

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Аверина Юлия Михайловна

Интенсификация процесса аэрации при удалении ионов железа из воды

05.17.01 - Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических
наук, профессор
Меньшиков Владимир Викторович

Москва 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1. АНАЛИЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИМЕЮЩИХСЯ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОДЫ	9
1.1 Современное состояние технологии очистки природных вод от соединений двухвалентного железа	11
1.2 Основные технологические аспекты стадии барботажного насыщения.....	29
1.2.1 Обзор современных устройств для осуществления технологического процесса барботажа.....	29
1.2.2 Классификация аэраторов по форме исполнения	31
1.2.2.1 Пластинчатые аэраторы	31
1.2.2.2 Купольный аэратор	33
1.2.2.3 Дисковые аэраторы	34
1.2.2.4 Трубчатые аэраторы.....	38
1.2.3 Режимы барботажа	40
1.2.4 Размеры пузырьков.....	42
1.2.5 Скорость всплытия пузырьков.....	43
1.2.6 Газосодержание	46
1.2.7 Массообмен при барботаже	47
1.3 Основные аспекты мембранных процессов в технологии очистки воды	48
1.4 Кинетика процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в природной воде ..	55
1.5 Выводы и постановка задачи	58
2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	61
2.1 Описание экспериментальных установок	61
2.1.1. Установка для изучения фильтрационной очистки	61
2.1.2 Установка для изучения процесса аэрирования.....	64
2.2. Методики проведения экспериментов и анализа полученных данных.....	67
2.2.1 Проведение отбора и подготовки керамических трубчатых мембран для аэрирования	67
2.2.2 Методика определения массовой концентрации ионов железа в воде спектрофотометрическим методом.	69
2.2.2.1 Определение массовой концентрации Fe^{2+} в водном растворе.....	69

2.2.2.2	Определение массовой концентрации общего железа в водном растворе	71
2.2.3	Методика приготовления модельных растворов	71
2.2.4	Методика определения рН	71
2.2.5	Методика измерения электропроводности.....	72
2.2.6	Методика определения содержания растворенного в воде кислорода	72
2.2.7	Методика определения размера и скорости всплытия пузырьков диспергируемого воздуха	74
2.3	Расчет удельной площади контакта фаз вода воздух для конструкции экспериментальной установки	75
2.4	Методика проведения эксперимента по выбору режима работы керамического мембранного фильтра	77
2.5	Методика проведения экспериментов.....	78
2.6	Методика проведения реагентной регенерации и подбор реагента	79
2.7	Планирование эксперимента	79
3.	РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	81
3.1	Влияние газосодержания на скорость окисления ионов Fe^{2+}	87
3.2	Общая скорость окисления ионов Fe^{2+}	91
3.3	Скорость окисления ионов Fe^{2+} с учетом гетерогенной составляющей	100
3.4	Математическое моделирование скорости процесса окисления железа в воде от удельной поверхности контакта фаз и текущей концентрации железа.....	106
3.5	Регенерация фильтрующих мембран	115
3.5.1	Безреагентная регенерация	115
3.5.2.	Реагентная регенерация.....	116
4.	ОПЫТНАЯ УСТАНОВКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА	120
4.1	Описание технологической схемы разработанной установки.....	123
4.1.1	Состав системы водоподготовки	126
4.1.2	Испытания установки СВП.....	127
4.2	Результаты проведения испытаний	129

4.2.1 Сравнение эффективности различных способов удаления железосодержащего осадка	132
4.2.2 Общая оценка работоспособности системы водоподготовки	132
4.3 Технико-экономическая оценка разработанной технологии обезжелезивания	133
5. ВЫВОДЫ.....	137
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	138
Приложение А. Чертежи керамического трубчатого элемента	148
Приложение Б. Гидравлическая схема станции водоподготовки ЗАО «Орионис»	149
Приложение В. Гидравлическая схема модифицированного блока ультраfiltrации БУФ-М с «обратной» промывкой фильтратом.....	150
Приложение Г. Схемы потоков	151
Приложение Д. Акты внедрения результатов диссертации.....	153
Приложение Е. Патенты и Ноу-Хау на изобретение	155

ВВЕДЕНИЕ

Проблема снабжения населения питьевой водой и доступ к её потреблению признана как одна из самых важных задач Тысячелетия в области развития, отраженных в Декларации Тысячелетия ООН в 2000 году [1].

Особое беспокойство по поводу растущего дефицита питьевой воды практически во всех регионах Земли связано как с результатами изменения климата, так и с разнообразной деятельностью человека, приводящей к уменьшению имеющихся водных ресурсов из-за загрязнения пресноводных экосистем.

Непрерывный и быстрый рост народонаселения Земли, увеличение потребления всех видов природных ресурсов и разрушение естественных экосистем привело к тому, что к началу XXI века питьевая вода и вода для технических целей стала одним наиболее существенных видов ресурсов, необходимых для элементарного выживания человечества.

