

Лекція. Обеззалізнення та деманганація води

1. Форми вмісту заліза в природних водах.
2. Класифікація методів та технологічних схем обеззалізнення природних вод.
3. Технологічний аналіз води для вибору методів та споруд деферизації води.
4. Розрахунок та проектування установок обеззалізнення та деманганації води.

Залізо в природних водах зустрічається у вигляді двох- і трьохвалентних іонів, а також у вигляді органічних і неорганічних з'єднань його, що знаходиться в колоїдному стані чи у вигляді тонкодисперсних суспензій (гідроксидів, сульфідів, органічних комплексів і таке інше). У поверхневих водах залізо міститься головним чином в органічних комплексах (гумати), а також у вигляді колоїдних і тонкодисперсних суспензій. У підземних – у вигляді двохвалентних іонів (при відсутності розчиненого кисню). На рис.32 представлена діаграма Пурбе, яка відображає стан системи залізо-вода, марганець-вода, в координатах окислювально-відновний потенціал – рН.

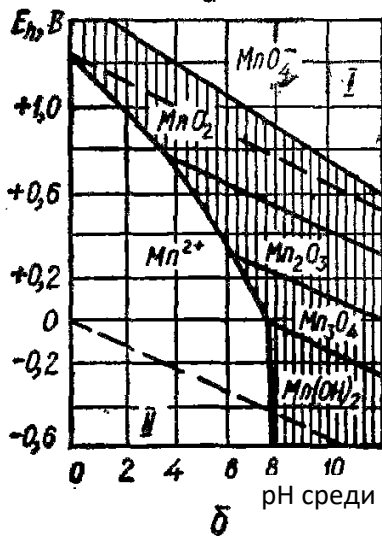
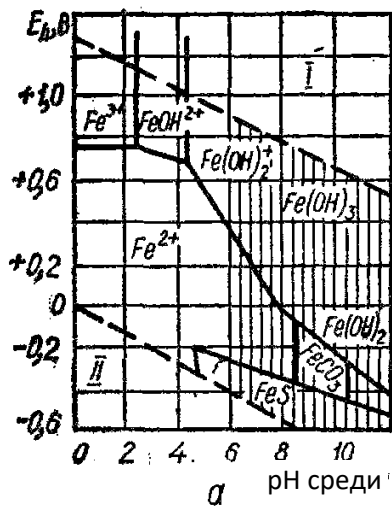


Рисунок 1 – Діаграма Пурне, відображаюча стан з'єднань заліза і марганцю в залежності від рН води і окислювально-відновного потенціалу

I – окислювальне середовище;

II – відновне середовище.

Вертикальними прямими лініями показано рН гідроутворень. При $\text{pH} < 4,5$ залізо знаходиться у вигляді розчинених Fe^{2+} , FeOH^{2+} . Підвищення рН приводить до окислювання заліза (II) у залізо (III), що випадає в осад. У цих же умовах при $E_h \leq -0,2\text{В}$ і наявності в воді сульфідів випадає чорний осад FeS . У відновному середовищі в присутності карбонатів і при $\text{pH} > 8,4$ можливо виділення карбонату Fe^{2+} , а при $\text{pH} > 10,3$ – $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Звичайно підземні води характеризуються окисним потенціалом, близьким до нуля, і значеннями $\text{pH} < 7,5$. У цих умовах двовалентне залізо у воді знаходиться в розчиненому стані і не випадає в осад.

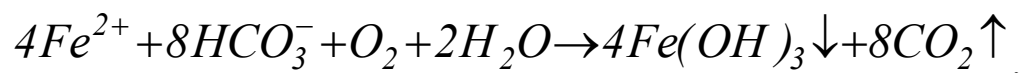
При контакті з повітрям вода збагачується киснем і окисний потенціал системи підвищується. При цьому в результаті видалення частини вуглекислоти рН води зростає до величини, при якій випадає гідроксид трьохвалентного заліза, починається процес знезалізнення води.

Якщо окислювачі відсутні, цей процес може відбуватися при величині рН вище рН_s рівноважного насичення води карбонатом заліза при досить високій карбонатній твердості води чи при значеннях рН>10, коли випадає гідроксид заліза двохвалентного.

