

УДК 66.067

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ КОЛЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ПУТЕМ ВРЕМЕННОГО ПониЖЕНИЯ pH

¹Мачехина К.И., ¹Шиян Л.Н., ¹Коробочкин В.В., ²Сваровский А.Я.

¹ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: mauthksu@yandex.ru;

²Северский технологический институт, филиал НИЯУ МИФИ, Северск

Рассчитан коэффициент массопередачи в газовой фазе для абсорбции диоксида углерода раствором, содержащим коллоидные соединения железа, значение которого составило $6,25 \cdot 10^{-6}$ кг/м²с, что свидетельствует о небольшом количестве диоксида углерода, необходимом для деструкции коллоидных соединений железа. Установленное время консолидированного осаждения гидроксида железа (III) с размером частиц 3000 нм, равное 2 часам, обусловлено эффективным разделением жидкой и твердой фазы на фильтре. Для повышения эффективности очистки подземных вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии, разработана аппаратно-технологическая схема обработки воды. Схема включает стадию абсорбции диоксида углерода, деструкцию коллоидных соединений с образованием осадка, стадию десорбции диоксида углерода и позволяет получить питьевую воду с концентрацией примесей, таких как железо, кремний и органические вещества, ниже ПДК.

Ключевые слова: подземные воды, коллоидные соединения железа, технология очистки

GROUNDWATER TREATMENT TECHNOLOGY OF IRON COLLOID SUBSTANCES BY TEMPORARY REDUCTION OF pH

¹Machekhina K.I., ¹Shiyan L.N., ¹Korobochkin V.V., ²Svarovsky A.Y.

¹Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: mauthksu@yandex.ru;

²Russian Research Institute. a. A.A. Bochvar, Seversk

The mass-transfer coefficient in a gas phase was calculated to the carbon dioxide absorption with solution containing iron colloid substances. It is equal to $6,25 \cdot 10^{-6}$ kg/m²s. This indicates that a small amount of carbon dioxide required for distraction of iron colloid substances. The period of time of iron (III) hydroxide precipitation consolidated equal to 2 hours when the particle size is about 3000 nm, due to the effective separation of the liquid and solid phases on the filter. The hardware and process water treatment scheme was developed to improve purification efficiency of groundwater containing impurities in colloid form. The scheme includes the step of carbon dioxide absorption, distraction of the colloid substances and desorption of carbon dioxide. It allows to obtain drinking water at a concentration of impurities such as iron, silicon and organic substance below the maximum permissible concentration.

Keywords: groundwater, iron colloidal substances, purification technology

Для обезжелезивания подземных вод существуют различные технологии, такие как аэрирование, озонирование, обработка импульсным электрическим разрядом, использование специальных фильтрующих загрузок. Обзор традиционных методов водоподготовки показал, что они не всегда эффективны для регионов, гидрогеологические условия которых способствуют образованию коллоидных соединений железа. Реагентные и электрохимические методы более эффективны для улучшения качества вод, содержащих коллоидные соединения железа в концентрациях, превышающих ПДК, но сложны в реализации, особенно в сельской местности. Использование реагентных методов [1, 2] осложнено многими причинами, но основная из них – участие в каждом конкретном случае специальных реагентов, их регенерация или утилизация и умение работать с ними. Описана возможность удаления примесей в коллоидном состоянии с использованием мембранных технологий [3]. Однако применение мембранных

технологий, кроме основных недостатков (высокая стоимость, быстрое зарастание и засорение мембран), требует информации о физико-химических свойствах коллоидных растворов и квалификации персонала, способного эксплуатировать мембранные устройства. Для повышения эффективности очистки подземных вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии, необходим поиск способов снижения устойчивости коллоидных растворов, которые можно реализовать в технологиях водоподготовки.

Целью данной работы является разработка технологии очистки подземных вод от коллоидных соединений железа.

Материалы и методы эксперимента

Объектами исследований в данной работе являлись как природные коллоидные растворы железа, так и модельные растворы, приготовленные в лабораторных условиях. Для синтеза коллоидных растворов, содержащих ионы железа (III), кремния и органические вещества гумусового происхождения в мольном соотношении 1:7:2, использовали методику, описанную в работе [4]. Содержание железа и кремния в растворе

определяли на плазменном оптическом эмиссионном спектрометре ICP-OES фирмы Varian. Диапазон определения концентраций составляет от десятых долей до десятков процентов. Контроль pH раствора осуществляли с помощью многофункционального аппарата WTW Miltiline P4.

