

Б.Н. Житенев, Л.Е. Шеина

Брестский государственный технический университет, г. Брест, Беларусь

На большинстве станций обезжелезивания Республики Беларусь образуются высококонцентрированные железосодержащие промывные воды, обработка которых представляет сложность и вызывает большой интерес у специалистов в области водоподготовки. Количество образующихся промывных вод может достигать от 2,5...5 до 10 % от общего объема обрабатываемой воды, концентрация соединений железа в таких водах колеблется в пределах 100...300 мг/дм³, взвешенных веществ – 600...1000 мг/дм³. Существующие в настоящее время способы обработки и утилизации промывных вод являются малоэффективными, применение их отрицательно сказывается на эксплуатации станций очистки подземных вод и оказывает негативное воздействие на окружающую среду.

В результате проведенных исследований приведена оценка эффекта осветления при реагентной и безреагентной обработке промывных вод, найдена требуемая степень очистки промывных вод до возврата их на фильтр. Предложенная технология очистки предусматривает обработку промывных вод реагентом-осадителем натрием фосфорнокислым Na₃PO₄·12H₂O и коагулянтом алюминием сернокислым Al₂(SO₄)₃·18H₂O.

Первоначально проводилось гравитационное осаждение взвешенных веществ и соединений железа в промывных водах (рис. 1). Согласно рекомендациям [1, 2] осветление должно проводиться в течение 3...4-х часов в свободном объеме. Исследования по изучению кинетики отстаивания промывных вод показали, что наиболее интенсивное выпадение хлопьев гидроксида железа происходит за 15...40 мин отстаивания. Из рис. 1 видно, что гравитационное осаждение взвешенных частиц практически завершается после 1,5...2 ч. За 2 ч отстаивания концентрация железа снижается со 120 мг/л до 60 мг/л, за 4 ч – до 35...40 мг/л при исследовании промывной воды, образованной при водовоздушной промывке. Дальнейшее снижение концентрации железа резко замедляется. С 4 до 6 ч отстаивания концентрация железа снижается на 17%, в то время как за первые 4 часа - на 75%. Частицы, находящиеся в промывной воде, отличаются малыми размерами и находятся в коллоидной форме, вследствие чего их осаждение происходит крайне медленно.

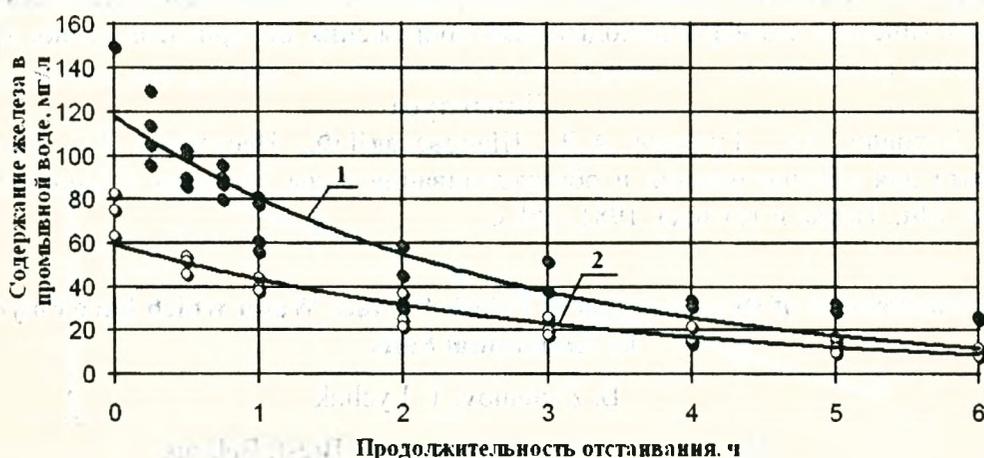


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации железа от времени отстаивания. 1 – промывные воды, образующиеся при водовоздушной промывке, $C_{исх}^{Fe^{2+}+Fe^{3+}} = 120 \text{ мг/л}$, 2 – то же, при водяной промывке $C_{исх}^{Fe^{2+}+Fe^{3+}} = 70 \text{ мг/л}$

Теоретические предпосылки обезжелезивания воды, формы содержания железа и анализ показателей качества промывных вод свидетельствуют о том, что для их очистки целесообразно применять процесс коагуляции с последующим отстаиванием [3, 4]. Для ускорения процесса осаждения и интенсификации процесса обезжелезивания промывная вода обрабатывалась различными дозами $Al_2(SO_4)_3$.