Швидкість окислювання закисного заліза в окисне сильно зростає з підвищенням рН води і збільшенням концентрації в ній розчиненого кисню:

$$d[Fe^{2+}]/dt = K [O_2] [Fe^{2+}] / [H]^2$$

При наявності у воді каталізатора – розчинених іонів міді, марганцю, фосфатів, а також при контакті її з оксидами марганцю чи осадом (III) заліза значно пришвидшується процес окислення заліза Fe²⁺ в залізо Fe³⁺. При наявності в воді бікарбонатних іонів процес окислення двохвалентного заліза в трьохвалентне і його гідроліз може бути представлений слідуючим чином:



В залежності від умов окислення може відбуватися раніше гідроліз або йти паралельно з ним, або окисленню будуть підлягати продукти гідролізу двохвалентного заліза. Незалежно від послідовності процесів окислення і гідролізу їх кінцевим результатом буде створення пластівцеподібних завислих речовин гідрату окису заліза (III).

Методи знезалізнення води можна звести в 2 основні групи:

I. Безреагентні (фізичні):

- 1) спрощена аерація з наступним фільтруванням;
- 2) аерація з наступним відстоюванням і фільтруванням;
- 3) “суха” фільтрація;
- 4) фільтрування на каркасних фільтрах;
- 5) електрокоагуляція;
- 6) подвійна аерація, обробка в шарі зваженого осаду і фільтрування;
- 7) фільтрування в підземних умовах з попередньою подачею в шар окисленої води.

II. Реагентні (хімічні):

- 1) спрощена аерація, окислювання, фільтрування;

- 2) напірна фільтрація з вапнуванням і наступним фільтруванням;
- 3) вапнування, відстоювання в тонкошаровому відстійнику, фільтрування;
- 4) аерація, окислювання, вапнування, коагулювання, флокулювання з наступним відстоюванням чи обробкою в шарі зваженого осаду і фільтруванням;
- 5) фільтрування через модифіковане завантаження;
- 6) катіонування.

Найчастіше – для підземних вод – аерація.

Для поверхневих вод – коагулювання з попереднім хлоруванням, вапнуванням і відстоюванням.

Метод знезалізнення води варто вибрати на основі результатів технологічного аналізу безпосередньо біля джерела водопостачання пробним знезалізненням. Спочатку визначають каламутність, кольоровість, вміст Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2S , рН, $T_{\text{загальну}}$ і $T_{\text{карб.}}$, окислюваність, Cl^- і SO_4^{2-} . Потім здійснюють перебір методів, причому до наступного переходять, якщо попередній не дав результату:

- 1) спрощеною аерацією і фільтруванням;
- 2) аерацією і фільтруванням після окислювання Fe^{2+} в Fe^{3+} ;
- 3) коагуляцією, відстоюванням і фільтруванням;
- 4) вапнуванням, відстоюванням і фільтруванням;
- 5) хлоруванням і коагуляцією чи хлоруванням і вапнуванням з наступним фільтруванням.

Метод спрощеної аерації і фільтрування здійснюють так: коло свердловини установлюють лабораторний фільтр (рис.33) і загрузають його на висоту 1000 мм шаром кварцового піску з розміром зерен 0,8-1,8 мм.

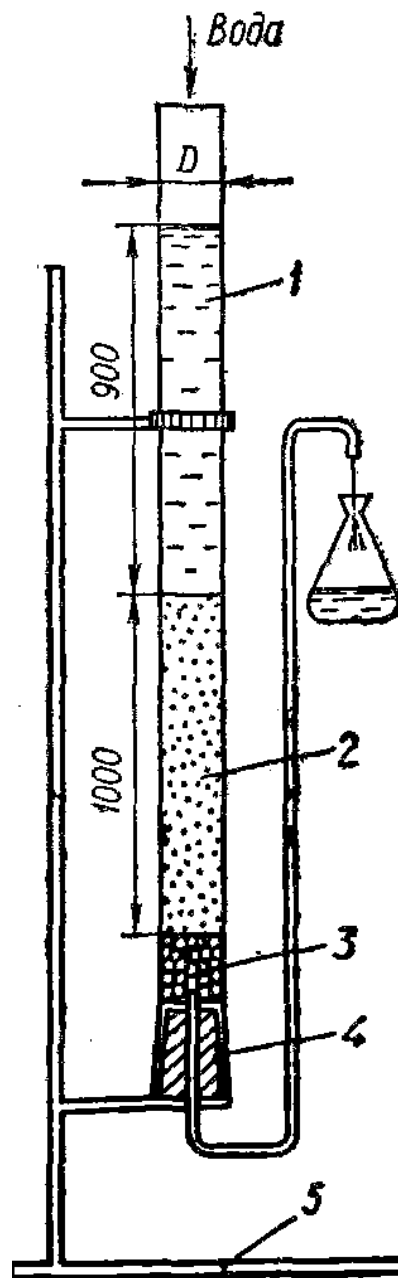


Рисунок 2 – Схема лабораторного фільтра:

1 – корпус фільтра (скляна трубка $d=50\text{мм}$); 2 – пісок; 3 – гравій;
4 – пробка; 5 – штатив.

