

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

ОЧИСТКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА

Пенза 2015

УДК 628.1
ББК 38.761.1
О-95

Рецензенты: зам. директора по новой технике и инвестициям ООО «Горводоканал» г. Пензы
П.В. Пивоваров;
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Информационно-
вычислительные системы» ФГБОУ ВПО
«Пензенский ГУАС» А.Н. Кошев

Авторы: Б.М. Гришин,
С.Ю. Андреев,
М.В. Бikuнова,
Т.В. Малютина,
Е.А. Титов

Очистка подземных вод от трудноокисляемых форм железа:
О-95 моногр. / Б.М. Гришин [и др.]. – Пенза: ПГУАС, 2015. – 124 с.
ISBN 978-5-9282-1328-2

Дан обзор существующих современных технологий обезжелезивания подземных вод, используемых для технических нужд тепловых электростанций.

Детально рассмотрены реагентные и безреагентные методы интенсификации процессов коагуляции для обезжелезивания воды. Для интенсификации процесса коагуляции напорным пневматическим перемешиванием с наложением электрического поля предлагается конструкция электрогидродинамического устройства (ЭГДУ).

Разработана технология реагентного обезжелезивания подземной воды с использованием ЭГДУ для подготовки добавочной воды для паровых котлов ТЭЦ-3 г.Кузнецка, Пензенской области.

Монография подготовлена на кафедре «Водоснабжение, водоотведение и гидротехника» и предназначена для студентов, обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство», аспирантов и инженерно-технических работников.

ISBN 978-5-9282-1328-2

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

В подземных водах концентрации растворенного и нерастворенного железа могут достигать высоких значений. Одной из наиболее трудных проблем при обезжелезивании воды является удаление из нее органических форм железа. Однако до настоящего времени вопросам глубокого удаления железоорганических комплексов в процессах подготовки подземных вод, используемых для технических целей, и в частности для питания промышленных котлов ТЭЦ, уделялось недостаточное внимание, что диктует целесообразность применения новых технологических и конструкторских решений в этой области.

Многообразие форм и концентраций железа, встречающихся в природных водах, вызвало необходимость разработки целого ряда методов и сооружений для их удаления. Большой вклад в решение проблем обезжелезивания природных и оборотных вод внесли И.Э. Апельцин, В.А. Клячко, Г.И. Николадзе, Г.Ю. Асс, Е.Ф. Золотова, Л.А. Кульский, П.П. Строкач.

Целью работы является разработка и исследование новой реагентной технологии удаления трудноокисляемых форм железа из подземных вод, используемых для технических нужд тепловых электростанций.

Монография состоит из четырех разделов.

В первом разделе рассмотрен водный баланс промышленной ТЭЦ, использующей артезианскую воду в качестве добавочной воды для парогенераторов. Проанализированы формы существования железа в воде.

Приведен аналитический обзор современных методов удаления железа из подземных вод. Показано, что для эффективного окисления растворенного железа, находящегося в подземной воде и ее последующей глубокой очистки наиболее экономичными являются методы, включающие в себя вакуумно-эжекционную аэрацию, обработку водовоздушной смеси в электрическом поле с последующей очисткой воды на фильтрах с плавающей пенополистирольной загрузкой.

Второй раздел посвящен теоретическим исследованиям и обоснованию принятых решений по интенсификации процессов коагуляции примесей природных вод, в том числе железоорганических комплексов.

Детально рассмотрены реагентные и безреагентные методы интенсификации процессов коагуляции. Для интенсификации процесса коагуляции напорным пневматическим перемешиванием с наложением электрического поля предлагается конструкция электрогидродинамического устройства (ЭГДУ)

В третьем разделе приведены результаты лабораторных исследований по удалению железоорганических комплексов из подземной воды.

В четвертом разделе даны результаты производственных испытаний технологии реагентного обезжелезивания подземной воды с использованием ЭГДУ, которые проводились на участке подготовки добавочной воды для паровых котлов ТЭЦ-3 г. Кузнецка, Пензенской области.

Годовой экономический эффект от внедрения предложенной технологии реагентного обезжелезивания подземных вод с использованием ЭГДУ составил более 187 тысяч рублей (в ценах 2011 г.).

В четвертом разделе также приведены рекомендации к проектированию и расчету устройств, входящих в состав разработанной технологической схемы обезжелезивания подземной воды.

Авторы выражают признательность рецензентам – зам. директора по новой технике и инвестициям ООО «Горводоканал» г. Пензы П.В. Пивоварову и д.х.н., профессору кафедры «Информационно-вычислительные системы» Пензенского ГУАС А.Н. Кошеву – за высказанные замечания и рекомендации по рукописи монографии.

Авторы будут благодарны читателям за отзывы и пожелания. Просьба направлять их на кафедру ВВиГ ПГУАС.

ВВЕДЕНИЕ

В общем объеме воды, подаваемой для нужд промышленного производства, более 30% приходится на долю подземных вод. При использовании этих вод для питания котлов парогенераторов тепловых электростанций (ТЭС) часто возникает необходимость в удалении на водоочистных сооружениях соединений железа.

Во многих населенных пунктах используются тепловые электростанции, оснащенные теплофикационными турбинами, отдающими тепло отработавшего пара промышленным и коммунальным потребителям, – теплоэлектроцентрали (ТЭЦ). Для теплоэлектроцентралей, потребляющих подземную воду, большую проблему при эксплуатации котлов создают карбонатные отложения, а также нерастворимые соединения железа и других металлов.

В состав накипей, образующихся на стенках котлов, входит до 60–70% соединений солей жесткости, 25–30% оксидов железа, меди и алюминия. Низкий коэффициент теплопроводности накипей существенно снижает теплотехнические показатели работы аппаратов, приводит к удорожанию процессов подготовки пара и горячей воды. Кроме того, нерастворимые соединения железа, присутствующие в подземной воде, образуют отложения на поверхностях зерен загрузки в катионитовых фильтрах, применяемых в схемах умягчения или обессоливания воды, что существенно уменьшает их рабочую обменную способность по ионам кальция и магния.

Одним из решений обезжелезивания воды является использование технологии, где в качестве аппарата для смешения и активации действия реагентов при обезжелезивании воды применяется электрогидродинамическое устройство, обеспечивающее высокую эффективность процесса подготовки воды для технических нужд ТЭЦ.

1. ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ В ВОДЕ, ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАБОТУ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАРОВОДЯНОГО ТРАКТА ТЭЦ. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

1.1. Обращение воды в рабочем цикле ТЭЦ.

Состав и структура железистых отложений в парогенераторах

Вода, получаемая из источников водоснабжения, используется на тепловых электростанциях в качестве технологического сырья для получения пара в турбинах, в качестве рабочего теплоносителя в теплофикационных отопительных сетях и сетях горячего водоснабжения.

На рис.1.1 показана принципиальная схема обращения воды на промышленной теплоэлектроцентрали с теплофикационной турбиной (ТЭЦ) и подпиткой из подземного источника водоснабжения.

Водный баланс промышленных ТЭЦ характеризуется следующим уравнением:

$$D_{п.в} = D_{к.т} + D_{д.в} + D_{о.к} + D_{р.п}, \quad (1.1)$$

где $D_{п.в}$ – часовой расход питательной воды, т/ч;

$D_{к.т}$ – часовой расход конденсата турбин, т/ч;

$D_{д.в}$ – часовой расход добавочной воды, т/ч;

$D_{о.к}$ – обратный конденсат внешних потребителей пара, т/ч;

$D_{р.п}$ – пар из расширителя непрерывной продувки, т/ч.

Добавочная вода, получаемая в результате подогрева исходной артезианской воды, используется в основном для восполнения потерь пара и конденсата в пароводяном цикле электростанции.

Добавочная вода на ТЭЦ является значительной составляющей питательной воды для парогенератора, поэтому от качества артезианской воды во многом зависит интенсивность процесса накипеобразования на поверхностях нагрева пароводяного тракта ТЭЦ.

Соединения железа, попадающие в парогенераторы вместе с питательной водой, образуют на поверхностях нагрева железистые отложения или накипи, которые подразделяются на железистоокисные (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), железистофосфатные ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, NaFePO_4) и железистосиликатные ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Накипи, обладая низким коэффициентом

теплопроводности, значительно снижают КПД парогенераторов и турбинных установок [12].

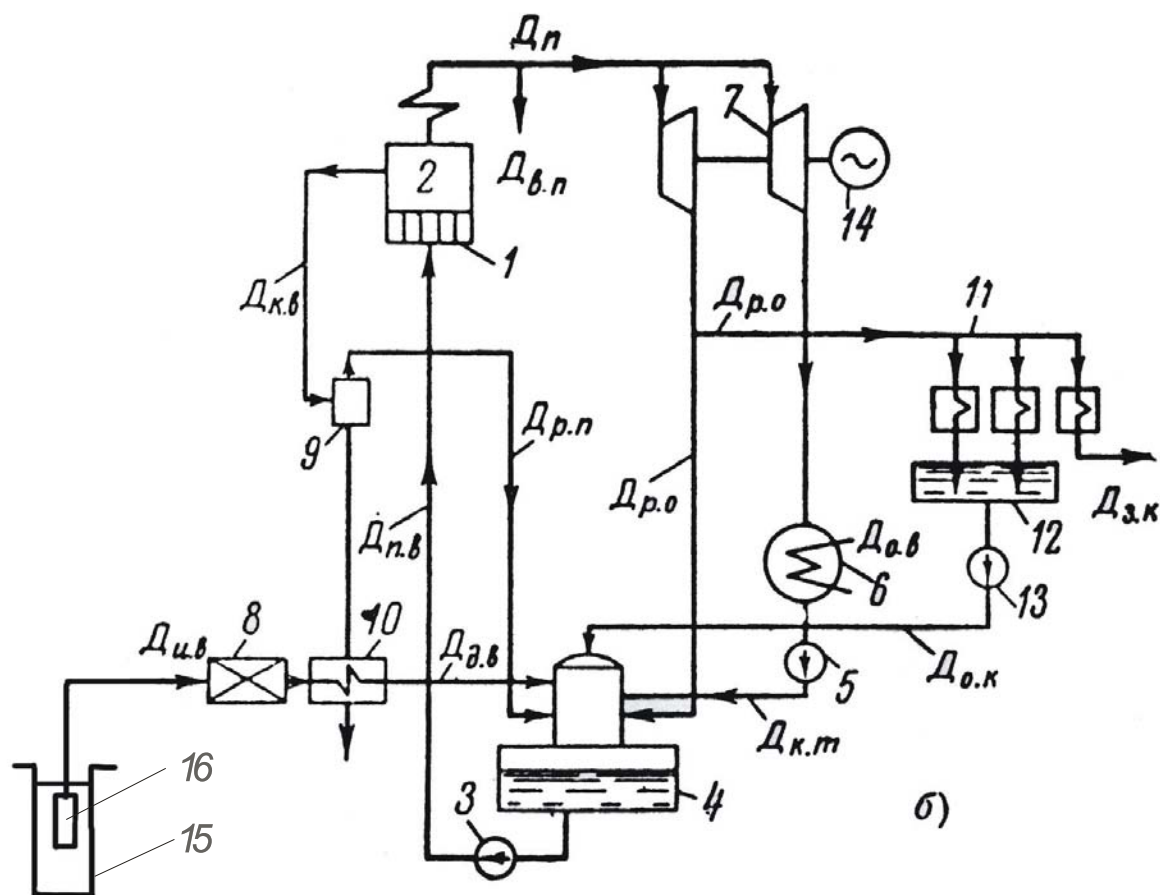


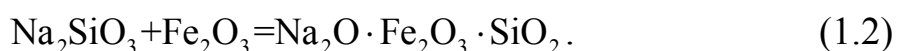
Рис.1.1. Схема обращения воды на ТЭЦ:

1 – водяной экономайзер; 2 – парогенератор с пароперегревателем;
 3 – питательный насос; 4 – деаэратор; 5 – конденсатный насос; 6 – конденсатор турбины; 7 – паровая турбина; 8 – водоподготовительная установка;
 9 – расширитель непрерывной продувки; 10 – охладитель продувочной воды (подогреватель добавочной воды); 11 – внешние потребители пара; 12 – бак обратного конденсата; 13 – насос обратного конденсата; 14 – генератор;
 15 – скважина; 16 – погружной насос; D_n – пар из парогенератора; $D_{б.п}$ – пар из нерегулируемого отбора турбины; $D_{р.п}$ – пар из регулируемого отбора турбины; $D_{д.в}$ – добавочная вода; $D_{и.в}$ – исходная вода; $D_{п.в}$ – питательная вода; $D_{в.п}$ – внутристанционные потери пара и конденсата; $D_{к.т}$ – конденсат турбин; $D_{к.в}$ – котловая (продувочная) вода; $D_{о.в}$ – охлаждающая вода; $D_{р.п}$ – пар из расширителя продувочной воды; $D_{о.к}$ – обратный конденсат внешних потребителей пара; $D_{з.к}$ – загрязненный конденсат внешних потребителей пара

Железоокисные накипи образуются на наиболее теплонапряженных участках парообразующих труб за счет окислов железа, попадающих в котловую воду при разрушении слоя окалины и ржавчины на внутренних поверхностях парогенератора, а также поступающих в парогенератор с питательной водой. При концентрации окислов железа в котловой воде, превышающей 0,5 мг/л, они находятся в основном в форме коллоидных и грубодисперсных частиц, отложение которых на стенках котлов происходит за счет процесса адгезии.

Железофосфатные накипи образуются при концентрациях фосфат-ионов в котловой воде порядка 500-800 мкг/л, особенно тогда, когда в качестве реагента, вводимого в парогенератор, используется гексаметафосфат натрия.

Ферросиликатные накипи образуются на высокотеплонапряженных поверхностях парообразующих труб в результате реакций веществ, содержащих кремний и железо, например при взаимодействии силиката натрия с окислами железа:



Растворимость образовавшегося силикатного соединения значительно ниже растворимости силиката натрия.

При использовании скважин в качестве источника воды для технических нужд ТЭЦ значительное количество соединений железа может попасть в парогенератор вместе с добавочной водой. Поэтому удаление железа при подготовке добавочной воды, забираемой из подземных источников, является технологически необходимой и актуальной задачей.

1.2. Формы существования железа в подземных водах

Железо в природных водах встречается в виде ионов Fe(II) и Fe(III), а также в виде органических и неорганических соединений. В подземных водах преобладающей формой существования железа является бикарбонат железа(II), который устойчив только при наличии значительных количеств уголекислоты и отсутствии растворенного кислорода. Кроме того, железо в подземных водах встречается в виде сульфидов, карбонатов и сульфатов железа(II), комплексных соединений с гуматами и фульвокислотами [25, 35, 45, 67]. На рис.1.2 представлена

диаграмма Пурбе, отражающая состояние системы железо – вода в координатах "окислительно-восстановительный потенциал E_h – значение pH ".

Как следует из диаграммы, при значениях $pH < 4,5$ железо находится в виде ионов $Fe(III)$, $Fe(II)$ и $FeOH(II)$. При $pH > 4,5$ железо(II) окисляется в железо(III), которое выпадает в осадок. В этих же условиях при $E_h < -0,2V$ и наличии в воде сульфидов может осаждаться FeS .

Таким образом, возможные способы очистки воды от железа связаны с увеличением значений E_h путем использования сильных окислителей без изменения pH среды, повышения значения pH при недостаточно больших величинах E_h , а также совместного использования окислителей и щелочных реагентов [43].

Железо из природных вод удаляют методами, которые можно классифицировать на реагентные и безреагентные.

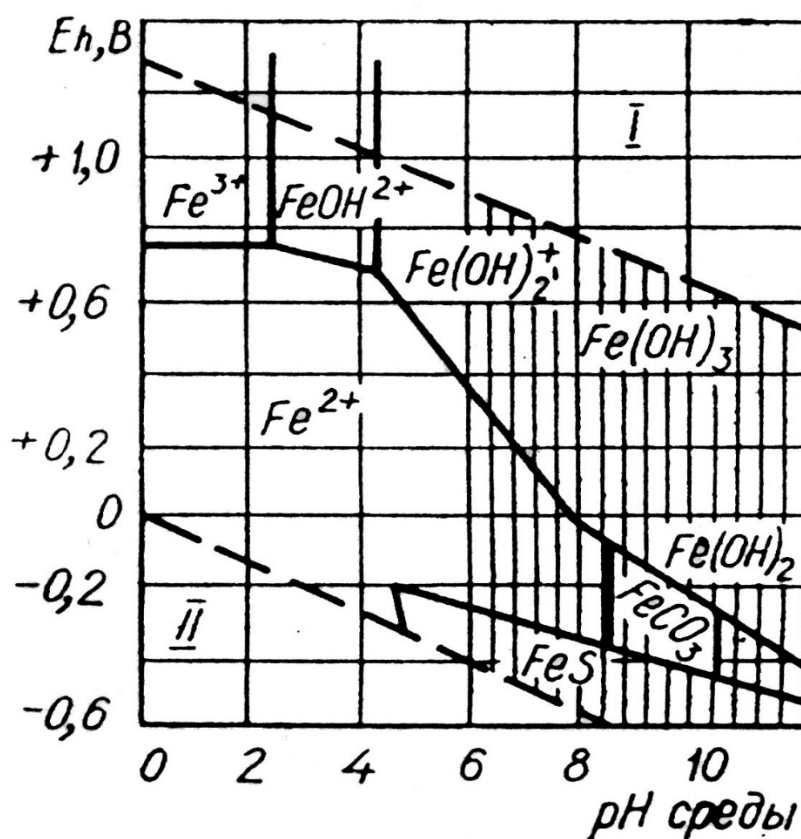


Рис.1.2. Окислительно-восстановительный потенциал системы железо – вода в окислительной (I) и восстановительной (II) средах

1.3. Безреагентные (физические) методы обезжелезивания

В настоящее время применяются следующие безреагентные методы обезжелезивания [31, 32, 45, 46, 47, 48, 61]:

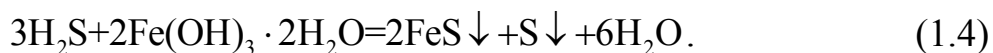
- упрощенная аэрация с последующим фильтрованием;
- вакуумно-эжекционная аэрация и фильтрование;
- "сухая" фильтрация;
- фильтрование на каркасных фильтрах;
- фильтрование в подземных условиях с предварительной подачей в пласт окисленной воды или воздуха;
- глубокая аэрация и двухступенчатое фильтрование.

Обезжелезивание воды упрощенным аэрированием применяется для вод, содержащих до 10 мг/л общего железа (в том числе железа(II) не менее 70%), pH – не менее 6,8, щелочность – более 1,35 мг-экв/л и концентрация сероводорода – до 2 мг/л.

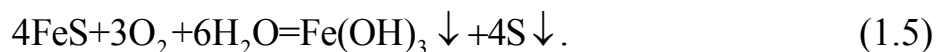
Окисление двухвалентного железа кислородом воздуха происходит по реакции



Образующаяся при этом гидроокись железа(III) задерживается на зернах фильтрующей загрузки в виде пленки, являющейся одновременно катализатором процесса окисления Fe(II). На этой пленке хорошо сорбируется присутствующий в воде сероводород. Между адсорбированным H_2S и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходит реакция:

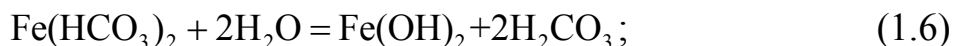


Выделяющийся FeS окисляется кислородом воздуха:



Этот процесс протекает медленно, и в воде могут содержаться повышенные количества FeS и S, которые уменьшают активность пленки катализатора и тормозят окисление Fe(II). На окисление 1 мг железа по формуле (1.3) теоретически расходуется 0,14 мг растворенного кислорода, а щелочность воды при этом снижается до 0,04 мг-экв/л. Для обеспечения нормальной кинетики окисления железа(II) необходимо, чтобы содержание кислорода в воде в 4-6 раз превышало теоретический расход и составляло 0,6-0,9 мг/мг железа(II). В самом начале работы фильтра одновременно с образованием пленки происходит зарядка

загрузки, продолжительность которой, в зависимости от качества воды и параметров фильтрования, составляет от одних до десяти суток и более. После окончания зарядки загрузки достигается полный и стабильный эффект обезжелезивания. Аэрированием из воды удаляется гидрокарбонат железа, который является непрочным, легкогидролизующимся в воде соединением:

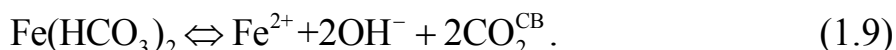


Образующийся $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется кислородом воздуха в $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Кроме насыщения обрабатываемой воды кислородом аэрирование способствует удалению из нее свободной угольной кислоты.

В подземных водах гидрокарбонат железа со свободной угольной кислотой находится в динамическом равновесии:



Чем выше содержание CO_2 , тем больше гидрокарбоната железа находится в молекулярном виде и тем сильнее равновесие процесса смещено влево. Адсорбированные молекулы $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ на поверхности пленки катализатора окисляются очень медленно, и через некоторое время в фильтрат начинает попадать железо(II). При низком содержании CO_2 в воде равновесие сильно смещено вправо и железо находится в диссоциированном состоянии. В этом случае ионы $\text{Fe}(\text{II})$ адсорбируются на поверхности катализатора и быстро окисляются кислородом воздуха.

Влияние содержания в воде CO_2 на процесс обезжелезивания показано на рис 1.3.

Поскольку процесс окисления железа(II), значительно замедляющийся при $\text{pH} < 7$, может вообще не закончиться на очистных сооружениях, удаление CO_2 является в ряде случаев необходимым этапом обезжелезивания воды. Если pH воды после гидролиза не падает ниже 7, то в воду вводят воздух в количестве, необходимом лишь для окисления железа(II). Подают его во всасывающий патрубок насоса или эжектируют в трубопровод перед фильтрами. Если требуется повысить значение pH , применяют разбрызгивание воды в брызгальных бассейнах, аэрирование в контактных и вентиляторных градирнях.

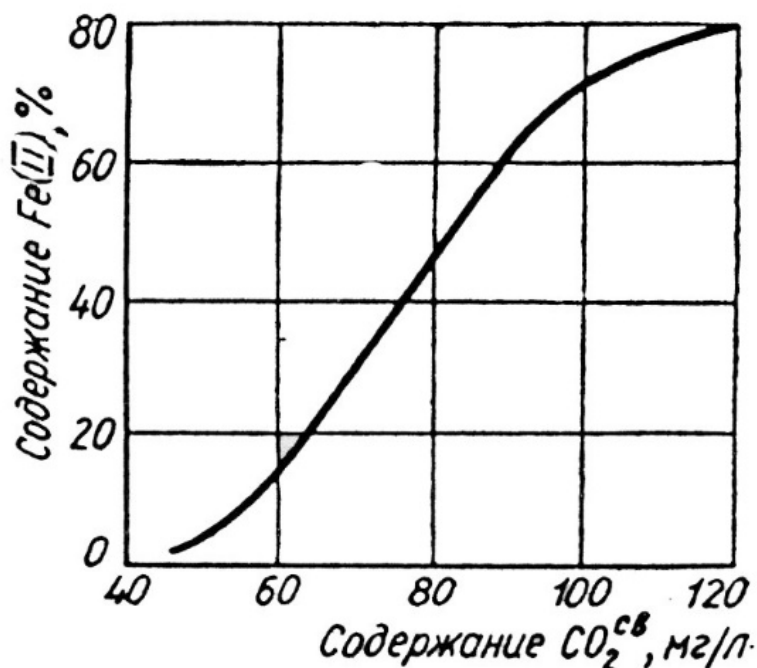


Рис.1.3. Зависимость остаточного содержания $[\text{Fe(II)}]$ в фильтрате от концентрации свободного CO_2 в исходной воде [35]

Поскольку Fe(OH)_3 активно сорбирует кремниевую кислоту, при расчете установок необходимо учитывать ее содержание в воде. В результате адсорбции H_2SiO_3 активные участки на поверхности пленки катализатора блокируются и активность его по отношению к Fe(II) снижается.

Если в фильтруемой воде находятся кремниевая кислота и сероводород, то содержание сульфида железа, коллоидной серы и силикатов в пленке катализатора может достигать 10%.

Снижение активности катализатора A/A_0 адсорбированными соединениями сульфидов серы и силикатов можно описать линейной приближенной зависимостью [62]:

$$A/A_0 = 1 - aC, \quad (1.10)$$

где A , A_0 – соответственно активности загрязненного и чистого катализаторов;

a – коэффициент отравления;

C – количество "яда", адсорбированного катализатором.

Выразив коэффициент отравления катализатора адсорбционными коэффициентами, а количество адсорбированного "яда" – содержанием сероводорода и кремниевой кислоты в воде, получим предложенное

В.Н. Станкявичюсом уравнение для определения возможности обезжелезивания воды фильтрованием:

$$A/A_0 = 1 - 0,33C_{\text{H}_2\text{S}} - 0,021C_{\text{H}_2\text{SiO}_3}, \quad (1.11)$$

где 0,33 и 0,021 – адсорбционные коэффициенты соответственно сероводорода и кремниевой кислоты;

$C_{\text{H}_2\text{S}}$ и $C_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ – соответственно содержание сероводорода и кремниевой кислоты в исходной воде, мг/л.

При $A/A_0 \leq 0$ обезжелезивание данной воды аэрацией и фильтрованием невозможно, при $A/A_0 > 0$ и нахождении железа в данной воде в ионном состоянии – возможно.

Зависимость активности катализатора от содержания в воде кремниевой кислоты и сероводорода представлена на рис.1.4.

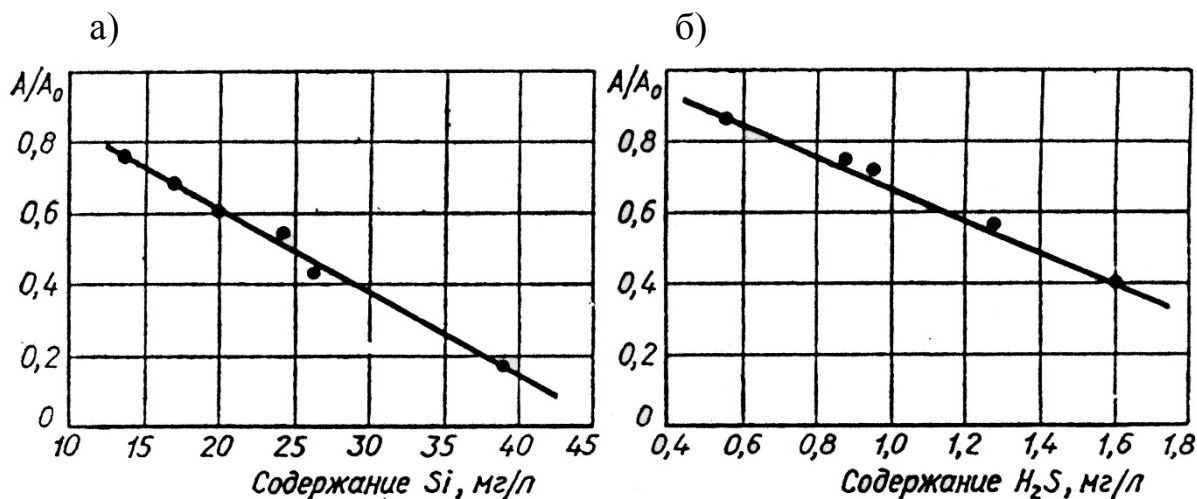


Рис.1.4. Влияние присутствия H_2SiO_3 (а) и H_2S (б) в воде на снижение активности катализатора

При концентрации железа в природной воде свыше 10 мг/л (с содержанием Fe(III) не более 10%) предусматривается использование вентиляторных градилен с последующим отстаиванием и фильтрованием воды или применением двухступенчатого фильтрования после аэрации воды. Однако эти методы сложны, их реализация требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат [45, 46, 49, 63].

Обезжелезивание подземных вод, содержащих до 6 мг/л железа(II), достигается методом "сухого" фильтрования. Сущность метода заключается в фильтровании водовоздушной эмульсии через "сухую" (незатопленную) зернистую фильтрующую загрузку с образованием в ней вакуума или нагнетанием больших количеств воздуха с последующим его подсосом из поддонного пространства. На зернах

фильтрующей загрузки в течение 1,5-2,0 ч формируется адсорбционно-каталитическая пленка, повышающая эффективность обезжелезивания.

Характерная особенность процесса "сухого" фильтрования – образование дегидратированной пленки на зернах загрузки, состоящей из магнетита Fe_3O_4 , гетита $\alpha\text{-FeOOH}$, сидерита FeCO_3 , гематита Fe_2O_3 . Эти соединения имеют плотную структуру, а их объем в 4-5 раз меньше, чем объем $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Поэтому потери напора в загрузке малы, а длительность фильтроцикла велика – до года и более. Например, потери напора через 10 суток при фильтровании воды, содержащей 4,8 мг/л $\text{Fe}(\text{II})$, по методу упрощенного аэрирования составляют 0,047, а по методу "сухого" фильтрования – 0,009 МПа.

В процессе обезжелезивания воды этим методом повышается pH, снижается жесткость, почти отсутствуют промывные воды (загрузка отмывается 0,5-1%-м раствором дитионовой кислоты или 5-10%-м раствором ингибированной HCl). Грязеемкость фильтра при методе "сухого" фильтрования в 15-18 раз выше по сравнению с грязеемкостью фильтров других безреагентных методов обезжелезивания воды. Недостатком «сухого» фильтра является его весьма низкая эффективность удаления двухвалентного железа.

Если аэрированием воды не обеспечивается необходимая степень обезжелезивания, что обычно наблюдается при наличии в исходной воде солей железа с сильными минеральными кислотами или гуматами, то станции обработки воды дополняют установками для подачи в воду хлора или перманганата калия, предусматривая ввод их перед фильтрами в подводящий трубопровод.

Эффективно обезжелезивается вода в каркасных фильтрах. Сущность метода заключается в том, что в подземную воду подается воздух, излишки которого перед фильтром удаляются через воздухоотделитель. Вода, обогащенная кислородом, поступает на фильтры, где происходят окисление и гидролиз железа(II). При прохождении воды через слой $\text{Fe}(\text{OH})_3$, предварительно сформированный на поддерживающей перегородке – керамическом, сетчатом или щелевом каркасе, эти процессы завершаются и железо извлекается из воды.

Опыт эксплуатации каркасных фильтров по данной схеме показал, что длительность фильтроцикла, определяемая предельной потерей напора 20 м, составляет 30-120 сут. Каркасы промывают сначала обратным потоком промывной воды, а затем 10-20%-м раствором

ингибированной HCl со скоростью 3 м/ч. Допускается трех-, четырехкратное использование каркасов, после чего их заменяют новыми.

Преимущества каркасных фильтров – возможность их эксплуатации без промывок в течение длительного времени и компактность (габариты каркасного фильтра в три-четыре раза меньше габаритов скорого фильтра такой же производительности). К недостаткам таких фильтров можно отнести достаточно высокие эксплуатационные расходы.

При удалении Fe(II) были использованы также безнапорные каркасно-засыпные фильтры, загрузка которых состоит из поддерживающего слоя гравия (высотой 0,3-0,4 м) и основного слоя (высотой 1,5 м), включающего песок $d=0,8-1,5$ мм и гравий $d=10-15$ мм. Фильтроцикл такого фильтра при скорости фильтрования 5-6 м/ч составляет до 7 суток.

Часто при обезжелезивании используют фильтры, аналогичные по конструкции фильтрам для осветления и обесцвечивания воды.

При упрощенной аэрации воду подают в карман или центральный канал открытых фильтров с высоты 0,5-0,6 м над уровнем в них воды. Дополнительно высоту слоя воды над нормальным уровнем для возможности ее приема при выключении фильтра на промывку определяют как и в фильтрах для осветления и обесцвечивания воды.

Скорость фильтрования и интенсивность промывки скорых фильтров для обезжелезивания воды методом упрощенной аэрации должны составлять соответственно 5-7 м/ч и 14-16 л/(с·м²) при диаметре зерен загрузки 0,8-1,8 мм (высота слоя 1000 мм); 7-10 м/ч и 16-18 л/(с·м²) при диаметре зерен 1,0-2,0 мм (высота слоя 1200 мм). Коэффициент неоднородности фильтрующего слоя составляет 1,5-2,0, длительность промывки – 6-7 минут.

Авторами работы [53] внедрен на ряде очистных сооружений водопровода метод обезжелезивания воды упрощенным аэрированием, предусматривающий ее фильтрацию через гранитный щебень. При использовании щебеночной загрузки скорость фильтрования возрастает и фильтроцикл удлиняется в 3-6 раз по сравнению с фильтрованием через кварцевый песок. Это объясняется тем, что объем межпорового пространства в фильтрующем слое щебня значительно больше, чем в слое песка и, следовательно, больше его грязеемкость.

Загружают фильтры однородной, отмытой и отсортированной фракцией щебня диаметром 5-10 мм на высоту 2,1 м. Высота поддерживающего слоя (диаметр фракций 15-20 мм) составляет 0,4 м. Скорость фильтрования при нормальном режиме – 15-20, при форсированном – до 35 м/ч. Промывка фильтров водовоздушная. Промывную воду подают с интенсивностью 16, воздух – 35-50 л/(с·м²).

Расход воды на промывку составляет 0,5-1,2% производительности установки, фильтроцикл щебеночных фильтров – 2-5 сут. Все коммуникации в них могут находиться в подземных камерах, а сам фильтр допускается устанавливать на открытом воздухе. Во избежание его замерзания трубу, подающую исходную воду, размещают внутри загрузки, а фильтр устраивают так, чтобы днище его располагалось выше уровня воды в приемном резервуаре. В случае прекращения подачи воды на фильтр загрузка освобождается от воды, что исключает замерзание фильтра. В связи с тем, что температура подземной воды колеблется в пределах 8-12°C, при работе установок со скоростью фильтрования 25-35 м/ч в зимний период при температуре наружного воздуха до –30°C фильтр работает бесперебойно.

Иногда для обезжелезивания воды используют напорные установки закрытого типа (рис.1.5). В этом случае удаление CO₂ достигается не разбрызгиванием, а выдуванием воздуха. Воздух в напорный трубопровод можно вводить вспомогательным центробежным или вихревым насосом.

При засасывании насосом исходной воды из бачка, в который она поступает через душевую насадку, образуется водовоздушная эмульсия. Количество воздуха, подаваемого насосом, должно составлять около 2 м³ на каждый килограмм удаляемого из воды железа(II).

Избыток растворенного кислорода при насыщении воды воздухом с целью ее обезжелезивания не должен превышать 0,6 мг/л O₂ на 1 мг Fe(II) с тем, чтобы часть железа окислялась в толще фильтрующей загрузки.