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее в работе [5] было установлено, что на устойчивость коллоидных соединений железа влияет изменение pH раствора, и при значениях pH менее 6 коллоидная система разрушается с образованием осадка в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Результаты термодинамических расчетов подтвердили, что теоретически диоксид углерода может использоваться для деструкции коллоидных соединений железа [6]. Для практической реализации полученных теоретических расчетов была создана лабораторная установка, позволяющая обрабатывать коллоидные растворы диоксидом углерода до стадии их деструкции. Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

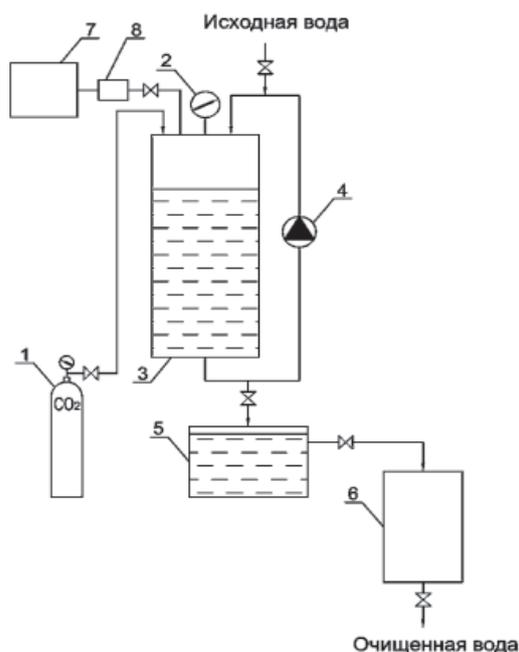


Рис. 1. Схема лабораторной установки для удаления коллоидных соединений железа из раствора:

- 1 – баллон с диоксидом углерода;
- 2 – манометр; 3 – реактор смешения диоксида углерода с обрабатываемым раствором;
- 4 – циркуляционный насос; 5 – отстойник;
- 6 – фильтр; 7 – вакуумный насос,
- 8 – водяная ловушка

Установка состоит из реактора 3, в котором происходит процесс абсорбции диоксида углерода, поступающего из балло-

на 1, раствором, содержащим коллоидные соединения железа. В этом же реакторе происходит снижение pH и разрушение железосодержащих коллоидов. Обработанный раствор поступает в отстойник 5, где происходит удаление диоксида углерода, укрупнение и агрегирование $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с последующим осаждением на фильтре 6. В лабораторной установке использовали бумажные фильтры «синяя лента» с размером пор 3000...5000 нм.

На первой стадии очистки происходит абсорбция диоксида углерода раствором, содержащим коллоидные соединения железа. При этом исходное давление (P_1), контролируемое с помощью манометра (2), при абсорбции диоксида углерода снижается до давления P_2 . Разность давлений P_1 и P_2 (ΔP) соответствует изменению парциального давления поглощаемого газа. При абсорбции диоксида углерода происходит снижение pH в реакторе 3. Значение pH, равное 4,5, обусловленное протеканием химических реакций взаимодействия угольной кислоты с коллоидными соединениями железа, достигается при давлении 3 атм., это обусловлено протеканием совместной физической и химической абсорбции диоксида углерода. При этом основная часть потребляемого диоксида углерода расходуется на процесс физической абсорбции. В реальных подземных водах, кроме физической абсорбции и химического взаимодействия CO_2 с коллоидными соединениями железа, дополнительный расход диоксида углерода обусловлен содержанием солей жесткости. После взаимодействия угольной кислоты с коллоидным раствором происходит деструкция коллоидных соединений железа с образованием частиц, средний условный диаметр которых не превышает 200 нм. Это подтверждается неизменностью концентрации соединений железа в растворе после фильтрования через фильтр с размером пор 200 нм.

На третьей стадии процесса деструкции коллоидных соединений железа происходит десорбция диоксида углерода, что сопровождается увеличением pH раствора (рис. 2) и изменение концентрации коллоидных соединений железа (рис. 3).

Из графиков (рис. 2 и 3) видно, что восстановление pH происходит очень быстро при аэрировании и разрежении. Это связано с высокой эффективностью удаления диоксида углерода из раствора, что достигается созданием существенной разности парциальных давлений диоксида углерода в растворе и над раствором путем понижения давления в реакторе 3 при работе вакуумного насоса 7. В то же время при аэрировании и разрежении эффективность осажде-

ния коллоидных соединений железа крайне низкая, так как восстановление рН происходит быстро и этого времени недостаточно для дестабилизации гуминовых веществ в кислой среде. Тем не менее в технологиях водоподготовки, позволяющих увеличивать время отстаивания, наиболее целесообразным является самопроизвольное осаждение

гидроксида железа (III). При этом восстановление рН до значения ПДК происходит в течение 4 часов. Для более эффективного удаления газа можно использовать аэрирование и разрежение после стадии удаления железа. Полученные экспериментальные данные легли в основу расчета аппаратов абсорбера и отстойника.