I. Швидкість подачі води 6-8 м/год протягом 10 діб. Щодоби відбирають проби на аналіз. Фільтрат скидається в стік. Зерна піску за цей час покриваються осадом $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Після 10 діб фільтрування швидкість його знижується до 5 м/год і фільтрують ще 7 год., відбираючи проби щогодини, визначаючи вміст Fe^{2+} , Fe^{3+} , рН, Л, Ca^{2+} . Метод знезалізнення води простою аерацією застосовують у тому випадку, коли вміст Fe у 5, 6, 7 пробах буде відповідати вимогам споживача і індекс стабільності по CaCO_3 буде позитивним (+).

Якщо необхідний ступінь знезалізнення досягається раніше 10 діб дослід припинити раніше. Якщо заліза більше, чим необхідно або індекс стабільності менше нуля роблять пробне знезалізнення води аерацією і фільтруванням. Для цього :

II. Пробу води (5 л.) пропускають 2 рази через лабораторних аераційний прилад (рис.34), збирають у скляну судину 2 і витримують в ній 45 хв. Потім фільтрують через лабораторний піщаний фільтр (рис.33) зі швидкістю 5 м/ч.

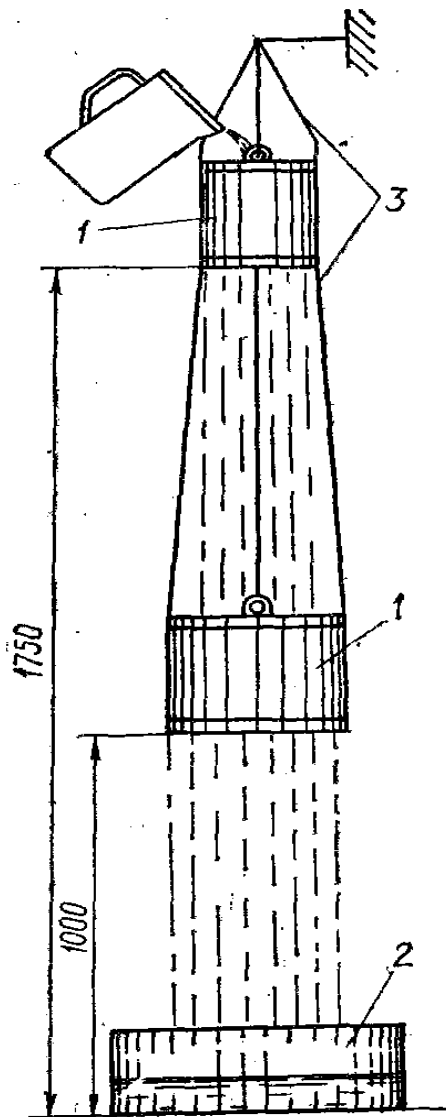


Рисунок 3 – Схема аераційного приладу для пробного знезалізнення води:

- 1 – аераційна судина;
- 2 – скляна судина;
- 3 – капронові нитки.

III. Для проведення пробного знезалізнення води коагуляцією в 5 скляних судин $V=1-3$ л. заливають аналізуєму воду і вносять у першу судину 1мг/л 1%-го розчину коагулянту, другий – 2мг/л і т.д. Вміст судин ретельно перемішують і після 2-годинного відстоювання протягом 5-6хв. фільтрують через лабораторний піщаний фільтр. У фільтрі визначають загальний вміст заліза.

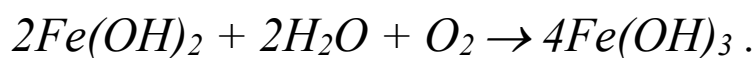
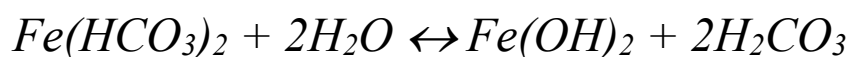
IV. Вапнуванням – заливають аналізуєму воду також у 5 скляних судин по 1-3л. і вводять у першу 20 мг/л розчину вапна; у другу – 40 мг/л і т.д. Перемішування, відстій – 4 год., фільтрують через лабораторний піщаний фільтр. Перші порції фільтрату (300-500 мл.) відкидають, а в наступних визначають вміст Fe, рН. Якщо найбільша доза вапна не забезпечує підвищення рН до 8,35, досліди повторюють з більшими її дозами.