Эффективным методом обезжелезивания воды, получившим распространение в последние годы, является ее фильтрование через плавающие гранулированные загрузки (пенополистирольные и шунгизито-пенополистирольные) [7, 22, 58].

Технологическая схема обезжелезивания подземной воды с использованием безнапорного скорого фильтра с пенополистирольной загрузкой показана на рис.1.6.

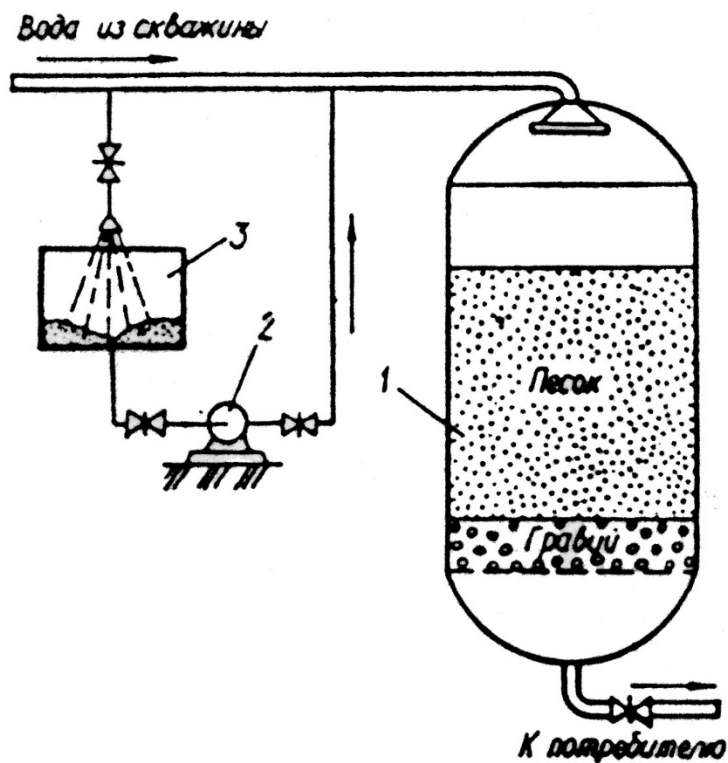


Рис. 1.5. Схема установки для обезжелезивания подземных вод с введением воздуха центробежным или вихревым насосом:

1 – напорный фильтр; 2 – насос; 3 – бак

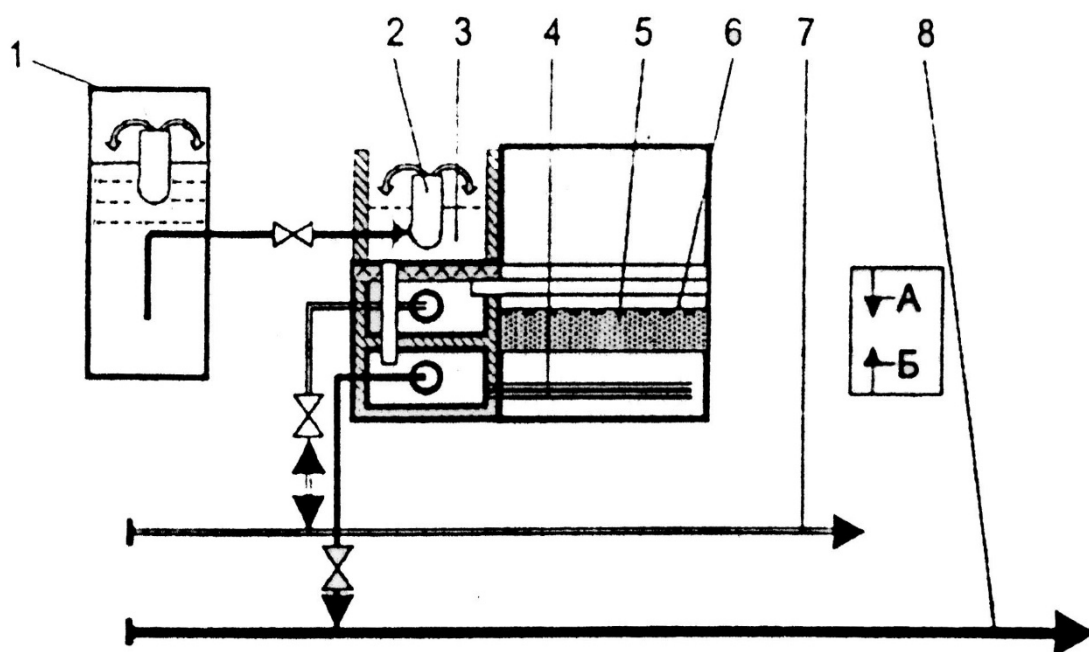


Рис.1.6. Технологическая схема станции обезжелезивания с применением пенополистирольной загрузки:

А – направление движения воды при промывке; Б – направление движения воды при фильтровании; 1 – приемный резервуар с упрощенной аэрацией; 2 – переливной лоток с упрощенной аэрацией; 3 – камера сбора чистой воды; 4 – дренажно-распределительная система; 5 – плавающая пенополистирольная загрузка; 6 – удерживающая решетка; 7 – трубопровод отвода чистой воды от фильтров; 8 – трубопровод отвода промывной воды

Преимущества фильтров с плавающей загрузкой по сравнению с песчаной – увеличение их грязеемкости, скорости фильтрования и допустимой концентрации загрязнений в исходной воде. Кроме того, упрощается промывка загрузки (нет необходимости в установке промывных насосов) и сокращается расход промывной воды.

Как показал опыт эксплуатации, в тех случаях, когда при обезжелезивании упрощенной аэрацией и фильтрованием содержание железа в фильтрате оказывается более 0,3 мг/л, отверстия в дренаже фильтров большого сопротивления зарастают прочным осадком из соединений железа [25].

В некоторых случаях дренаж по этой причине выходит из строя через один-три года после ввода фильтров в эксплуатацию. Чтобы избежать этих осложнений, следует выбирать параметры фильтрующего слоя и скорости фильтрования таким образом, чтобы содержание железа в фильтрате было не более 0,1 мг/л.

Для сокращения расходов воды на промывку фильтров и увеличения времени фильтроцикла НИИ ВОДГЕО разработал новый метод обезжелезивания подземных вод аэрофильтрацией [6]. Через верхний незатопленный слой загрузки фильтра, состоящей из крупнозернистых фракций (крупный гравий или щебень), вода стекает тонкой пленкой под действием силы тяжести. Затем осуществляется фильтрование воды через более мелкие фракции затопленной загрузки. Схема фильтра, работающего по методу аэрофильтрации, показана на рис.1.7.

Железо выделяется на зернах незатопленной загрузки в основном в виде ферригидрата ($2,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$), мелкокристаллического осадка влажностью около 80%, в то время как в типовых установках, работающих по методу упрощенной аэрации, образуется аморфный осадок влажностью около 98%. Таким образом, объем осадка в аэрофильтрационных установках значительно уменьшается, а продолжительность фильтроцикла существенно возрастает.

Высота слоя незатопленной загрузки в аэрофильтрах – 2-2,5 м, крупность фракций 10-30 мм, высота слоя затопленной загрузки 0,6-0,9 м с крупностью фракций 5-10 мм. Дренаж состоит из дырчатых труб, расчетная средняя скорость фильтрования 3-5 м/ч. Промывка аэрофильтра водовоздушная, осуществляется 1 раз в 25-30 суток. Расход промывной воды составляет 0,4-0,5% от производительности станции. При содержании железа в исходной воде 2-6 мг/л общее содержание

железа в фильтрате находится в пределах 0,3 мг/л, что также может привести к зарастанию дренажных систем железистыми отложениями.

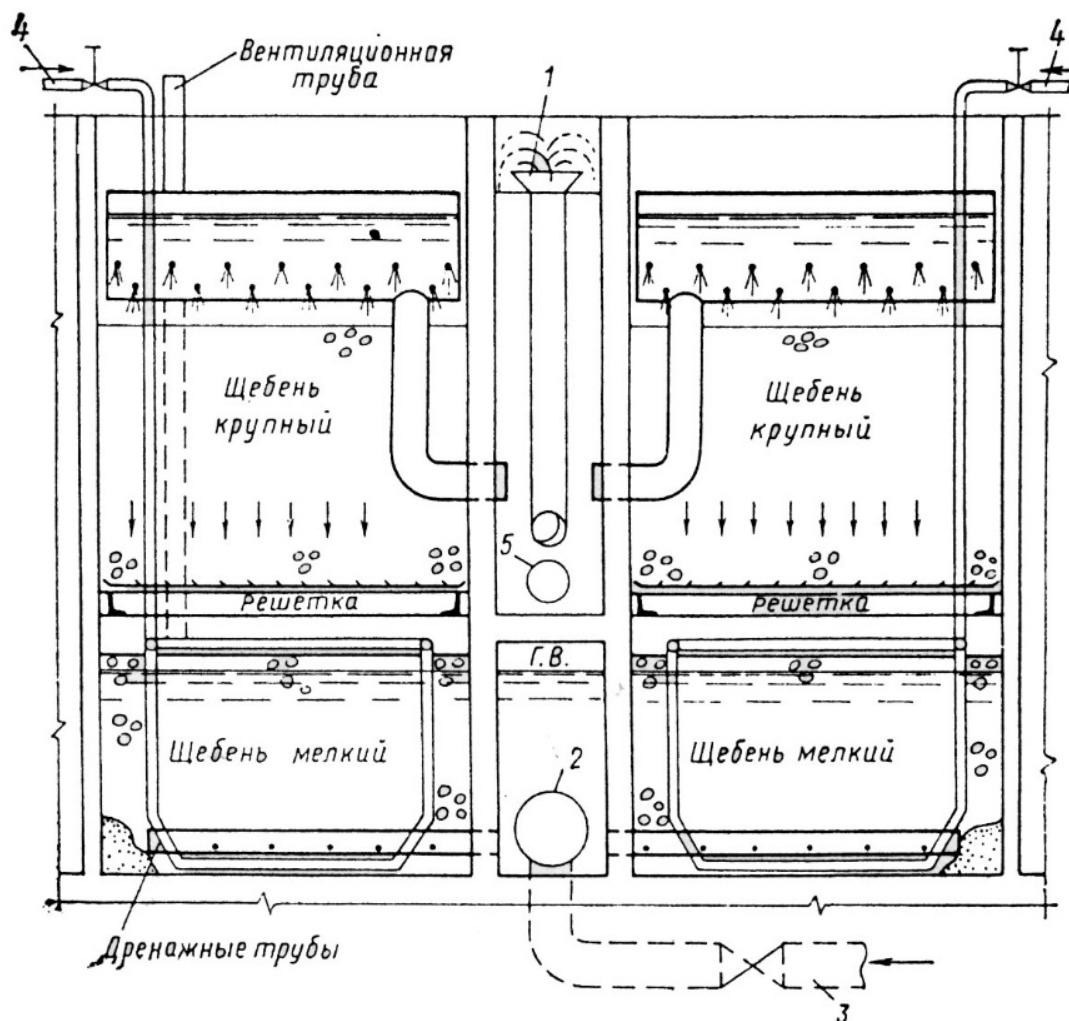


Рис.1.7. Технологическая схема работы аэрофильтра:
1 – подача воды из артезианской скважины; 2 – отвод очищенной воды;
3 – подача воды на промывку; 4 – подача воздуха для промывки;
5 – сброс промывной воды

Одним из перспективных путей снижения капитальных и эксплуатационных затрат является использование безреагентного вакуумно-эжекционного способа обезжелезивания подземных вод [31]. Этот способ позволяет производить обезжелезивание согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 при начальном содержании железа в воде до 30 мг/л и более, при наличии свободного диоксида углерода до 100 мг/л, сероводорода до 10 мг/л, перманганатной окисляемости до 10 мг/л и $pH \geq 6,7$.

В технологическую схему обезжелезивания по этому способу входят "сухой" фильтр и вакуумно-эжекционный окислитель, установленный непосредственно на корпусе фильтра.

Основным устройством схемы является вакуумно-эжекционный окислитель (рис.1.8), в котором протекают два процесса: объемное вскипание газов (CO_2 , H_2S), растворенных в воде, и непрерывное дробление капель воды в потоке эжектируемого воздуха до мелкодисперсного состояния с использованием концевго эффекта абсорбции O_2 . Первый процесс совершается в вакуумной головке, второй – в ступенях эжектора (2,3). По подводящему трубопроводу через распределительное устройство вода, подлежащая обезжелезиванию, подается в конусное сопло-

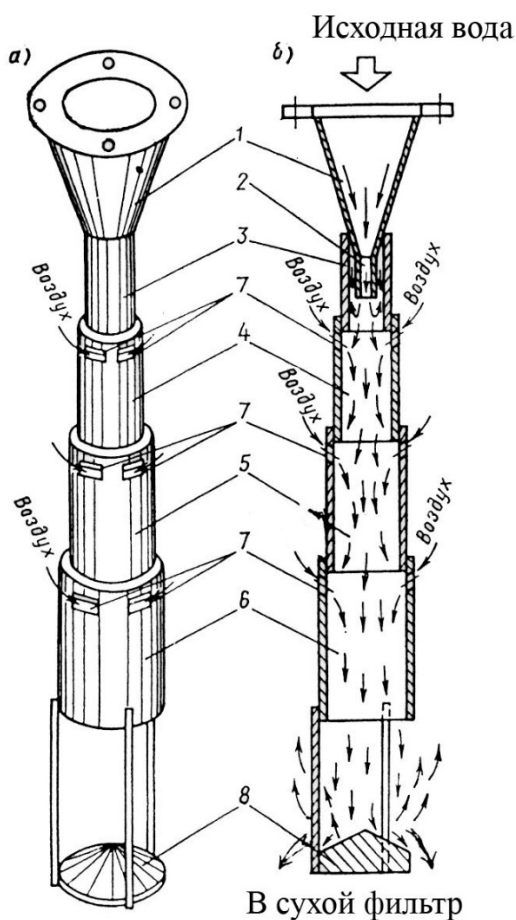


Рис.1.8. Вакуумно-эжекционный окислитель:
а – общий вид; б – гидродинамика движения
потока в разрезе; 1 – конически сходящийся
насадок; 2 – насадок Вентури; 3 – вакуумная
камера; 4-6 – эжекционная камера смешения;
7 – окна для подсоса воздуха;
8 – отражательная пластина

конфузор 1 (рис.1.8), где происходит увеличение скорости истечения воды, что приводит к возрастанию скоростного напора и понижению давления в струе. Из конфузора вода поступает в насадок Вентури 2, где создается вокруг струи сферическая вакуумная кольцевая зона за счет энергии самой струи, и возникает процесс объемного вскипания газов (в частности, CO_2 , H_2S), растворенных в воде, за счет разности парциального давления газов в струе и в разреженном пространстве. Мгновенное возникновение пузырьков газа ведет к разрушению струи, что при последующем движении

воды увеличивает площадь контакта эжектируемого воздуха с каплями воды разрушенной струи.

Из насадка Вентури струя поступает в вакуумную камеру 3, где за счет энергии струи вновь образуется вакуумно-кольцевая зона, в которой

продолжается процесс объемного вскипания газов в струе и разрушение ее целостности.

Предварительное вакуумирование способствует десорбции газов, замедляющих окислительный процесс, и вакуумному разрушению струи, что ускоряет создание условий для дробления капель воды при эжектировании воздуха.

Образованный водовоздушный поток поступает в вакуумно-эжекционную ступень 4, в которую через окна 7 эжектируется воздух из окружающей среды, происходит процесс непрерывного дробления капель воды в потоке. Этот процесс обуславливает ускорение адсорбционно-десорбционного процесса в каплях воды при их дроблении и коалесценции, способствующее более равномерному и интенсивному насыщению капель воды кислородом воздуха, быстрой доставке его к катионам двухвалентного железа.

Десорбция диоксида углерода ведет к повышению pH, а абсорбция кислорода – к резкому увеличению скорости реакции окисления железа. Аналогичный процесс происходит и в вакуумно-эжекционных ступенях 5 и 6. Из ступени 6 водовоздушный поток поступает на отражательную пластину 8, на которой завершается разделение потока. Воздух, насыщенный десорбируемыми газами, отводится в атмосферу через воздушный патрубок сухого фильтра, а капли воды направляются на незатопленную фильтрующую загрузку. Основные характеристики фильтров, используемых при вакуумно-эжекционной аэрации, и показатели их работы представлены в табл.1.1 и 1.2.

Т а б л и ц а 1.1

Основные характеристики фильтров

Содержание Fe _{исх} , мг/л	Фильтрующий материал	Диаметр зерен, мм			Коэффициент неоднородности	Высота слоя, мм	Расчетная ско- рость фильтра- ции, м/ч	Параметры промывки	
		минималь- ный	максималь- ный	эквива- лентный				интенсив- ность л/(с·м ²)	время, мин
До 10	Песок	0,9	1,8	1,1-1,2	1,5-2	1200	7-8	15-17	6-8
10-16	Песок	1	2	1,2-1,3		1300- 2000	8-10	16-18	7-8
До 30	Гравелистый песок		10	3,3-4,5	1,8-2,2	1900- 2200	15-20		10
До 30	Керамзит		20	4,3-6,5	2,1-2,5	2200- 2500			

Таблица 1.2

Основные показатели работы вакуумно-эжекционной установки

Соотношение расхода воды и воздуха	Давление воды перед вакуумно-эжекционной установкой, 10^5 Па	Гравелистый песок крупностью 1-10 мм		Керамзит крупностью 2-20 мм		Содержание железа в фильтрате, мг/л			
		высота слоя, м	скорость фильтрация, м/ч	высота слоя, м	скорость фильтрация, м/ч				
1:2 1:3 1:5 1:10	0,7	2–2,2	22	2 –2,2	23	0,28			
						0,27			
1:2 1:3 1:5 1:10						0,6 0,7 0,6	21	22	0,29
									0,28
1:2 1:3 1:5 1:10	0,5		20		21				0,3
									0,29
1:2 1:3 1:5 1:10						0,4	19	20	0,31
									0,3

Как видно из табл. 1.2, содержание железа в фильтрате практически не зависит от соотношений расходов воды и воздуха на вакуумно-эжекционном устройстве, что может свидетельствовать о целесообразности использования на подобных установках обычных струйных эжекторов с коэффициентом эжекции $K_э=1-1,5$. Недостатком вакуумно-эжекционных установок является высокое содержание железа в фильтрате (0,27-0,31 мг/л), что может быть неприемлемым для подготовки воды в техническом водоснабжении, в частности, для нужд котельных и ТЭЦ.

Эжекторные установки могут успешно использоваться в методе обезжелезивания фильтрованием в подземных условиях с предварительной подачей в пласт азрированной воды [48]. Однако такая технология может быть использована только на высокодебитных скважинах, забирающих подземные воды из трещиноватых горных пород [32].

На кафедре "Водоснабжение, водоотведение и гидротехника" Пензенского ГУАС был разработан новый вакуумно-эжекционный способ обезжелезивания подземной воды, который заключается в насыщении исходной воды воздухом с помощью струйного эжектора, обработке водовоздушной смеси в ЭГДУ и последующем фильтровании потока через загрузку из кварцевого песка или пенополистирола [4, 5].

Схема полупромышленной установки для обезжелезивания подземных вод по предложенному способу показана на рис.1.9.

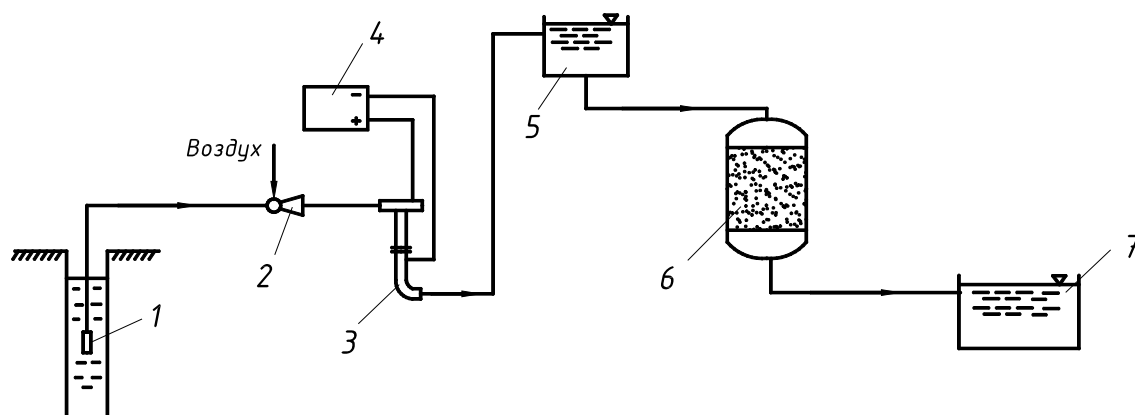


Рис.1.9. Схема полупромышленной установки для обезжелезивания подземных вод с использованием ЭГДУ:
1 – насос; 2 – струйный эжектор; 3 – ЭГДУ; 4 – источник постоянного тока;
5 – камера дегазации; 6 – фильтр; 7 – сборный резервуар

Схема электрогидродинамического устройства представлена на рис.1.10.

Установка обезжелезивания с использованием ЭГДУ работает следующим образом. Исходная вода из напорного трубопровода подается в струйный эжектор 2 (см. рис.1.9), где насыщается воздухом. Образовавшаяся водовоздушная смесь поступает в ЭГДУ 3, схема которого показана на рис.1.10. В данном устройстве происходит интенсивное диспергирование пузырьков воздуха за счет резкого увеличения угловой скорости потока при переходе из входной камеры 2 в вихревую камеру 4.

В вихревой камере ЭГДУ градиент скоростей турбулентных пульсаций потока достигает значения 10^4 с^{-1} , что обуславливает высокую степень использования кислорода воздуха в процессе окисления ионов железа(II). Для интенсификации процесса образования гидроокиси железа(III) и коагуляции коллоидных примесей, присутствующих в воде, на участки ствола вихревой камеры 4, разделенные диэлектрическими

фланцевыми соединениями, накладывается положительная и отрицательная поляризация с помощью источника постоянного тока напряжением $U=24$ В, при этом плотность тока на электродах не превышает $5 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}$. За счет электродных процессов, происходящих на внутренних поверхностях катодных и анодных участков входной и вихревой камер, имеет место изменение величин рН и Eh в приэлектродных слоях.

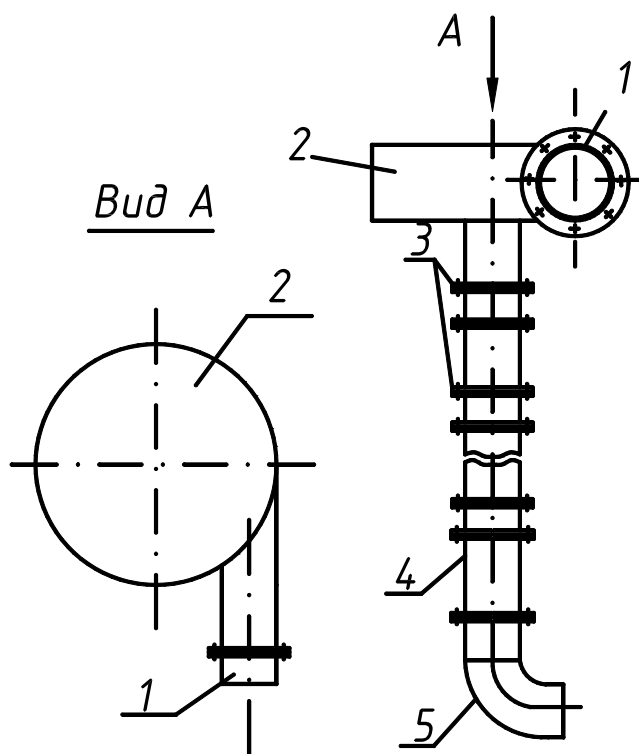


Рис.1.10. Схема ЭГДУ:

1 – входной патрубок; 2 – входная камера; 3 – диэлектрическое фланцевое соединение; 4 – вихревая камера; 5 – выходной патрубок

При попадании коллоидных частиц в тонкий приэлектродный слой толщиной 100-500 мкм с резко выраженными кислотно-основными свойствами происходят изменение их заряда и последующее коагулирование. Время нахождения воды в ЭГДУ составляет менее 0,5 с. Наряду с электрохимической коагуляцией при наложении электрического поля вихревой камеры на заряженные коллоидные частицы действует и механизм поляризационной коагуляции, приводящий к ускорению процессов окисления Fe(II) в Fe(III) и образованию гидрооксида Fe(OH)₃,

в частности, за счет зарядки поверхностей пузырьков воздуха. Мелкодисперсная водовоздушная смесь после ЭГДУ поступает в камеру дегазации 5 (см. рис.1.9), где происходят выделение из воды пузырьков воздуха и удаление избыточной CO_2 . Далее вода подается на фильтр 6, в котором осуществляется удаление $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и скоагулированной коллоидной взвеси. Скорость фильтрования поддерживается в пределах 4,5-5,0 м/ч. При использовании загрузки из кварцевого песка или вспененного пенополистирола высотой 1200 мм содержание железа в фильтрате не превышает 0,2 мг/л при концентрации железа в исходной воде до 5 мг/л.

По удельным затратам электроэнергии и эффективности очистки данный метод обезжелезивания является одним из наиболее перспективных. Совершенствование данного метода должно быть связано с исследованиями работы электродных участков ЭГДУ на более высоких значениях плотностей тока и увеличением времени пребывания обрабатываемой водовоздушной смеси в ЭГДУ.

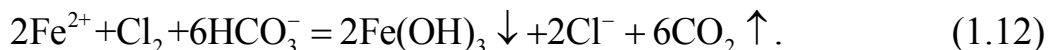
1.4. Реагентные методы обезжелезивания

Для обезжелезивания воды в настоящее время используются следующие реагентные методы [20, 30, 34, 43, 44, 45, 47, 60]:

- разрушение комплексных органических соединений железа сильными окислителями – хлором, озоном, перманганатом калия;
- обработка воды коагулянтами;
- электрокоагуляция;
- напорная флотация с известкованием;
- известкование с последующей очисткой воды на осветлителях со взвешенным осадком и фильтрах;
- использование катализаторов;
- катионирование.

В некоторых районах РФ встречаются подземные воды, в составе которых присутствуют органические вещества, что приводит к образованию комплексных соединений железа с гуматами и фульвокислотами. Это, в свою очередь, затрудняет процессы окисления железа и разделения дисперсной среды. Для ускорения процессов обезжелезивания в ряде случаев могут быть использованы окислители.

Например, при добавлении в воду хлора соединения железа(II) в присутствии гидрокарбонатов полностью гидролизуются по реакции



На окисление 1 мг соединений железа(II) расходуется 0,64 мг хлора, щелочность воды при этом снижается на 0,018 мг-экв/л.

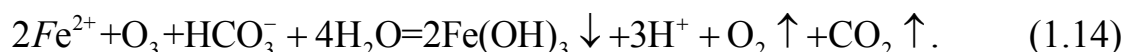
При обработке воды перманганатом калия реакция окисления и последующего гидролиза протекает по уравнению



На окисление 1 мг железа(II) расходуется 0,71 мг перманганата калия, при этом щелочность воды уменьшается на 0,036 мг-экв/л.

Значительно ускоряется окисление соединений железа при озонировании воды, что обусловлено высоким значением окислительно-восстановительного потенциала озона (2,076 В).

При небольшом содержании в воде сульфата железа (II) реакция с озоном и гидролиз протекают по уравнению



На окисление 1 мг железа(II) расходуется 0,2 мг озона. Озон весьма активно разрушает комплексные соединения железа, придающие воде повышенную цветность.

В работах [20, 30, 68-70] были рассмотрены различные варианты применения озона для очистки подземной воды от природных и антропогенных органических и неорганических загрязнений.

Экспериментальные установки состояли из блоков окисления вод озоном и фильтровальных колонок с песчаной и угольной загрузкой. В процессе исследований изменяли время озонирования, дозы озона (от 0,5 до 7 мг/л), pH воды и скорость фильтрования (от 5 до 10 м/ч).

Как показали эксперименты, железо удалялось во всех случаях использования метода упрощенной аэрации. После фильтрования содержание железа практически во всех случаях уменьшалось до необходимого уровня, при этом качество фильтрата на угольных фильтрах было выше, чем на песчаных фильтрах.

При озонировании воды эффективность удаления железа зависит от дозы озона. Во многих случаях даже при небольших дозах озона (не более 1 мг/л) достигается практически полное удаление железа. На глубину

очистки воды от железа также влияет время контакта воды с озоном. Как правило, время контакта составляет не более 5 минут.

На рис.1.11 представлен вариант очистки подземной воды с предварительным озонированием и последующим фильтрованием на скорых песчаных и угольных фильтрах. Этот метод может быть применен при концентрациях трудноокисляемых соединений железа до 15 мг/л и марганца до 1 мг/л в подземной воде [20].

Обезжелезивание воды электрокоагуляцией основано на сорбции ионов, коллоидных и диспергированных соединений железа(II), (III) гидроксидами металлов (железо, алюминий, магний и др.), образующимися в результате растворения электродов. С повышением значения рН и температуры воды, а также увеличение количества высокодисперсных частичек, обуславливающих мутность, эффект обезжелезивания воды возрастает.

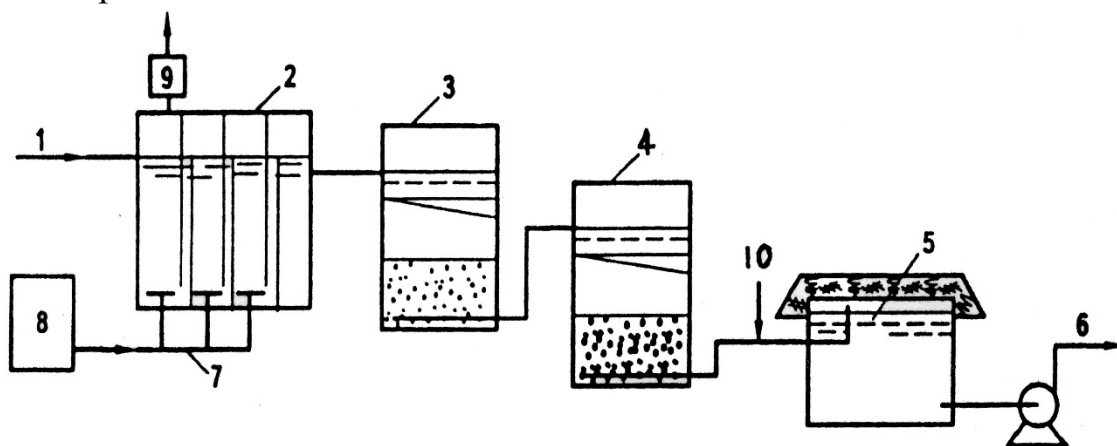


Рис.1.11. Схема очистки подземных вод с озонированием:
1 – подача подземной воды; 2 – контактные камеры; 3 – песчаный фильтр;
4 – угольный фильтр; 5 – резервуар чистой воды; 6 – подача очищенной воды
потребителю; 7 – подача озоно-воздушной смеси; 8 – озонатор; 9 – аппарат
каталитического разложения озона; 10 – подача хлорреагента

Наиболее эффективно процесс протекает в электролизерах с алюминиевым анодом и при неглубоком обезжелезивании воды, т.е. при снижении концентрации железа на 60-80%. В этом случае при небольших расходах алюминия и электроэнергии значительно снижается содержание железа в воде (рис.1.12).

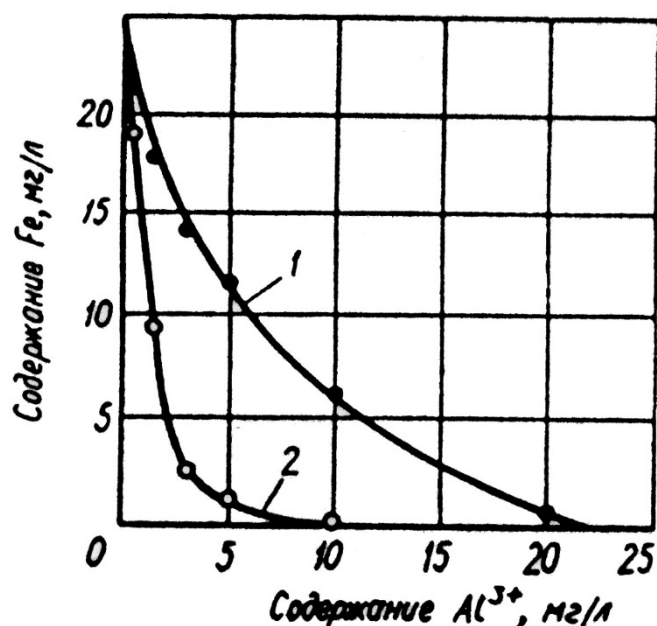


Рис.1.12. Влияние дозы алюминия на степень обезжелезивания воды:
1 – pH=6,8; 2 – pH=8,2

При небольших количествах обрабатываемой воды метод электрокоагуляции можно использовать и для глубокого ее обезжелезивания. Однако для этого требуются повышенные расходы алюминия и электроэнергии. Например, для полного обезжелезивания воды, содержащей 25 мг/л железа, при плотности тока 2 мА/см² и pH=6,8 расход алюминия составляет 25 мг/л, а электроэнергии – 0,4 кВт·ч/м³.

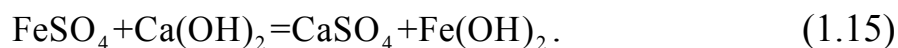
Электрокоагуляция целесообразна лишь в случае комплексной очистки воды и удаления из нее не только соединений железа, но и других загрязнений – взвешенных и органических веществ, водорослей, соединений кремния и др.

Воду с окисляемостью более 15 мгО/л и содержанием соединений железа более 10 мг/л можно обезжелезивать методом напорной флотации. Сущность его состоит в действии молекулярных сил, способствующих слипанию частичек Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ и других примесей воды с пузырьками высокодиспергированного в воде воздуха, вследствие чего образующиеся агрегаты всплывают на поверхность воды.

Опыты, проведенные кафедрой водоснабжения МГСУ показали, что в напорном флотаторе за 10-20 мин содержание железа в воде снижается с 17-20 до 3-4 мг/л, окисляемость – с 20-24 до 7-9 мг О/л. Для повышения значения pH воды в нее вводили 50-120 мг/л извести (в пересчете на товарный продукт).

Технико-экономические расчеты показывают, что применение флотатора как сооружения для предварительного осветления воды позволяет уменьшить капитальные затраты на 25-30%; поскольку в этом случае не требуется коагулирование и предварительное хлорирование, а достаточно одного известкования, отпадает необходимость в аэрировании всего объема воды в градирнях.

