, Прага, изд. Химико-технологического института, 1962.

19. Соколова Г. А., Караванко Г. И. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий. М., «Наука», 1964.

20. Сорокин Ю. И. Механизм окисления сероводорода в водоемах и эффективность использования энергии окисления для биосинтеза. ДАН СССР, т. 183, 1968, № 2.

21. Ткаченко Н. И., Померанц Л. Б. Микробиологическая очистка сероводородных сточных вод сульфатно-целлюлозного производства.— «Прикладная биохимия и микробиология», т. VIII, 1972.

22. Черкинский С. Н. Санитарные условия спуска сточных вод в водоемы, изд. 4-е. М., Стройиздат, 1971.

23. Шарло Г. Методы аналитической химии. М., «Химия», 1965.
24. European Standards for Drinking Water. Geneva, 1970.
25. Gruhler J., Fliger K. Wege der Beseitigung von Schwefelwasserstoff.— «Wasserwirtschaft — Wassertechnik». 1967, № 11.
26. Knop E. Versuche mit verschiedenen Beluftungssystemen im technischen Masstab. Berlin, 1966.
27. Nordell E. Water Treatment. New York, 1951.
28. Willey B. F. a. o. Removal of Hydrogen Sulfide with Potassium Permanganate.— JAWWA, 1964, № 4.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Глава I. Обезжелезивание подземной воды 4

1. Формы существования соединений железа в подземной воде 4

2. Расчет общего содержания в растворе ионов, продуктов гидролиза и комплексных соединений железа 6

3. Аэрационные методы обезжелезивания воды 13

4. Реагентные методы обезжелезивания воды 45

5. Выбор метода удаления железа пробным обезжелезниванием 51

6. Выбор метода обезжелезивания воды по значению окислительно-восстановительного потенциала и показателям качества воды 55

7. Очистка сточных вод станций обезжелезивания . . . 65

8. Обезжелезнвание воды методом «сухой» фильтрации . 71

9. Обезжелезивание воды на установках типа «Виредокс» 73

10. Основные технико-экономические показатели действующих типовых проектов станций обезжелезнвания воды . 74

Список литературы 77

Глава II. Удаление из воды марганца 79

1. Соединения марганца в природных водах 79

2. Очистка воды от марганца обработкой перманганатом калия 82

3. Удаление маргапца аэрацией с подщелачиванием . . 98

4. Очистка воды от маргапца с применением катализаторов 100

5. Удаление маргапца с применением окислителей . . . 102

Список литературы 104

Глава III. Обесфторнвание воды 105

1.Общие сведения 105

2. Ионообменные методы удаления фтора из воды . . . 108

3. Сорбционные методы удаления фтора из воды . . . 135

Список литературы 144

Глава IV. Удаление из воды сероводорода 146

1. Формы существования сернистых соединений в природной воде и методы очистки от них 147

2. Удаление из воды сероводорода аэрацией 148

3. Окисление сероводорода кислородом воздуха 153

4. Реагентные методы очистки воды от сероводорода . . 155

5. Биохимическое окисленне сероводорода серными бактериями 159

6. Очистка воды от сероводорода в аэротенках, биофильтрах и аэрофильтрах 161

7. Очистка воды от сероводорода в реакторе биохимического окисления 164

Список литературы 173