V. Хлоруванням – 5 скляних судин ємністю 1-3л. і додають хлорну воду, щоб доза Cl_2 у першому була 3мг/л, у другому – 5 мг/л і т.п. перемішування, відстій 45хв., фільтрування через лабораторний піщаний фільтр. Після відкидання з кожного циліндра перших порцій фільтрату та відбирають його 100мл., на протязі 20хв. кип'ятять і визначають вміст заліза. Якщо недостатньо, дозу хлору збільшують.

Якщо вибір обеззалізнення утруднений – тоді техніко-економічний аналіз.

Знезалізнення підземних вод.

Метод спрощеної аерації – для вод з вмістом заліза загального більше 10мг/л. (в тому числі $Fe^{2+}>70\%$) при $pH>6,8$, лужності $>1 + Fe^{2+}/28$ мг-екв/л, $H_2S<0,5$ мг/л, окислюваності перманганатній більше $(0,15Fe^{2+}+5)$ мг/л O_2 . Аеруванням видаляється гідрокарбонат Fe, що є неміцним, легко гідролізуючимся з'єднанням:



Кількість вугільної кислоти у воді

$$C_{вх} = 1,57C_{fe} + C_H, \text{ мг/л}$$

де C_{fe} – вміст заліза у вихідній воді, мг/л;

C_H - початкова концентрація H_2CO_3 , мг/л.

Орієнтовно можна C_H обчислити по залежності:

$$C_H = 0,268 T_k^3 ,$$

де T_k – карбонатна твердість, мг-екв/л.

Завжди установка для видалення гідрокарбонату заліза складається із аеруючого пристрою, забезпечуючого окислення двохвалентного заліза киснем (рис. 35, 36), або контактних резервуарів (рис. 37) з подальшим видаленням гідроксиду трьохвалентного заліза на звичайних швидких фільтрах.

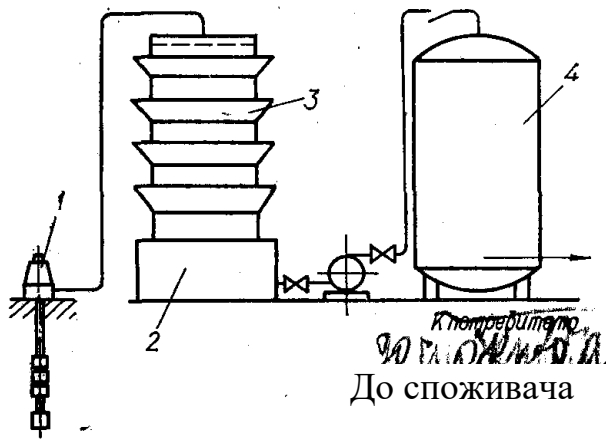


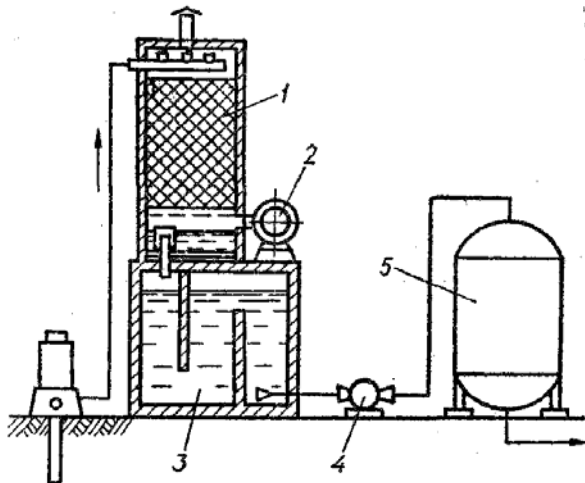
Рисунок 5 – Схема установки для знезалізнення води з контактною градирнею

1 – насос; 2 – збірний резервуар;

Рисунок 4 – Схема установки для знезалізнення води аерацією

1 – вентиляторна градирня;