При добавлении в воду сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ происходит его гидролиз с образованием окисульфатов в течение первых 30...180 с и формирование коллоидных гидроксидов алюминия $Al(OH)_3$, имеющих большие активные поверхности, на которых происходит адсорбция коллоидных примесей железа, в результате чего ζ -потенциал падает до критического значения и золь коагулирует. График 2 на рис. 2 характеризует зависимость остаточной концентрации железа от времени отстаивания при дозе сульфата алюминия 100 мг/дм^3 .



Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации железа в промывной воде от времени отстаивания в условиях обработки воды $Al_2(SO_4)_3$ и Na_3PO_4

- 1 – доза фосфата натрия 70 мг/дм^3 ;
- 2 – доза сульфата алюминия 100 мг/дм^3 ;
- 3 – доза $Al_2(SO_4)_3$ 100 мг/дм^3 , доза Na_3PO_4 70 мг/дм^3 ;
- 4 – норма СанПиН

За два часа отстаивания остаточная концентрация железа снижается со 120 мг/дм^3 до $3...4 \text{ мг/дм}^3$, эффект очистки при этом составлял $96,6...97,5 \%$, за 4 часа отстаивания эффект увеличился лишь на $0,9 \%$, остаточная концентрация железа достигает $2,5 \text{ мг/дм}^3$. При дальнейшем времени отстаивания содержание железа изменяется незначительно. Тем не менее, приведенная зависимость свидетельствует о протекании процесса коагуляции недостаточно эффективно. Даже при больших дозах вводимого коагулянта в объеме промывной воды остаются плохо оседающие частицы взвеси.

В зависимости от условий протекания гидролиза, а именно, от pH среды коллоидная частица гидроксида алюминия может быть заряжена положительно либо отрицательно [4, 5]. Учитывая то, что для промывных вод станций обезжелезивания pH $7...8$ в большинстве случаев до $7,5$, следовательно, коллоидные частицы гидроксида алюминия заряжены положительно, также как и заряд мицеллярной гранулы в гидрозоле $Fe(OH)_3$. Значит, очистка промывных вод $Al_2(SO_4)_3$ происходит за счет фиксации (закрепления) адсорбированных коллоидов на поверхности, а не вследствие разноименности зарядов, т.е. сил межмолекулярного взаимодействия. Процесс адсорбции коллоидных загрязнений воды на $Al(OH)_3$ вызывается образованием особого рода поверхностных соединений – лаков. Адсорбция коллоидных частичек тем больше, чем выше дисперсность и чем меньше устойчивость частичек.

Для интенсификации процесса коагуляции в промывную воду перед обработкой коагулянтом вводился реагент-осадитель натрий фосфорнокислый. Применение фосфата натрия основано на его свойствах переводить ионы железа, кальция, магния, алюминия в нерастворимые соединения или малорастворимые фосфаты, которые впоследствии отделяются в осветлителях, отстойниках или осветлительных фильтрах. Фосфаты имеют очень малую растворимость в воде, например, произведение растворимости $r_{\text{ПР}}(\text{FePO}_4) = 21,89$, не растворимы в кислотах и щелочах, и поэтому могут быть легко удалены в виде осадка.

Вследствие гидролиза Na_3PO_4 в растворе могут находиться анионы H_2PO_4^- и PO_4^{3-} , которые являются хорошими осадителями, при этом в растворе получается фосфатная буферная смесь ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), поддерживающая щелочную среду, что достаточно для полного осаждения фосфат-ионов в виде PO_4^{3-} . В результате исследований (график 2, рис. 1) обнаружено, что при введении в промывную воду тринатрийфосфата Na_3PO_4 происходила агломерация мельчайших коллоидных и диспергированных частиц: визуально заметно, что хлопья соединений железа увеличивались и обладали большой площадью, но при этом осаждение их происходило крайне медленно. Частицы, обладающие большей гидравлической крупностью, оседали на дно, оставшиеся находились в стабильном взвешенном состоянии. В данном случае наблюдалось лишь частичное удаление примесей.

При введении Na_3PO_4 в промывные воды с исходной концентрацией железа 120 мг/дм^3 , за 2 ч отстаивания содержание железа снижается до $4...5 \text{ мг/дм}^3$ при дозах реагента 70 мг/дм^3 , а за 4 ч – до $3,5 \text{ мг/дм}^3$, что дает довольно большой эффект $97,0\%$, но не дает возможности повторного использования промывных вод. Введение любого электролита в раствор сильно повышает общую концентрацию находящихся в нем ионов, что создает благоприятные условия для поглощения заряженными коллоидными частицами ионов противоположного знака, т.е. коагулирующей частью электролита является один из его ионов, который несет заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. В нашем случае для коагуляции гидрозоль гидроксида железа (III), частицы которого несут положительный заряд, коагулирующим ионом электролита является его анион, а именно PO_4^{3-} при введении в промывные воды Na_3PO_4 . Таким образом, первоначальный заряд частицы гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уменьшается до критического, и золь коагулирует. Но введение лишь Na_3PO_4 не позволит осадить полностью соединения железа, что подтверждают приведенные графики. Процесс коагуляции коллоидного раствора происходит более полно при совместной обработке фосфатом натрия и сульфатом алюминия.