Для устранения FeSO_4 применяют известкование:



Образующийся $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

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

Применять метод известкования только для обезжелезивания воды экономически невыгодно; его целесообразно использовать, если одновременно требуется и частичное умягчение воды.

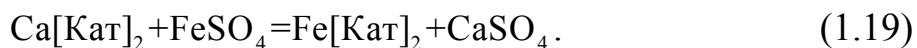
В некоторых случаях для быстрого окисления железа(II), даже при низких значениях pH, применяют катализаторы, обычно дробленый пиролюзит, "черный песок" (песок, покрытый пленкой оксидов марганца, которые образуются в результате разложения 1%-го раствора перманганата калия, подщелоченного до pH=8,5...9 водным раствором аммиака) и сульфуголь, покрытый пленкой оксидов марганца. Для получения последнего сульфуголь обрабатывают 10%-м раствором MnCl_2 , а затем через слой образовавшегося Mn – катионита – фильтруют 1%-й раствор KMnO_4 . Калий вытесняет марганец, который окисляется и осаждается на поверхности угля в виде пленки оксидов марганца. В этом случае для окисления железа(II) воду фильтруют со скоростью 10 м/ч через слой катализатора толщиной 1000 мм.

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



Удаление Fe(II) можно осуществлять методом катионирования.

Обезжелезивание воды катионированием допускается применять, когда необходимо одновременно удалить соли железа и соли, обуславливающие жесткость, и когда обрабатываемая вода по пути к катионитовому фильтру не обогащается кислородом. Воду пропускают через фильтры, загруженные Са-катионитом:



Регенерируют катионит хлоридом кальция.

Проводились исследования [41,42] возможности применения реагентной обработки подземной воды с использованием коагулянтов. Качество исходной воды на исследуемом объекте характеризовалось следующими показателями: цветность 10-25 град, мутность 14 мг/л, pH 7-7,8, жесткость 8,7 мг-экв/л, железо 5-7 мг/л, окисляемость 10 мгО/л, БПК₅ 5 мг/л, ХПК 60 мг/л, ОМЧ более 100. При аэрации с последующим фильтрованием окисляемость не изменялась и превышала 8 мгО/л, эффект удаления железа составлял 80%, мутность снижалась на 70%. Эксперименты по реагентной обработке воды были выполнены на пилотной установке, осуществляющей процессы смешения воды и рабочих растворов реагентов, коагуляцию, отстаивание, флотацию, фильтрование, уплотнение образующегося осадка. В качестве реагентов применялись ферросульфат, сернокислый алюминий, различные виды полиоксихлорида алюминия (ПОХА), флокулянты. При этом были исследованы в широком диапазоне дозы реагентов, схемы их введения. Из исследованных коагулянтов наиболее эффективным оказался полиоксихлорид алюминия.

Так, в процессе очистки воды коагулянтом ПОХА с дозами 5-7 мг/л и флокулянтом с $D_{\text{ф}}=0,2$ мг/л окисляемость снижалась с 8 до 2,4 мг/л (норма по СанПиН-5), цветность – с 15 до 11 мг/л (норма 20), мутность – с 10 до 0,6 мг/л (норма 1,5), железо – с 5 до 0,1 мг/л (норма 0,3). Такой эффект очистки обеспечивается на сооружениях, реализующих процессы: коагуляцию, отстаивание, фильтрование или коагуляцию, флотацию, фильтрование [41, 42].

Технологическая схема обезжелезивания воды коагулированием достаточно сложна и требует значительных эксплуатационных затрат.

С использованием различных методов интенсификации реагентной обработки дозы коагулянтов можно существенно сократить и тем самым уменьшить эксплуатационные затраты на очистку подземной воды от трудноокисляемых соединений железа.

Выводы:

1. Для эффективного окисления двухвалентного растворенного железа, находящегося в подземной воде, и ее последующей глубокой очистки наиболее экономичными являются методы, включающие в себя вакуумно-эжекционную аэрацию, обработку водовоздушной смеси в электрическом поле и последующую очистку воды на фильтрах с плавающей загрузкой.

2. При наличии в воде, кроме двухвалентного железа, трудноокисляющихся железоорганических комплексов процесс глубокой очистки может осуществляться только с применением реагентов, что приводит к значительному повышению себестоимости 1 м³ очищенной воды.

3. Для сокращения расхода реагентов при удалении трудноокисляемых форм железа из подземных вод представляют интерес метод обработки предварительно насыщенной воздухом воды высокоэффективными современными коагулянтами в электрическом поле, а также использование дополнительных приемов интенсификации процесса реагентной очистки.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ ПРИНЯТЫХ РЕШЕНИЙ ПО ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ ПРИМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ ВОД

2.1. Современная физико-химическая теория коагуляции гетерофазных примесей воды

Коллоидные примеси и взвешенные частицы, находящиеся в природной воде, позволяют рассматривать ее как гетерофазную систему, в которой вода является дисперсионной средой, а масса распределенных в воде коллоидных и грубодисперсных частиц – дисперсной фазой.

Важнейшая особенность гидрофобных зелей и суспензий, определяющая всю сумму наблюдаемых поверхностных явлений, состоит в существовании двойного электрического слоя и скачка потенциала на границе раздела фаз. Причинами возникновения двойного электрического слоя являются разница в диэлектрических свойствах материала среды и дисперсной фазы, специфические молекулярные силы, обуславливающие избирательную адсорбцию ионов из раствора, или ионизация поверхностных молекул вещества самой дисперсной фазы.

Распределение ионов вблизи поверхности раздела определяется

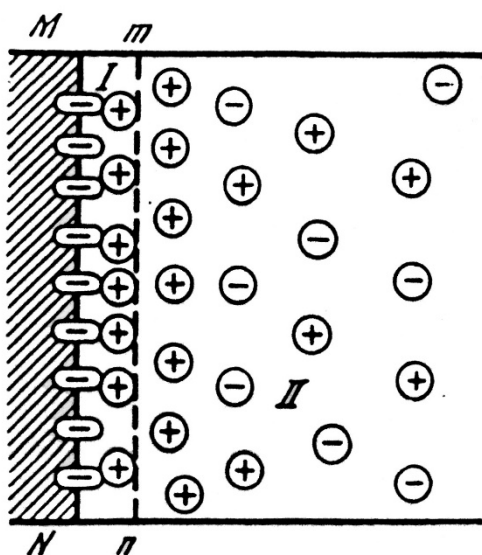


Рис.2.1. Схема строения двойного электрического слоя на твердой поверхности:

I – плотный слой; II – диффузный слой; M-N – граница поверхности; m-n – граница между плотным и диффузным слоями

действием противоположно направленных сил: сил молекулярного притяжения, удерживающих ионы у поверхности, сил электростатического притяжения или отталкивания и диффузионных сил, стремящихся выровнять концентрацию ионов в объеме среды.

Строение двойного электрического слоя показано на рис.2.1.

Ионы, находящиеся в избытке на поверхности (называемые потенциалобразующими ионами), компенсируются противоионами. Часть ионов удерживается поверхностью на сравнительно близком расстоянии,

порядка нескольких ангстрем, образуя так называемый плотный ионный слой. Остальные ионы образуют внешний диффузный слой, в котором в упорядоченное распределение ионов вмешиваются силы теплового движения.

Теоретически диффузный слой ионов распространяется внутрь среды на неограниченно большое расстояние. Поэтому употребляемое в коллоидной химии понятие «толщина» двойного слоя носит весьма условный характер. В теории сильных электролитов «толщина» двойного слоя определяется величиной дебаевского радиуса r_D , связанной с концентрацией и валентностью ионов электролита следующей зависимостью [8]:

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{8 \pi e^2 n z_i^2}}, \quad (2.1)$$

где k – константа Больцмана;

T – абсолютная температура;

e – заряд электрона;

n – число ионов в 1 см³ раствора;

z_i – валентность ионов.

При температуре 20°C величина дебаевского радиуса в ангстремах равна:

$$r_D = \frac{3}{\sqrt{c}}, \quad (2.2)$$

где c – концентрация электролита, моль/л.

Согласно выражению (2.2), величина r_D в зависимости от концентрации электролита может изменяться на несколько порядков – от нескольких ангстрем (концентрированные растворы) до сотен микрометров (разбавленные растворы).

Полный скачок потенциала ϕ_0 между твердой частицей и точкой в глубине раствора называют поверхностным или термодинамическим потенциалом (рис.2.2). В плотном слое, толщина d которого может быть определена как расстояние от центра тяжести зарядов внутренней обкладки поверхности до плоскости, проходящей через центры ближайших к поверхности противоионов (так называемой плоскости наибольшего приближения [65]), падение потенциала имеет линейный

характер, а в диффузионном слое из-за существования объемного заряда эта линейность нарушается.

Потенциал плоскости наибольшего приближения φ_1 является важнейшей характеристикой двойного слоя, но его величина не может быть измерена экспериментально.

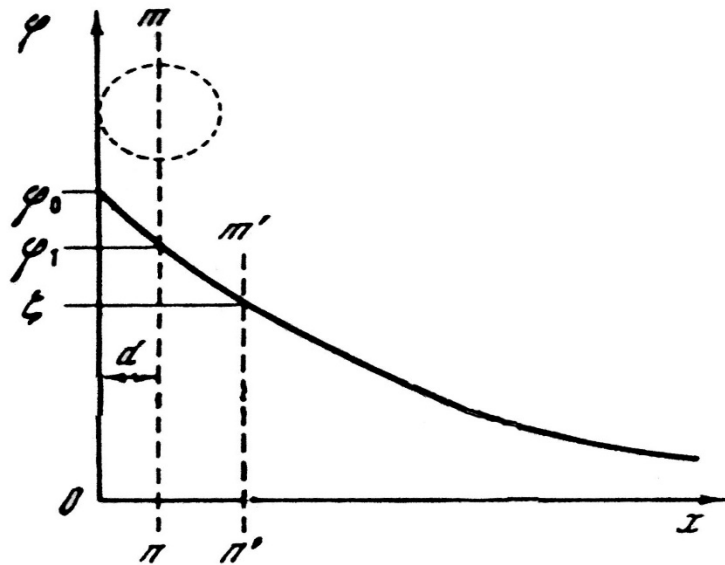


Рис.2.2. Падение потенциала в двойном электрическом слое

Информацию о величине φ_1 можно получить лишь путем измерения другой, близкой к φ_1 величины – электрокинетического потенциала ζ . Этот потенциал, называемый обычно дзета-потенциалом (ДП), определяется как потенциал плоскости скольжения фаз при их относительном перемещении, вызванном внешними силами. Точное положение плоскости скольжения неизвестно [21], но для разбавленного электролита (каковым является природная вода), когда дебаевский радиус очень велик и падение потенциала происходит по пологой кривой (рис.2.6), можно считать ДП примерно равным потенциалу плоскости наибольшего приближения φ_1 .

Величина ДП может быть найдена, например, из результатов микро-электрофоретических измерений:

$$\zeta = 4\pi\eta u / \varepsilon H, \quad (2.3)$$

где u – средняя скорость электрофоретического переноса частицы;

H – градиент потенциала внешнего электрического поля.

Величина ДП частицы определяет ее способность к коагуляции и во многих случаях является основным критерием полноты протекания процесса. Как видно из рис.2.3, величина ДП зависит от толщины диффузного слоя ионов. Чем сильнее размыт диффузный слой, тем выше ДП, и, наоборот, при предельном сжатии диффузного слоя значение ДП приближается к нулю. В так называемом изоэлектрическом состоянии дзета-потенциал частицы равен нулю.

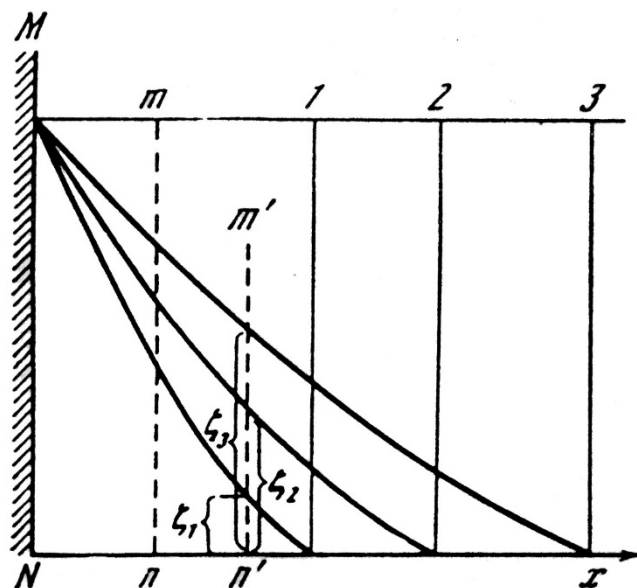


Рис.2.3. Влияние концентрации электролита на толщину двойного слоя и величину электрокинетического (ζ) потенциала (концентрация электролита возрастает от кривой 3 к кривой 1)

С увеличением адсорбируемости противоионов дзета-потенциал снижается интенсивнее. Без труда проникают к поверхности твердой фазы ионы H^+ , имеющие по сравнению с прочими очень малые размеры. Ионы гидроокисла адсорбируются легко благодаря большому дипольному моменту, поэтому рН среды оказывает сильное влияние на величину и знак ДП [13].

В природной воде глинистые и кварцевые частицы имеют обычно отрицательный заряд, а гидроокиси алюминия или железа, образующихся в ходе гидролиза коагулянтов, – положительный.

Снижение рН увеличивает положительный заряд зольей, заряженных положительно, и уменьшает отрицательный заряд зольей, заряженных отрицательно. Особенно сильно влияние рН среды на гидрозоли $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, являющиеся амфотерными соединениями.

В чистой воде изоэлектрическое состояние золя соответствует определенному значению рН, называемому рН изоэлектрической точки и обозначаемому pH_i . В растворах электролитов pH_i в присутствии катионитов смещается в щелочную сторону, а в присутствии анионов – в кислую [8]. Влияние на ДП температуры среды двояко. С повышением температуры, с одной стороны, возрастет интенсивность теплового движения противоионов и может произойти увеличение толщины диффузного слоя и ДП; с другой стороны, уменьшится адсорбция потенциалопределяющих ионов, что приведет к падению ДП.

Частицы тонкодисперсных суспензий с единым компактным ядром, например частицы глин, построены по такому же принципу, как и частицы зольей, а изменение их потенциалов подчиняется тем же закономерностям.

Если частицы суспензии – агрегаты, состоящие из нескольких более мелких частиц и не имеющие общего заряда, то их поверхностные свойства определяются частными свойствами каждой мелкой частицы. Причем снижение ДП лишь некоторой доли таких частиц не означает еще потери устойчивости агрегата в целом.

Между двумя частицами одинаковой природы в дисперсных системах действуют молекулярные силы притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) и электростатические силы отталкивания.

Характер изменения энергии притяжения и отталкивания с увеличением расстояния между частицами показан на рис.2.4.

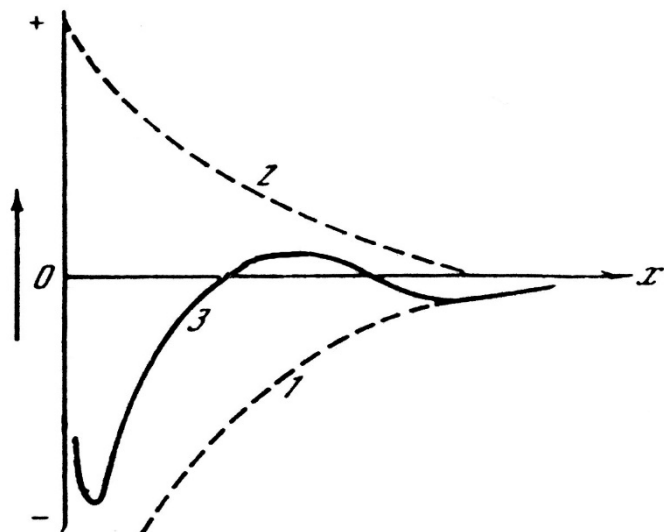


Рис.2.4. Потенциальная кривая частицы золя:

1 – энергия отталкивания; 2 – энергия притяжения; 3 – результирующая кривая

Результирующая потенциальная кривая построена путем геометрического сложения ординат потенциальных кривых притяжения и отталкивания и показывает, что на больших расстояниях должны преобладать силы молекулярного притяжения. Это обусловлено тем, что силы притяжения и силы отталкивания убывают по мере удаления от поверхности частицы по разным законам: силы притяжения – обратно пропорционально расстоянию, а силы отталкивания – по экспоненциальному закону. По этой же причине на средних расстояниях, соответствующих толщине ионных оболочек частиц, могут превалировать силы отталкивания, на меньших расстояниях (порядка 10 ангстрем) – силы притяжения и, наконец, на очень малых расстояниях – вновь силы отталкивания.

Как показано на рис.2.4, на потенциальной кривой взаимодействия частиц имеется два энергетических минимума (первичный и вторичный) и максимум, называемый барьером отталкивания.

Энергия взаимного притяжения двух сферических частиц радиусом r , находящихся на произвольном расстоянии R друг от друга, по уравнению Гамакера [33] составляет:

$$E_{\text{пр}} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4r^2}{R^2} \right], \quad (2.4)$$

где A – константа Гамакера, слагающаяся из отдельных констант, характеризующих свойства частиц дисперсной фазы и среды.

При малых расстояниях H_0 между поверхностями частиц зависимость (2.4) принимает вид

$$E_{\text{пр}} = -Ar / 12H_0. \quad (2.5)$$

Энергия отталкивания двух сферических частиц для случая, когда $H_0 \ll r$, определяется уравнением Дерягина – Ландау:

$$E_{\text{от}} = \frac{\varepsilon \kappa \Phi_0}{2} \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{H_0}{r_d} \right) \right]. \quad (2.6)$$

Как показали исследования [8], при одной и той же концентрации золя порог его коагуляции по мере снижения степени дисперсности частиц может изменять свою величину.

Во многих случаях агрегативная устойчивость коллоидных систем объясняется не только существованием электростатических сил отталкивания, но и другими факторами, наиболее значимым из которых является сольватация (гидратация) частиц, т.е. образование на их поверхности оболочек молекул дисперсионной среды [28,57].

За счет строгой ориентации диполей и прочного сцепления их между собой гидратные слои обладают повышенной вязкостью и слабой растворяющей способностью [17]. По П.А. Ребиндеру, способность сольватных оболочек противодействовать слипанию частиц заключается главным образом в наличии у оболочек определенных механических свойств.

Агрегативная устойчивость суспензий зависит от тех же факторов, что и устойчивость золей.

Физическая теория различает два типа коагуляции:

- 1) концентрационную, при которой потеря устойчивости частиц связана со сжатием двойного слоя;
- 2) нейтрализационную, когда наряду со сжатием двойного слоя уменьшается потенциал φ_0 .

Концентрационная коагуляция характерна для сильно заряженных частиц и высоких концентраций электролита.

Чем выше потенциал φ_1 , тем сильнее противоионы притягиваются к поверхности частиц и своим присутствием экранируют рост электрического поля. Поэтому при высоких значениях φ_1 силы электростатического отталкивания между частицами не возрастают безгранично, а стремятся к некоторому конечному пределу. Этот предел достигается при φ_1 более 250 мВ. Отсюда следует, что взаимодействие частиц с высоким φ_1 -потенциалом не зависит от величины этого потенциала, а определяется только концентрацией и зарядом противоионов.

По мере увеличения концентрации электролита величина ДП снижается, а φ_1 практически сохраняет свое значение (рис.2.5).

Соответствие между степенью устойчивости и ДП отсутствует. Если концентрация электролита мала, на результирующей кривой энергии взаимодействия частиц (см. рис.2.4) имеется высокий энергетический барьер. По мере повышения концентрации электролита происходит сжатие двойного слоя, и радиус действия сил электростатического отталкивания постепенно уменьшается до области, где уже достаточно велики силы притяжения и может произойти коагуляция частиц.

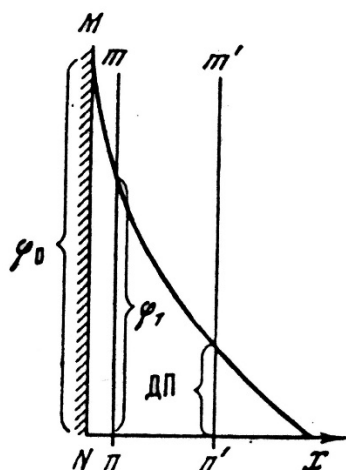


Рис.2.5. Взаимосвязь между φ_1 -потенциалом и ДП для сильно заряженной частицы (концентрационная коагуляция)

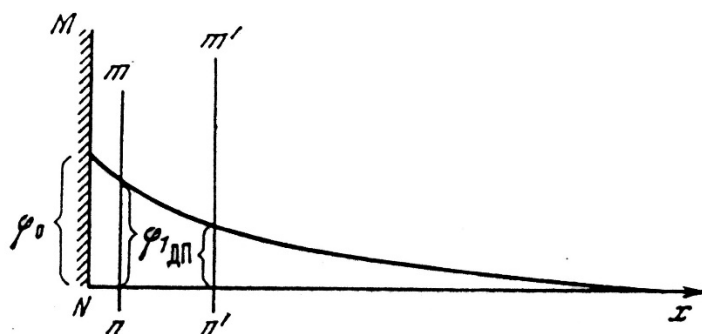


Рис.2.6. Взаимосвязь между φ_1 -потенциалом и ДП для слабо заряженной частицы (нейтрализационная коагуляция)

Величина порога концентрационной коагуляции определяется по формуле

$$\gamma = C_k \frac{\varepsilon^3 (kT)^5}{A^2 e^6 z_i^6}, \quad (2.7)$$

где C_k – константа, слабо зависящая от отношения зарядов катиона и аниона электролита;

ε – диэлектрическая проницаемость раствора;

A – константа, характеризующая молекулярное притяжение частиц;

e – заряд электрона;

z_i – валентность противоиона.

Нейтрализационная коагуляция характерна для слабо заряженных частиц. Потеря агрегативной устойчивости обусловлена ростом адсорбции противоионов и снижением потенциала диффузного слоя φ_1 .

При невысоких концентрациях электролита, когда толщина диффузного слоя велика, значения φ_1 и ДП близки (см. рис.2.6). Поэтому значение ДП при нейтрализационной коагуляции достаточно надежно характеризует степень устойчивости золя.

Согласно теории Б.В. Дерягина, критическая величина потенциала связана с условиями нейтрализационной коагуляции соотношением

$$\varphi_{кр} = \sqrt{\frac{C_n A \chi}{\varepsilon}}, \quad (2.8)$$

где C_n – константа;

χ – величина, обратная толщине диффузного слоя.

Считается, что коагуляция многовалентными ионами проходит, как правило, по нейтрализационному механизму, а одновалентными – по концентрационному. Исходя из этого, коагуляция многовалентными ионами предпочтительна с точки зрения экономии реагентов.

2.2. Современные коагулянты, их свойства и область применения

В настоящее время для очистки природных вод используются как органические, так и неорганические коагулянты. В России большое распространение получили коагулянты на основе алюминия и железа, причем преобладающий объем реагентов выпускается на основе алюминия. Все коагулянты алюминиевой основы, согласно [15], можно представить общей химической формулой:



где $a+b+c=6$.

Возможны различные частные случаи (табл.2.1).

Т а б л и ц а 2.1

Виды алюминиевых коагулянтов

$c=0$	$[Al_2(OH)_a Cl_b]_n$	$a+b=6$	Полиоксихлорид алюминия (ПОХА)
$b=0$	$[Al_2(OH)_a (SO_4)_c]_n$	$a+c=6$	Полиоксисульфат алюминия (ПОСА)
$a=0$	$[Al_2 Cl_b (SO_4)_c]_n$	$b+c=6$	Полихлорсульфат алюминия (ПХСА)
$c=0, a=0$	$AlCl_3$		Алюминия хлорид (АХ)
$b=0, a=0$	$Al_2(SO_4)_3$		Алюминия сульфат (АС)

В практике водоочистки в последние годы часто используются гидроксихлориды алюминия (ГОХА) и оксихлориды алюминия (ОХА), являющиеся разновидностью ПОХА. Известны случаи использования алюмината натрия NaAlO_2 для вод с пониженной температурой.

Традиционно применяемый в качестве коагулянта серноокислый алюминий обладает рядом существенных недостатков. Он имеет повышенную чувствительность к температуре и pH очищаемой воды (оптимальные значения $\text{pH}=5-7,5$), образует в результате гидролиза рыхлые частицы гидроокиси алюминия. При обработке серноокислым алюминием воды с низкой температурой скорость процессов хлопьеобразования и осаждения резко снижается, происходит быстрое засорение фильтров, а в очищаемой воде остается высокая концентрация алюминия [16].

В некоторых случаях при низкой щелочности обрабатываемой воды может быть осуществлено совместное использование алюмината натрия, являющегося щелочным реагентом, и сульфата алюминия. Сульфат алюминия и алюминат натрия дозируют в обрабатываемую воду в соотношениях 1:10–1:20, руководствуясь при этом достижением оптимальных значений pH. Реакция нейтрализации протекает по уравнению [8]:



Совместное применение NaAlO_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ дает возможность повысить эффект осветления и обесцвечивания воды, увеличить плотность и скорость осаждения хлопьев коагулированной взвеси, расширить зону оптимума pH, уменьшить отрицательное влияние низких температур.

Результаты технико-экономических расчетов по применению в процессах водоподготовки некоторых отечественных коагулянтов показали, что альтернативным серноокислому алюминию по стоимости и эффективности работы является полиоксихлорид алюминия марки АКВА-АУРАТ™ 30* [1, 16, 56].

Полиоксихлорид алюминия ПОХА по сравнению с сульфатом алюминия имеет следующие технологические преимущества.

1. При хранении этот реагент не слеживается и не теряет коагулирующих свойств. Он имеет примерно в 3 раза более высокое содержание водорастворимого алюминия. Растворы ПОХА не требуют антикоррозийной защиты аппаратуры.

2. Полиоксихлорид алюминия обладает меньшей кислотностью и потому пригоден для очистки с небольшим щелочным резервом. Например, в реакциях с участием полиоксихлорида алюминия



снижение щелочности в 6 раз меньше, чем от эквивалентного (по Al_2O_3) количества сульфата алюминия.

3. Расширяется зона оптимума pH главным образом в сторону низких значений.

4. При использовании полиоксихлорида алюминия солесодержание воды увеличивается меньше, чем при использовании $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Это важно для воды, предназначенной для нужд теплоэнергетики, производства целлюлозы и искусственного волокна.

5. Ускоряются хлопьеобразование и осаждение коагулированной взвеси. При очистке малоцветных вод (преимущественно мутных и минерализованных) уменьшается расход коагулянта.

6. Уменьшается количество остаточного алюминия в обработанной воде.

Совместное применение полиоксихлорида и сульфата алюминия позволяет сократить общий расход коагулянта по Al_2O_3 на 10-15%.

В качестве железосодержащих коагулянтов для водоподготовки в питьевом и техническом водоснабжении применяются [23]:

- хлорид железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- сульфат железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- сульфат железа(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- хлорированный железный купорос $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{FeCl}_3$.

К преимуществам коагулянтов на основе железа по сравнению с солями алюминия относятся:

1. Лучшее их действие при низких температурах обрабатываемой воды.
2. Более широкая зона оптимальных значений pH среды.
3. Большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев, лучшие тиксотропные свойства.
4. Применимость для вод с более широким диапазоном солевого состава.

5. Способность устранять запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода, удалять марганец, сорбировать соединения меди и мышьяка, катализировать окисление фенола, сахара и других органических соединений.

Среди недостатков солей железа отмечаются следующие:

1. Образование при реакции катионов железа с некоторыми органическими соединениями сильно окрашенных растворимых комплексов.

2. Сильные кислотные свойства, корродирующее действие на аппаратуру.

3. Менее развитая поверхность хлопьев.

4. Необходимость добавления извести или хлора для окисления Fe^{2+} при использовании солей закисного железа. В противном случае хлопьеобразование сильно замедляется (например, при содержании 52% Fe^{2+} в смеси с Fe^{3+} скорость протекания коагуляции примерно в 2,5 раза ниже, чем при отсутствии Fe^{2+}).

5. Наилучшая коагуляция примесей воды солями железа имеет место при pH 3,5-6,5 или 8,0-11,0, что требует дополнительного подщелачивания.

При удалении железоорганических комплексов из холодных подземных вод могут также использоваться органические коагулянты. Под органическими коагулянтами подразумеваются полиэлектролиты, которые ведут себя как первичные коагулянты в отличие от полиакриламидов, служащих для образования хлопьев. Органические коагулянты могут использоваться как самостоятельно, так и в различных сочетаниях с минеральными коагулянтами. Если действие неорганических коагулянтов основано на дестабилизации зольей путем сжатия двойного электрического слоя, окружающего частицы, то органические коагулянты осуществляют дестабилизацию за счет абсорбции длинных молекулярных цепочек с последующим образованием мостиков между частицами и молекулами полимера.

В качестве органических коагулянтов могут, например, использоваться полиамины, а также полиДАДМАХ [64], производимые французской фирмой SNF. Полиамины получают путем конденсации диметиламина и эпихлоргидрина. За счет управления последовательностью добавления мономера в реактор молекулярная масса получаемого полимера может изменяться в пределах 10^4 - 10^6 . Удельный катионный

заряд и связывающая способность этих коагулянтов определяются действием аминов (HN).

Производство коагулянта полиДАДМАХ (полидиаллилдиметиламмоний хлорид) включает две последовательные ступени – образование мономера и полимеризацию. Мономер обычно образуется в результате реакции стехиометрической смеси аллилхлорида с диметиламином в водном растворе. Молекулярная масса получаемого полимера может составлять от 10^4 до 10^6 .

Для подготовки воды в техническом водоснабжении могут быть использованы полимерные коагулянты, изготавливаемые в России совместно с зарубежными предприятиями или по зарубежным технологиям: ППБХ, ВПК, САЗН-600 и др.

К преимуществам органических коагулянтов относятся:

- значительно меньшие дозы по сравнению с минеральными коагулянтами;
- меньший объем осадка, образующегося после коагуляции;
- высокая эффективность при значительных вариантах pH воды;
- возможность работы в широком диапазоне температур;
- удобство в приготовлении и применении.

Таким образом, экспериментальные исследования коагулирующей способности современных неорганических и органических реагентов, в частности при обработке подземной воды с высоким содержанием железоорганических комплексов, являются актуальными и весьма перспективными. Наряду с процессом выбора реагента необходимо одновременно решить задачу интенсификации процесса коагуляции.

2.3. Методы интенсификации процесса коагуляции

Применяемые методы улучшения очистки подземной воды коагулянтами можно подразделить на два класса: реагентные и безреагентные [8].

2.3.1. Реагентные методы интенсификации коагуляции

К этому классу относятся методы, связанные с внесением в обрабатываемую воду дополнительных реагентов:

- флокулянтов;
- окислителей;
- регуляторов величины pH;

– минеральных замутнителей.

Обработка воды флокулянтами, как правило, производится после добавления в нее коагулянтов. Флокулянты принадлежат к классу линейных полимеров, для которых характерна цепочечная форма макромолекул. Молекулярная масса флокулянтов находится в пределах $5 \cdot 10^6$ – $2 \cdot 10^7$, длина цепочки, состоящей из ряда повторяющихся звеньев, составляет сотни нанометров [11].

В качестве флокулянтов используют высокомолекулярные вещества, хорошо растворимые в воде. По современным представлениям, водные растворы флокулянтов являются истинными растворами, т.е. гомогенными однофазными термодинамически устойчивыми системами.

Высокомолекулярные флокулянты (ВМФ) обычно делят на органические (природные и синтетические) и неорганические. В качестве природных флокулянтов используют крахмал, водорослевую крупку, белковые гидролизные дрожжи, картофельную мезгу, жмыхи и др. Из синтетических флокулянтов применяют прежде всего органический полимер полиакриламид (ПАА). Выпускают также флокулянты катионного типа (ВА-2, ВА-3, Праестол и др.), которые в отличие от флокулянта ПАА (анионного типа) вызывают образование крупных хлопьев без обработки примесей воды коагулянтами. Наиболее распространенным неорганическим флокулянтом является активированный силикат натрия – активная (активированная) кремниевая кислота (АК).

Неорганический флокулянт АК готовят на месте применения непосредственно перед использованием путем полной или частичной нейтрализации силиката натрия.

ПАА относится к полиэлектролитам, диссоциирующим в воде на высокомолекулярный поливалентный анион и катионы. Механизм действия этого флокулянта основан на адсорбции его молекул на частичках $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образующихся при гидролизе солей-коагулянтов [36].

На основе полиакриламида французской фирмой SHF созданы катионные, анионные и неионные флокулянты серии FLOPAM, отличающиеся высокой эффективностью при очистке воды. Катионные флокулянты серии FLOPAM FO 4000 PWG, имеющие очень высокую молекулярную массу (от $3 \cdot 10^6$ до $15 \cdot 10^6$), успешно применяются самостоятельно (без коагулянта) при реагентной обработке вод с высоким содержанием органических примесей.

Флокулянт ВА-2 представляет собой порошкообразный или 7-15% подвижный раствор полиэлектролита, полученного путем синтеза винилбензилтриметиламмония и поливинилбензилпиридиния. При взаимодействии флокулянта ВА-2 с гумусовыми веществами образуются нерастворимые в воде агрегаты. Имея положительный заряд, он адсорбируется на отрицательно заряженных коллоидно-дисперсных примесях воды, связывая их в крупные агрегаты. Поэтому коагуляция в случае применения флокулянтов катионного типа происходит без обычных минеральных коагулянтов – $Al_2(SO_4)_3$ или $FeCl_3$. Присутствующие в природной воде высокомолекулярные гуминовые кислоты образуют с флокулянтом ВА-2 нерастворимые агрегаты. Фенольные и гидроксильные группы гуминовых кислот, взаимодействуя с основными группами флокулянта, образуют малодиссоциированные соли.

Для технического водоснабжения может использоваться катионный флокулянт Праестол, являющийся акриламидным сополимером.

Процесс флокуляции может протекать по трем механизмам:

1. Сжатие двойного слоя, снижение агрегативной устойчивости частиц и последующее их слипание.

2. Химическое взаимодействие макромолекул с веществами, входящими в состав природной воды и ее взвесей, или предварительно добавленными ионами гидролизующихся коагулянтов с образованием комплексов.

3. Формирование мостиков полимера между отдельными частицами твердой фазы вследствие закрепления молекулярных цепочек на поверхностях разных частиц.

Обычно оптимальные дозы анионных ВМФ лежат в пределах 0,1-2 мг/л или 0,1-2% от веса твердой фазы загрязнений.

Оптимальные дозы катионных ВМФ при самостоятельном применении составляют 0,5-4 мг/л, при совмещении с коагулянтами – 0,1-0,3 мг/л.