2 – вентилятор; 3 – контактний



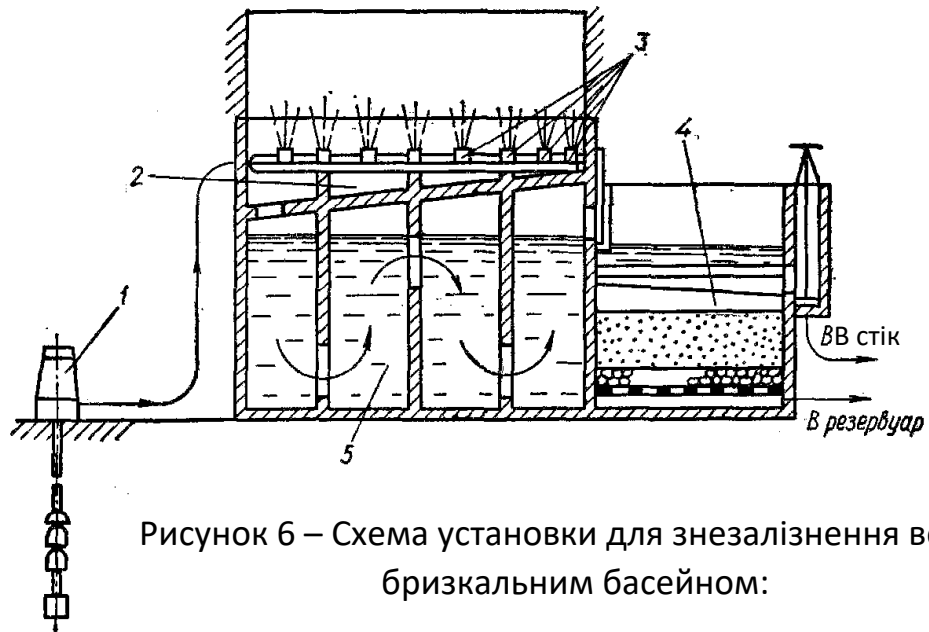


Рисунок 6 – Схема установки для знезалізнення води з бризкальним басейном:

1 – насос: 2 – бризкальний басейн: 3 – форсунки:

Інколи для знезалізнення води використовують напорні установки закритого типу (рис. 38) з вводом 4 м³/год повітря на кожний кілограм видаляє мого із води заліза.

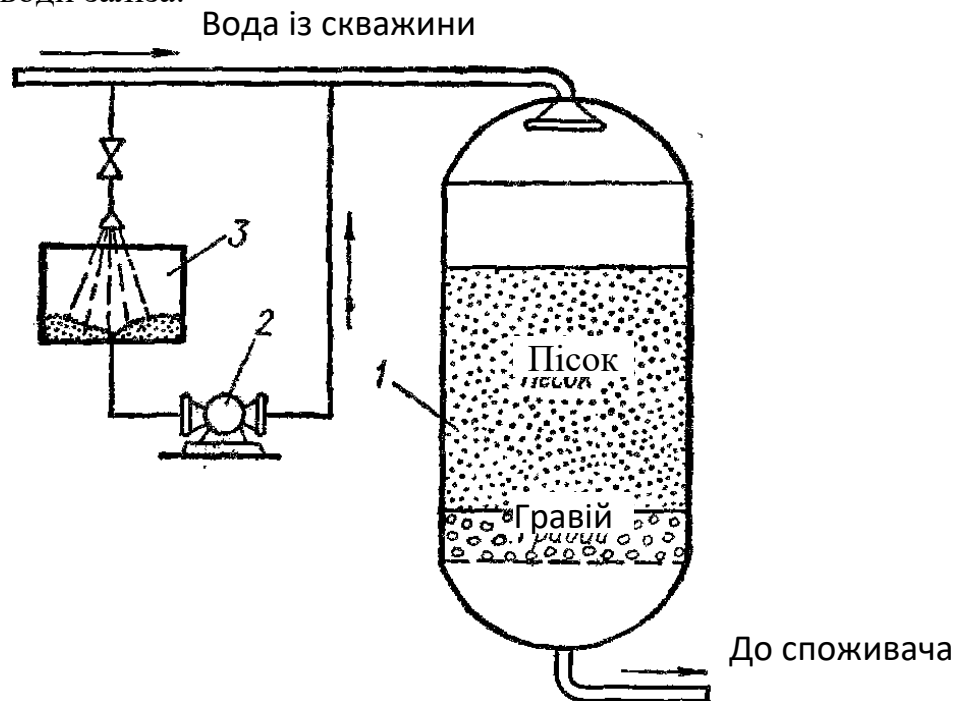


Рисунок 7 – Схема установки для знезалізнення підземних вод з вводом повітря вихровим насосом

1 – напірний фільтр; 2 – насос; 3 – бачок.