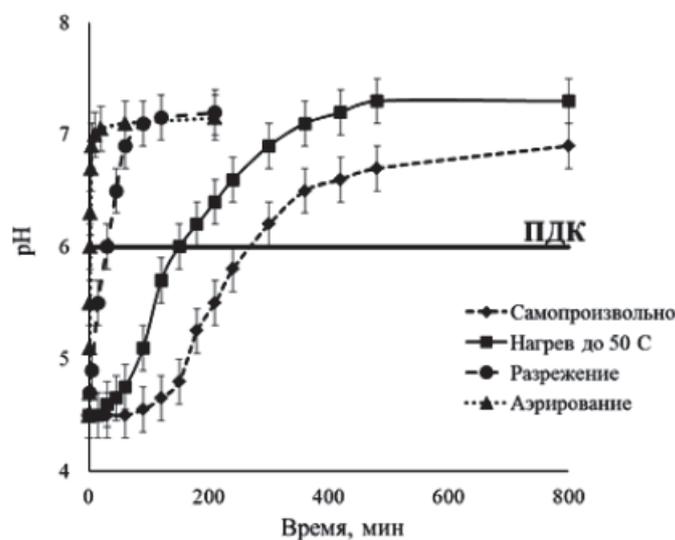


Рис. 2. Зависимость изменения рН от времени отстаивания при разных способах удаления диоксида углерода из раствора

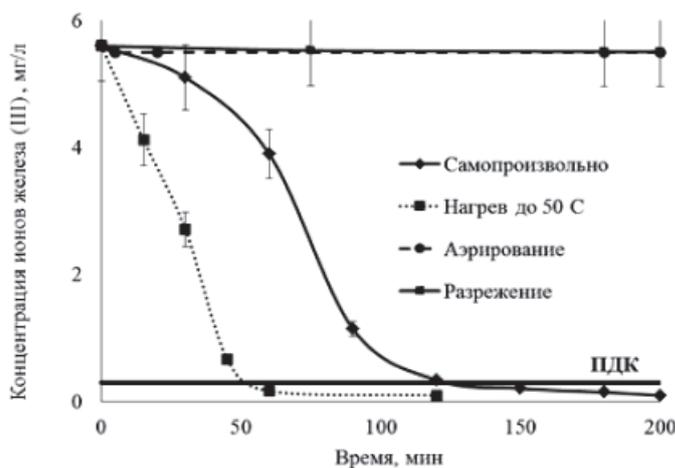


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации коллоидных соединений железа от способа удаления диоксида углерода из раствора

Средний расход воды в коттеджном поселке обычно составляет несколько м³/сут из расчета на семью составом 4–5 человек. Поэтому расчеты проводились на единицу производительности, которая составляет 1 м³/ч. Исходными данными для расчета абсорбера являются: расход обрабатываемой воды, содержащей коллоидные соединения железа – 1 м³/ч (0,28 кг/с), требуемая

степень насыщения диоксидом углерода – 90%, температура обрабатываемой воды – 10°C, давление, при котором осуществляется процесс, – 0,2 МПа. Исходя из реакций [6], в которых участвует диоксид углерода, для обработки воды, содержащей 5,6 мг/л коллоидного железа, необходимо добавить 44,6 мг/л диоксида углерода. Для более полного протекания реакций раство-

рения диоксида углерода в воде и обеспечения бесперебойной работы абсорбера необходимо газ вводить с избытком 10–15%.

Для расчета коэффициента массопередачи – K_y использовали уравнение аддитивности фазовых диффузионных сопротивлений:

$$K_y = 1/(1/\beta_y + m/\beta_x), \quad (1)$$

где β_y и β_x – коэффициенты массоотдачи соответственно в газовой и жидкой фазах, кг/(м²·с); m – коэффициент распределения, 1 кг обрабатываемого раствора/1 кг газа.