Промежуток времени между моментами добавления к воде коагулянта и флокулянта подбирается таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечивалось равномерное распределение раствора коагулянта в объеме воды и успевали образоваться микрохлопья скоагулированной взвеси, а с другой – не произошло существенного уменьшения численной концентрации частиц (за счет агломерации) и ухудшения поверхностных свойств скоагулированной взвеси (в результате старения). Обычно этот промежуток времени находится в пределах 1-4 мин.

Чем ниже мутность и температура воды и выше ее цветность, тем длительнее должен быть разрыв во времени между вводами коагулянта и флокулянта. Использование флокулянтов на станциях очистки воды позволяет ускорить в отстойниках формирование хлопьев и их осаждение, а также улучшить эффект осветления. На фильтрах применение флокулянтов способствует удлинению времени защитного действия загрузки, улучшению качества фильтрата, повышению скорости фильтрования и относительному сокращению расхода промывной воды.

Эффективность коагулирования можно также повысить путем предварительной обработки воды окислителями. Хлор и другие окислители разрушают гидрофильные органические соединения, стабилизирующие дисперсные примеси воды, и облегчают условия протекания коагуляции. Особенно эффективно применение окислителей при обработке цветных вод.

Выбор окислителя зависит от местных условий и задач водоочистки. Наиболее распространено предварительное хлорирование газообразным хлором или хлорной известью. При низких температурах, характерных для подземных вод, а также при наличии в источнике водоснабжения трудноокисляющихся ароматических веществ эффективны озон [2] и перманганат калия.

При коагулировании примесей большое внимание уделяется также рН исходной воды.

Для подщелачивания воды используются сода, известь или едкий натр, для подкисления – в основном серная кислота.

Еще одним приемом интенсификации процесса коагулирования является применение минеральных замутнителей.

К замутнителям предъявляются следующие требования: высокая степень дисперсности, достаточно большая сорбционная емкость по отношению к нежелательным примесям, наличие заряда, противоположного по знаку заряду продуктов гидролиза коагулянтов. Наиболее распространенный замутнитель – глины: монтмориллонит (бентонит), палыгорскит и др. Под действием электролитов, содержащихся в воде, отрицательно заряженные частицы глин коагулируют, и поэтому некоторые глинистые минералы могут употребляться даже в качестве самостоятельных коагулянтов, например монтмориллонит в Na-форме.

К недостаткам использования замутнителей следует отнести большое количество образуемого осадка.

2.3.2. Безреагентные методы интенсификации коагуляции

К этому классу относятся методы, не требующие использования дополнительных реагентов:

- перемешивание воды, обработанной коагулянтами;
- осуществление рациональных способов добавления коагулянтов к воде;
- рециркуляция коагулированной взвеси через зону ввода новых порций коагулянта;
- совмещение коагуляции с обработкой воды в магнитном и электрическом полях, а также ультразвуком.

В практике очистки воды коагулянтами различают два режима перемешивания: с большой интенсивностью (быстрое перемешивание) и с малой (медленное перемешивание). В первом режиме работают устройства, предназначенные для смешения растворов реагентов с водой, во втором – камеры хлопьеобразования.

Анализ экспериментальных исследований [8] показывает, что до тех пор пока основная масса участвующих в коагуляции частиц не достигнет размера 5-10 мкм, перемешивание воды, каким бы интенсивным оно ни было, не в состоянии улучшить транспортные условия коагуляции. На первом этапе коагулирования гораздо большее значение имеет создание таких исходных условий, которые оказали бы благоприятное влияние на ход дальнейшего хлопьеобразования. Помимо равномерного распределения коагулянта в объеме, интенсифицирующее действие быстрого перемешивания состоит в его влиянии на численную концентрацию зародышевых частиц коагулированной взвеси, распределение этих частиц по размеру и характер их взаимной фиксации в агрегатах. Проведенные исследования позволили установить, что повышение интенсивности смешения воды с раствором коагулянта вплоть до значений градиента скорости G , вызывающих диспергирование коагуляционных структур в момент их возникновения (период скрытой коагуляции), приводит к увеличению плотности структур, отделению углекислоты и ускорению седиментации образующихся хлопьев. Однако чрезмерно интенсивное и длительное перемешивание воды может привести к необратимому разбиванию микрохлопьев, резкому ухудшению адгезионных свойств взвеси и замедлению последующего хлопьеобразования. Поэтому интенсивность быстрого перемешивания должна

быть ограничена. На практике в смесительных устройствах значения скоростного градиента G поддерживают обычно в пределах $300-600 \text{ с}^{-1}$, перемешивание осуществляют в течение 1-2 мин. Увеличение G до 1000 с^{-1} позволяет сократить период быстрого перемешивания до 10-30 с. Соответственно может быть уменьшен рабочий объем смесителя или увеличена его производительность.

Технологический эффект, достигаемый при перемешивании, зависит от выбранного способа перемешивания. Применяют в основном два типа смесителей. Работа смесителей первого типа, называемых гидравлическими, основана на использовании кинетической энергии потока самой обрабатываемой воды; работа смесителей второго типа, называемых механическими, – на использовании средств принудительного перемешивания.

Из гидравлических смесителей наиболее совершенными являются разработанные фирмой «Дегремон» закрытые напорные реакторы быстрого смешивания типа TURBACTOR из защищенного металла или пластмассы, снабженные средствами ввода реагентов в зону максимальной диссипации энергии, а также регулирования pH и rH воды для более эффективного управления процессом. Время пребывания воды в них составляет примерно 2 мин при градиенте скорости 600 с^{-1} [14].

При механическом и гидравлическом перемешивании выбор типа смесителя зависит от вида коагулянта и вспомогательных реагентов, производительности очистных сооружений, располагаемого напора, стоимости электроэнергии и ряда других факторов. Необходимо отметить, что однородность условий перемешивания может быть достигнута только тогда, когда за время пребывания в смесителе вся вода успевает однократно или многократно проходить через определенную зону наиболее интенсивного перемешивания, т.е. подвергаться рециркуляции.

Наряду с созданием однородных условий перемешивания, система рециркуляции обеспечивает качественно новый эффект, поскольку вследствие каталитического влияния ранее образовавшейся твердой фазы облегчаются формирование и рост зародышей коагулированной взвеси. Кроме того, наличие внутренней рециркуляции приводит к заметному увеличению времени пребывания воды в смесителе.

Хорошие результаты дает способ смешения воды с раствором коагулянта во взвешенном слое зернистого материала, в котором интенсивный массообмен и гетерогенный катализ сочетаются с рециркуляцией ранее образовавшихся малорастворимых продуктов гидролиза.

В зарубежных конструкциях смесителей широко применяются лопастные мешалки. К числу преимуществ механического перемешивания перед гидравлическим относятся:

- обеспечение лучшего качества осветленной воды;
- возможность экономии коагулянта;
- гибкое регулирование интенсивности перемешивания;
- малые потери напора.

В отечественной практике камеры хлопьеобразования и смесители с механическим перемешиванием не получили распространения вследствие повышенного расхода электроэнергии и высокой стоимости механических мешалок импортного производства, хотя увеличение интенсивности перемешивания, легко достигаемое при механическом способе, дает возможность существенного сокращения длительности перемешивания.

Широко применяется в практике водоочистки пневматическое перемешивание коагулянта с водой. В ходе лабораторных исследований пневматического перемешивания коагулированной воды установлено, что для достижения наилучших результатов воздух должен вводиться обязательно в момент образования микрохлопьев коагулированной взвеси, а пузырьки его должны быть как можно более мелкими. При расходе воздуха в размере 10-20% от количества обрабатываемой воды оказалось возможным уменьшить расход коагулянта в 1,5-2,5 раза. Обработку воды воздухом рекомендовано проводить в течение 8-10 с.

Анализ возможной роли разных факторов в улучшении коагуляции примесей воды при аэрации, а также результаты исследований [8] приводят к выводу, что достигаемый эффект обусловлен одновременным протеканием по крайней мере четырех процессов:

- 1) специфического механического перемешивания воды пузырьками воздуха;
- 2) образования зародышей твердой фазы продуктов гидролиза на поверхности газовых пузырьков;
- 3) выделения из воды избыточных количеств углекислого газа;
- 4) окисления кислородом, выделяющимся из воздуха, органических примесей.

Роль пузырьков воздуха как центров хлопьеобразования в коагулирующей системе объясняется в первую очередь налипанием твердых частиц вследствие самопроизвольного стремления системы к уменьшению потенциальной энергии. На ход протекания коагуляционных процессов большое влияние оказывает режим движения воздушных пузырьков. Свободный газовый пузырь в жидкости имеет одну определенную геометрическую характеристику – объем V . Что касается формы пузырька и его линейных размеров, то они могут меняться под воздействием динамических сил и силы поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

В качестве линейного масштаба воздушного пузырька произвольной формы принимается эффективный радиус, то есть радиус пузырька эквивалентного объема, но имеющего строго сферическую форму:

$$r_n = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}, \quad (2.12)$$

где V – объем пузырька.

На движущийся пузырек, имеющий сферическую форму, действуют следующие силы:

1) подъемная сила (сила Архимеда)

$$F_A = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}), \quad (2.13)$$

где r_n – радиус пузырька, м;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

$\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ – соответственно плотность жидкости и газа (как правило $\rho_{\text{ж}} \gg \rho_{\text{г}}$), кг/м³;

2) сила гидродинамического сопротивления набегающему на пузырек потоку жидкости

$$F_{\text{г}} = \zeta \frac{\rho_{\text{ж}} V_n^2}{2} \pi r_n^2, \quad (2.14)$$

где V_n – скорость движения пузырька относительно жидкости, м/с;

ζ – коэффициент гидравлического сопротивления;

3) сила поверхностного натяжения на границе раздела фаз пузырька газа

$$F_n = 2\pi r_n \sigma, \quad (2.15)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, Н/м.

Для описания режимов движения пузырька используют следующие безразмерные критериальные уравнения, полученные путем соотношения сил, действующих на него [26, 27, 39].

1) Критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{V_n r_n}{\nu} \quad (2.16)$$

является мерой отношения сил инерции и молекулярного трения, характеризует гидродинамический режим потока (степень турбулентности).

2) Критерий Архимеда

$$Ar = \frac{g r_n^3}{\nu^2} \left(\frac{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}} \right) \quad (2.17)$$

представляет собой соотношение подъемной (архимедовой) силы и силы молекулярного трения.

3) Критерий Вебера

$$We = \frac{\rho V_n^2 r_n}{\sigma} \quad (2.18)$$

является мерой отношения сил инерции к силам поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

В реальных процессах пневматического перемешивания имеет место полидисперсный состав водовоздушной смеси. Разница в размерах обуславливает различие скоростей движения воздушных пузырьков, вследствие чего постоянно в объеме смесителя происходит их столкновение. Соударение движущихся пузырьков воздуха может приводить к следующим последствиям:

- 1) механическое столкновение движущихся пузырьков без изменения их первоначальных размеров;
- 2) слияние пузырьков в более крупный пузырь;
- 3) их дробление на ряд более мелких пузырьков.

Площадь суммарной поверхности пузырьков-осколков всегда меньше площади исходного пузырька, что и определяет вероятность дробления, сопровождающегося уменьшением поверхностного натяжения. Наряду с дроблением очень часто наблюдается и процесс слияния (коалесценции) пузырьков при их столкновении. Броунштейн Б.И. и Железняк А.С. в своей монографии [10] приводят теоретическое описание процесса

коалесценции и делают предположение, что каждое соударение воздушных пузырьков заканчивается их слиянием. Процессы, препятствующие слиянию пузырьков воздуха, были рассмотрены Прохоровым П.С., Ясининым В.Н., а затем и Клейтоном С. [29]. Ими была выдвинута градиентная теория неслияния пузырьков, объясняющая этот процесс повышением давления в водяном зазоре между пузырьками, возникающим вследствие наличия на их поверхности градиентов межфазового натяжения.

В работе [3] была сделана попытка прогноза результата столкновения газовых пузырьков, исходя из анализа значения их поверхностной энергии – энергии образования поверхности Гиббса $\Delta\sigma$.

Если газовые пузырьки обладают некоторым равновесным значением удельной поверхностной энергии, приходящейся на единицу объема пузырька $G_{\text{рав}} = \frac{\sigma_n F_n}{W}$, то происходит упругое соударение пузырьков, в результате которого геометрические размеры пузырьков не изменяются.

В случае наличия у пузырьков поверхностной энергии, отличной от равновесного значения, при их соударении происходит изменение суммарной площади поверхности пузырьков, приводящее поверхностную энергию в равновесное состояние. Если удельная энергия Гиббса была больше равновесного значения, площадь пузырьков после удара уменьшается – происходит их слияние (коалесценция), если меньше, то площадь поверхности увеличивается – происходит процесс дробления.

В случае наличия у пузырька газа поверхностного заряда, в соответствии с уравнением электрокапиллярной кривой, его коэффициент поверхностного натяжения уменьшается [66]:

$$\sigma = \sigma_0 - \Delta\sigma; \quad (2.19)$$

$$\Delta\sigma = C_s \frac{\Phi}{2}, \quad (2.20)$$

где σ , σ_0 и $\Delta\sigma$ – соответственно коэффициенты натяжения незаряженной поверхности пузырька, заряженной поверхности и величина уменьшения коэффициента поверхностного натяжения, Дж/м²;

C_s – удельная электрическая емкость единицы поверхности раздела фаз газового пузырька, Ф/м²;

φ – электрический потенциал двойного электрического слоя поверхности пузырька, В.

Таким образом, придавая заряд поверхности пузырька газа, можно уменьшить коэффициент поверхностного натяжения и равновесный диаметр пузырька.

Вопрос о возможности протекания процесса коагуляции при пневматическом перемешивании тесно связан с выяснением необходимых и достаточных условий осаждения скоагулированной частицы на поверхность движущегося пузырька. Так как речь идет о возникновении на пузырьках зародышей твердой фазы, то силами инерции можно пренебречь.

На прилипающую к пузырьку воздуха частицу одновременно действуют следующие силы:

1) гидродинамические силы взаимодействия движущихся навстречу друг другу пузырька воздуха и частицы $F_{г.д.}$.

2) кулоновские силы – силы электростатического взаимодействия двойных электрических слоев пузырька воздуха и частицы $F_{эс.}$.

3) ван-дер-ваальсовы силы – силы молекулярного притяжения $F_{мп.}$.

Рассмотрим силы, действующие на частицу в процессе коагуляции с пневматическим перемешиванием.

Линии тока жидкости при приближении к поверхности пузырька искривляются и увлекают за собой безынерционную частицу.

Отклонение траектории малых частиц от кратчайшего пути к поверхности пузырька обуславливается силами, называемыми силами дальнего гидродинамического взаимодействия. Наряду с дальним гидродинамическим взаимодействием, отталкивающим частицу от поверхности пузырька, существует и ближнее гидродинамическое взаимодействие, возникающее при приближении частицы к поверхности пузырька на некоторое расстояние.

Природа ближнего гидродинамического взаимодействия объясняется асимметричностью характеристик потока при приближении твердой частицы к поверхности пузырька (рис. 2.7).

В соответствии с уравнением Бернулли гидродинамические давления, действующие с наружной P_2 и внутренней P_1 стороны частицы (стороны зазора между пузырьком и частицей), будут не равны друг другу, так как скорость течения жидкости в зазоре V_1 больше, чем скорость

набегающего потока с наружной стороны пузырька V_2 вследствие изменения сечения потока:

$$P_1 = P_{\text{гс}} - \rho_{\text{ж}} \frac{V_1^2}{2}, \quad (2.21)$$

$$P_2 = P_{\text{гс}} - \rho_{\text{ж}} \frac{V_2^2}{2}. \quad (2.22)$$

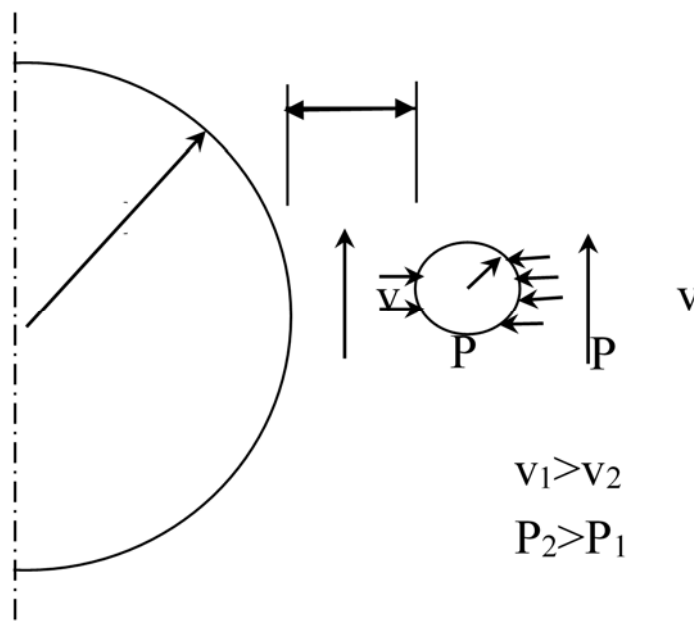


Рис.2.7. Схема ближнего гидродинамического взаимодействия между газовым пузырьком и малой частицей

Тогда разница гидродинамических давлений будет:

$$\Delta P = P_2 - P_1 = P_{\text{гс}} - \rho_{\text{ж}} \frac{V_2^2}{2} - \left(P_{\text{гс}} - \rho_{\text{ж}} \frac{V_1^2}{2} \right) = \rho_{\text{ж}} \frac{V_1^2 - V_2^2}{2}, \quad (2.23)$$

где $P_{\text{гс}}$ — гидростатическое давление в жидкости, Па;

$\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, кг/м³;

V_1 и V_2 — соответственно средние скорости набегающего потока в зазоре частица – пузырек и с наружной стороны частицы, м/с.

Таким образом, величину силы ближнего гидродинамического взаимодействия, H , притягивающего частицу к пузырьку, можно определить по формуле

$$F_{\text{гд}} = \pi r_n^2 \Delta P = \pi r_n^2 \rho_{\text{ж}} \frac{V_1^2 - V_2^2}{2}. \quad (2.24)$$

Был проведен [54] детальный анализ сил ближнего гидродинамического взаимодействия. Используя точное решение уравнения Стокса, установили, что сила, H , с которой поток притягивает частицу к поверхности пузырька, определяется уравнением

$$F_{\text{гд}} = 6\pi r_{\text{ч}} \mu V_{\text{п}} f\left(\frac{h}{r_{\text{ч}}}\right), \quad (2.25)$$

где $r_{\text{ч}}$ – радиус взвешенной частицы, м;

μ – динамический коэффициент вязкости жидкости, Па·с;

$V_{\text{п}}$ – скорость движения пузырька, м/с;

$f\left(\frac{h}{r_{\text{ч}}}\right)$ – универсальная функция, характеризующая гидродинамическое взаимодействие в зависимости от величины отношения расстояния между поверхностями пузырька и частицы h и радиуса частицы $r_{\text{ч}}$.

Анализ полученных результатов [54] показал, что влияние гидродинамического взаимодействия начинает сказываться лишь при

$$h < r_{\text{ч}}, \text{ при этом } f\left(\frac{h}{r_{\text{ч}}}\right) = 2,035 - 0,4\left(\frac{h}{r_{\text{ч}}} - 1\right).$$

Электростатическое взаимодействие твердой частицы с пузырьком воздуха обуславливается наличием на их поверхностях двойных электрических слоев и возникает при перекрытии их ионных атмосфер. Впервые этот вид взаимодействия был рассмотрен Дерягиным Б.В. [19] при создании теории устойчивости гидрофобных коллоидов. Поверхностный заряд на границе раздела фаз (пузырек – жидкость, частица – жидкость) появляется под действием различных причин:

1 – вследствие различия диэлектрических свойств дисперсной фазы и дисперсной среды [66];

2 – под воздействием молекулярных сил, обеспечивающих избирательную сорбцию ионов и молекул из растворов;

3 – при частичной диссоциации молекул на поверхности границы раздела фаз.

Как правило, электрокинетические потенциалы пузырьков воздуха имеют одинаковый отрицательный знак. В соответствии с рекомендациями [39], кулоновские силы электростатического взаимодействия, H , надлежит определять по формуле

$$F_{эс} = \pi \xi_{\text{ч}} \xi_{\text{п}} \varepsilon \chi r_{\text{ч}} \frac{e^{-\chi h}}{1 + e^{-\chi h}}, \quad (2.26)$$

где $\xi_{\text{ч}}$, $\xi_{\text{п}}$ – соответственно электрокинетические потенциалы прилипаемой частицы и пузырька воздуха;

ε – диэлектрическая проницаемость жидкости, $\frac{\text{К}^2}{\text{Н} \cdot \text{м}^2}$;

$r_{\text{ч}}$ – радиус твердой частицы, м;

χ – параметр Дебая, м^{-1} ;

h – расстояние между поверхностями частицы и пузырька воздуха, м.

Силы молекулярного притяжения включают в себя три составляющие:

- 1) диполь-дипольное взаимодействие;
- 2) индукционное взаимодействие;
- 3) дисперсное притяжение.

В соответствии с рекомендациями [40], зависимость величины силы молекулярного притяжения между двумя сферическими частицами от величины расстояния между их поверхностями, H , определяется по формуле

$$F_{\text{мп}} = \frac{A \pi r_{\text{ч}}}{2h^2}, \quad (2.27)$$

где A – постоянная Гамакера, Дж;

$r_{\text{ч}}$ – радиус частицы, м;

h – расстояние между поверхностями частиц, м.

Рассмотрим баланс сил, действующих на сферическую частицу, которая находится на пути движения пузырька воздуха.

При приближении частицы к поверхности движущегося пузырька на расстояние h , меньшее, чем радиус частицы $r_{\text{ч}}$, на нее начнут действовать силы притяжения ближнего гидродинамического взаимодействия $F_{\text{гд}}$. Поскольку поверхности частицы и пузырька имеют одинаковые

электрокинетические потенциалы, одновременно на частицу будут действовать и кулоновские силы отталкивания $F_{\text{эс}}$. Прикрепление частицы к поверхности пузырька произойдет только в том случае, когда силам ближнего гидродинамического взаимодействия, действующим в противовес силам электростатического отталкивания, удастся приблизить частицу к поверхности пузырька на расстояние, на котором величина кулоновских сил отталкивания будет меньше или равна величине сил молекулярного притяжения $F_{\text{мп}}$.

Таким образом, необходимым и достаточным условием протекания процесса прилипания является приближение частицы к поверхности пузырька газа на расстояние, на котором действие кулоновских сил отталкивания будет полностью компенсировано силами молекулярного притяжения.

$$F_{\text{эс}} = F_{\text{мп}},$$

или
$$\pi \xi_{\text{ч}} \xi_{\text{п}} \varepsilon \chi r_{\text{ч}} \frac{e^{-\chi h}}{1 + e^{-\chi h}} = \frac{A \pi r_{\text{ч}}}{2 h^2}. \quad (2.28)$$

Частота прилипания n_p твердых частиц к поверхностям пузырьков за единицу времени в расчетном объеме смесителя является функцией коэффициента газонасыщения φ , количества $n_{\text{п}}$ и размера пузырьков $d_{\text{п}}$, а также критерия Кемпа GT , характеризующего совершенство смесителя, т.е. $n_p = f(\varphi, n_{\text{п}}, d_{\text{п}}, GT)$.

Коэффициент газонасыщения принято оценивать в объемных долях и определять как отношение среднего объема, занимаемого газовой фазой, ко всему объему смесителя:

$$\varphi = \frac{W_{\text{г}}}{W_{\text{ф}}} = \frac{W_{\text{г}}}{W_{\text{г}} + W_{\text{ж}}}, \quad (2.29)$$

где $W_{\text{г}}$; $W_{\text{ж}}$; $W_{\text{ф}}$ — соответственно объем газовой фазы, жидкой фазы и общий объем смесителя, м^3 .

От газонасыщения зависит плотность образующейся в смесителе газовой эмульсии $\rho_{\text{э}}$, которая с достаточной точностью может быть рассчитана по правилу аддитивности, $\text{кг}/\text{м}^3$:

$$\rho_{\text{э}} = \rho_{\text{ж}}(1 - \varphi) + \rho_{\text{г}}\varphi, \quad (2.30)$$

где $\rho_{\text{ж}}$, $\rho_{\text{г}}$ — соответственно плотности жидкости и газа, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Из практики эксплуатации безнапорных пневматических систем известно, что при достижении коэффициента газонасыщения $\varphi = 0,3$ дальнейшее увеличение интенсивности аэрации приводит к резкому увеличению высоты газожидкостного слоя и крупности пузырьков. Увеличение коэффициента газонасыщения сопровождается появлением обратных токов жидкости, что сопровождается ухудшением качества коагуляции. Таким образом, слабым местом пневматических безнапорных смесительных установок, сдерживающим их применение для очистки природных вод, является большая крупность образующихся пузырьков воздуха, обуславливающая низкую эффективность процесса коагуляции [37, 38, 51].

В отличие от безнапорного, при напорном пневматическом перемешивании пузырьки газа образуются в пересыщенной жидкости при изменении условий растворимости, связанном с изменением давления. Как известно, растворимость газов жидкости зависит от физических свойств, давления, температуры и выражается законом Генри, в соответствии с которым максимально возможное количество растворенного в жидкости газа пропорционально его парциальному давлению, кг/м³:

$$C = K \cdot P, \quad (2.31)$$

где P – парциальное давление газа над раствором, Па;

K – коэффициент пропорциональности, кг/(м³·Па).

Коэффициент пропорциональности (коэффициент Генри) определяется свойствами взаимодействующих сред и зависит от температуры. Как правило, в качестве коэффициента пропорциональности принимают значение растворимости газа в жидкости при стандартных условиях.

Как уже отмечалось, эффективность процесса прилипания твердых частичек и образования зародышей твердой фазы продуктов гидролиза при вводе коагулянта в напорном пневматическом смесителе будет увеличиваться с ростом числа образующихся пузырьков. С другой стороны частота прилипаний уменьшается при увеличении радиуса образующихся пузырьков. Противоположное влияние этих двух факторов приводит к тому, что эффективность процесса напорного перемешивания будет иметь максимум при некотором определенном значении пересыщения жидкости [18,24].

Как показали эксперименты, технология напорного пневматического перемешивания позволяет получить пузырьки газа малого размера (50-

200 мкм) при сравнительно небольшом значении коэффициента газонасыщения φ (в пределах 0,1).

Что касается десорбции углекислоты из воды при пневматическом перемешивании, то здесь предложены следующие выражения [8]:

$$c_{\tau} - c_0 = K_1 \tau s \Delta C_{\text{ср}}; \quad (2.32)$$

$$\lg \frac{(c_{\tau} - c_s)}{(c_0 - c_s)} = -K_2 \left(\frac{s}{V} \right) \tau; \quad (2.33)$$

$$\lg \frac{(c_{\tau} - c_s)}{(c_0 - c_s)} = -K_3 \tau, \quad (2.34)$$

где c_0 и c_{τ} – концентрация углекислоты соответственно в начальный момент и ко времени τ ;

c_s – концентрация насыщения (растворимость углекислоты в данных условиях);

s – площадь поверхности контакта воды с воздухом, м^2 ;

$\Delta C_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила процесса десорбции, зависящая главным образом от исходной концентрации CO_2 и условий аэрации, м^3 ;

V – объем воды, подвергаемой аэрации, м^3 ;

K_1, K_2, K_3 – коэффициенты десорбции.

По приведенным выражениям можно проследить влияние условий аэрации на конечные результаты. Исследования Е.Д. Бабенкова показали, что чем больше доза коагулянта, тем меньше ощущаются результаты аэрации. Таким образом, роль аэрации воды в момент гидролиза коагулянта сводится к отделению свободной углекислоты; смещению равновесия реакции



вправо; углублению реакции гидролиза; уменьшению количества бикарбонатов, связанных с катионами алюминия химическими силами; смещению вследствие этого pH_i продуктов гидролиза в сторону более высоких значений. Прямыми результатами аэрации являются перестройка структуры хлопьев коагулированной взвеси и улучшение их гидравлической крупности.

В проведенных исследованиях обнаружено важное отличие пневматического перемешивания от механического: несмотря на приблизительно такую же интенсивность перемешивания (по величине скоростного градиента), длительная аэрация воды, обработанной коагулянтом (до 10 мин), не приводила к нарушению тиксотропных свойств коагулированной взвеси. Увеличение плотности взвеси оказалось тем заметнее, чем длительнее была аэрация и короче промежуток времени от момента ввода коагулянта до начала аэрации. При расходе воздуха в размере 20% от количества обрабатываемой маломутной (2-3 мг/л) воды потребность в сульфате алюминия удалось снизить на 30% [8].

В технологии коагулирования большое значение имеет также и подбор рациональных способов добавления коагулянтов, который должен быть основан на максимальном использовании концентрационных и каталитических эффектов, с одной стороны, и лучших гидродинамических условий перемешивания – с другой. Здесь могут быть использованы фракционированное, концентрированное и прерывистое коагулирование.

Фракционированное, или дробное, коагулирование предусматривает добавление расчетного количества коагулянта к воде не одной, а двумя или несколькими последовательными порциями. Обработку воды разными последовательно добавляемыми коагулянтами можно также рассматривать как фракционированное коагулирование.

Технологический эффект, достигаемый при фракционировании дозы коагулянта, почти всегда объясняют с кинетической точки зрения образованием в результате гидролиза первых порций коагулянта микрохлопьев твердой фазы, выступающих в роли центров хлопьеобразования при гидролизе последующих порций коагулянта. Известно также, что скорость налипания мелких частиц на крупные может в несколько раз превышать скорость взаимной коагуляции мелких частиц. Опыт применения фракционированного коагулирования показал, что первая фракция коагулянта не должна превышать половины общей дозы. Такой режим приводит к формированию на первом этапе мелких, медленно осаждающихся хлопьев гидрооксида алюминия, которые вследствие развитой поверхности раздела хорошо сорбируют окрашивающие примеси. Расход коагулянта по сравнению с обычным способом ввода уменьшается на 10-15%.

Концентрированное коагулирование заключается в дозировании всего потребного количества коагулянта лишь в часть обрабатываемой воды. После тщательного смешения с раствором коагулянта поток

обработанной воды объединяют (обычно в начале камер хлопьеобразования) с потоком остальной – некоагулированной – воды. Этот способ также широко используется в химической промышленности для ускорения протекания гетерогенных реакций.

Метод концентрированного коагулирования имеет следующие преимущества:

- распределение всего коагулянта только в части воды создает условия для ускоренного хлопьеобразования;
- после смешения с необработанной водой хлопья, сформированные в условиях повышенной концентрации коагулянта, хорошо удаляют водные примеси.

Применение концентрированного коагулирования позволяет уменьшить расход сернокислого алюминия на 20-30%.

Прерывистое (периодическое) коагулирование основано на более полном использовании свойств продуктов гидролиза коагулянта при их избытке. Оно содержит элементы методов концентрированного коагулирования и состоит в чередовании периодов подачи в обрабатываемую воду увеличенных доз коагулянта с периодами полного прекращения коагулирования. Применение метода дает возможность значительно сократить потребность в коагулянте, увеличить длительность фильтрационных циклов на фильтрах и контактных осветлителях. Так, при обработке маломутной воды по двухступенчатой схеме за счет совмещения концентрированного коагулирования с периодическим может быть достигнута экономия коагулянта до 30-40%. Рекомендуемая длительность периода «коагулирования» равна 1-3 ч, а соотношение длительностей «коагулирования» и «некоагулирования» – от 3:1 до 0,3:1.

Обработка воды с возвратом части отработанного осадка в зону ввода новых порций коагулянта в ряде случаев приводит к значительной (до 30%) экономии коагулянта и ускорению задержания коагулированной взвеси на осветлительных сооружениях. Наблюдаемые эффекты являются следствием более полного использования свойств коагулянта, ускоренного формирования хлопьев в контакте с ранее выделенным осадком.

Метод рециркуляции осадка используют главным образом для интенсификации коагулирования маломутных вод, но имеются и примеры, когда с помощью этого метода достигнуто заметное (около 25%) ускорение осветления воды, содержащей до 20 г/л тонкодисперсных примесей.

Преимущества рециркуляции при обработке цветных вод и получаемую экономию коагулянта объясняют обычно более полным использованием сорбционных свойств продуктов гидролиза коагулянтов по отношению к органическим соединениям.

Электрическое поле в большинстве случаев даже при малом напряжении на электродах оказывает интенсифицирующее воздействие на коагуляцию дисперсных примесей воды и продуктов гидролиза коагулянтов. Анализ результатов исследований по изучению действия электрического поля позволяет сделать следующие выводы:

- в поле постоянного тока ускоряются процессы формирования и осаждения скоагулированной взвеси;
- повышается степень очистки воды от органических и неорганических примесей фильтрованием;
- эффективность обработки воды повышается с ростом напряженности электрического поля;
- газы, выделяющиеся на электродах, облегчают условия очистки воды за счет окисления органических примесей.

Для сокращения расхода энергии некоторыми исследователями рекомендуются способы обработки воды в электрическом поле последовательно в несколько этапов. Предложены также электролизеры и фильтры с загрузкой из электропроводных материалов – активного угля и магнетита.

При изучении возможностей магнитной обработки для активации действия коагулянтов рядом исследователей были получены следующие результаты:

а) уменьшаются структурно-механическая гидратация и дзета-потенциал частиц; максимальной степени снижения этих параметров у золя гидрооксида алюминия соответствует напряженность поля 56 А/см;

б) на 30-40% возрастает сорбционная емкость продуктов гидролиза коагулянтов по отношению к гуминовым веществам: для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – с 284 до 379 мг/г (после обработки в поле напряженностью 480 А/см), для $\text{Al}(\text{OH})_3$ – с 348 до 494 мг/г (после обработки в поле напряженностью 400 А/см);

в) увеличивается объемный вес коагулированной взвеси (по пикнометру) с 1,023 до 1,041 г/см³ в случае $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и с 1,019 до 1,035 г/см³ в случае $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Для интенсификации коагуляционного процесса рекомендован следующий режим:

- а) омагничивание воды за 10-60 с до ввода раствора коагулянта;
- б) скорость воды в рабочем зазоре магнитного генератора равна 1 м/с.

Интенсифицировать коагуляцию можно и путем магнитной обработки раствора коагулянта. Эффект активации раствора зависит от напряженности магнитного поля.

Однако, по данным многих авторов, омагничивание скоагулированных взвесей далеко не всегда дает положительные результаты, особенно при обработке маломутных и цветных вод.

Что касается применения ультразвука, то оптимальные частоты его использования лежат в диапазоне от нескольких килогерц до 1 МГц. В некоторых случаях хорошие результаты достигаются при использовании в помощь гидролизующимся коагулянтам низкочастотных (50 Гц) механических колебаний.