Для катионов Al^{3+} и Fe^{3+} характерна сильная тенденция к образованию соединений не только с ионами гидроксидов, но и с другими анионами и ионизированными группами, в том числе и фосфатными. На рис. 3 представлена гистограмма зависимости остаточной концентрации железа в промывной воде от дозы Na_3PO_4 при обработке исследуемой воды дозами $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 50, 70, 100 мг/дм^3 . Исходная концентрация железа в промывных водах составляла 120 мг/дм^3 , продолжительность отстаивания принята 2 ч.

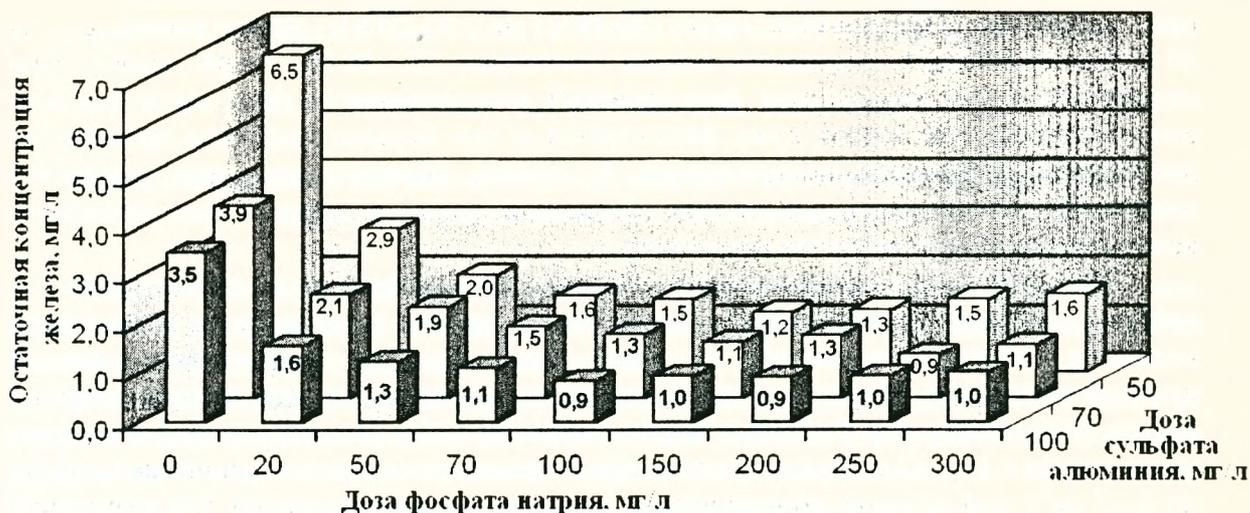


Рис. 3. Зависимость остаточной концентрации железа в промывной воде от дозы Na_3PO_4 при обработке исследуемой воды различными дозами $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Максимальный эффект очистки достигался при введении в промывную воду натрия фосфорнокислого дозами 70...100 мг/дм³ при дозе сернокислого алюминия 100 мг/дм³. Видно, что при дозах Na_3PO_4 70...300 мг/дм³ эффект обезжелезивания не изменяется, а в некоторых случаях концентрация железа при дозах 200...300 мг/дм³ выше, чем при меньших дозах. Эффект очистки при дозе Na_3PO_4 до 70 мг/дм³ составляет 98,66; 98,75; 99 % при дозах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 50, 70, 100 мг/дм³ соответственно, в то время как при дозах Na_3PO_4 от 70 до 300 мг/дм³ эффект очистки не увеличивается, что говорит о том, что нет необходимости увеличивать дозу вводимого натрия фосфорнокислого свыше 70 мг/дм³.

Зависимость остаточной концентрации железа от продолжительности отстаивания при дозе натрия фосфорнокислого 70 мг/дм³ и дозе сульфата алюминия 100 мг/дм³ отражает график 3, представленный на рис. 2. Результаты экспериментальных исследований по интенсификации процесса обезжелезивания промывных вод показали преимущество совместного использования Na_3PO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. После двухчасового отстаивания концентрация железа снижается до 0,5 мг/дм³, при четырехчасовом – составляет 0,3 мг/дм³, что соответствует требованиям СанПиН.