В уравнении (1) важное значение имеет коэффициент распределения (m). Его физический смысл состоит в том, сколько диоксида углерода необходимо для обработки 1 кг раствора, чтобы осуществить процесс деструкции коллоидных соединений железа. Коэффициент распределения был найден на основании экспериментальных результатов по формуле (2):

$$m = L/G, \quad (2)$$

где L – расход обрабатываемого раствора, м³/ч; G – расход газа, м³/ч.

В результате проведенных расчетов коэффициент распределения составил $16,2 \cdot 10^3$ кг/кг, а коэффициент массопередачи составил $6,3 \cdot 10^{-6}$ кг/м²·с.

Согласно экспериментальным данным, полученным при обработке подземной воды и модельного раствора, при расчете отстойника принимали во внимание время осаждения самых мелких частиц, средний условный размер которых составляет 200 нм.

Для расчета аппарата отстойника важным фактором является скорость осаждения, вычисляемая по формуле Стокса:

$$w_{oc} = \frac{d^2 \cdot g (\rho_T - \rho_C)}{18 \cdot \mu_C}, \quad (3)$$

где ρ_T – плотность частицы, кг/м³; ρ_C – плотность среды, кг/м³; d – диаметр частиц, нм; μ_C – вязкость среды, Па·с.

По результатам расчета скорость осаждения частиц размером 200 нм составила $4 \cdot 10^{-8}$ м/с, а время осаждения частиц примерно 9 месяцев. Такое время осаждения экономически нецелесообразно для осуществления технологического процесса. Тем не менее экспериментально установлено, что после 2 часов коллоидные соединения железа коагулируют и достигают размера 3000 нм и более, и скорость осаждения для частиц такого размера увеличивается на 2–3 порядка, а время осаждения сокращается до нескольких часов.

Таким образом, для интенсификации процесса осаждения необходимо увеличить размер частиц. В условиях работающей

установки невозможно увеличить время роста агрегатов коллоидов, но вместе с тем можно использовать метод консолидированного (совместного) осаждения частиц. В этом случае частицы соосаждаются вместе, с укрупнением агрегатов, и общее время осаждения соответствует времени осаждения крупных частиц.

Для организации консолидированного осаждения подача очищаемой воды в отстойник осуществляется путем движения через вертикальную трубу, расположенную в центре аппарата, сверху вниз. Далее раствор перемещается снизу вверх по аппарату и непрерывно отводится из отстойника через штуцер и подается на фильтр.

Кроме того, в отстойнике предусмотрен патрубок для связи с атмосферой, за счет этого происходит самопроизвольное удаление диоксида углерода при десорбции и восстановление рН до нормативных значений.

Производительность отстойника по осветленной воде определяется по уравнению:

$$Q = F \cdot w_{oc}, \quad (4)$$

где F – площадь отстойника, м²; w_{oc} – скорость осаждения частиц, м/с.

На основании расчета основных аппаратов (абсорбера и отстойника) была предложена аппаратурно-технологическая схема, которая представлена на рис. 4.

В абсорбере 2 происходит процесс насыщения коллоидного раствора железа диоксидом углерода. Обрабатываемая вода проходит через абсорбер сверху вниз через слой насадок и насыщается диоксидом углерода, поступающим из баллона 4 и проходящим через абсорбер снизу вверх. Происходит снижение рН обрабатываемого раствора, что вызывает деструкцию коллоидных соединений железа. Далее подкисленный раствор поступает в отстойник 3, где происходит укрупнение частиц железа и самопроизвольное восстановление рН. Для фильтрования воды применяется напорный фильтр 5 марки «ФПН» с фильтрующей загрузкой, в качестве которой используется дробленый керамзит. Промывка фильтра проводится обратным током чистой воды с помощью насоса 7.

Выводы

1. Рассчитанный коэффициент массопередачи в газовой фазе, для абсорбции диоксида углерода раствором, содержащим коллоидные соединения железа, значение которого составило $6,25 \cdot 10^{-6}$ кг/м²·с, свидетельствует о небольшом количестве диоксида углерода, необходимом для деструкции коллоидных соединений железа.