Применение ультразвука, так же, как и при наложении магнитного поля, не всегда дает положительные результаты. Очевидно, что при выборе параметров ультразвуковой обработки необходимо иметь в виду диспергирующее воздействие ультразвука на водные примеси.

2.4. Теоретические предпосылки выбора электрогидродинамического устройства для обработки подземных вод, содержащих железоорганические комплексы

В предлагаемом электрогидродинамическом устройстве (ЭГДУ) реализуются следующие процессы:

- насыщение подземной воды кислородом воздуха;
- введение раствора коагулянта и осуществление начальной стадии процесса хлопьеобразования;
- обработка водовоздушной смеси постоянным электрическим током;
- создание высокоградиентного перемешивания водовоздушной смеси и раствора коагулянта.

Все перечисленные выше процессы происходят при избыточном давлении водовоздушной смеси. Схема электрогидродинамической установки для обработки воды показана на рис.2.8.

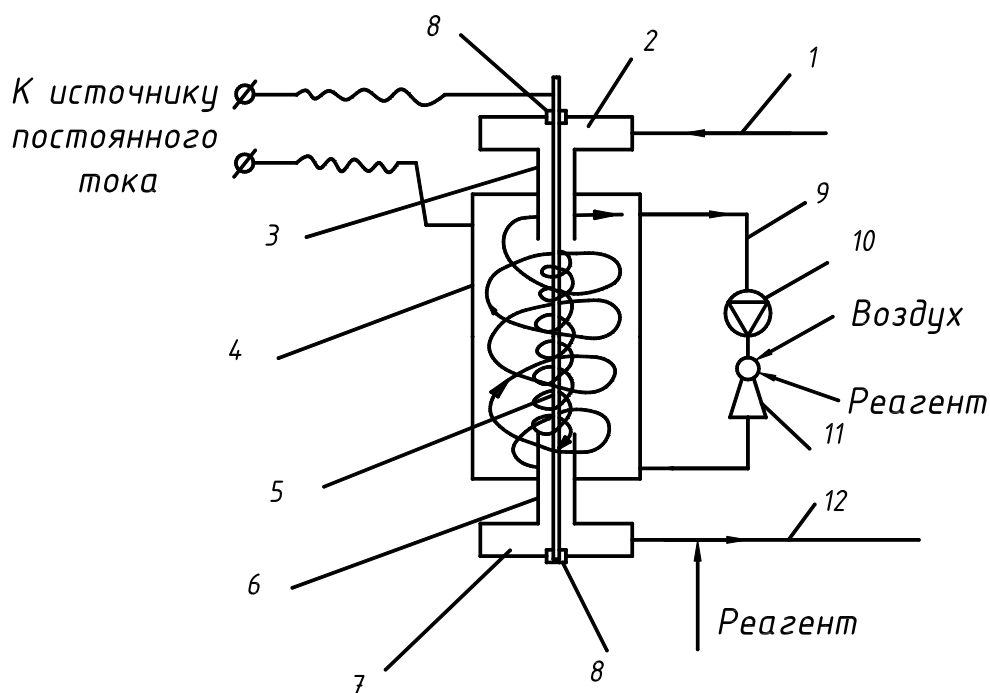


Рис.2.8. Схема ЭГДУ с рециркуляцией водовоздушной смеси:
 1– подача исходной воды; 2– входная камера; 3 – ствол входной камеры;
 4 – корпус; 5– стержень; 6 – ствол выходной камеры; 7 – выходная камера;
 8– диэлектрическая вставка; 9 – рециркуляционная линия; 10 – центробежный насос; 11 – эжектор; 12 – отвод обработанной воды на очистку

За счет тангенциальной подачи воды в камере входа 2 создается вихревое движение потока. При выходе потока из камеры 2 в соосно присоединенный к ней ствол 3 угловая скорость движения воды увеличивается. Исходя из принципа сохранения момента количества движения $M = \text{const}$, можно записать:

$$\Delta m \cdot V_1 \cdot R = \Delta m V_2 \cdot r ; \quad (2.36)$$

$$V_2 = \frac{R}{r} \cdot V_1 = K_r \cdot V_1, \quad (2.37)$$

где Δm – масса элементарного объема потока жидкости;

R и r – внешние радиусы вращений элементарного объема жидкости соответственно во входной камере и стволе, м;

V_1 и V_2 – окружные скорости потока жидкости в пристеночных областях соответственно входной камеры и ствола, м/с;

$K_r = \frac{R}{r}$ – геометрический коэффициент ($K_r > 1$).

Вследствие потерь энергии за счет местных сопротивлений в формулу (2.37) должен быть введен коэффициент скорости:

$$V_2 = \varphi_c K_r \cdot V_1. \quad (2.38)$$

В соответствии с данными, приведенными в работе [3], при изменении величины K_r от 3 до 7 коэффициент скорости φ_c увеличивается с 0,05 до 0,25. Поэтому в практическом применении рекомендуемое соотношение радиусов входной камеры и ствола равняется $K_r=3-4$.

Средняя осевая скорость в стволе V_{oc} и окружная скорость в пристеночной области ствола V_2 связаны между собой соотношением

$$\frac{V_2}{V_{oc}} = \operatorname{tg} \alpha, \quad (2.39)$$

где α – угол закручивания потока.

В общем случае тангенс угла закручивания потока определяется по формуле [3]:

$$\operatorname{tg} \alpha = A \cdot K_r^n \cdot V_{oc}^{m \cdot K_r^b}, \quad (2.40)$$

где A , m , n и b – постоянные величины.

За счет создания высокой угловой скорости вращения на выходе из ствола 3 в корпусе ЭГДУ 4 (см. рис.2.8) создается устойчивый внутренний нисходящий вихревой поток, который поддерживается за счет тангенциального отвода обработанной воды из выходной камеры 7.

В корпусе ЭГДУ создается также еще один, внешний восходящий вихревой поток водовоздушной смеси за счет тангенциально присоединенных к корпусу всасывающего и нагнетательного патрубков циркуляционного насоса 10. Забор воздуха осуществляется через воздушный патрубок эжектора 11, туда же дозируется часть расчетного расхода коагулянта. На границе внутреннего и внешнего вихрей происходят интенсивный массообмен и дробление пузырьков воздуха под действием турбулентных пульсаций и центробежных сил инерции. Необходимо также отметить, что в нижней части корпуса ЭГДУ внутренний нисходящий водовоздушный поток по аналогии с гидроциклоном переходит частично во внешний вихревой поток, увеличивая его момент количества движения.

Турбулентные пульсации скорости имеют следующие характеристики: масштаб пульсаций λ (м); скорость пульсаций V_λ (м/с); градиент

скорости пульсаций G_λ (с^{-1}); длительность пульсации скорости T_λ (с). Дробление пузырьков воздуха может происходить только под действием турбулентных пульсаций скоростей потока, масштаб которых λ не превышает диаметр пузырька воздуха $d_{\text{п}}$. Пульсации больших масштабов не приводят к дроблению пузырька, поскольку они просто переносят его из одной точки потока в другую, не вызывая его деформации. Таким образом, масштабы турбулентных пульсаций скорости потока, приводящие к диспергированию пузырька, должны быть примерно равны его размеру ($\lambda \approx d_{\text{п}}$), с уменьшением масштаба турбулентных пульсаций их энергия увеличивается. Максимальной энергией обладают турбулентные пульсации нулевого масштаба λ_0 .

Согласно теории Колмогорова – Обухова внутренний масштаб турбулентных пульсаций нулевого порядка, м, определяется соотношением [26]:

$$\lambda_0 = \sqrt[4]{\frac{\nu^3}{\varepsilon}}, \quad (2.41)$$

где ε – удельная секундная диссипация энергии в турбулентном потоке за единицу времени, отнесенная к единице массы потока, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{с}}$;

ν – кинематический коэффициент вязкости среды, $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

Градиент скорости турбулентных пульсаций нулевого масштаба G_{λ_0} , с^{-1} , рассчитывался по формуле [26]:

$$G_{\lambda_0} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}. \quad (2.42)$$

Скорость турбулентной пульсации нулевого масштаба V_{λ_0} , м/с, может быть определена из соотношения:

$$G_{\lambda_0} = \frac{V_{\lambda_0}}{\lambda_0}, \quad \text{отсюда} \quad V_{\lambda_0} = G_{\lambda_0} \lambda_0 = \sqrt[4]{\nu \varepsilon}. \quad (2.43)$$

Длительность пульсаций скорости нулевого масштаба T_{λ_0} , с, может быть найдена из формулы:

$$T_{\lambda_0} = \frac{\lambda_0}{V_{\lambda_0}} = \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}. \quad (2.44)$$

Поскольку в турбулентном потоке наблюдается широкий спектр масштабов пульсаций скорости, то в диспергировании пузырьков будут участвовать турбулентные пульсации, масштаб которых изменяется от $\lambda \approx d_n$ до наиболее низкомасштабных пульсаций (λ_0), обладающих достаточной энергией для нарушения сплошности поверхности раздела фаз газ – жидкость. Размер образующихся при этом пузырьков воздуха, м, может быть с логарифмической точностью описан соотношением [39]:

$$d_n = \sqrt{\frac{\sigma V}{25\rho V_\lambda^3}}, \quad (2.45)$$

где d_n – диаметр пузырька воздуха, образующегося в процессе обработки водовоздушной смеси, м;

σ – коэффициент поверхностного натяжения неискривленной поверхности раздела фаз газ – жидкость, Н/м;

ρ – плотность воды, кг/м³;

V – средняя скорость потока, м/с.

Так как по аналогии с формулой (2.43) можно записать

$$V_\lambda = G_\lambda \lambda, \quad (2.46)$$

то последующий анализ формулы (2.45) показывает, что диаметр d_n пузырьков воздуха, образующихся в ЭГДУ при напорном пневматическом перемешивании, будет обратно пропорционален величине градиента скоростей G , характеризующего степень турбулизации потока, в степени 3/2.

Основное турбулентное воздействие на пузырьки воздуха наблюдается на границе внутреннего и внешнего вихревых потоков, а также в пристеночных областях внешнего потока.

Так как центральный стержень 5 и корпус ЭГДУ 4 являются электродами, присоединенными к источнику постоянного тока, то на взвешенные частицы и пузырьки воздуха оказываются следующие виды воздействия, обусловленные наличием электрического поля:

- поляризационное воздействие, возникающее за счет сил Лоренца;
- электрохимическое воздействие, возникающее при попадании пузырьков и твердых частиц в приэлектродные зоны с резко изменяющимися величинами рН и Eh;
- концентрационное воздействие, происходящее при попадании частиц в приэлектродные зоны с локальным градиентом концентраций

заряда, особенно в зоне центрального стержня, имеющего максимальную плотность тока.

Все эти воздействия способствуют интенсификации образования зародышей твердой фазы в начальные моменты коагуляции и в конечном счете уменьшению дозы коагулянта.

В качестве параметра, позволяющего оценить интенсивность процесса перемешивания в ЭГДУ, используется критерий Кемпа GT , где T – продолжительность перемешивания, с; G – градиент скорости турбулентных пульсаций, с^{-1} ,

$$G = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu_c}}, \quad (2.47)$$

здесь ε – удельная секундная диссипация энергии потока, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{с}}$;

ν_c – кинематический коэффициент вязкости водовоздушной смеси, $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

Величина удельной секундной диссипации энергии потока определяется как отношение потерь энергии в потоке к массе перекачиваемой за единицу времени среды, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{с}}$:

$$\varepsilon = \frac{Q_{\text{см}} \rho_{\text{см}} g \Delta H}{Q_{\text{см}} \rho_{\text{см}} T} = \frac{g \Delta H}{T}, \quad (2.48)$$

тогда

$$GT = \sqrt{\frac{g \Delta H T}{\nu_c}} = \sqrt{\frac{\Delta p \cdot T}{\mu_c}}, \quad (2.49)$$

где $Q_{\text{см}}$ – расход водовоздушной смеси, $\text{м}^3/\text{с}$;

$\rho_{\text{см}}$ – удельная плотность водовоздушной смеси, $\text{кг}/\text{м}^3$;

ΔH – потери напора в ЭГДУ, м;

g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$;

T – время прохождения водовоздушной смеси через ствол ЭГДУ, с;

Δp – потери давления в ЭГДУ, Па;

μ_c – динамический коэффициент вязкости водовоздушной смеси, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

При величине потерь давления $\Delta p = 0,2 \cdot 10^5$ Па и времени пребывания водовоздушной смеси в ЭГДУ $T=15$ с критерий Кемпа GT составляет более 12000, что сопоставимо с аналогичным показателем для механических мешалок. Так как в ЭГДУ, наряду с пневматическим перемешиванием, осуществляются процессы электроактивации реагентной обработки воды, то на практике необходимо добиваться равенства не только критериев Кемпа для модельной и натурной установок, но и удельных расходов электроэнергии $q, \frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{м}^3}$, т.е.

$$\begin{aligned} (GT)_m &= (GT)_n; \\ q_m &= q_n. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Водовоздушная смесь на выходе из ЭГДУ обычно смешивается с флокулянтom и далее подается через деаэратор на очистку, которая для маломутных подземных вод может осуществляться на фильтрах (в одну или две ступени).

Выводы:

1. При удалении из воды гетерофазных примесей, к которым относятся железоорганические комплексы, присутствующие в подземных водах, предпочтительно использование высокомолекулярных органических и поливалентных неорганических коагулянтов.

2. Из реагентных методов интенсификации очистки подземных вод, содержащих трудноокисляемые формы железа, наиболее экономичным является применение высокомолекулярных синтетических флокулянтов. Значительное влияние на скорость процесса коагуляции оказывает также способ или режим введения реагента в обрабатываемую воду.

3. К числу перспективных методов безреагентной интенсификации процессов коагуляции природных вод относятся пневматическое перемешивание, осуществляемое в напорном режиме, а также воздействие электрического поля.

4. Предлагаемая конструкция ЭГДУ для обработки подземных вод, содержащих трудноокисляемые формы железа, позволяет комбинировать реагентные и безреагентные методы интенсификации очистки и реализует следующие преимущества:

✓ образование повышенных концентраций растворенного кислорода за счет создания избыточного давления в корпусе;

✓ интенсивное пневматическое перемешивание за счет взаимодействия вихревых потоков и обеспечение высоких значений критерия Кемпа;

✓ ускоренная коагуляция при воздействии электрического поля и наличии мелкодисперсных пузырьков воздуха;

✓ использование принципа частичной рециркуляции образовавшихся хлопьев скоагулированной взвеси.

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА УДАЛЕНИЯ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ (ЭГДУ)

3.1. Объект исследований, программа и методика проведения лабораторных испытаний

3.1.1. Объект исследований

Объектом исследований являлась подземная вода, используемая в качестве добавочной воды для парогенераторов ТЭЦ-3 г.Кузнецка, Пензенской области. Состав подземной воды является относительно постоянным по сезонам года и характеризуется следующими показателями: рН 6,8-7,0, цветность 18-20 град; мутность 16-18 мг/л, жесткость 1,3-1,4 мг-экв/л, хлориды 2-3 мг/л, сульфаты 14-18 мг/л, железо 4,8-5,3 мг/л, перманганатная окисляемость 7-10 мгО/л.

Согласно требованиям, нормы качества добавочной воды для парогенераторов должны быть следующие:

- жесткость общая, не более 0,05 мг-экв/л;
- растворенный кислород, не более 0,01 мг/л;
- соединения железа, не более 0,15 мг/л;
- перманганатная окисляемость, не более 3 мгО/л;
- содержание взвешенных веществ, не более 1 мг/л;
- содержание растворенных солей, не более 0,7 мг-экв/л.

Подпиточная вода для теплофикационной сети должна иметь концентрацию железа не более 0,3 мг/л, взвешенных веществ – до 1,5 мг/л, перманганатную окисляемость – до 5 мгО/л.

3.1.2. Описание установок для проведения лабораторных исследований

Лабораторные исследования по удалению из воды железа и других примесей проводились на опытных установках, которые были смонтированы в лаборатории на участке водоподготовки ТЭЦ-3 г.Кузнецка, Пензенской области. В экспериментах были использованы два вида установок:

- 1) лабораторная установка, включающая в себя устройства для аэрации и последующего фильтрования подземной воды;

2) лабораторная установка, включающая в себя ЭГДУ, контактный и осветлительный фильтры.

Эксперименты, осуществляемые на установке № 1, имели своей целью определение влияния различных режимов предварительного аэрирования воды на качество ее очистки после одноступенчатого фильтрования. Схема данной установки показана на рис.3.1.

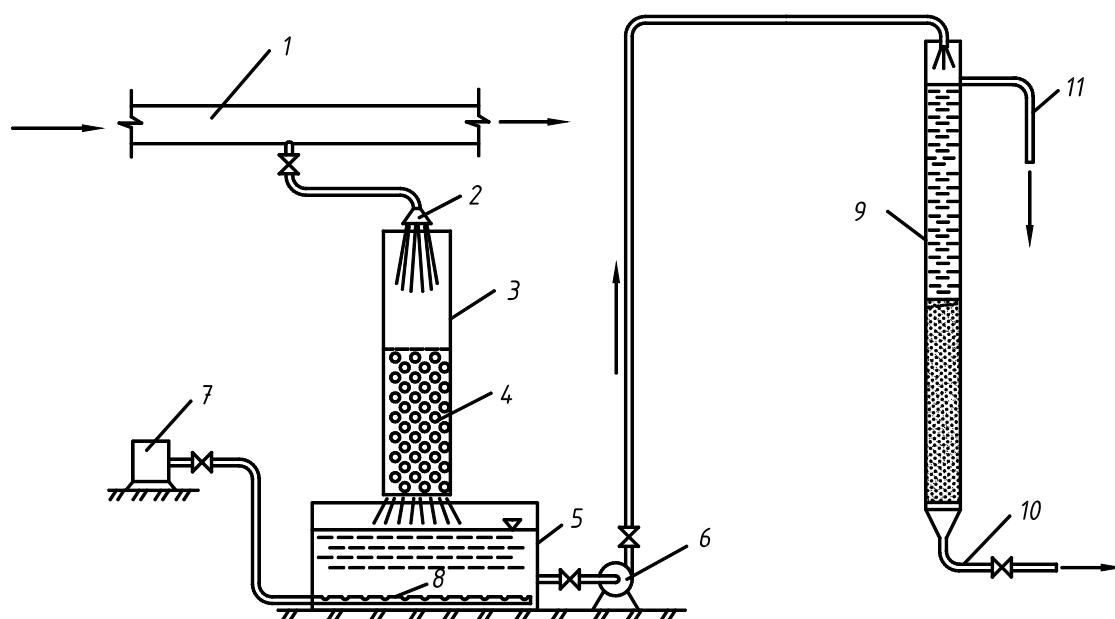


Рис.3.1. Схема лабораторной установки обезжелезивания с аэрацией воды:
1 – напорный трубопровод; 2 – разбрызгиватель; 3 – колонка; 4 – загрузка из колец Рашига; 5 – контактный резервуар; 6 – насос; 7 – компрессор; 8 – распределительная система; 9 – фильтр; 10 – отвод очищенной воды; 11 – переливной трубопровод

Вода из напорного трубопровода 1 артскважины, расположенной на территории ТЭЦ-3, отбиралась с помощью патрубка и через разбрызгиватель 2 с высоты 0,5 м орошалась над загрузкой 4, состоящей из колец Рашига. Плотность орошения при этом составляла не более $5 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 м^2 . Аэрированная вода собиралась в контактном резервуаре 5 и после определенного времени выдерживания насосом 6 перекачивалась на скорый фильтр 9 с плавающей загрузкой из пенополистирола. Для дополнительной аэрации воды в контактном резервуаре 5 была предусмотрена подача сжатого воздуха от компрессора 7 через дырчатую распределительную систему 8.

В фильтре 9 диаметром 200 мм поддерживалась постоянная скорость фильтрования в пределах $5 \text{ м}/\text{ч}$. Излишки воды сбрасывались через

переливной трубопровод 11 в канализацию. Для образования на поверхности гранул фильтрующей загрузки адсорбционной пленки из гидроокиси железа(III), перед проведением экспериментов через фильтр пропускали азрированную воду в течение 7 суток со скоростью 5 м/ч.

Во время экспериментов отборы проб осуществлялись из трубопровода 1, контактного резервуара 5 и трубопровода очищенной воды 10.

Эксперименты, проведенные на лабораторной установке № 2, имели своей целью определение влияния на качество очистки воды от железа и других примесей следующих факторов:

- степени насыщения подземной воды кислородом воздуха в ЭГДУ;
- доз реагентов и режима их введения в очищаемую воду;
- параметров электрообработки воды в ЭГДУ;
- степени рециркуляции водовоздушной смеси в ЭГДУ.

Схема лабораторной установки № 2 реагентного обезжелезивания подземной воды ТЭЦ-3 г.Кузнецка показана на рис.3.2.

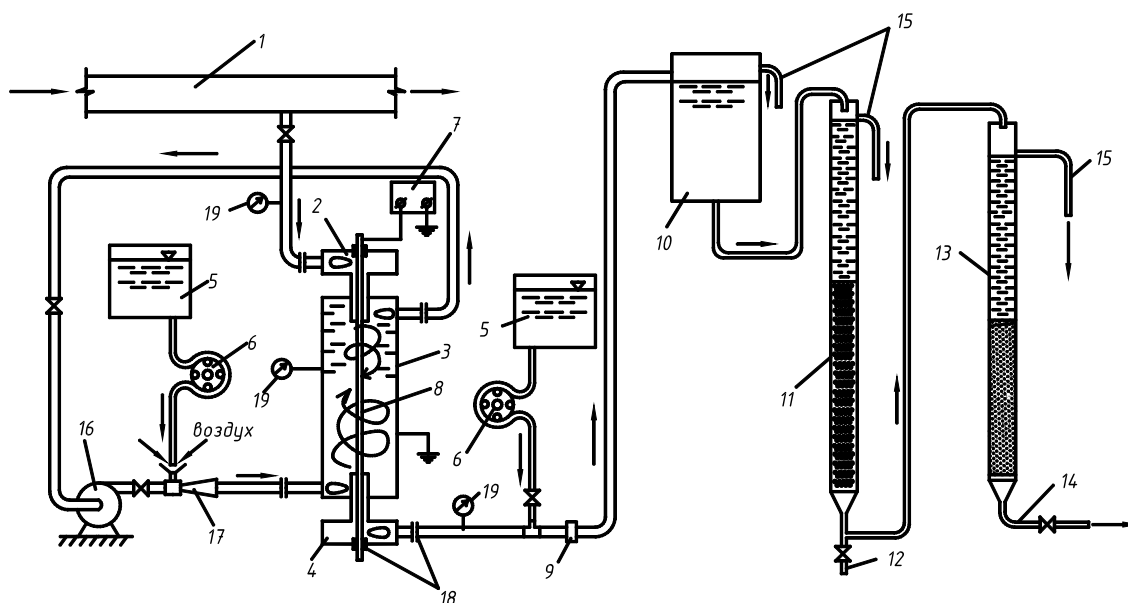


Рис.3.2. Схема лабораторной установки реагентного обезжелезивания с ЭГДУ:
 1 – напорный трубопровод; 2 – входная камера; 3 – корпус ЭГДУ; 4 – выходная камера; 5 – расходные баки реагентов; 6 – насосы-дозаторы реагентов;
 7 – источник постоянного тока; 8 – центральный стержень; 9 – дросселирующее устройство; 10 – воздухоотделитель; 11 – контактный фильтр; 12 – патрубок отбора проб; 13 – осветлительный фильтр; 14 – отвод очищенной воды;
 15 – переливной трубопровод; 16 – циркуляционный насос; 17 – эжектор;
 18 – диэлектрические вставки; 19 – манометры

Вода из напорного трубопровода 1 артскважины под избыточным напором $(1,9-2) \cdot 10^5$ Па подавалась во входную камеру 2 ЭГДУ. За счет тангенциально присоединенных патрубков во входной 2 и выходной 4 камерах, в центральной части корпуса 3 ЭГДУ создавался внутренний нисходящий вихрь водовоздушной смеси. Одновременно за счет тангенциального забора из корпуса 3 и тангенциальной подачи водовоздушной смеси циркуляционным насосом 16 на периферии ЭГДУ создавался внешний восходящий вихрь, имеющий такое же направление вращения, как и внутренний нисходящий. Вследствие такой организации движения достигалось более полное смешение коагулянта с водой, а также увеличивалась степень диспергирования пузырьков воздуха во всем объеме корпуса 3. Габаритные размеры лабораторного ЭГДУ (см. рис.2.8):

диаметры входной и выходной камер	– 150 мм
диаметр корпуса	– 150 мм
диаметр центрального стержня	– 2 мм
общая высота	– 480 мм
материал ЭГДУ – нержавеющая сталь.	

На лабораторной установке было предусмотрено введение реагентов в двух точках:

- в воздушный патрубок эжектора 17 на рециркуляционной линии ЭГДУ;

- на отводящем трубопроводе водовоздушной смеси от ЭГДУ перед дросселирующим устройством 9.

Дозирование реагентов осуществлялось из расходных баков 5 двумя перистальтическими насосами-дозаторами 6. Через воздушный патрубок эжектора 17 производился также забор атмосферного воздуха, который смешивался вначале с рециркуляционным потоком, а затем и со всем объемом воды в корпусе ЭГДУ.

Обработанная реагентами водовоздушная смесь из ЭГДУ подавалась под остаточным напором в воздухоотделитель 10, представляющий собой вертикальный цилиндр диаметром 500 мм и высотой 0,8 м. В нём осуществлялось отделение крупных пузырьков воздуха от основного потока водовоздушной смеси и свободный их выход в атмосферу.

Очистка воды на лабораторной установке проводилась в две ступени – на контактном 11 и осветлительном 13 фильтрах с плавающей загрузкой. Отбор проб после контактного фильтра осуществлялся с помощью

патрубка 12. Скорость фильтрования на контактном фильтре 11 составляла в пределах 8-9 м/ч.

Габаритные размеры контактного фильтра:

диаметр корпуса	– 150 мм
высота загрузки	– 1500 мм
общая высота	– 2400 мм
диаметр гранул пенополистирола	– 2-4 мм.

В безнапорном осветлительном фильтре 13 осуществлялась окончательная очистка подземной воды от загрязнений. Габаритные размеры фильтра:

диаметр корпуса	– 200мм
диаметр гранул пенополистирола	– 0,5-1,5 мм
высота загрузки	– 1000 мм
общая высота фильтра	– 2200 мм.

Скорость фильтрования на осветлительном фильтре поддерживалась в пределах 5 м/ч.

Отбор проб очищенной воды производился из трубопровода 14. Постоянство расхода воды, проходящей через фильтры 11 и 13, поддерживалось за счет переливных трубопроводов 15. Перед проведением экспериментов оба фильтра «заряжались» адсорбционной пленкой из соединений Fe(III) путем пропуска через них аэрированной воды в течение 7 суток со скоростью фильтрации 5-9 м/ч.

3.1.3. Программа и методика проведения лабораторных исследований

Программа лабораторных исследований по очистке подаваемых на технологические нужды ТЭЦ-3 г.Кузнецка подземных вод предусматривала их очистку безреагентным и реагентным методами, а также оценку влияния каждого из методов на глубину изъятия загрязнений. Целью проведения первого этапа исследований на лабораторной установке № 1 (см. рис.3.1) было установление влияния различных режимов аэрирования и последующего фильтрования воды на кинетику и глубину процессов обезжелезивания, а также удаления цветности, мутности и перманганатной окисляемости. Программа второго этапа лабораторных исследований по кинетике изъятия из воды соединений железа и других примесей предусматривала ее обработку коагулянтами и воздухом, перемешивание водовоздушной смеси в напорном режиме в поле действия постоянного тока и проведение двухступенчатой очистки

на контактном и осветлительном фильтрах с плавающей загрузкой. Целью проведения этого этапа на лабораторной установке № 2 (см.рис.3.2) было определение влияния доз и режимов введения реагентов, а также параметров работы ЭГДУ и степени циркуляции водовоздушной смеси на кинетику удаления из воды железа, а также органических и неорганических примесей. В ходе проведения второго этапа решались следующие задачи:

1. Определение эффективности удаления из воды соединений железа и других примесей в зависимости от концентрации растворенного кислорода в ЭГДУ и степени рециркуляции водовоздушной смеси.
2. Определение эффективности удаления из воды соединений железа и других примесей в зависимости от расходов и сочетаний различных видов реагентов, вводимых в обрабатываемую воду.
3. Установление степени влияния электрообработки водовоздушной смеси в ЭГДУ на качество очистки подземной воды.

При проведении экспериментов определялись следующие показатели исходной и очищенной воды: растворенный кислород, мутность, цветность, рН, перманганатная окисляемость, железо(II) и (III).

3.1.4. Методика проведения химических анализов

Определение концентраций различных примесей в воде производилось в соответствии с рекомендациями [9,50].

Для определения растворенного в природной воде кислорода использовался йодометрический метод, основанный на выделении из пробы воды свободного йода, количество которого эквивалентно содержанию растворенного кислорода.

Измерение рН воды производилось универсальным иономером ЭВ-74 с ионоселективными электродами. Работа иономера основана на преобразовании э.д.с. электродной системы в постоянный ток, пропорциональный измеряемой величине. Предел измерения прибором величины рН устанавливался от 1 до 9. Определение рН производилось после калибровки прибора по буферным растворам и установки температуры.

Пробы воды, отобранные для определения растворенного кислорода, фиксировались во избежание уменьшения его содержания в результате биохимических процессов между 10 мл сульфаминовой кислоты и хлоридом ртути(II).

Определение кислорода в лабораторных условиях производилось в соответствии с рекомендациями [9]. В откалиброванную склянку емкостью 250 мл с помощью резиновой трубки, опущенной на дно, осторожно наливалась доверху исследуемая вода. Далее на дно склянки пипеткой доливали по 1 мл раствора хлористого марганца и щелочной смеси (KOH+KJ). Склянка закрывалась пробкой, ее содержимое взбалтывалось до образования бурого осадка $Mn(OH)_4$. Затем осадок растворялся путем прибавления 2-3 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор перемешивался и переливался в чистую коническую колбу. Выделившийся йод оттитровывался 0,01н раствором тиосульфата натрия в присутствии 1 мл раствора крахмала до исчезновения синей окраски. Количество растворенного в воде кислорода, мг/л, определялось по формуле

$$O_2^p = \frac{V_1 \cdot N_1 \cdot E \cdot 1000}{(V_2 - V_3)}, \quad (3.1)$$

где V_1 – объем рабочего раствора $Na_2S_2O_3$ на титрование, мл;

N_1 – нормальность рабочего раствора $Na_2S_2O_3$;

E – эквивалент кислорода, $E=8$;

V_2 – объем пробы воды, мл;

V_3 – объем прибавленных реактивов, мл.

Для определения Fe(III) и суммы Fe(II)+Fe(III) использовался сульфосалициловый метод, основанный на образовании окрашенных комплексов железа с сульфосалициловой кислотой или сульфосалицилатом натрия. В слабокислой среде ($pH \approx 4$) сульфосалициловая кислота взаимодействует только с ионами Fe(III) с образованием комплекса красного цвета, устойчивого при $pH=4$. В щелочной среде ($pH=8-11,5$) сульфосалициловая кислота реагирует с ионами Fe(II) и Fe(III), образуя комплекс желтого цвета.

В качестве реактивов использовались:

- 1) сульфосалициловая кислота (10%-й раствор);
- 2) стандартный раствор Fe(III).

Навеску 0,8633 г перекристаллизованных железоаммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяли в дистиллированной воде, прибавляли 5 мл концентрированной серной кислоты и доводили дистиллированной водой до 1 л. В 1 мл такого раствора содержалось 0,1 мг

Fe(III). Для приготовления стандартного раствора (0,01 мг Fe(III) в 1 мл) полученный раствор разбавляли в 10 раз;

3) однонормальный раствор HCl;

4) аммиак (25%-й раствор).

Для определения иона Fe(III) в мерную колбу отмеряли пипеткой 25 мл (или меньший объем, содержащий не более 0,1 мг железа) исследуемой воды, прибавляли 5 мл соляной кислоты и 15 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Объем доводился до 50 мл дистиллированной водой.

В другую мерную колбу емкостью 50 мл помещали 25 мл дистиллированной воды, те же объемы реактивов и такой объем стандартного раствора Fe(III), при котором интенсивности окраски исследуемого и стандартного растворов были приблизительно одинаковыми.

Через 10 минут приступали к определению плотности полученных растворов на фотоэлектроколориметре. Оптическая плотность растворов измерялась при длине волны света 520 нм (зеленый светофильтр) и определялась 2-3 раза: вначале для стандартного раствора, а затем для исследуемого.

Содержание Fe(III) в исследуемой воде, мг/л, с учетом разбавления рассчитывалось по формуле

$$x_{\text{Fe(III)}} = \frac{C_{\text{стан}} \cdot D_1}{D_2}, \quad (3.2)$$

где $C_{\text{стан}}$ – концентрация Fe(III) в стандартном растворе, мг/л;

D_1 – оптическая плотность исследуемого раствора;

D_2 – оптическая плотность стандартного раствора.

Для определения суммы ионов Fe(II)+Fe(III) в мерную колбу емкостью 50 мл отмеряли пипеткой до 25 мл исследуемой воды, приливали 15 мл сульфосалициловой кислоты и 5 мл 25%-го водного раствора аммиака. Объем доводился до 50 мл дистиллированной водой. В другой мерной колбе готовился стандартный раствор. Через 10 минут проводилось колориметрирование полученных растворов на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром. Определение производилось 2-3 раза при оптической длине волны света, равной 420-430 нм.

Концентрация Fe(II)+Fe(III) в исследуемом растворе (x_{Fe} , мг/л) с учетом разбавления определялась по формуле, аналогичной (3.2).

Содержание ионов Fe(II) в исследуемой воде вычислялось по разности:

$$x_{\text{Fe(II)}} = x_{\text{Fe}} - x_{\text{Fe(III)}}. \quad (3.3)$$

Для определения перманганатной окисляемости воды использовался метод Кубеля. Во избежание ошибки, связанной со случайным загрязнением посуды примесями, способными к окислению, перед определением окисляемости в колбу наливали 100-150 мл концентрированного раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, и кипятили 3-5 минут. Затем вливали смесь и образовавшийся на стенках посуды осадок растворяли в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты. Колбу ополаскивали дистиллированной водой и вновь заливали окислительную смесь. Кипячение повторяли 2-3 раза, после чего ополаскивали посуду дистиллированной водой.

В качестве реактивов использовались:

- 1) KMnO_4 (0,01 н раствор)
- 2) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,01 раствор)
- 3) H_2SO_4 (4 н раствор).