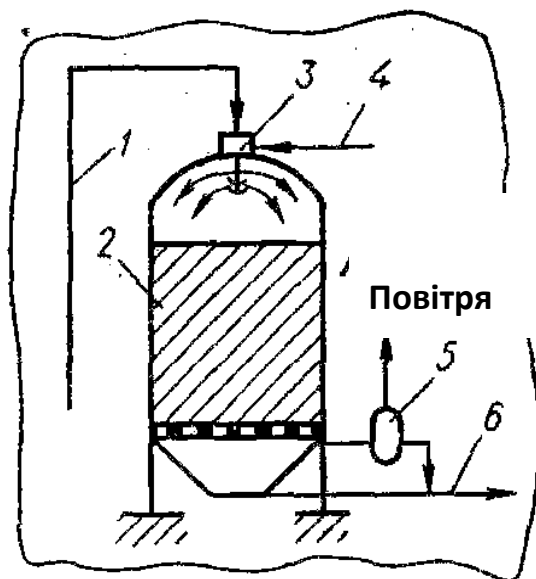


Рисунок 8 – Схема установки для знезалізнення води методом «сухої» фільтрації

1 – подача початкової води; 2 – напірний фільтр; 3 – насадка з розбризкувачем; 4 – подача стисненого повітря; 5 – повітрявідділювач; 6 – відвід фільтрату.

Ефективно знезалізнують воду на каркасних фільтрах (рис. 40).

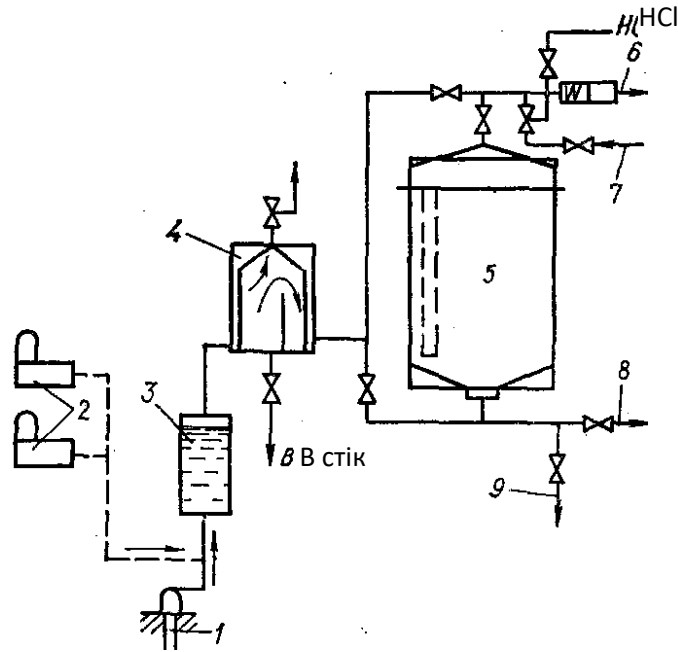


Рисунок 9 – Схема установки знезалізнення води каркасними фільтрами

1 – свердловина; 2 – компресори з ресіверами; 3 – змішувач; 4 – дозатор;

5 – каркасний фільтр; 6 – відвод фільтрата; 7 – подача промивної води;

8 – скид в каналізацію; 9 – скид регенераційного розчину.

Термін фільтроциклу з досягненням втрат напору 20 м рівняється 30-120діб. Каркасний патрон (керамічний, сітчастий, щелевий) промивають зворотним током промивної води, а потім 10-20% розчином соляної кислоти зі швидкістю 3м/годину. 3-4 рази використовують каркасний патрон, а потім міняють на новий.

Добре знезалізнується вода електрокоагуляцією, а також флотацією.