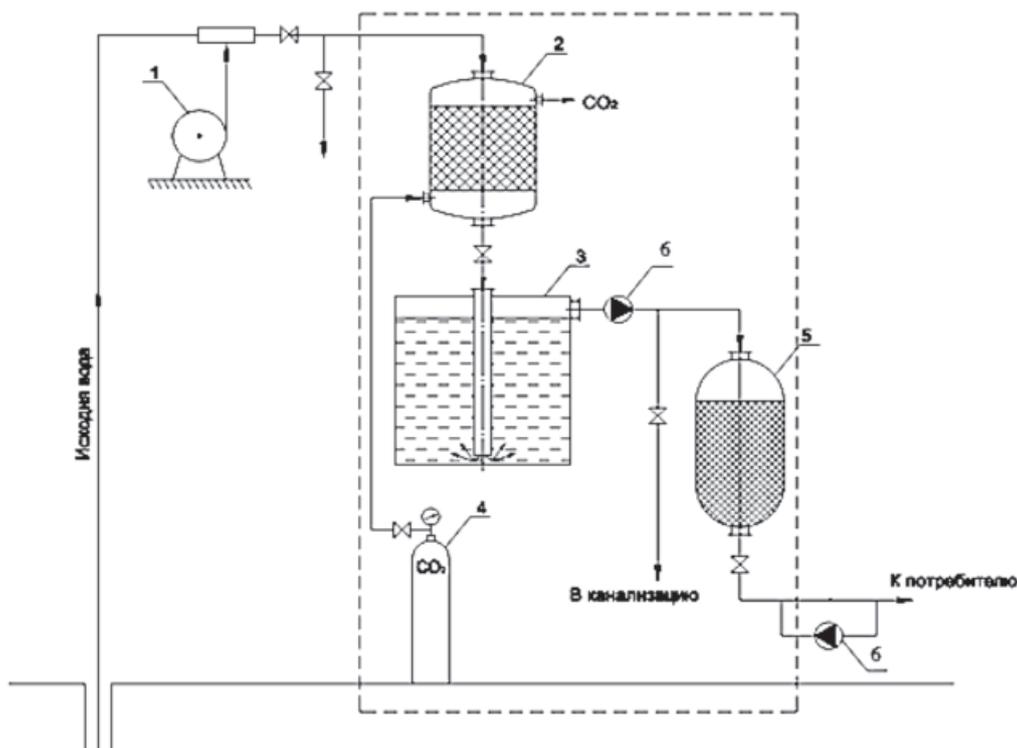


Рис. 4. Аппаратурно-технологическая схема установки для удаления коллоидных соединений железа:
1 – воздуходувка; 2 – абсорбер; 3 – отстойник; 4 – баллон с диоксидом углерода;
5 – фильтр; 6 – насос

2. Установленное время консолидированного осаждения гидроксида железа (III) с размерами частиц 3000 нм, равное 2 часам, обусловлено эффективным разделением жидкой и твердой фазы на фильтре.

3. Разработанная аппаратурно-технологическая схема обработки воды, включающая стадию абсорбции диоксида углерода, деструкцию коллоидных соединений с образованием осадка и стадию десорбции диоксида углерода, позволяет получить питьевую воду с концентрацией примесей ниже ПДК.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Кулаков В.В., Сошников Е.В., Чайковский Г.П. Обезжелезивание и деманганация подземных вод: учебное пособие. – Хабаровск: ДВГУПС, 1998.
2. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.
3. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 514 с.
4. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Н.В. Видяйкина, Ф.Х. Фриммел, Г. Метревели // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 6. – С. 27–31.
5. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Устойчивость коллоидов железа в природных водах // Журнал прикладной химии. – 2012 – Т. 85, №7. – С. 1182–1185.

6. Удаление коллоидов железа из подземных вод с использованием диоксида углерода / К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, В.В. Коробочкин, А.П. Смирнов, Д.А. Войно // Известия Томского политехнического университета. – 2012 – Т. 321, №3. – С. 50–53.

References

1. Kulakov V.V., Soshnikov E.V., Tchaikovskiy G.P. *Deironing demanganation and groundwater*. Khabarovsk, DVGUPS, 1998.
2. Machekhina K.I., Shiyani L.N., Korobochkin V.V., Smirnov A.P., Woynu D.A. *Proceedings of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, no. 3, pp. 50–53.
3. Machekhina K.I., Shiyani L.N., Tropina E.A. *Journal of Applied Chemistry*, 2012, no. 7, pp. 1182–1185.
4. Mulder M. *The Membrane Technology*. Academic Press, 1999. 514 p.
5. Nikoladze G.I. *Natural water purification technology*. Moscow, Higher School, 1987. 480 p.
6. Serikov L.V., Shiyani L.N., Tropina E.A., Vidyaykina N.V., Frimmel F.H., Metreveli G. *Proceedings of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, no. 6, pp. 27–31.

Рецензенты:

Асламова В.С., д.т.н., профессор кафедры безопасности жизнедеятельности и экологии, ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения», г. Иркутск;

Корчевин Н.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения», г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.