При проведении анализов на перманганатную окисляемость в предварительно подготовленную коническую колбу емкостью 250 мл отмеряли пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляли 20 мл 4 н серной кислоты и приливали из бюретки 20 мл 0,01 н раствора KMnO_4 . Колбу закрывали воронкой и смесь кипятили в течение 10 минут. После кипячения в колбу приливали из бюретки 20 мл 0,01 н щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, перемешивали до обесцвечивания раствора, а затем титровали 0,01 н раствором KMnO_4 до появления слабозеленой окраски, не исчезающей в течение 2-3 мин.

Перманганатная окисляемость воды в мг О/л определялась по формуле

$$\text{ПО} = \frac{\left[(V_{\text{KMnO}_4} - V'_{\text{KMnO}_4}) \cdot N_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \right] \cdot \mathcal{E} \cdot 1000}{V_{\text{в}}}, \quad (3.4)$$

где V_{KMnO_4} – объем раствора KMnO_4 , прилитого к пробе воды до кипячения, мл;

V'_{KMnO_4} – объем раствора KMnO_4 , затраченного на титрование избытка щавелевой кислоты, мл;

$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – объем 0,01 н раствора щавелевой кислоты, необходимый для связывания избытка KMnO_4 , мл;

- $N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – эквивалентная концентрация щавелевой кислоты, моль/л;
 N_{KMnO_4} – эквивалентная концентрация перманганата калия, моль/л;
 $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса кислорода;
 $V_{\text{в}}$ – объем пробы исследуемой воды, мл.

Для определения цветности воды использовался метод сравнения с искусственными стандартами.

В небольшом объеме дистиллированной воды растворяли в отдельной посуде 0,0875 бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 2,0 г сульфата кобальта(II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Растворы солей смешивали, прибавляли 1 мл концентрированной серной кислоты и доводили дистиллированной водой объем до 1 л, при этом 1 мл основного раствора соответствовал 5 градусам. Для приготовления шкалы смешивали основной раствор с раствором, содержащим 1 мл серной кислоты (плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$) в 1 л, доводя общий объем до 100 мл. Для приготовления раствора, имеющего цветность 10 град, смешивали 2 мл основного раствора и 98 мл раствора H_2SO_4 и т.д. Для экспериментов была построена шкала цветности от 0 до 50^0 с интервалом в 5^0 .

Исследуемую воду наливали в бесцветный цилиндр с плоским дном диаметром 30 мм, высотой 350 мм и сравнивали интенсивность окраски с эталонными растворами шкалы цветности. Перед экспериментами исследуемая вода предварительно отфильтровывалась.

Для определения мутности воды использовался весовой (гравиметрический) метод. Исходная вода объемом 500-1000 мл профильтровывалась через плотный фильтр, предварительной высушенный в течение 1,5-2 ч при 150^0C и взвешенный в закрытом бюксе на аналитических весах. После фильтрования фильтр с осадком переносился в тот же бюкс, высушивался в течение 1,5-2 ч при $105-110^0\text{C}$, охлаждался в эксикаторе и взвешивался на аналитических весах в закрытом бюксе. Содержание взвешенных веществ (мг/л) в исследуемой воде определялось по формуле

$$M = \frac{1000(\zeta_1 - \zeta_2)}{V}, \quad (3.5)$$

где ζ_1 – масса бюкса с просушенным фильтром после фильтрования воды, г;

ζ_2 – масса бюкса с просушенным фильтром до фильтрования, г;

V – объем профильтрованной воды, мл.

3.2. Результаты экспериментальных исследований по удалению железоорганических соединений и других примесей из подземной воды

Испытания, проведенные на лабораторной установке № 1 (см. рис.3.1), состояли из двух этапов:

1) Исходная вода с расходом $0,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ разбрызгивалась с высоты $0,5 \text{ м}$ над загрузкой высотой $0,8 \text{ м}$, состоящей из колец Рашига $D=25 \text{ мм}$. Диаметр колонки, в которую были помещены кольца Рашига, составлял 250 мм , плотность орошения при этом равнялась $4,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 м^2 . После выдерживания в контактном резервуаре в течение $10-60$ минут обработанная вода подавалась на скорый фильтр $d=200 \text{ мм}$ с плавающей загрузкой высотой 1 м . Скорость фильтрования при этом составляла $5 \text{ м}/\text{ч}$.

2) После аэрации на загрузке из колец Рашига вода дополнительно подвергалась пневматической аэрации в контактном резервуаре с использованием компрессора и распределительной системы подачи воздуха. Интенсивность аэрации составляла $30 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 м^3 воды при длительности процесса 15 мин . После окончания дозирования вода выдерживалась в контактном резервуаре $10-60$ минут и подавалась на фильтр с плавающей загрузкой из пенополистирола. Результаты экспериментов на лабораторной установке № 1 по удалению железа, взвешенных веществ, перманганатной окисляемости из исходной воды представлены на рис.3.3 и 3.4.

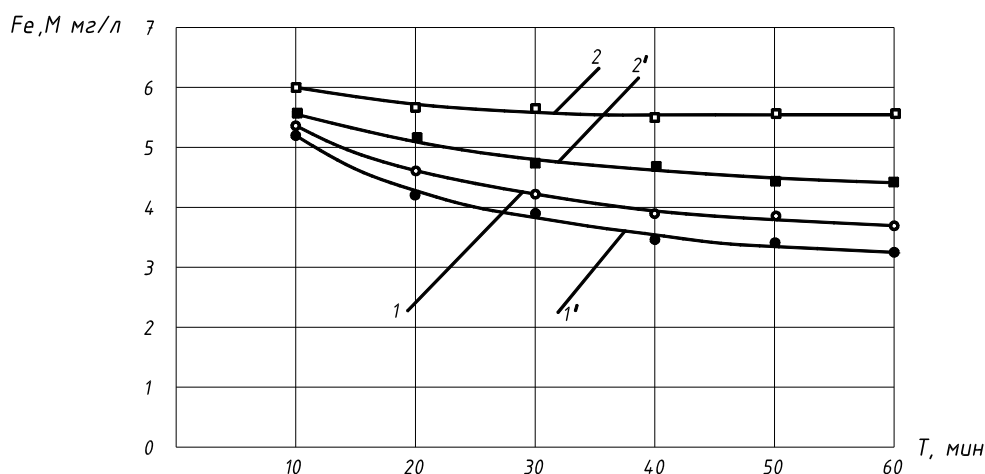


Рис.3.3. Графики зависимостей остаточного содержания железа и взвешенных веществ в фильтрате от времени выдерживания обработанной воды в контактном резервуаре:

1 и 1' – железо соответственно после аэрации воды на загрузке из колец Рашига и дополнительной пневматической аэрации в течение 15 минут;
2 и 2' – то же для взвешенных веществ

Как показали результаты экспериментов, при содержании в исходной воде общего железа 5,5 мг/л (в том числе Fe(II) 2,8 мг/л) и ее обработке методом аэрации на загрузке из колец Рашига с последующим фильтрованием эффект очистки достигал 31 % (см. рис.3.3). Содержание остаточного железа в фильтрате при этом составляло более 3,5 мг/л при времени выдерживания обработанной воды в контактном резервуаре 60 мин. Дополнительная пневматическая аэрация воды, прошедшей через загрузку из колец Рашига в течение 15 мин с помощью компрессора, увеличила эффект очистки до 40 %. Содержание железа в фильтрате при такой обработке воды составляло 3,3 мг/л (в том числе Fe(II) не более 0,3 мг/л). Указанные значения характеризуют степень очистки воды как недостаточную для удовлетворения требований, предъявляемых к добавочной воде по концентрациям железа.

Максимальный эффект удаления взвешенных веществ, при их концентрации в исходной воде 18 мг/л, находился на уровне 75%, что соответствовало остаточной концентрации взвеси в фильтрате 4,5 мг/л.

Лабораторные анализы на цветность фильтрата (при $C_{исх}=20$ град) показали, что дополнительная пневматическая аэрация с 60-минутным отстаиванием улучшает эффект очистки с 10 до 38%, при этом остаточная цветность составляла порядка 13-15 град.

Дополнительная аэрация воды позволила также снизить перманганатную окисляемость с 10 до 6,5 мгО/л (эффект очистки 35%), в то время как при аэрации на кольцах Рашига и последующем фильтровании перманганатная окисляемость фильтрата равнялась 7,3 мг/л (эффект очистки 27%). Графики изменения перманганатной окисляемости воды от времени выдерживания в контактном резервуаре показаны на рис.3.4.

Таким образом, метод глубокой аэрации с последующим фильтрованием воды на лабораторной установке № 1 не позволил достичь требуемых значений качества очистки по основным показателям (содержание железа, мутность, перманганатная окисляемость). Низкий эффект очистки воды подтвердил необходимость удаления железоорганических и других примесей реагентным методом, который был реализован на лабораторной установке № 2. Испытания, проведенные на данной установке (см.рис.3.2), состояли из четырех этапов.

На первом этапе исходная вода с расходом 1,8 м³/ч под избыточным давлением $2 \cdot 10^5$ Па подавалась из напорного трубопровода 1 во входную камеру 2 ЭГДУ. Далее закрученный поток жидкости поступал в корпус 3, где смешивался с внешним потоком водовоздушной смеси, создаваемым

циркуляционным насосом 16. В воздушный патрубок эжектора 17 за счет разрежения поступал атмосферный воздух. Давление, развиваемое насосом 16, составляло $5 \cdot 10^5$ Па. Водовоздушная смесь, полученная в результате смешения двух потоков, из выходного патрубка 4 ЭГДУ направлялась в воздухоотделитель 10, контактный фильтр 11 и далее на фильтр 13. В данной серии экспериментов воздухоотделитель 10 использовался в качестве контактного резервуара, в котором водовоздушная смесь находилась в течение 40-45 минут для формирования хлопьев трехвалентного железа, задерживаемых на фильтрах. Степень рециркуляции, создаваемая насосом 16, изменялась в экспериментах от 10 до 35 % по отношению к основному расходу, подаваемому из трубопровода 1, при этом давление воды в корпусе ЭГДУ не превышало $1,5 \cdot 10^5$ Па. Коэффициент эжекции воздуха составлял $K_e=1$. Общее время нахождения обрабатываемой воды в ЭГДУ составляло 13-15 с. Давление воды на выходе из ЭГДУ составляло $1,8 \cdot 10^5$ Па.

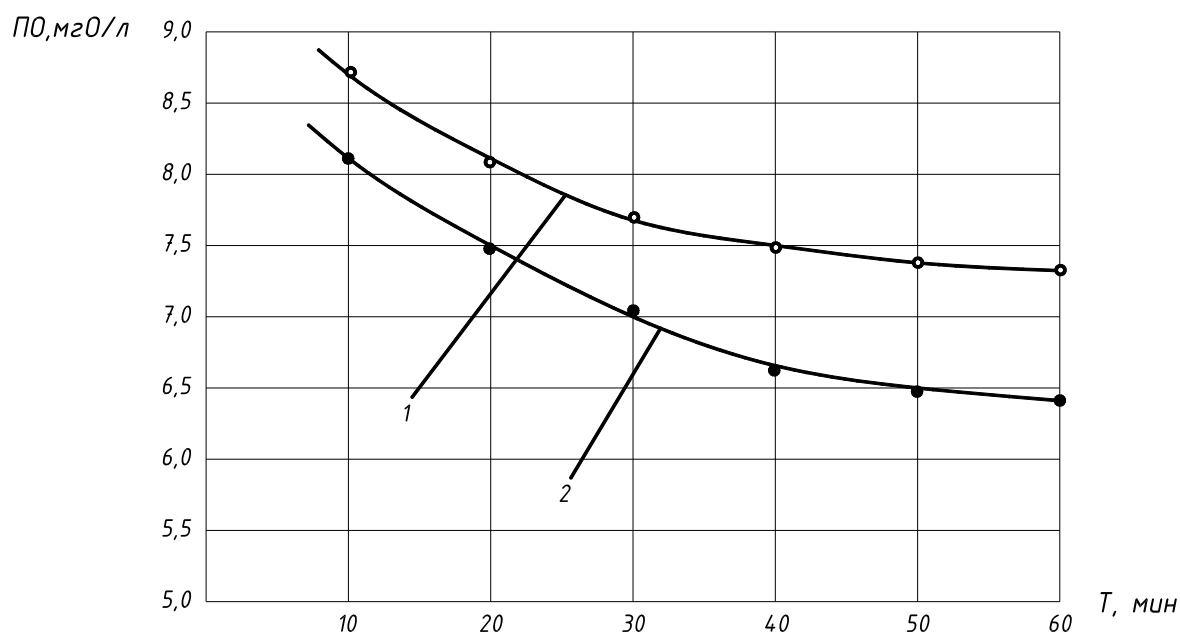


Рис.3.4. Графики зависимостей остаточной перманганатной окисляемости фильтрата от времени выдерживания обработанной воды в контактном резервуаре:
1 и 2 – соответственно после аэрации воды на загрузке из колец Рашига и дополнительной пневматической аэрации в течение 15 минут

В потоке водовоздушной смеси, выходящей из ЭГДУ, производились замеры растворенного кислорода, при этом после удаления избыточной CO_2 в контактном резервуаре рН воды составляла 7,0-7,2. График

зависимости концентрации кислорода C_k в потоке от степени рециркуляции n_p показан на рис.3.5. Как видно из графика, с увеличением степени рециркуляции с 10% до 20% концентрация растворенного кислорода возрастала почти линейно. Дальнейшее увеличение степени рециркуляции с 22 до 35% вызывало весьма незначительный прирост концентрации растворенного кислорода. Таким образом, исходя из соотношения «затраты энергии – концентрация растворенного кислорода» оптимальным для степени рециркуляции был выбран интервал 18-22%.

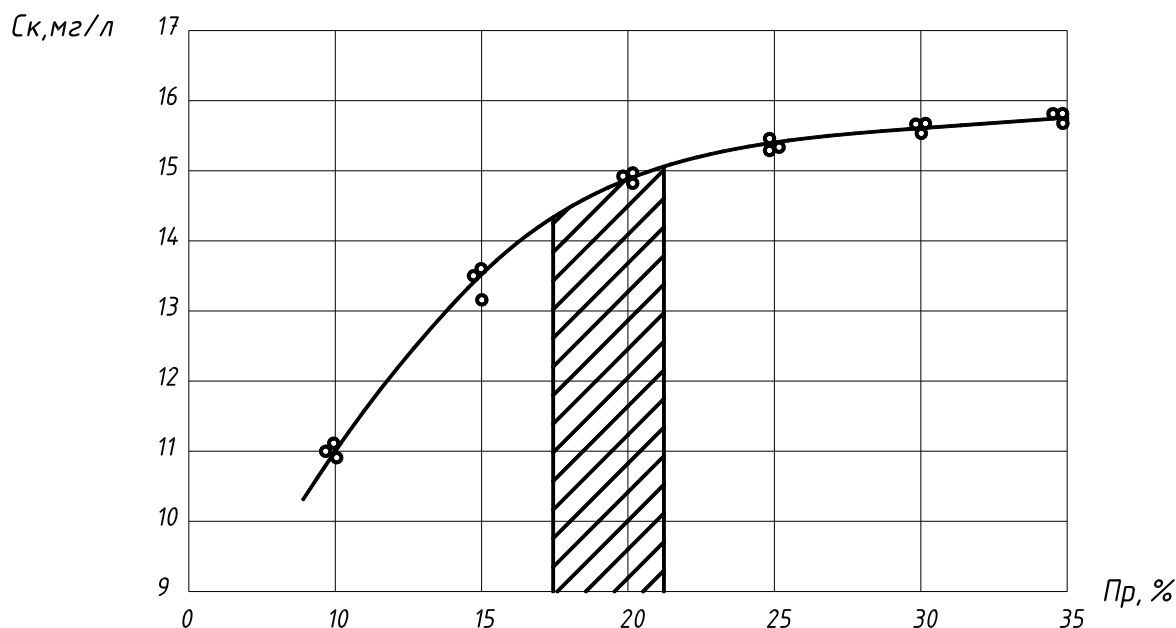


Рис.3.5. Зависимость концентрации растворенного кислорода в потоке, выходящем из ЭГДУ, от степени рециркуляции водовоздушной смеси в корпусе ЭГДУ;



– зона оптимальных значений степени рециркуляции

На рис.3.6 представлены графики зависимостей остаточных концентраций железа и взвешенных веществ в воде, прошедшей через осветлительный фильтр, от величины насыщения исходной воды растворенным кислородом под избыточным давлением в ЭГДУ. Отмечено, что при прохождении через контактный фильтр концентрации загрязнений снижались незначительно. Как видно из графиков, после осветлительного фильтра наблюдалось плавное снижение концентрации этих загрязнений при увеличении значений C_k до 2,9 мг/л (в том числе $Fe(II) < 0,2$ мг/л), однако глубина очистки воды, как и в случае пневматической аэрации, не удовлетворяла требованиям, предъявляемым к добавочной воде ТЭЦ-3 г.Кузнецка. Следовательно, аэрация воды под

избыточным давлением может рассматриваться только в качестве дополнительного интенсифицирующего фактора при реагентной очистке подземной воды, содержащей железоорганические комплексы.

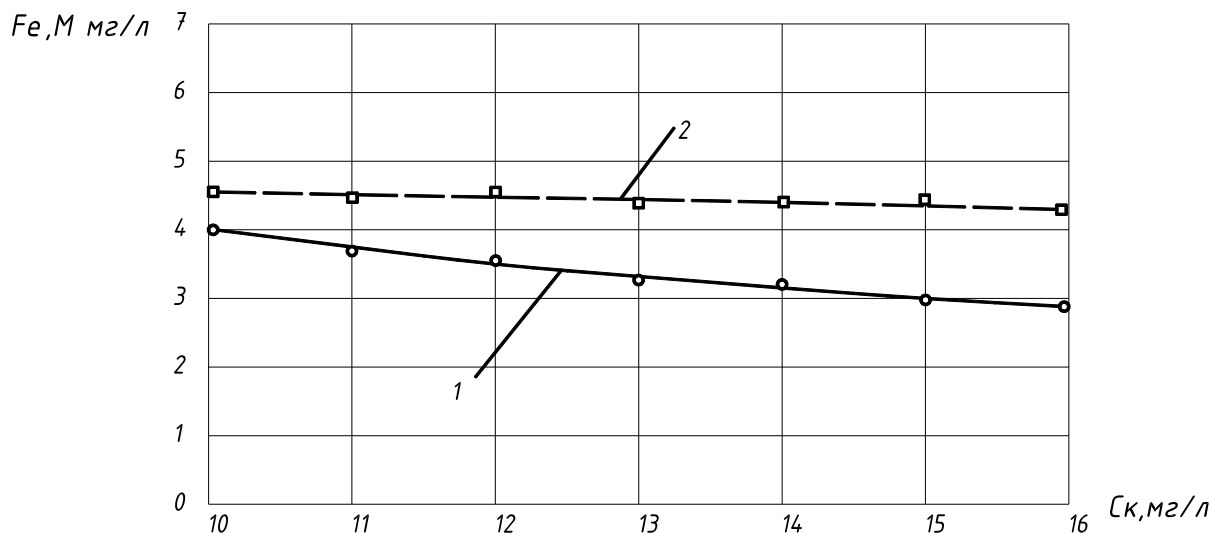


Рис.3.6. Графики зависимостей остаточного содержания железа (1) и взвешенных веществ (2) в воде после осветлительного фильтра от концентрации растворенного кислорода в ЭГДУ

На втором этапе исследований, осуществляемых на лабораторной установке № 2, производилось сравнение эффективности очистки при использовании различных типов коагулянтов. В качестве минеральных коагулянтов применялись сернокислый алюминий и полиоксихлорид алюминия (ПОХА), в качестве органических – катионный коагулянт FL-45С, являющийся аналогом коагулянта полиДАДМАХ, анионный флокулянт AN 945 и катионный флокулянт FO 4240. Реагенты вводились в воздушный патрубок эжектора 17 насосом-дозатором 6 (см.рис.3.2). Время смешения реагентов с водой составляло 12-15 секунд. Эксперименты проводились с 20%-й рециркуляцией водовоздушной смеси в ЭГДУ и 20%-й рециркуляцией воды без доступа воздуха (гидравлическое перемешивание). Во втором случае на воздушный патрубок эжектора устанавливалась специальная насадка, позволяющая вводить реагенты, но не пропускающая воздух. Обработанная реагентами вода после двухступенчатой очистки на контактном и осветлительном фильтрах анализировалась на содержание в ней железа. Графики зависимостей

остаточных концентраций железа в очищенной воде от доз реагентов представлены на рис.3.7 и 3.8. Во всех экспериментах содержание железа в исходной воде было в пределах 5,1-5,2 мг/л.

При использовании минеральных коагулянтов (см. рис.3.7) наблюдалось плавное снижение остаточного железа при увеличении доз вводимых реагентов. При дозах реагентов выше 20 мг/л происходила стабилизация эффекта очистки, который достигал 84% для $Al_2(SO_4)_3$ (остаточное содержание железа 0,8 мг/л) и 92 % для ПОХА (остаточное содержание железа 0,4 мг/л). При поступлении эжектируемого воздуха в 20%-й рециркуляционный поток ЭГДУ наблюдалось улучшение эффекта очистки и снижение остаточных концентраций железа в очищенной воде после осветлительного фильтра до 0,65 мг/л для $Al_2(SO_4)_3$ и до 0,3 мг/л для коагулянта ПОХА. При 35%-й рециркуляции водовоздушной смеси в ЭГДУ результаты очистки практически не улучшались. Что касается работы контактных фильтров, то во всех случаях эффективность их работы составляла в зависимости от дозы коагулянта от 3-5 до 30-35%.

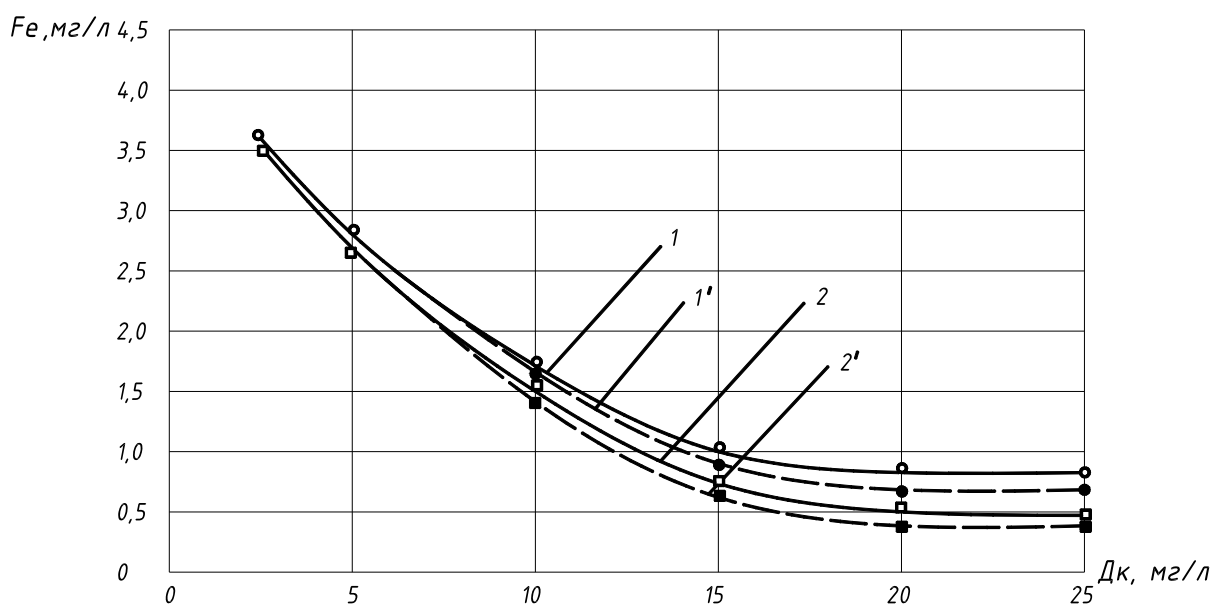


Рис.3.7. Графики зависимостей остаточного содержания в воде железа от доз минеральных коагулянтов:
 1 – при использовании $Al_2(SO_4)_3$; 2 – при использовании ПОХА,
 1' и 2' – то же при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси в ЭГДУ

При использовании органических реагентов (см/ рис.3.8) имелся ярко выраженный оптимум для доз вводимых реагентов. При увеличении дозировки реагентов от 0,05 до 0,25-0,27 мг/л наблюдалось уменьшение концентраций остаточного железа в воде до 1,3 мг/л для FL-45 С и до 0,85 мг/л для FO 4240. Далее при увеличении доз реагентов от 0,25 до 0,5 мг/л и выше эффект очистки ухудшался. Использование воздушных пузырьков при 20%-й рециркуляции потока в ЭГДУ улучшало конечный эффект очистки, при этом концентрация остаточного железа была на уровне 1,15 мг/л для FL-45С и 0,75 мг/л для FO 4240 при оптимальных дозах 0,25-0,27 мг/л. Что касается использования анионного флокулянта AN 945, то его применение оказалось малоэффективным по сравнению с катионными органическими реагентами ($Fe_{ост}=1,7-1,8$ мг/л). Это может быть объяснено тем фактором, что железоорганические комплексы, находящиеся в подземной воде, имели общий отрицательный заряд гидрозолей.

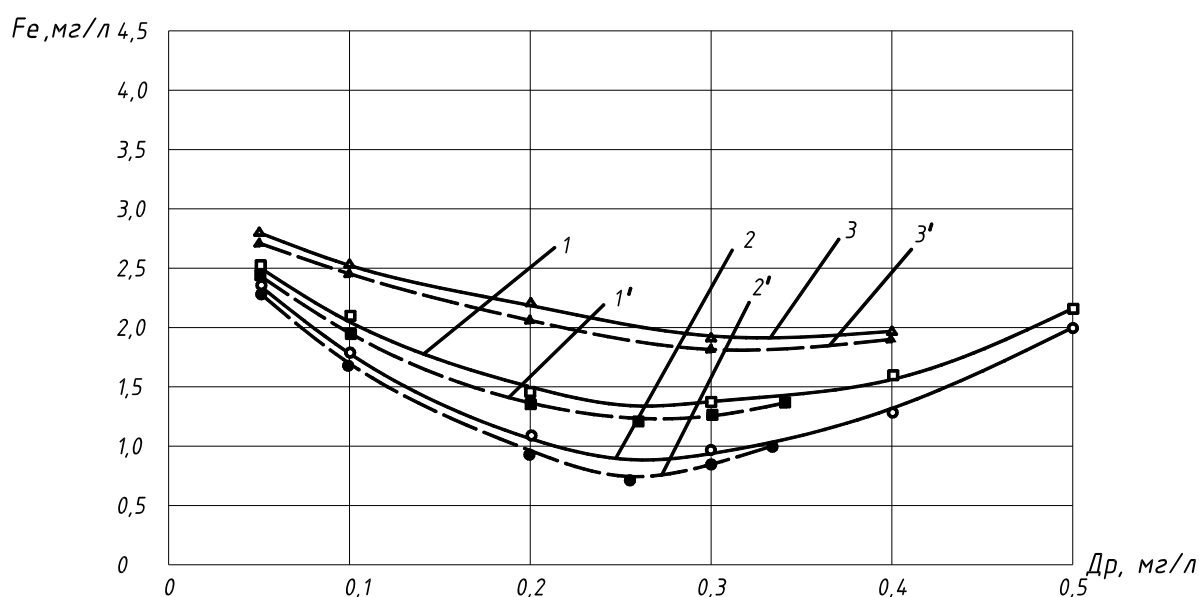


Рис.3.8. Графики зависимостей остаточного содержания в воде железа от доз органических реагентов:
 1 – при использовании FL-45 С; 2 – при использовании FO 4240;
 3 – при использовании AN-945; 1', 2' и 3' – то же при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси в ЭГДУ

Таким образом, использование органических реагентов типа FL и FO в значительно меньших дозах по сравнению с минеральными коагулянтами позволяет достичь одинакового эффекта очистки воды от железа.

При использовании органических коагулянтов эффективность работы контактных фильтров составляла в зависимости от дозы коагулянта от 10-13 до 32-36%.

На третьем этапе экспериментов, проводимых на лабораторной установке № 2, исследовалось влияние электрического поля, создаваемого в ЭГДУ, на кинетику очистки подземной воды при ее реагентной обработке. В качестве реагентов использовались органические реагенты FL-45 С и FO 4240, а также минеральный коагулянт ПОХА, которые вводились в воздушный патрубок эжектора при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси. Исследовалось два варианта наложения электрического поля на поток водовоздушной смеси в ЭГДУ (см. рис.3.2):

- 1) центральный стержень 8 – анод, корпус 3 – катод;
- 2) центральный стержень 8 – катод, корпус 3 – анод.

Площадь поверхности центрального стержня составляла $S_1=0,9 \cdot 10^{-2}$ м², площадь внутренней поверхности ЭГДУ $S_2=0,4$ м². Напряжение на клеммах источника постоянного тока 7 варьировалось от 12 до 48 В, удельное количество электричества при расходе пропускаемой воды через ЭГДУ 1,8 м³/ч соответственно изменялось в пределах $q=2,4-8,3 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³. Дозы вводимых органических реагентов изменялись от 0,05 до 0,3 мг/л. Результаты экспериментов по оценке влияния электрического поля ЭГДУ на конечный эффект очистки воды от железа двухступенчатым фильтрованием при использовании органических реагентов представлены на рис. 3.9 и 3.10. Содержание железа в исходной воде во всех экспериментах данного этапа находилось в пределах 4,8-4,9 мг/л. Так как при первом варианте наложения электрического поля роль анодного участка выполнял центральный стержень, а катодного участка – корпус ЭГДУ, то соответственно площади анодного и катодного участков были равны: $S_a=0,9 \cdot 10^{-2}$ м² и $S_k=0,4$ м². Плотность тока на аноде изменялась от 4,5 до 16 А/м² при увеличении напряжения от 12 до 48 В.

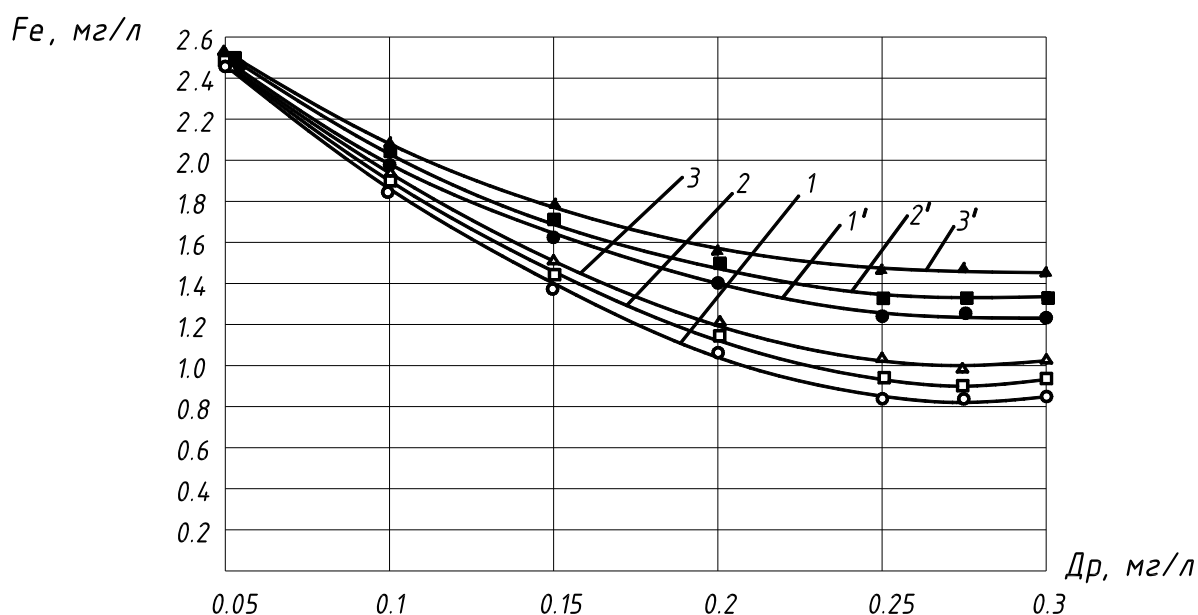


Рис.3.9. Графики зависимостей остаточного содержания в воде железа от доз органических реагентов при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси и наложении электрического поля в ЭГДУ с анодной поляризацией центрального стержня ($S_a=0,9 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$, $S_k=0,4 \text{ м}^2$):
 1 и 1' – соответственно для FO 4240 и FL-45 С при $U=12 \text{ В}$, $q=2,3 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$;
 2 и 2' – то же при $U=24 \text{ В}$; $q=4,5 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$;
 3 и 3' – то же при $U=48 \text{ В}$; $q=8,0 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$

Дальнейшее увеличение напряжения (свыше 48 В) в экспериментах не производилось, так как это могло привести к увеличению плотностей тока до критических значений (более 20 А/м²), приводящих к быстрому разрушению анода в водной среде. Как видно из графика (см. рис.3.9), анодная поляризация центрального стержня ЭГДУ приводила к ухудшению качества очистки воды по сравнению с результатами, полученными без наложения электрического поля (см.рис.3.8). При этом с увеличением напряжения на электродах ухудшалось качество очистки воды по соединениям железа. Например, для коагулянта FL-45 С при $D_p=0,27-0,3 \text{ мг/л}$ увеличение напряжения на электродах ЭГДУ с 12 до 48 В привело к повышению концентраций остаточного железа в фильтрате от 1,22 до 1,43 мг/л, а для флокулянта FO 4240 при $D_k=0,27 \text{ мг/л}$ – к повышению концентраций остаточного железа от 0,81 до 1,0 мг/л.

При втором варианте наложения электрического поля в ЭГДУ площадь катодного участка (центрального стержня) составляла $S_k=0,9 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$, а площадь анодного участка (корпуса) составляла 0,4 м². Плотность тока на катоде изменялась от 4,8 до 16,3 А/м² при увеличении

напряжения на электродах от 12 до 48 В. В данном варианте наблюдалось улучшение эффекта очистки по сравнению с данными экспериментов, полученными без наложения электрического поля практически во всем диапазоне доз реагентов и значений напряжения на электродах (см. рис.3.10).