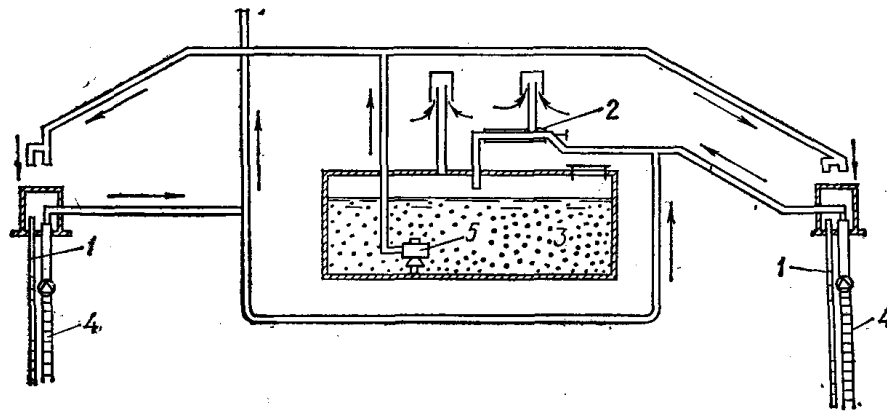


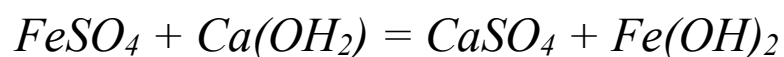
Рисунок 10 – Схема установки «Віредокс» фінської фірми «Суомен Паракайво»

- 1 – окислювальні свердловини; 2 – оксигенатор;
 3 – резервуар пом'якшеної води; 4 – експлуатаційні свердловини;
 5 – насос для закачки окисленої води

Досліди, проведені в МІСІ показали, що в напірному флотаторі за 10-20хв. вміст заліза у воді знижується з 17-20 до 3-4 мг/л, окислюваність з 20-24 до 7-9мг/л O₂. Для підвищення значень рН в воду вводиться 50-120 мг/л вапна.

Фінською фірмою «Суомен Паракайво» і МІСІ запропонований метод знезалізнення води фільтруванням у підземних умовах, з попередньою подачею у водоносний шар аерованої води (рис. 41). Метод заснований на створенні у водоносному шарі «зони осадження» з'єднань заліза і наступним проходженням через цей фільтр підземної води. Попередньо заерована ежекцією вода насосом закачується в підземний шар через одну чи кілька свердловин. Після «зарядки» водовміщуючого шару починається відкачка знезалізненої води. Запас O₂ виснажується, Fe збільшується. Знову накачується аерована вода і т.д.

Для видалення сульфату заліза (II) застосовують вапнування:



Якщо кількість кисню у воді недостатня, одночасно з вапнуванням проводять ще й хлорування або аерування води.

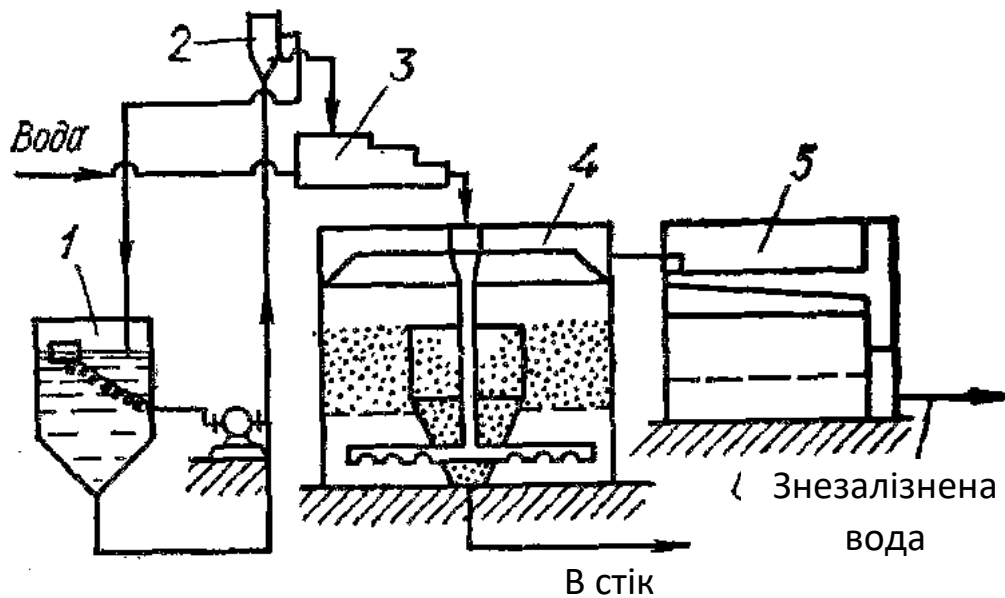


Рисунок 11 – Схема установки знезалізнення води вапнуванням

- 1 – гідравлічна мішалка вапна; 2 – дозатор; 3 – змішувач;
4 – освітлювач; 5 – фільтр.

Доза вапна:

$$D_{CaO} = 28 ([CO_2]/22 + [Fe^{2+}]/28 + D_{к/e}), \quad \text{мг/л}$$

При $[Fe^{2+}]/28 > L_{\text{початкової}}$;

де e – еквівалентна маса коагулянту, мг/мг-екв/л;

$[CO_2]$ – вільна вуглекислота, мг/л;

$L_{\text{початкової}}$ - лужність початкової води, мг/мг-екв/л.