По некоторым оценкам, к середине XXI века питьевая вода естественного происхождения в большинстве регионов мира превратится в дефицитный продукт, а снабжение будет обеспечиваться за счет ее ввоза (в том числе из арктической и антарктической зон), а также благодаря различным, зачастую весьма дорогостоящим, технологиям опреснения и очистки. Еще сложнее ситуация может сложиться водой для технических нужд, прежде всего это касается земледелия. Эта ситуация уже сейчас реальность для многих сельскохозяйственных и некоторых густонаселенных промышленных районах мира [1].

Основной объем воды сосредоточен в Мировом океане. Объем пресных и соленых вод суши составляет только 6% от объема воды всей гидросферы Земли. При этом доля пресной воды (пресной считается вода, в 1 литре которой содержится не более 1 грамма растворённых веществ – солей, т.е. её солёность не превышает 0,1 %) составляет и вовсе 4-5 % [2,3,5].

Потребности в пресной воде огромны и с каждым годом они увеличиваются, причем 70% всего водопотребления используется в сельском хозяйстве.

В связи с ростом народонаселения, потребность в воде на личные нужды с каждым годом также увеличивается. Согласно данным [4] за последние 25 лет суммарный расход пресной воды увеличился в 2 раза. Из сопоставления указанных цифр видно, что увеличение расхода воды связано напрямую не только с "физическим" ростом населения, но и с увеличением ее потребления на душу населения (за 25 лет в 1,34 раза). В настоящее время мировое потребление пресной воды составляет 7-8 млрд. т ежесуточно – столько же, сколько ежегодно в мире потребляется минеральных ресурсов [3,5].

Удельное суточное водопотребление в России на душу населения, включающее нерациональное расходование, утечки и аварийные ситуации, составляет 275-300 л. В крупных городах Европы этот показатель не превышает 150-200 л (меньше в 1,37-2,46 раза) [3,5].

Исходя из приведенных данных, можно считать, что вода уже превращается в стратегическое сырьё, наличие которого будет существенно влиять на развитие цивилизации. Эту ситуацию усугубляет загрязнение водных объектов, как продуктами жизнедеятельности человека, так и отходами промышленного и сельскохозяйственного производства.

Дефицит пресной воды уже сейчас является достаточно серьезной мировой проблемой, по той причине, что среди других возможных глобальных катастроф, которые могут привести к самоуничтожению цивилизации, называется и постоянное ухудшение среды обитания человека, как в результате её загрязнения, так и исчерпания природных ресурсов, в том числе и воды [5].

Более 80 % недугов, приносящих вред человечеству, по данным ЮНЕСКО, является употребление недоброкачественной питьевой воды, именно с ней в организм человека попадают тяжёлые металлы, токсичные соединения, ядохимикаты и другие вредные вещества [5].

В настоящее время наиболее важной является проблема обеспечения населения высококачественной питьевой водой. Эта проблема состоит не столько в наличии водных ресурсов, сколько в подготовке безопасной для здоровья человека воды.

Поверхностные источники могут содержать примеси как природного, так и антропогенного происхождения. В поверхностных водах присутствуют нерастворимые вещества, такие как глина, песок, ил. Содержание солей (значение минерализации) в большинстве рек земного шара не больше 500 мг/л, а для Западной Сибири, это значение не превышает 150 мг/л [4]. Состав поверхностных вод постоянно меняется из-за протекания природных процессов окисления и восстановления. Под влиянием человеческой деятельности изменяется химический состав и, несмотря на снижение количества сброса загрязняющих веществ, качество большинства поверхностных водных объектов России, по-прежнему, не отвечает нормативным требованиям. Содержание нефтепродуктов бывает в десятки раз больше, чем предельно допустимые концентрации (ПДК), соединений азота - от 10 до 16 ПДК, фенолов - от 2 до 7 ПДК, ионов тяжелых металлов - от 10 и выше ПДК. Согласно [6,7] только около 30% из поверхностных водных источников соответствуют гигиеническим стандартам.

Подземные воды меньше подвержены сезонным колебаниям, лучше защищены от риска загрязнения и заражения, более равномерно распространены по территории, в отличие от поверхностных вод. Подземные воды – это сложные системы, включающие большой спектр неорганических и органических веществ. От условий их формирования зависит концентрация минеральных солей в этих водах. Несмотря на то, что качество подземных вод лучше, чем поверхностных, они могут не соответствовать нормативным требованиям по содержанию отдельных элементов [8].

При потреблении воды с повышенным содержанием железа возможны различные проблемы со здоровьем. Например, большое содержание железа в организме приводит к его отложению в тканях, которое носит генерализованный характер, называемый гемосидероз. А при содержании в организме железа более

15г проявляется гемохроматоз, при котором, организм человека начинает накапливать железо в сердце, печени и поджелудочной железе. Кроме того, избыток железа в воде негативно действует на психику, нарушая функцию центральной нервной системы. Люди, у которых обнаруживаются высокие концентрации железа в мозге, страдают болезнью Паркинсона [9, 10].

Непонимание важности проблемы передозировки железа и необходимости обезжелезивания воды приводит к тому, что люди наносят вред своему здоровью. Однако встречаются научные труды, в которых этот аспект проблемы находит весьма неожиданное отражение. Так в работе Е. Моисеевой [11] утверждается польза «железной» воды без какой-либо ее очистки, что вводит в заблуждение широкие слои населения - ведь обезжелезивание воды является одним из ведущих направлений по обеспечению населения доброкачественной водой.