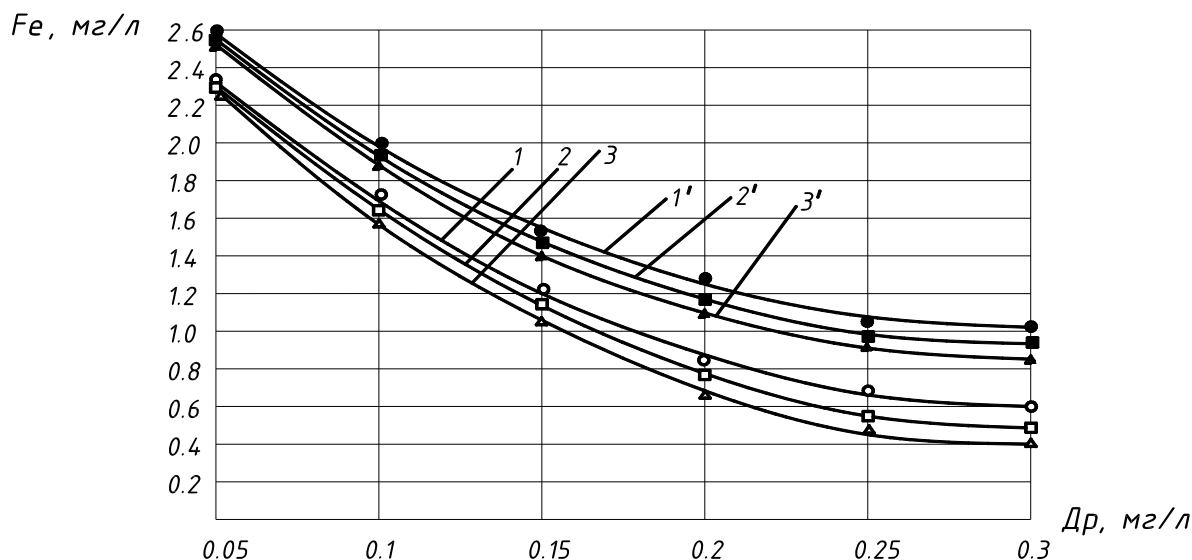


Рис.3.10. Графики зависимостей остаточного содержания в воде железа от доз реагентов при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси и наложении электрического поля в ЭГДУ с катодной поляризацией центрального стержня ($S_a=0,4 \text{ м}^2$, $S_k=0,9 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$):

1 и 1' – соответственно для FO 4240 и FL-45 С при $U=12 \text{ В}$, $q=2,4 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$;
 2 и 2' – то же при $U=24 \text{ В}$; $q=4,6 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$;
 3 и 3' – то же при $U=48 \text{ В}$; $q=8,3 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$

Наиболее значимые результаты были достигнуты при напряжении на электродах 48 В и удельном количестве электричества $q=8,3 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$. Так, для коагулянта FL-45С при дозе 0,3 мг/л остаточная концентрация железа в фильтрате, отбираемом из трубопровода 14 (см. рис.3.2), составила 0,83-0,84 мг/л, а для флокулянта FO 4240 при дозе 0,27-0,3 мг/л остаточное содержание железа было в пределах 0,4 мг/л. При дальнейшем увеличении доз органических реагентов эффект очистки воды от железа не наблюдался. Таким образом, наложение электрического поля в ЭГДУ по схеме «катод (центральный стержень) – анод (корпус)» при использовании 20%-й рециркуляции водовоздушного потока позволило активизировать действие органических реагентов и достичь эффекта очистки воды от железа 83,2-91,8% при вводимых дозах до 0,3 мг/л. Эффективность работы контактных фильтров при этом изменялась от 11-

14 до 33-38%, в зависимости от дозы коагулянта и величин напряжения на электродах ЭГДУ.

В экспериментах по введению в обрабатываемую воду минерального коагулянта ПОХА (с 20%-й рециркуляцией водовоздушного потока в ЭГДУ) при увеличении доз коагулянта наблюдалось стабильное снижение остаточного железа в фильтрате, которое было наиболее значимо при катодной поляризации центрального стержня ЭГДУ (рис.3.11). Наилучшие результаты по эффективности удаления железа ($Fe_{ост}=0,22$ мг/л, эффект очистки 95,5%) были получены при дозах коагулянта $D_k=25$ мг/л и удельном расходе электричества $q=8,3 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³. При дальнейшем увеличении $D_k > 25$ мг/л улучшение эффекта очистки не наблюдалось. Увеличение удельного расхода электричества свыше $8,3 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³ при дальнейшем возрастании напряжения на центральном стержне ЭГДУ также не привело к улучшению эффекта дальнейшей очистки воды от соединений железа.

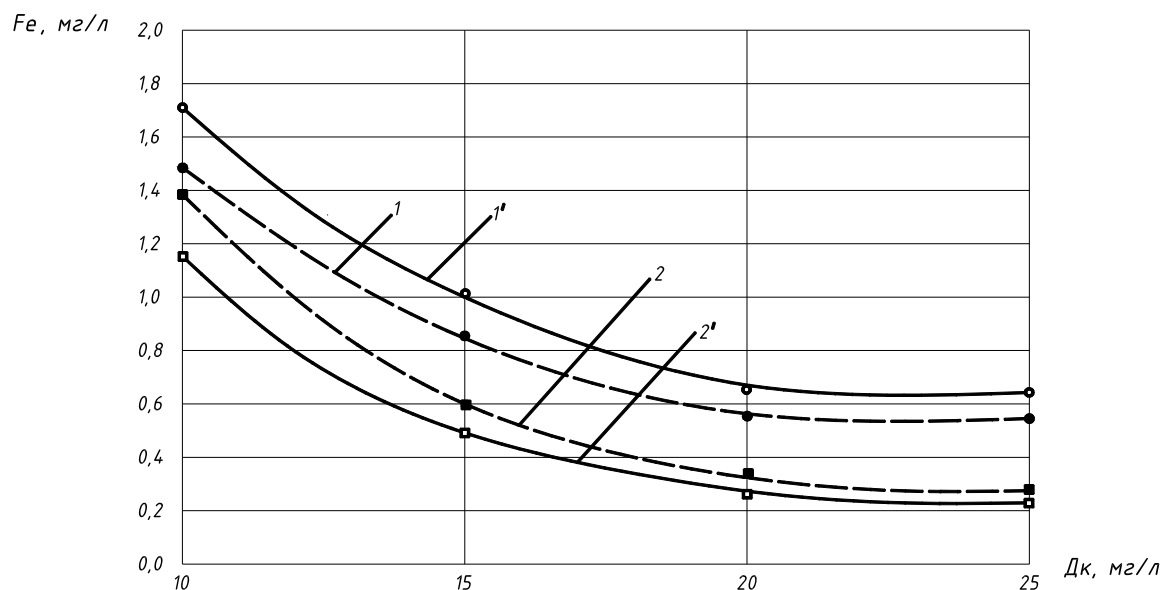


Рис. 3.11. Графики зависимостей остаточного содержания в воде железа от доз коагулянта ПОХА при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси и наложении электрического поля в ЭГДУ с анодной и катодной поляризацией центрального стержня:
 1 и 1' – соответственно при $U=12$ В, $q=2,3 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³ и при $U=48$ В, $q=8,0 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³ ($S_k=0,4$ м², $S_a=0,9 \cdot 10^{-2}$ м²);
 2 и 2' – соответственно при $U=12$ В, $q=2,4 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³ и при $U=48$ В, $q=8,3 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³ ($S_a=0,4$ м², $S_k=0,9 \cdot 10^{-2}$ м²)

Анодная поляризация центрального стержня ЭГДУ, напротив, как и в случае использования органических реагентов ухудшала качество очистки природной воды по соединениям железа.

Как видно из сравнения графиков, приведенных на рис. 3.10 и 3.11, использование минерального коагулянта ПОХА увеличивает глубину очистки воды от железоорганических комплексов по сравнению с применением органических катионных реагентов, однако, не позволяет достичь требований, предъявляемых к добавочной воде ТЭЦ ($Fe_{ост, тр} \leq 0,15$ мг/л).

На четвертом этапе лабораторных экспериментов были изучены возможности уменьшения доз минерального коагулянта ПОХА и улучшения качества очистки воды при его совместном использовании с органическими реагентами АН 945 и ФО 4240, выполняющими роль флокулянтов. Ввод реагентов осуществляется в двух точках (см.рис.3.2):

- коагулянта ПОХА – в воздушный патрубок эжектора;
- флокулянтов АН 945 и ФО 4240 – в трубопровод водовоздушной смеси после ЭГДУ.

Содержание железа в исходной воде в течение экспериментов было в пределах 5,1-5,3 мг/л. Дозы коагулянта ПОХА варьировались в пределах 10-17,5 мг/л, дозы флокулянтов АН 945 и ФО 4240 – от 0,1 до 0,2 мг/л. Результаты экспериментальных данных приведены на рис.3.12. Как видно из графиков, наилучшие результаты очистки воды от железа после реагентной обработки и двухступенчатого фильтрования были достигнуты при дозах ПОХА $D_k=15-17$ мг/л с добавлением флокулянта ФО 4240 с дозами $D_p=0,15-0,2$ мг/л ($Fe_{ост}=0,12-0,14$ мг/л, эффект очистки 97,3%). При дальнейшем увеличении доз ФО 4240 эффект очистки воды от железа практически не повышался.

Использование анионного флокулянта АН 945 приводило к ухудшению качества очистки воды от железа (кривые 1 и 2, рис.3.12), что позволяет сделать вывод о нецелесообразности его использования при очистке природных вод, содержащих железоорганические комплексы.

На рис.3.13 и 3.14 представлены графики зависимостей изменения мутности и перманганатной окисляемости подземной воды от доз коагулянта ПОХА при его совместном применении с катионным флокулянтом ФО 4240. Из графиков на рис.3.13 видно, что при дозах коагулянта ПОХА $D_k=17-17,5$ мг/л совместно с ФО 4240 в дозах $D_p=0,15-0,2$ мг/л достигается уменьшение мутности воды с 16-17 до 1 мг/л и менее, что соответствует требованиям, предъявляемым к добавочной воде ТЭЦ ($M_{ост,тр} \leq 1$ мг/л).

Использование коагулянта ПОХА в тех же дозах, но с меньшим количеством флокулянта ФО 4240 ($D_p=0,1$ мг/л) позволяет достичь мутности очищенной воды менее 1,5 мг/л.

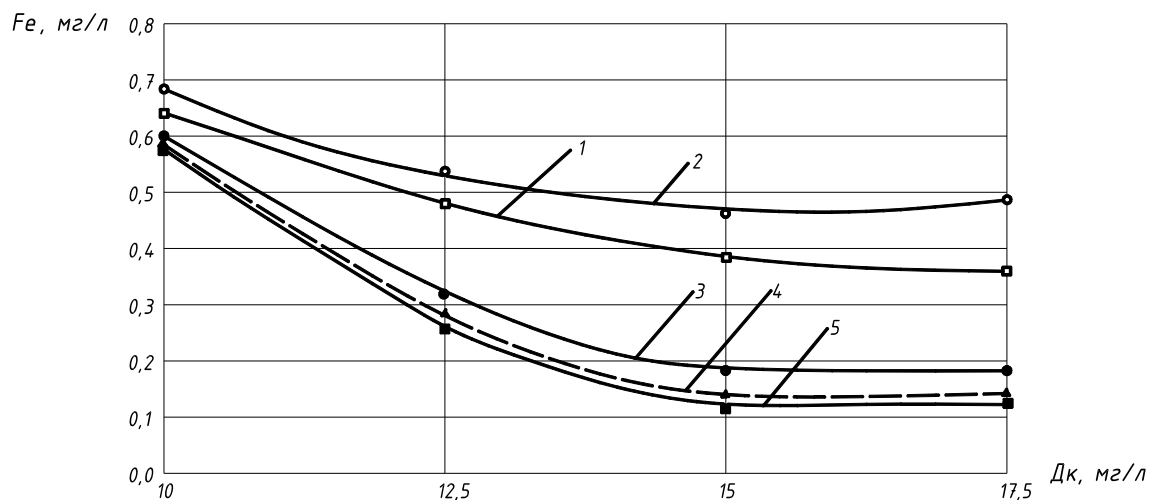


Рис.3.12. Графики зависимостей остаточного содержания в воде железа от доз коагулянта ПОХА при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси, катодной поляризации центрального стержня ЭГДУ и добавлении различных доз D_p органических реагентов:
1 и 2 – АН 945 соответственно при $D_p=0,1$ и $0,2$ мг/л;
3, 4 и 5 – ФО 4240 соответственно при $D_p=0,1$; $0,15$ и $0,2$ мг/л

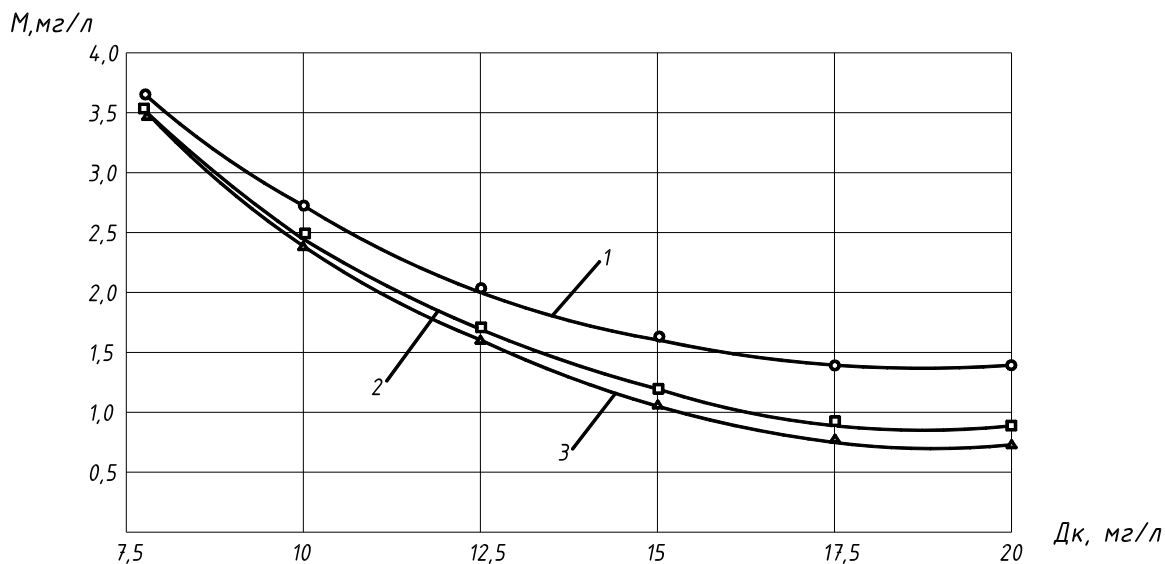


Рис.3.13. Графики зависимостей остаточной мутности воды при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси и катодной поляризации центрального стержня ЭГДУ от доз коагулянта ПОХА при добавлении различных доз D_p реагента ФО 4240;
1 – $D_p=0,1$ мг/л;
2 – $D_p=0,15$ мг/л; 3 – $D_p=0,2$ мг/л

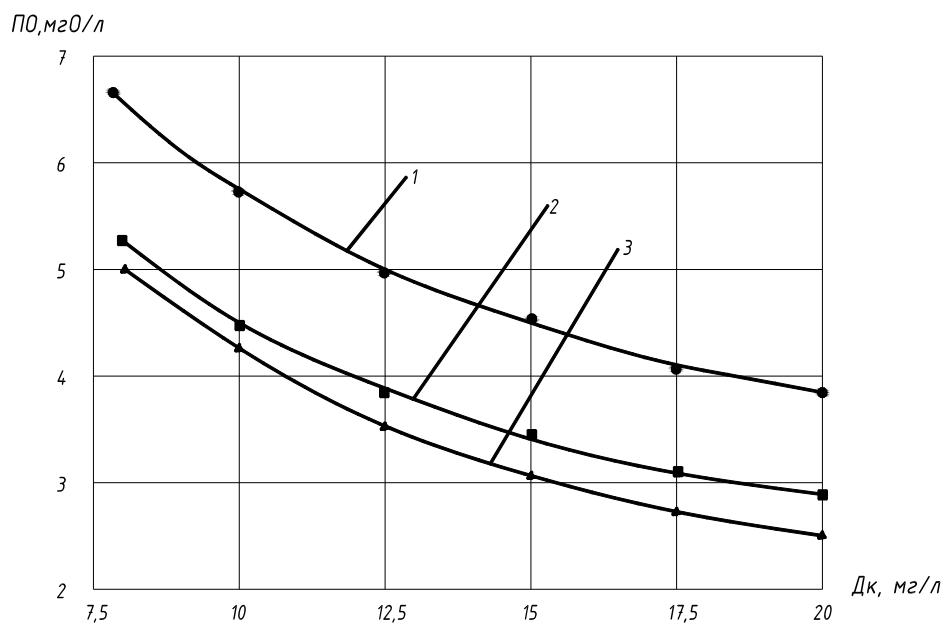


Рис.3.14. Графики зависимостей остаточной перманганатной окисляемости воды при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси и катодной поляризации центрального стержня ЭГДУ от доз коагулянта ПОХА при добавлении различных доз D_p реагента ФО 4240:
 1 – $D_p=0,1$ мг/л; 2 – $D_p=0,15$ мг/л; 3 – $D_p=0,2$ мг/л

Графики на рис.3.14 показывают, что при дозах коагулянта ПОХА и флокулянта ФО 4240 соответственно $D_k=16-17$ мг/л и $D_p=0,2$ мг/л достигается снижение перманганатной окисляемости подземной воды после двухступенчатого фильтрования с 8-9 до 3 мгО/л и менее, что соответствует требованиям, предъявляемым к добавочной воде ТЭЦ ($PO_{ост.тр} \leq 3$ мгО/л). Требования по перманганатной окисляемости для подпиточной воды достигаются при дозах коагулянта и флокулянта соответственно $D_k=20$ мг/л и $D_p=0,15$ мг/л.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что включение в схему очистки подземной воды ЭГДУ с 20%-й рециркуляцией водовоздушной взвеси и катодной поляризацией центрального стержня при удельном расходе электричества $q=8,3 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³ и совместном использовании коагулянта ПОХА и флокулянта FL 4240 соответственно в дозах $D_k=17-17,5$ мг/л и $D_p=0,2$ мг/л позволяет достичь требуемых показателей качества очистки добавочной воды ТЭЦ от органических форм железа ($F_{ост.тр} \leq 0,15$ мг/л), мутности ($M_{ост.тр} \leq 1$ мг/л), перманганатной окисляемости ($PO_{ост.тр} \leq 3$ мгО/л). Кроме того, при таких дозах реагентов цветность воды снижается с 20 до 5 град. Совместное

использование коагулянта ПОХА и флокулянта FO 4240 в дозах соответственно $D_k=17-17,5$ мг/л и $D_p=0,1$ мг/л обеспечивает глубину очистки подземной воды до требований, предъявляемых к подпиточной воде теплофикационных сетей как по железу ($Fe_{ост.тр} \leq 0,3$ мг/л), так и по значениям остаточной мутности ($M_{ост.тр} \leq 1,5$ мг/л) и перманганатной окисляемости ($PO_{ост.тр} \leq 5$ мгО/л).

3.3. Оценка достоверности полученных экспериментальных данных. Разработка математической модели процесса удаления железоорганических комплексов из воды реагентным методом с использованием ЭГДУ

Достоверность полученных экспериментальных результатов оценивалась по их воспроизводимости, полученной в трех сериях опытов. Повторение опытов производилось в одинаковых условиях.

При оценке достоверности экспериментальных данных вычислялись следующие показатели:

1. Среднеарифметическое значение определяемого параметра X_i при числе повторенных опытов $n=3$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^3 X_i}{n}. \quad (3.6)$$

2. Величина отклонения для данного измерения

$$a_i = X_i - \bar{X}. \quad (3.7)$$

3. Величина среднеквадратичной ошибки серии опытов

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 a_i^2}{n-1}}. \quad (3.8)$$

4. Ошибка репрезентативности серии опытов

$$m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (3.9)$$

5. Погрешность серии опытов с числом степеней свободы $f=n-1=2$ при требовании надежности измерений $\beta=0,95$ и показателе надежности (стандартном значении критерия Стьюдента) $T=3,2$

$$\Delta = m \cdot T . \quad (3.10)$$

6. Коэффициент вариации серии опытов, %

$$K_v = \frac{100\sigma}{\bar{X}} . \quad (3.11)$$

Коэффициент вариации во всех случаях не превышал значения 5%, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Графики изменения концентрации железа в подземной воде, прошедшей реагентную обработку коагулянтом ПОХА совместно с органическим флокулянтom ФО 4240 при 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси под избыточным давлением в ЭГДУ с катодной поляризацией центрального стержня, весьма корректно описываются уравнениями:

$$C_k = \ln(aD_k^2 + b \cdot D_k + d); \quad (3.12)$$

$$a = 1,2 \cdot 10^{-4} / D_p + 0,0068; \quad (3.13)$$

$$b = 0,2D_p - 0,31; \quad (3.14)$$

$$d = -2,1 \cdot D_p + 4,01, \quad (3.15)$$

где C_k – концентрация общего железа (мг/л) в подземной воде после двухступенчатой очистки на контактном и осветлительном фильтрах;

D_k – доза коагулянта ПОХА (от 0 до 17,5 мг/л);

D_p – доза органического катионного флокулянта ФО 4240 (от 0,1 до 0,2 мг/л).

Оценка адекватности математической модели производилась по критерию Фишера. Проведенный анализ показал, что полученная математическая модель адекватно описывает процесс удаления железа.

Выводы:

1. Безреагентный метод глубокой аэрации воды с последующим фильтрованием не позволяет достичь необходимого качества ее очистки для ТЭЦ по содержанию железа, мутности и перманганатной окисляемости. Удаление железоорганических соединений и взвешенных веществ до уровня, установленного технологическими требованиями для добавочной и подпиточной воды ТЭЦ, может быть достигнуто только при использовании реагентных методов обработки исходной подземной воды с последующим двухступенчатым фильтрованием.

2. Дополнительная рециркуляция водовоздушной смеси в корпусе ЭГДУ под избыточным давлением $5,0 \cdot 10^5$ Па приводит к уменьшению остаточных концентраций железа в очищенной воде в 1,2-1,6 раза по сравнению с обычным гидравлическим способом смешения реагентов как для минеральных, так и для органических коагулянтов, при этом оптимальные значения степени рециркуляции находятся в пределах от 18 до 22% от общего расхода обрабатываемой воды.

3. Наложение поля постоянного электрического тока в ЭГДУ с центральным катодом при использовании 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси позволяет достичь активации действия органических реагентов и неорганических коагулянтов и приводит к увеличению эффекта удаления железа из подземной воды при ее двухступенчатом фильтровании: до 91,8% – для органических реагентов серии ФО и до 95,5% – для минеральных коагулянтов (ПОХА) при концентрациях железа в исходной воде 4,8-4,9 мг/л. Наиболее значимые результаты по очистке воды от железа получены при удельном расходе электричества $q=8,3 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³ и катодной поляризации центрального стержня ЭГДУ.

4. Совместное использование минерального коагулянта ПОХА в дозах 17-17,5 мг/л и катионного флокулянта ФО 4240 в дозах 0,2 мг/л с предварительной активацией коагулянта в ЭГДУ, включающей в себя 20%-ю рециркуляцию водовоздушной смеси и наложение электрического поля, позволяет достичь при двухступенчатой очистке подземной воды показателей, установленных технологическими требованиями для использования добавочной воды ТЭЦ по железу (менее 0,15 мг/л), мутности (менее 1 мг/л) и перманганатной окисляемости (менее 3 мгО/л) при содержании железоорганических комплексов в исходной воде до 5,3 мг/л, мутности до 18 мг/л и перманганатной окисляемости до 10 мгО/л.

5. Совместное использование ЭГДУ, коагулянта ПОХА и флокулянта ФО 4240 (в дозах соответственно 17-17,5 мг/л и 0,1 мг/л) обеспечивает глубину очистки подземной воды согласно требованиям, предъявляемым к подпиточной воде теплофикационных сетей по железу (менее 0,3 мг/л), остаточной мутности (менее 1,5 мг/л) и перманганатной окисляемости (менее 5 мгО/л).

6. Получена математическая модель, адекватно описывающая процесс удаления из подземной воды железоорганических комплексов реагентным методом, предусматривающим совместное использование неорганического коагулянта ПОХА и органического катионного флокулянта ФО 4240 с интенсификацией процесса коагуляции в ЭГДУ при рециркуляции водовоздушного потока под избыточным давлением и наложением электрического поля.

4. ТЕХНОЛОГИЯ РЕАГЕНТНОГО ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ПОДЗЕМНОЙ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭГДУ

4.1. Производственные испытания предлагаемой технологии и оценка её экономической эффективности

Практическое внедрение технологии реагентного обезжелезивания подземной воды с интенсификацией процесса коагуляции с помощью использования водовоздушной смеси для перемешивания реагентов и наложения электрического поля в ЭГДУ производилось на участке подготовки добавочной воды для паровых котлов ТЭЦ-3 г.Кузнецка, Пензенской области. В состав участка подготовки добавочной воды ($Q_{\text{час}}=50 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_{\text{сут}}=1000 \text{ м}^3/\text{сут}$) для паровых котлов входят дегазатор с деревянной хордовой насадкой, контактный резервуар, осветлительные фильтры с песчаной загрузкой, промежуточный резервуар, а также На-катионитовые фильтры первой и второй ступени (рис.4.1а). Общий вид фильтров участка водоподготовки показан на рис.4.2.

Опыт эксплуатации очистных сооружений участка подготовки добавочной воды ТЭЦ-3 показал, что безреагентная очистка подземной воды методом глубокой аэрации с последующим фильтрованием через слой песчаной загрузки является низкоэффективным методом, так как эффект удаления соединений железа составлял не более 40%.

Несмотря на высокий удельный расход воздуха в дегазаторе (20 м^3 на 1 м^3 воды) и время выдерживания аэрированной воды в контактном резервуаре не менее 40 мин, окисления железоорганических соединений в воде не происходило и концентрация остаточного железа в приемном резервуаре перед На-катионитовыми фильтрами составляла 2,9-3,3 мг/л при требуемой концентрации 0,15 мг/л. Повышенные концентрации органического железа негативно сказывались на работе На-катионитовых фильтров, вызывая зарастание загрузки и уменьшение ее обменной способности по ионам жесткости.

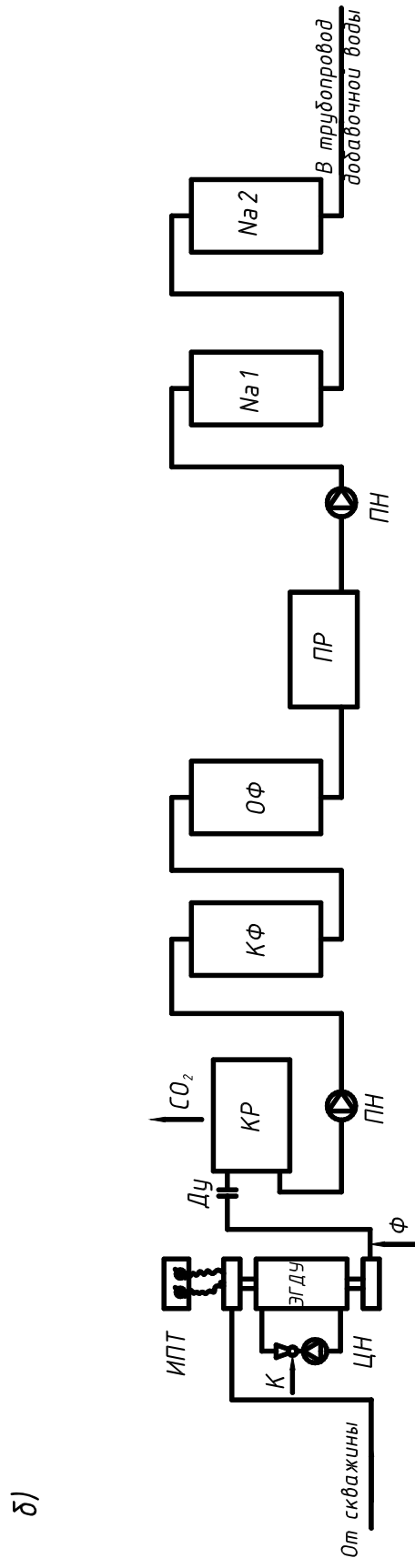
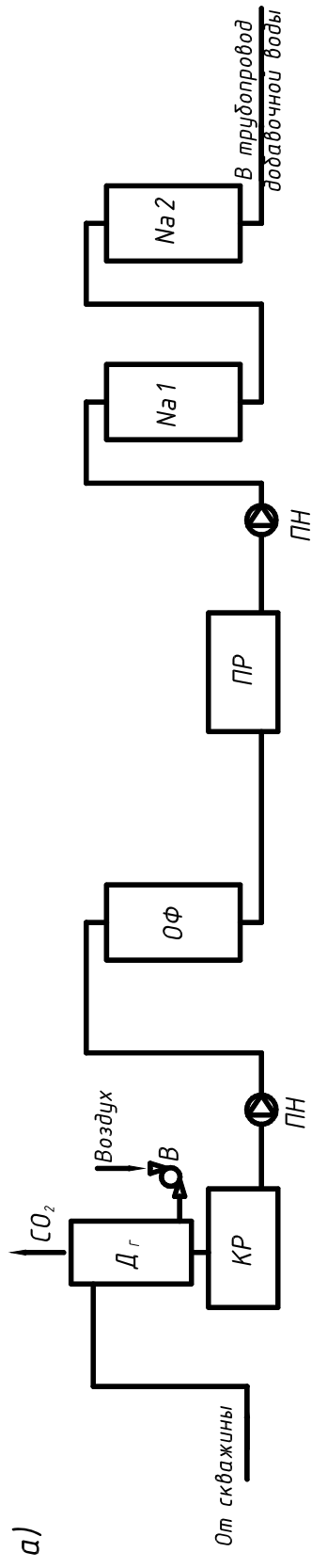


Рис.4.1. Технологические схемы подготовки добавочной воды для парогенераторов ТЭЦ:

а – до реконструкции; б – после реконструкции; Дг – дегазатор; В – вентилятор; КР – контактный резервуар; КФ – контактный фильтр; ОФ – осветлительный фильтр; ПР – промежуточный насос; ЦН – циркуляционный насос; ИПТ – источник постоянной тока; К, Ф – подвод коагулянта и флокулянта; ДУ – дроселирующее устройство

В результате проведения реконструкции в схеме очистки воды вместо дегазатора было установлено электрогидродинамическое устройство (ЭГДУ), выполняющее роль смесителя и узла активации процессов коагулирования железоорганических соединений и взвешенных веществ при введении реагентов (рис.4.1б). ЭГДУ было оборудовано рециркуляционной линией с насосом и эжектором для приготовления водовоздушной смеси. Электрическое поле в ЭГДУ создавалось за счет использования источника постоянного тока $U=48$ В. В качестве коагулянта применялся полиоксихлорид алюминия (ПОХА) с дозой $D_k=17,5$ мг/л, а в качестве флокулянта – ФО 4240 с дозой $D_p=0,2$ мг/л. Дозирование реагентов производилось в двух точках.

Для ввода коагулянта использовался воздушный патрубок эжектора рециркуляционной линии ЭГДУ, для ввода флокулянта – тройник на трубопроводе отвода водовоздушной смеси от ЭГДУ (перед дросселирующим устройством). Циркуляционный насос имел производительность $Q_{\text{цн}}=10$ м³/ч и напор 50 м. При коэффициенте эжекции $K_e=1$ расход воздуха, поступающий в ЭГДУ вместе с рециркуляционным потоком, также составлял 10 м³/ч, т.е. 20% от общего расхода обрабатываемой подземной воды. Давление воды на входе в ЭГДУ, создаваемое артезианским насосом, составляло $2 \cdot 10^5$ Па. Общий вид электрогидродинамического устройства показан на рис.4.3.

При реконструкции сооружений была произведена замена песчаной загрузки в осветлительных фильтрах на загрузку из вспененного полистирола с размером гранул 2,5-5 мм для контактных фильтров и 0,5-1,5 мм для осветлительных фильтров и высотой загрузки 1,5 м. Скорость фильтрования при расчетном режиме составляла 5-5,2 м/ч, отбор проб осуществлялся из промежуточного резервуара (см.рис.4.1б).

Данные, характеризующие качество очистки подземных вод до и после реконструкции очистных сооружений участка водоподготовки для паровых котлов ТЭЦ-3 г.Кузнецка, Пензенской области, представлены в табл. 4.1.



Рис.4.2. Общий вид фильтров на участке водоподготовки ТЭЦ-3 г.Кузнецка, Пензенской области



Рис.4.3. Общий вид ЭГДУ с рециркуляционными трубопроводами

Т а б л и ц а 4.1

**Результаты внедрения технологии реагентного обезжелезивания
подземной воды с использованием ЭГДУ**

Режим работы участка водо-подготовки	Показатели				
	концентрация железа в исходной воде, мг/л	концентрация железа после осветлительного фильтра, мг/л	эффект очистки, %	продолжительность фильтроцикла Na-катионитовых фильтров 1 ступени, ч	продолжительность фильтроцикла Na-катионитовых фильтров 2 ступени, ч
До реконструкции	4,8-5,7	2,7-2,9	44-49	8	120
После реконструкции с использованием ЭГДУ при $D_k=17,5$ мг/л и $D_p=0,2$ мг/л	4,9-5,2	0,15-0,17	96,5-97,1	24	192

Концентрация взвешенных веществ в осветленной воде при использовании органических флокулянтов была в пределах $C_{\phi}=0,8-1,2$ мг/л (эффект очистки 92,9-95,3%), в то время как до реконструкции мутность воды после осветлительных фильтров составляла $C_{\phi}=5-5,5$ мг/л (эффект очистки 67,6-71%). Наблюдалось также существенное различие в эффективности очистки воды до и после реконструкции по цветности (соответственно 28% и 40-45%) и перманганатной окисляемости (соответственно 32% и 58-65%). Основные технические характеристики ЭГДУ, используемого для обработки подземной воды для технологических нужд ТЭЦ-3, были следующие:

- ✓ производительность – 50-60 м³/ч;
- ✓ диаметр входного патрубка – 125 мм;
- ✓ диаметр входной камеры – 500 мм;
- ✓ диаметр центрального стержня – 38 мм;
- ✓ диаметр корпуса – 350 мм;
- ✓ высота корпуса – 1500 мм;
- ✓ подводимое (рабочее) напряжение – 48 В;

- ✓ сила тока – 3,8-4,3 А;
- ✓ плотность тока на катоде (центральном стержне) – 15,8-17,9 А/м²;
- ✓ плотность тока на аноде – 1,7-2,0 А/м²;
- ✓ удельный расход электричества – (6,0-6,4)·10⁻² А·ч/м³;
- ✓ время пребывания воды в ЭГДУ – 12-15 с.