При использовании данной технологии появляются два продукта – вода, с показателями, позволяющими подавать ее через барьерный фильтр в резервуар чистой воды, и осадок, который может быть использован после обезвоживания или без него в качестве добавок к строительным материалам, пигментов, а также для получения химических реактивов. В лабораторных условиях определялись основные свойства и параметры центрифугирования и вакуум-фильтрования осадков, образующихся при гравитационном безреагентном осветлении промывных вод и при обработке воды реагентами-осадителями.

Железосодержащий осадок, образующийся на станциях обезжелезивания, представляет собой массу веществ различной дисперсности, объединенных с помощью гидроксидных связей в единую пространственную структуру, который имеет следующие свойства: влажность $W=98...99\%$, плотность $\rho=0,98\text{ т/м}^3$, концентрация осадка по сухому веществу $K=15...20\text{ г/л}$, зольность $Z=80...90\%$. Гранулометрический состав осадков железосодержащих вод характеризуется наличием мелких фракций с размером основной массы частиц менее 0,002 мм. Осадок имеет однородную структуру, образуемую мелкими аморфными хлопьями гидроксида железа.

Удельное сопротивление осадка определялось в лабораторных условиях при вакууме равном 252485,3 г/см·с². Объем образующегося фильтрата определялся каждые

30 с. Удельное сопротивление осадка станций обезжелезивания составляет $40 \cdot 10^{10}$ см/г, при обработке промывных вод Na_3PO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ оно снижается до $20 \cdot 10^{10} \dots 15 \cdot 10^{10}$ см/г, влажность осадка составляет 70...80 %. Такой осадок легко отделяется, а при дальнейшем фильтровании растрескивается. Чем выше удельное сопротивление, тем осадок хуже фильтруется и тем больше требуется времени для достижения предельной концентрации. В осадке, образующемся при реагентном осаждении, уменьшается содержание связанной воды, в связи с чем предельная концентрация сухого вещества возрастает.

Эффективность обезвоживания осадка промывных вод определялась на действующей модели центрифуги. Способность осадков к разделению определяется индексом центрифугирования I . Чем ниже I , тем эффективнее процесс центрифугирования. Индекс центрифугирования определялся при частоте оборотов ротора 2000 об/мин при $\Phi=5600$ в течение времени 120 с. Индекс центрифугирования уменьшается с $10 \dots 12$ см³/г для осадков при безреагентном осветлении промывных вод до $4 \dots 7$ см³/г для осадков, образующихся при осветлении промывных вод реагентным осаждением, что позволяет увеличить эффективность задержания сухого вещества. При центрифугировании влажность осадка снижается с 99 % до 87...90 %, наблюдается вынос взвешенных веществ с фугатом, чего не происходит при вакуум-фильтровании. Сравнивая параметры процесса обезвоживания на центрифуге и вакуум-фильтре, можно сделать вывод, что наиболее эффективным является вакуум-фильтр. Влажность осадка при вакуум-фильтровании снижается до 75...80 %, при этом не требуется предварительная подготовка осадка к обезвоживанию, так как после обработки промывных вод реагентным осаждением образуется уже скоагулированный осадок. К достоинствам применения механических аппаратов для обезвоживания осадков станций обезжелезивания можно отнести следующие: осадок может уплотняться независимо от климатических и эксплуатационных условий, сравнительно небольшие капитальные затраты, быстрое использование, не требующее накопления осадка, простота обслуживания, автоматизация процесса обезвоживания.

Литература

1. СНИП 2.04.02 – 84 “Водоснабжение. Наружные сети и сооружения”
2. Румянцева Л.П. Брызгальные установки для обезжелезивания воды. М.: Стройиздат, 1973. – 104 с.
3. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. – М.: Стройиздат, 1978. – 160 с.
4. Е.Д. Бабенков. Очистка воды коагулянтами. – М.: “Наука”, 1977 – 356 с.
5. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. Изд. 5-е, перераб. и доп. Под ред. д.х.н. П.К. Агасяна. – М.: “Химия”, 1973.
6. В.Н. Лисецкий, Т.А. Лисецкая, А.А. Андрейченко. Утилизация отходов станции обезжелезивания Томского водозабора // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. №1. – С. 33-36.

Backwash Treatment at Iron Removal Stations

B. Zhiteniov, L. Sheyna

Brest State Technical University, Brest, Belarus

Backwash waters, which include iron components within the limits of 100...300 mg/l is formed as a result of operation of stations of iron removal from underground waters. Today the sludge unsets in the ground, polluting natural environment of Republic of Belarus and Polesie as well. The developed technology includes a treating of backwash waters by doses of reagent-precipitant and coagulant of 70 and 100 mg/l accordingly, residual concentration of iron after 2 hours settling compounded 0,5...0,6 mg/l, and for 4 hours – up to 0,3 mg/l.