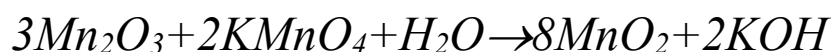
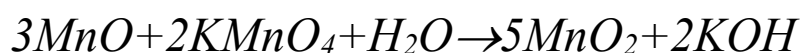
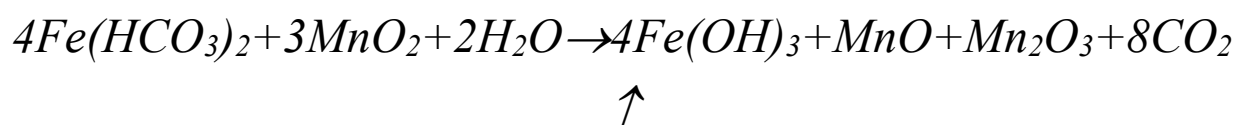
Доза хлору чи хлорного вапна визначається за формулою:

$$D_{\text{акт.х.}} = 0,7 Fe^{2+}, \text{ мг/л, а доза } KMnO_4 - D_{KMnO_4} = Fe^{2+}, \text{ мг/л.}$$

Застосовувати метод вапнування тільки для знезалізнення води недоцільно, а тільки в тому випадку, коли потрібно часткове зм'якшення води.

У деяких випадках для швидкого окислювання заліза (II) навіть при низьких значеннях рН, застосовують каталізатори – дроблений піролюзіт, «чорний пісок» (пісок, покритий плівкою оксидів марганцю, що утворюються в результаті розкладання 1%-го марганцю, підлученого до рН – 8,5-9 водяним розчином аміаку) і сульфовугілля, покриті плівкою оксидів марганцю. У цих випадках вода фільтрується зі швидкістю 10 м/год через шар каталізатора товщиною 1000 мм.

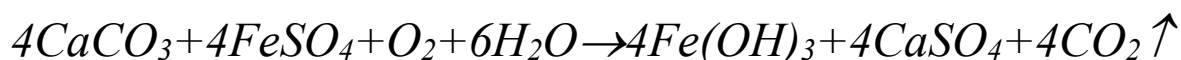
При цьому відбуваються наступні реакції:



Катіонування застосовується для комплексних задач, коли потрібно знесолення і т.п.

Знезалізнення поверхневих вод з допомогою коагулянтів при одночасному освітленні і знебарвленні. Для руйнування комплексних органічних сполук заліза воду обробляють хлором, озоном, $KMnO_4$. В інституті загальної і неорганічної хімії АН УРСР розроблений метод знезалізнення, що складається в застосуванні $NaAlO_2 + FeCl_3 = 1:1$. Одночасно видаляються колоїдна кремнева кислота, марганець, неорганічні суспензії і органічні речовини.

Крім цього, розроблений метод видалення заліза пропусканням води через зважений шар тонкодисперсної крейди і гідроксиду алюмінію.



Оптимальне співвідношення $Al(OH)_3 : CaCO_3 = 0,16$.

Розрахункова швидкість висхідного потоку через зважений шар крейди 0,48мм/с, концентрація крейди в зваженому шарі – 0,02-003г/см³. Цим методом видаляється до 95% заліза, що знаходиться у воді.

Гідроксиди з води найбільш ефективно видаляються в освітлювачах із шаром зваженого контактного осаду. Швидкість висхідного потоку води при коагуляції без вапнування 0,8 мм/с; з вапнуванням – 1,0 мм/с; висота шару зваженого контактного середовища – 2 м., висота захисного шару води над осадом – 1,5м. Обсяг осадощільнювача повинний забезпечувати перебування в ньому осаду протягом 6 годин. Кількість відстояної в осадощільнювачі води – 20-30%.

Застосовують при цьому швидкі одно- і двошарові фільтри. Розмір зерен 0,5-1,2мм, $H_{\text{слоя}}=1000-1500\text{мм}$. Швидкість фільтрування 5-7 м/год, на двошарових – до 10 м/год.

Видалення з води марганцю.

Видалення з води марганцю реалізують з допомогою слідуєчих методів: обробкою води перманганатом калію; аерацією з підлужнюванням; фільтруванням через катіоніт; окисленням озоном, хлором чи оксидом хлору. А взагалі видалення марганцю проводять, в основному, при знезалізненні води. Спеціально деманганацією стараються не займатися.