Длительность фильтроцикла осветлительных фильтров с пенополистирольной загрузкой в среднем составила 12 часов, контактных фильтров – 36 часов. Промывка пенополистирольной загрузки осуществлялась нисходящим потоком чистой воды, накопленной в на-фильтровом пространстве. После проведенной реконструкции значительно увеличилась продолжительность фильтроцикла Na-катионитовых фильтров 1 степени (с 8 до 20-24 часов) и 2 степени (с 120 до 192 часов), что привело к сокращению расходов электроэнергии и реагентов на регенерацию.

По результатам производственных испытаний при подготовке добавочной воды для питания паровых котлов ТЭЦ-3 г.Кузнецка в качестве коагулянта был рекомендован полиоксихлорид алюминия с дозами 17-17,5 мг/л, а в качестве флокулянта – катионный органический полимер ФО 4240 с дозой 0,2 мг/л.

Технико-экономическое сравнение предложенного реагентного метода обезжелезивания подземной воды с использованием ЭГДУ было произведено наиболее перспективным в настоящее время сорбционно-окислительным методом, включающим коагуляцию воды с дозами реагента ПОХА 25 мг/л, механическую очистку на песчаных фильтрах, окисление фильтрата хлорсодержащими реагентами и сорбцию оставшихся загрязнений на фильтрах с активированным углем и дающим аналогичные показатели качества очищенной воды по соединениям железа.

Сравнение осуществляли по годовым эксплуатационным затратам на электроэнергию и реагенты, считая, что фонд зарплаты для персонала на обслуживание, затраты энергии на дозирование реагентов и амортизационные отчисления одинаковы по обоим методам очистки.

Годовые эксплуатационные затраты по окислительно-сорбционному методу обезжелезивания включают:

- затраты на коагулянт ПОХА при требуемом количестве 25 кг в сутки и стоимости 20 руб. за 1 кг

$$З_k = 25 \cdot 20 \cdot 365 = 182500 \text{ руб.};$$

- затраты на промывку двух осветлительных фильтров с песчаной загрузкой диаметром 2500 мм каждый. Количество промывок каждого фильтра в сутки – 3, расход воды на промывку одного фильтра – 280 м³/ч, время промывки – 10 мин. Тогда при мощности промывного насоса 18 кВт и общем времени промывки обоих фильтров за сутки – 1 час затраты на электроэнергию при промывке, исходя из стоимости 1 кВт·ч электроэнергии 1,8 руб. (в ценах 2005 г.), составят:

$$З_{пр}=18 \cdot 1,8 \cdot 1 \cdot 365=11826 \text{ руб.};$$

- затраты электроэнергии на приготовление в электролизере активного хлора для окисления железоорганических комплексов определяются, исходя из расхода электроэнергии 7 кВт·ч на 1 кг активного хлора, присутствующего в растворе гипохлорита натрия. При общем годовом расходе хлора 146 кг затраты электроэнергии

$$З_{хл}=7 \cdot 1,8 \cdot 146=1840 \text{ руб.};$$

- затраты на реагент (поваренную соль) при приготовлении раствора гипохлорита натрия определяются исходя из расхода 15 кг NaCl на 1 кг активного хлора и стоимости NaCl – 1,3 руб.

$$З_{пс}=15 \cdot 1,3 \cdot 146=2847 \text{ руб.};$$

- затраты на регенерацию двух фильтров с активным углем диаметром 2500 мм каждый. Регенерация предусматривает промывку фильтров острым паром с последующей обработкой раствором H₂SO₄. При количестве промывок каждого фильтра в месяц – 2, расходе пара на одну промывку каждого фильтра – 30 м³ и стоимости 1 м³ пара 35 руб. расходы на промывку

$$З_{ППР}=30 \cdot 35 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 12=50400 \text{ руб.};$$

- затраты на реагент (H₂SO₄) для регенерации фильтров с активированным углем при расходе кислоты на одну промывку каждого фильтра 1,5 кг и стоимости 1 кг H₂SO₄ 65 руб.

$$З_{к}=15 \cdot 65 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 12=4680 \text{ руб.};$$

- затраты на замену активированного угля 1 раз в год в фильтрах вследствие зарастания загрузки и потери ее адсорбционной способности, а также ее уноса при регенерации в объеме 15 м³ (7,5 м³ на каждый фильтр) и стоимости 1 м³ угля 9000 руб. составят:

$$З_{ay}=15 \cdot 9000=135000 \text{ руб.}$$

Таким образом, суммарные годовые эксплуатационные расходы по первому варианту составляют:

$$З_1 = З_k + З_{пр} + З_{хл} + З_{ис} + З_{ппр} + З_k + З_{ау} = 182500 + 11826 + 1840 + 2847 + 50400 + 4680 + 13500 = 386530 \text{ руб.}$$

Определяем годовые эксплуатационные затраты на предложенной реагентный метод обезжелезивания подземных вод с использованием ЭГДУ:

- затраты на электроэнергию, потребляемую рециркуляционным насосом ЭГДУ. При производительности насоса $Q=10 \text{ м}^3/\text{ч}$, напоре 50 м, мощности $N=4,0 \text{ кВт}$ затраты на электроэнергию составят:

$$З_{цн} = 4,0 \cdot 1,8 \cdot 24 \cdot 365 = 63072 \text{ руб.};$$

- затраты на электроэнергию для источника постоянного тока напряжением 48 В, силой тока 4,5 А и потребляемой мощностью 0,22 кВт

$$З_{ипт} = 0,22 \cdot 1,8 \cdot 24 \cdot 365 = 3469 \text{ руб.};$$

- затраты на реагент-флокулянт ФО 4240 при требуемом его количестве 0,2 кг в сутки и стоимости 120 руб. за 1 кг

$$З_{ф} = 0,2 \cdot 120 \cdot 365 = 8760 \text{ руб.};$$

- затраты на коагулянт ПОХА при требуемом его количестве 17 кг в сутки и стоимости 20 руб. за 1 кг

$$З_k = 17 \cdot 20 \cdot 365 = 124100 \text{ руб.}$$

Суммарные годовые эксплуатационные затраты по предложенному методу

$$З_2 = З_{цн} + З_{ипт} + З_{ф} + З_k = 63072 + 3469 + 8760 + 124100 = 199401 \text{ руб.}$$

Таким образом, годовой технико-экономический эффект от внедрения технологии реагентного обезжелезивания подземных вод с использованием электрогидродинамического устройства составляет:

$$Э = З_1 - З_2 = 386530 - 199401 = 187129 \text{ руб.}$$

Полученный экономический эффект определен в ценах 2010 г.

4.2. Рекомендации к проектированию и расчету устройств, входящих в состав технологической схемы

4.2.1. Электрогидродинамическое устройство

Электрогидродинамическое устройство используется в качестве смесителя при реагентной обработке воды, а также для интенсификации процесса коагуляции. Схема ЭГДУ показана на рис.4.4.

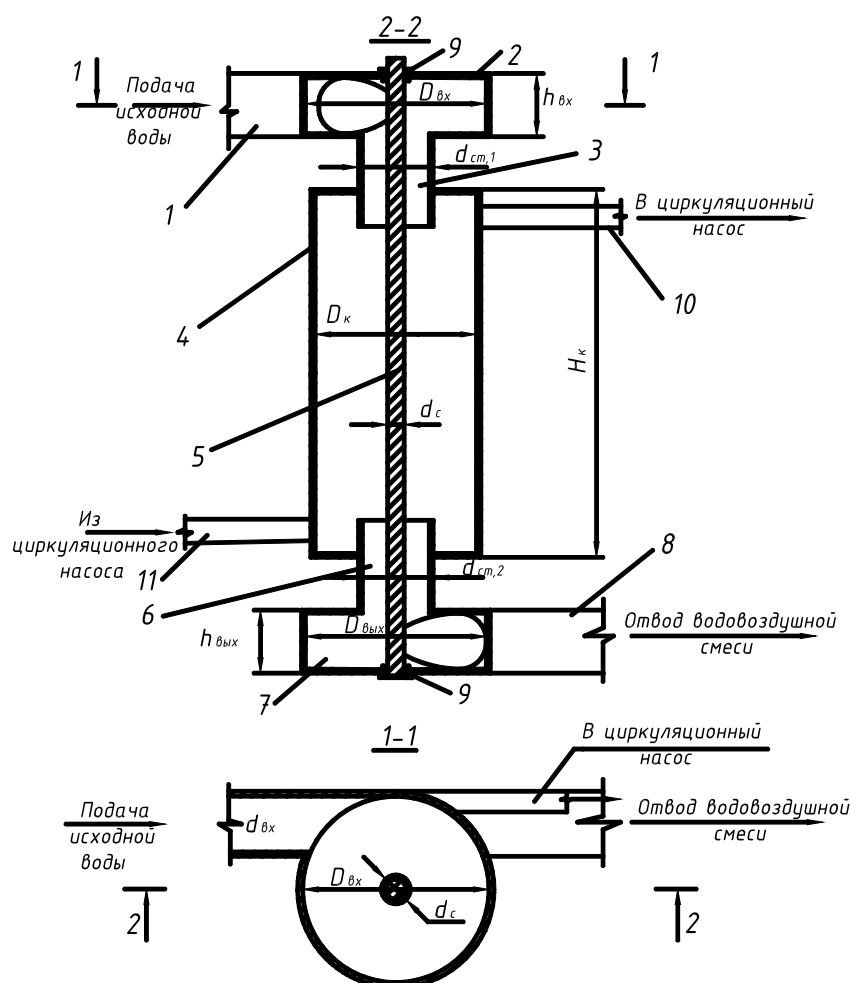


Рис.4.4. Расчетная схема электрогидродинамического устройства:
 1 – входной патрубок; 2 – входная камера; 3 – ствол входной камеры;
 4 – корпус; 5 – центральный стержень; 6 – ствол выходной камеры;
 7 – выходная камера; 8 – выходной патрубок; 9 – диэлектрические вставки;
 10 – всасывающая линия циркуляционного насоса;
 11 – нагнетательная линия циркуляционного насоса

При расчете ЭГДУ определяются диаметры патрубков и центрального стержня, а также размеры камер и корпуса. Диаметр входного патрубка, м, находим, исходя из скорости подачи исходной воды $V_{\text{вх}}=1,1-1,3$ м/с:

$$d_{\text{вх}} = \sqrt{\frac{4Q}{\pi V_{\text{вх}}}}, \quad (4.1)$$

где Q – расход обрабатываемой воды, м³/с.

Высота входной камеры принимается равной диаметру входного патрубка $h_{\text{вх}}=d_{\text{вх}}$. Диаметры входной камеры и ее ствола, м, определяются по соотношениям:

$$D_{\text{вх}} = (3 \div 4) \cdot d_{\text{вх}}; \quad (4.2)$$

$$d_{\text{ств.1}} = (1,2 \div 1,25) \cdot d_{\text{вх}}. \quad (4.3)$$

Размеры выходной камеры, диаметры ее ствола и выходного патрубка принимаются по равенствам: $D_{\text{вых}}=D_{\text{вх}}$; $h_{\text{вых}}=h_{\text{вх}}$; $d_{\text{ств.1}}=d_{\text{ств.2}}$; $d_{\text{вых}}=d_{\text{вх}}$. Диаметр центрального стержня (или трубы) d_c выбирается исходя из его площади контакта с водовоздушным потоком, обеспечивающей при удельном расходе электричества $q=(6 \div 8) \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³ плотность тока в пределах 16-18 А/м².

Диаметр камеры ЭГДУ, м, рассчитывается по соотношению

$$D_{\text{к}} = (0,7 \div 1,0) \cdot D_{\text{вх}}. \quad (4.4)$$

Высота камеры, м, при известном ее диаметре определяется, исходя из необходимости обеспечения требуемого времени смешения воды с реагентами $T_{\text{см}}=12-15$ с:

$$H_{\text{к}} = \frac{4Q \cdot T_{\text{см}}}{\pi D_{\text{к}}^2}. \quad (4.5)$$

4.2.2. Рециркуляционная линия

Подача циркуляционного насоса, м³/с, определяется как $Q_{\text{н}}=0,2Q$, напор $H_{\text{н}}$, м, зависит от давления воды $p_{\text{вх}}$ на входе в ЭГДУ:

$$H_{\text{н}} = (2 \div 2,5) \cdot 10^{-4} \cdot p_{\text{вх}}. \quad (4.6)$$

По величинам $Q_{\text{н}}=H_{\text{н}}$ подбирается марка насоса и мощность электродвигателя. Диаметр нагнетательной линии циркуляционного

насоса определяется исходя из скорости движения воды $V_{\text{вс}}=1,0-1,2$ м/с. Диаметр нагнетательной линии циркуляционного насоса имеет разные значения до и после эжектора и вычисляется по формулам (4.8)-(4.9).

На рециркуляционной линии ЭГДУ рекомендуется использовать высоконапорные эжекторы с отношением диаметра камеры смешения d_k к диаметру рабочего сопла $\frac{d_k}{d_c}=1,4-1,6$. Диаметр выходного сечения рабочего сопла эжектора, м, определяется по формуле

$$d_c = \frac{4Q_n}{3600\pi\varphi\sqrt{\frac{2\Delta P_p}{\rho}}}, \quad (4.7)$$

где Q_n – подача циркуляционного насоса, м³/ч;

φ – коэффициент скорости рабочего сопла, $\varphi=0,95$;

ΔP_p – расчетное давление перед эжектором, Па, принимается равным расчетному давлению в нагнетательном патрубке насоса;

ρ – плотность жидкости, $\rho \approx 1000$ кг/м³.

Схема эжектора, рекомендуемого к установке, представлена на рис. 4.5.

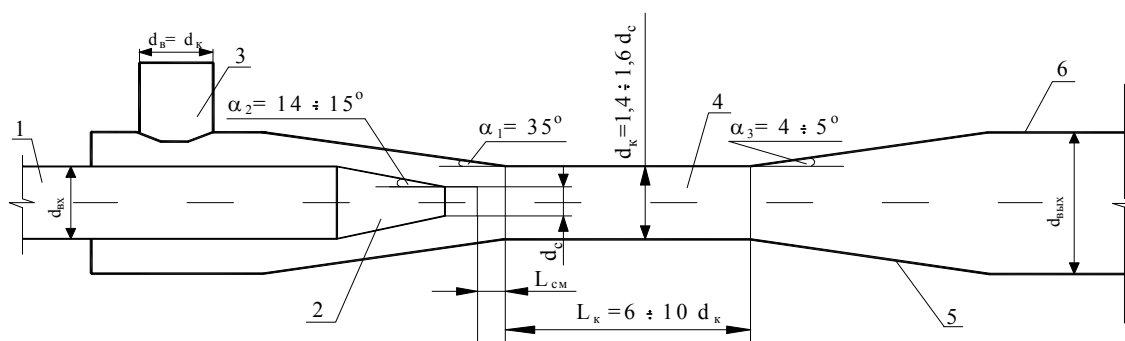


Рис.4.5. Схема эжектора:

1 – входной патрубок; 2 – рабочее сопло; 3 – воздушный патрубок; 4 – камера смешения; 5 – диффузор; 6 – выходной патрубок

Диаметр патрубка подвода смеси к эжектору, м:

$$d_{\text{вх}} = \sqrt{\frac{4Q_n}{3600\pi V_{\text{вх}}}}, \quad (4.8)$$

где $V_{\text{вх}}$ – расчетная скорость жидкости, во входном патрубке $V_{\text{вх}}=1,5-2,0$ м/с.

Диаметр патрубка, отводящего водовоздушную смесь из эжектора, м:

$$d_{\text{вых}} = \sqrt{\frac{4Q_{\text{н}}}{3600\pi V_{\text{вых}}}}, \quad (4.9)$$

где $V_{\text{вых}}$ – расчетная скорость смеси в выходном патрубке, $V_{\text{вых}}=0,7-0,9$ м/с.

Расстояние от рабочего сопла до камеры смешения, м, рекомендуется определять по формуле

$$L_{\text{ст}} = 1,43d_c \sqrt{0,083U + 0,76}, \quad (4.10)$$

где U – коэффициент эжекции – отношение объемов перекачиваемой через эжектор жидкости к объему эжектируемого воздуха:

$$U = \sqrt{\frac{2\varphi_2 - \frac{1}{\varphi_1^2} \frac{d_c^2}{d_{\kappa}^2} \frac{\Delta P_c}{\Delta P_p}}{(2 - \varphi_3^2) \frac{d_{\kappa}^2}{d_c^2}}}, \quad (4.11)$$

где $\varphi_1; \varphi_2; \varphi_3$ – соответственно коэффициенты скорости: рабочего сопла; камеры смешения; диффузора $\varphi_1=0,95; \varphi_2=0,975; \varphi_3=0,9$;
 $\Delta P_p; \Delta P_c$ – соответственно давления на входе и выходе из эжектора.

4.2.3. Контактный резервуар

Объем контактного резервуара рассчитывается на пребывание в нем воды в течение 30-40 минут [55]. Вместо контактного резервуара при наличии контактных фильтров можно устанавливать воздухоотделитель, рассчитанный на пребывание в нем воды в течение 3-5 мин при скорости движения потока 0,15-0,2 м/с.

4.2.4. Контактные фильтры

В качестве контактных фильтров используются напорные фильтры с загрузкой из пенополистирола высотой 1,5-2,0 м, размером гранул 2,5-5 мм. Расчетная скорость фильтрования – до 10 м/ч. Количество промывок – 3-4 в месяц. Суммарная площадь фильтров определяется по [52]. Количество фильтров – не менее 2.

4.2.5. Осветлительные фильтры

В качестве осветлительных фильтров используются напорные или безнапорные фильтры с плавающей загрузкой из вспененного полистирола. Высота загрузки фильтров 1,5-1,6 м, диаметр гранул 0,5-2,0 мм. Расчетная скорость фильтрования 5-6 м/ч. Интенсивность промывки 10-12 л/(с·м²), продолжительность промывки – 4-5 мин, относительное расширение загрузки от 20 до 30% [52]. Суммарная площадь фильтров определяется в соответствии с указаниями [59]. Число фильтров назначается с учетом того, чтобы при выключении одного фильтра на промывку скорости фильтрования на остальных увеличивались не более чем на 15-20%.

4.2.6. Дозирование реагентов

Ввод коагулянта ПОХА осуществляется в воздушный патрубок эжектора рециркуляционной линии ЭГДУ с дозами $D_k=17-17,5$ мг/л, ввод флокулянта ФО4240 – в напорный трубопровод воды после ЭГДУ с дозой $D_p=0,2$ мг/л.

Дозирование производится насосами-дозаторами, имеющими давление нагнетания не менее $2,5 \cdot 10^5$ Па.

Концентрация раствора коагулянта ПОХА при дозировании – 8-10%, флокулянта ФО 4240 – 0,5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа отечественных и зарубежных источников показано, что для удаления железоорганических комплексов из подземных вод предпочтителен реагентный метод очистки с использованием высокоэффективных минеральных алюминиевых коагулянтов типа ПОХА. Для интенсификации действия коагулянтов с высокой эффективностью могут быть использованы перемешивание реагентов с водовоздушной смесью в напорном режиме, добавление высокомолекулярных катионных флокулянтов серии ФО и наложение электрического поля, реализуемые с помощью электрогидродинамического устройства (ЭГДУ).

2. Установлено, что наложение постоянного электрического поля в ЭГДУ с катодной поляризацией центрального стержня при использовании 20%-й рециркуляции водовоздушной смеси позволяет существенно интенсифицировать действие минерального алюминиевого коагулянта ПОХА, вводимого с дозами до 25 мг/л, и достичь при двухступенчатом фильтровании через пенополистирольную загрузку повышения эффекта удаления железа до 95,5% при его содержании в исходной воде до 5 мг/л. Наиболее значимые результаты по очистке воды от железа получены при удельном расходе электричества от $6,0 \cdot 10^{-2}$ до $8,3 \cdot 10^{-2}$ А·ч/м³ и напряжении на электродах ЭГДУ $U=48$ В.

3. Экспериментально подтверждено, что совместное использование минерального коагулянта ПОХА в дозах 17-17,5 мг/л и катионного флокулянта ФО4240 в дозах 0,2 мг/л с предварительной активацией коагулянта в ЭГДУ, включающей в себя 20%-ю рециркуляцию водовоздушной смеси и наложение электрического поля, позволяет достичь при двухступенчатой очистке подземной воды показателей, установленных технологическими требованиями для использования добавочной воды ТЭЦ по железу (менее 0,15 мг/л), мутности (менее 1 мг/л) и перманганатной окисляемости (менее 3 мгО₂/л) при содержании железоорганических комплексов в исходной воде до 5,3 мг/л, мутности до 18 мг/л и перманганатной окисляемости до 10 мгО₂/л.

4. Получена математическая зависимость, адекватно описывающая процесс удаления из подземной воды железоорганических комплексов реагентным методом, предусматривающим совместное использование неорганического коагулянта ПОХА и органического катионного флокулянта ФО 4240 с интенсификацией процесса коагуляции в ЭГДУ

при рециркуляции водовоздушного потока под избыточным давлением и наложении электрического поля.

5. Разработана новая энергореагентосберегающая технология очистки подземных вод от трудноокисляемых комплексных органических форм железа. Внедрение новой технологии на участке водоподготовки ТЭЦ-3 г.Кузнецка, Пензенской области позволило получить годовой экономический эффект в размере более 187 тысяч рублей в ценах 2010 г.

6. Разработаны рекомендации по расчету и проектированию устройств, входящих в реагентосберегающую технологическую схему обезжелезивания подземных вод применительно к предприятиям теплоэнергетики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеева, Л.П. Оценка эффективности применения оксихлорида алюминия по сравнению с другими коагулянтами [Текст] / Л.П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – № 2.
2. Алексеева, Л.П. Очистка подземных вод городов Тюменского региона [Текст] / Л.П. Алексеева, В.Л. Драгинский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. – № 10.
3. Алексеева, Т.В. Разработка технологии очистки замазученных сточных вод ТЭЦ с использованием метода безнапорной флотации [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Т.В. Алексеева. – Пенза, 2003. – 24 с.
4. Андреев, С.Ю. Совершенствование безреагентных методов обезжелезивания подземных вод [Текст]: моногр. деп. в фондах ВИНТИ / С.Ю. Андреев [и др.]. – М.: ВИНТИ, 2001. – 112 с.
5. Андреев, С.Ю. Новый безреагентный метод обезжелезивания подземных вод [Текст] / С.Ю. Андреев, Б.М. Гришин, Т.В. Малютина // Экология в строительстве: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: ПДЗ, 2001.
6. Асс, Г.Ю. Обезжелезивание методом аэрофльтрации. [Текст] / Г.Ю. Асс, Б.Е. Трубецкой // Водоснабжение и санитарная техника. – 1985. – № 3.
7. Аюкаев, Р.И. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды [Текст] / Р.И. Аюкаев, В.З. Мельцер. – Л.: Стройиздат, 1985. – 132 с.
8. Бабенков, Е.Д. Очистка воды коагулянтами [Текст] / Е.Д. Бабенков. – М.: Недра, 1977. – 356 с.
9. Баранова, А.Г. Практикум по химии воды [Текст] / А.Г. Баранова, П.Р. Таубе. – Пенза: ПГАСА, 1997. – 114 с.
10. Броунштейн, Б.И. Физико-химические основы жидкостной экстракции [Текст] / Б.И. Броунштейн, А.С. Железняк. – М.: Химия, 1966.
11. Вейцер, Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод [Текст] / В.И. Вейцер, Д.М. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
12. Вихрев, В.Ф. Водоподготовка [Текст] / В.Ф. Вихрев, М.С. Шкроб. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
13. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии [Текст] / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975.

14. Герасимов Г.Н. Процессы коагуляции-флокуляции при обработке воды [Текст] / Г.Н. Герасимов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 3.
15. Гетманцев, С.В. Комбинированная технология производства высокоэффективных коагулянтов [Текст] / С.В. Гетманцев, В.С. Гетманцев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – № 9.
16. Гетманцев, С.В. Оценка эффективности применения различных типов коагулянтов для очистки волжской воды [Текст] / С.В. Гетманцев [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – № 9.
17. Глембоцкий, В.А. Флотация [Текст] / В.А. Глембоцкий, В.И. Клас-сен. – М.: Недра, 1973.
18. Дерягин, Б.В. Уточненная теория гомогенной конденсации и ее сравнение с опытом [Текст] / Б.В. Дерягин, А.В. Прохоров. – М.: ДАН СССР, 1972.
19. Дерягин, Б.В. Теоретические основы и контроль процессов флотации [Текст] / Б.В. Дерягин, С.С. Духин, Н.Н. Рулев. – М.: Недра, 1980.
20. Драгинский, В.Л. Очистка подземных вод от соединений железа, марганца и органических загрязнений [Текст] / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. – 1997. – № 12.
21. Духин, С.С. Электрофорез [Текст] / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1976.
22. Журба, М.Г. Очистка воды на зернистых фильтрах [Текст] / М.Г. Журба. – М.: Высшая школа, 1980. – 248 с.
23. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды [Текст] / А.К. Запольский, А.А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 203 с.
24. Зельдович Я.Б. К теории возникновения новой фазы. Кавитация [Текст] / Я.Б. Зельдович // ЖЭТФ. – 1942. – № 11.
25. Золотова, Е.Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода [Текст] / Е.Ф. Золотова, Г.Ю. Асс. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
26. Кафаров, В.В. Основы массопередачи [Текст] / В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1972.
27. Кафаров, В.В. Математическое моделирование основных процессов химических производств [Текст] / В.В. Кафаров, М.Е. Глебов. – М.: Высшая школа, 1991.
28. Киреев, В.А. Курс физической химии [Текст] / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975.

29. Клейтон, С. Эмульсии, их теория и теоретическое применение [Текст] / С. Клейтон. – М.: Иностранная литература, 1960.
30. Кокотов, Ю.А. Иониты и ионный обмен [Текст] / Ю.А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980. – 112 с.
31. Комарчев, М.Г. Безреагентный способ удаления железа из воды [Текст] / М.Г. Комарчев., Б.М. Нестеренко, Г.И. Николадзе // Водоснабжение и санитарная техника. – 1987. – № 8.
32. Коммунар, Г.М. Опыт внутрислоевого очищения подземных вод от железа [Текст] / Г.М. Коммунар [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 1997. – № 11.
33. Кройт, Г.Р. Наука о коллоидах. Т.1. Необратимые системы [Текст] / Г.Р. Кройт. – М.: Иностранная литература, 1955.
34. Кульский, Л.А. Очищение воды электрокоагуляцией [Текст] / Л.А. Кульский [и др.]. – К.: Будівельник, 1976. – 208 с.
35. Кульский, Л.А. Технология очищения природных вод [Текст] / Л. А. Кульский, П.П. Строкач. – К.: Вища школа, 1986. – 352 с.
36. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды [Текст] / Л.А. Кульский. – К.: Наукова думка, 1983. – 528 с.
37. Кутателадзе, С.С. Моделирование теплоэнергетического оборудования [Текст] / С.С. Кутателадзе, Д.Н. Ляховский, В.А. Пермьяков. – М.: Энергия, 1966.
38. Кутателадзе, С.С. Анализ подобия в теплофизике [Текст] / С.С. Кутателадзе. – Новосибирск: Наука, 1982.
39. Кутателадзе, С.С. Гидродинамика газожидкостных систем [Текст] / С.С. Кутателадзе, М.А. Стырикович. – М.: Энергия, 1976.
40. Лавров, Н.С. Практикум по коллоидной химии [Текст] / Н.С. Лавров. – М.: Высшая школа, 1983.
41. Мясников, И.Н. Новые конструкции сооружений для реагентной очищения природных и сточных вод, опыт их применения [Текст] / И.Н. Мясников, В.А. Потанина // Вода: экология и технология: тез. докл. / Второй междунар. конгр. – М., 1996.
42. Мясников, И.Н. Подготовка подземных вод для водоснабжения [Текст] / И.Н. Мясников и [др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 1997. – № 4.
43. Мясников, И.Н. Совершенствование очищения подземных вод для питьевого водоснабжения [Текст] / И.Н. Мясников, В.А. Потанина, Ю.Б. Буков // Водоснабжение и санитарная техника. – 1999. – № 7.

44. Найданов, В.П. Технология кондиционирования подземных вод Кузбасса для целей питьевого водоснабжения [Текст] / В.П. Найданов и [др.]. // Вода: экология и технология: тез докл. / Второй междунар. конгр. – М., 1996.
45. Николадзе, Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод [Текст] / Г.И. Николадзе. – М.: Стройиздат, 1980. – 160 с.
46. Николадзе, Г.И., Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения [Текст] / Г.И. Николадзе, Д.М. Минц, А.А. Кастальский. – М.: Высшая школа, 1984. – 368 с.
47. Николадзе, Г.И. Улучшение качества подземных вод [Текст] / Г.И. Николадзе. – М.: Стройиздат, 1987. – 240 с.
48. Николадзе, Г.И. Технология очистки природных вод [Текст] / Г.И. Николадзе. – М.: Высшая школа, 1987. – 515 с.
49. Николадзе, Г.И. Обработка подземных вод для хозяйственно-питьевых нужд [Текст] / Г.И. Николадзе // Водоснабжение и санитарная техника. – 1988. – № 6.
50. Новиков, Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов [Текст] / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
51. Попкович, Г.С. Системы аэрации сточных вод [Текст] / Г.С. Попкович, Б.Н. Герин. – М.: Стройиздат, 1986.
52. Пособие по проектированию сооружений для очистки и подготовки воды (к СНиП 2.04.02-84 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения) / НИИ КВОВ АКХ им. К.Д. Памфилова. – М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1989. – 128 с.
53. Руденко, Г.Г., Удаление примесей из природных вод на водопроводных станциях [Текст] / Г.Г. Руденко, И.Т. Гороновский. – К.: Будівельник, 1976. – 208 с.
54. Рулев, Н.Н. Эффективность захвата частиц пузырьков при безинерционной флотации [Текст] / Н.Н. Рулев // Коллоидный журнал. – 1978. – Т.40, № 5.
55. Румянцева, Л.П. Брызгальные установки для обезжелезивания воды [Текст] / Л.П. Румянцева. – М.: Стройиздат, 1973. – 104 с.
56. Сафин, Р.Н. Расчет экономического эффекта от применения коагулянтов [Текст] / Р.Н. Сафин [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – № 9.
57. Семенов, Н.Н. Химическая физика. Физические основы химических превращений [Текст] / Н.Н. Семенов. – М.: Знание, 1978.

58. Слепцов, Г.В. Возможности повышения производительности станции обезжелезивания [Текст] / Г.В. Слепцов, А.Г. Ставицкий, В.О. Орлов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 2.
59. СНиП 2.04.02-84* Водоснабжение. Наружные сети и сооружения [Текст]. – М.: Минстрой РФ, 1996. – 128 с.
60. Справочник по водоподготовке котельных установок [Текст] / под ред. О.В. Лифшица. – М.: Энергия, 1976. – 288 с.
61. Справочник проектировщика. Водоснабжение населенных мест и промышленных предприятий [Текст] / под ред. И.А. Назарова. – М.: Стройиздат, 1977. – 288 с.
62. Станкявичус, В.Н. Обезжелезивание воды фильтрованием (основы теории и расчет установок) [Текст] / В.Н. Станкявичус. – Вильнюс: Мокслас, 1978. – 120 с.
63. Сучков, В.А. Работа дегазаторов-аэраторов в схеме обезжелезивания подземных вод г.Сургута [Текст] / В.А. Сучков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 8.
64. Тихонова, Е.А. Использование органических коагулянтов для подготовки питьевой воды [Текст] / Е.А. Тихонова, Усачев А.С. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. – № 9.
65. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии [Текст] / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1974.
66. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989.
67. Фрог, Б.Н. Водоподготовка [Текст] / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.
68. Draginsky V., Alekseeva L. Research on the Effectiveness of Ozonation for the Water Treatment of Iron and Manganese.// International Symposium on Ozone.-Berlin, 1997.
69. Paillard H., Legube B., Bourbidot M., Lefebvre E. Iron and manganese removal with ozonation in the presence of humic substances.// Ozone: Science and Engrg. 1989. № 11.
70. Reckhow D., Knocke W., Kearney M., Parks C. Oxidation of iron and manganese by ozone // Ozone: Science and Engrg. 1991. № 13.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ В ВОДЕ, ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАБОТУ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАРОВОДОЯНОГО ТРАКТА ТЭЦ. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД.....	6
1.1. Обращение воды в рабочем цикле ТЭЦ. Состав и структура железистых отложений в парогенераторах.....	6
1.2. Формы существования железа в подземных водах	8
1.3. Безреагентные (физические) методы обезжелезивания	10
1.4. Реагентные методы обезжелезивания	25
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ ПРИНЯТЫХ РЕШЕНИЙ ПО ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ ПРИМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ ВОД.....	32
2.1. Современная физико-химическая теория коагуляции гетерофазных примесей воды.....	32
2.2. Современные коагулянты, их свойства и область применения	40
2.3. Методы интенсификации процесса коагуляции	44
2.3.1. Реагентные методы интенсификации коагуляции.....	44
2.3.2. Безреагентные методы интенсификации коагуляции	48
2.4. Теоретические предпосылки к выбору электрогидродинамического устройства для обработки подземных вод, содержащих железоорганические комплексы	64
3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА УДАЛЕНИЯ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ (ЭГДУ).....	72
3.1. Объект исследований, программа и методика проведения лабораторных испытаний	72
3.1.1. Объект исследований.....	72
3.1.2. Описание установок для проведения лабораторных исследований	72
3.1.3. Программа и методика проведения лабораторных исследований	76
3.1.4. Методика проведения химических анализов	77
3.2. Результаты экспериментальных исследований по удалению железоорганических соединений и других примесей из подземной воды	82

3.3. Оценка достоверности полученных экспериментальных данных. Разработка математической модели процесса удаления железоорганических комплексов из воды реагентным методом с использованием ЭГДУ	96
4. ТЕХНОЛОГИЯ РЕАГЕНТНОГО ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ПОДЗЕМНОЙ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭГДУ	100
4.1. Производственные испытания предлагаемой технологии и оценка её экономической эффективности	100
4.2. Рекомендации к проектированию и расчету устройств, входящих в состав технологической схемы.....	108
4.2.1. Электрогидродинамическое устройство.....	108
4.2.2. Рециркуляционная линия	109
4.2.3. Контактный резервуар	111
4.2.4. Контактные фильтры	111
4.2.5. Осветлительные фильтры.....	112
4.2.6. Дозирование реагентов	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	115

Для заметок

Для заметок

Научное издание

Гришин Борис Михайлович
Андреев Сергей Юрьевич
Бикунова Марина Викторовна
Малютина Татьяна Викторовна
Титов Евгений Александрович

ОЧИСТКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД
ОТ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА
Монография

Редактор М.А. Сухова
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 25.06.2015. Формат 60х84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 7,21. Уч.-изд.л. 7,75. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 256.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.