Так, по данным [8], около 50% подземных вод России содержат железо в концентрациях, во много раз превышающих ПДК, поэтому для питьевых целей без предварительной очистки применение таких вод невозможно.

1. АНАЛИЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИМЕЮЩИХСЯ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОДЫ

Очистка природных вод от соединений железа имеет ключевое значение, учитывая, как было указано выше, его токсичность в высоких концентрациях и способность аккумулироваться в живых организмах [12]. Оптимальная эксплуатация установок для очистки воды, транспортных магистралей и типов оборудования, имеющего постоянный контакт с железосодержащими водами, является трудновыполнимой задачей, так как наличие железа в природных водах оказывает отрицательное влияние на их возможности [13, 14].

Согласно СанПиН 2.1.4.1175-02 «гигиенические требования к качеству воды не централизованного водоснабжения. Санитарная охрана источников» Санитарная эпидемиологическая служба России определила предельную допустимую концентрацию железа в питьевой воде значением не более 0,3 мг/л. Евростандарт для воды высшей категории предписывает допустимую концентрацию не более 0,1 мг/л. Стандарты на питьевую воду (как централизованного водоснабжения, так и для бутилированной воды) в России и за рубежом различаются незначительно.

Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения минералов и пород, содержащих соединения железа. Согласно литературным данным [15], эффективное растворение минералов содержащих железо, происходит под действием углекислоты и органических кислот, которые содержатся в слабокислых болотных и почвенных водах. При этом под действием диоксида углерода образуются бикарбонаты металлов.

В питьевой воде железо может присутствовать как из-за использования на станциях очистки воды железосодержащих коагулянтов, применяемых для

осветления поступающей воды, так и в результате коррозии водопроводных труб [16].

При прохождении воды по трубам образующиеся соединения железа в форме массы бурого цвета оседают на стенках, таким образом, вызывая зарастание труб. Этому способствуют бактерии особых разновидностей типа *Leptothrix* и *Gallionella*, которые обитают везде, где есть железо и кислород [17]. Системы отопления и водопроводы являются идеальными условиями для жизнедеятельности этих бактерий [18]. Как следствие, в несколько раз уменьшается срок службы оборудования и чаще случаются аварии. Они также могут служить питательной средой для развития других микроорганизмов, в том числе и патогенных [17].

Железо – один из самых распространенных элементов на земле, его содержание от всей земной коры - 4,56 % массы. Избыточное количество ионов железа имеют почти все водоносные горизонты пресной воды. Поэтому при использовании подземных источников для питьевого водоснабжения важной задачей является исследования химического состава вод, в первую очередь на содержание железа при выборе того или иного способа водоподготовки.

Содержание железа в основных напорных горизонтах часто выше предельно допустимых концентраций в 5-20, а в грунтовых водах - в 40-60 раз. Концентрации железа более норм ПДК придают воде характерный металлический привкус и буроватую окраску. Кроме того повышенное содержание железа приводит к порчи технологического оборудования и браку в производственных процессах, использующих такую воду и водные растворы.

Наличие железа вызывает образование железонакипных отложений на поверхностях нагрева. Также наличие высоких концентраций ионов железа приводит к быстрому выходу из строя ионообменных смол. Следовательно, борьба с избыточным железом в системах бытового и промышленного водоснабжения является одной из самых важных проблем.

1.1 Современное состояние технологии очистки природных вод от соединений двухвалентного железа

Технологии обезжелезивания и деманганации (удаление ионов марганца) воды применяют свыше ста лет. Первая производственная установка для удаления из воды железа была построена в 1868 году в немецком городе Галле.

Выбор метода обезжелезивания природных вод зависит от многих факторов, наиболее важным из которых является форма нахождения железа в воде, количество растворенного кислорода и диоксида углерода, солевой состав, величина pH, а также требования к очищенной воде. Все многообразие методов, предложенное за сто с лишним лет существования технологии процессов обезжелезивания (деферризации) природных вод, можно распределить на два основных типа: реагентные и безреагентные.

Среди основной массы всех методов наиболее широкое практическое применение получили следующие:

- аэрация;
- реагентная очистка (с использованием окислителей);
- электрохимическая обработка;
- фильтрование через модифицированные насадки.

Реагентные методы очистки природных вод применяют в тех случаях, когда удалить железо другими методами не удастся или эффективность процесса их удаления очень низка. На практике, в основном, используют следующие реагенты: хлор, перманганат калия, двуокись хлора, хлорную известь, озон, соду [13,14,19,20,21].

Если содержание железа в исходной воде меньше 10 мг/л, то обычно реагенты вводят в воду перед фильтрованием в питающий трубопровод. При большом содержании железа целесообразно дозировать реагенты перед сооружениями для осветления воды (отстойниками), т.к. продолжительность фильтроцикла может оказаться меньше необходимой, что приводит к недостаточному контакту железа (II) с реагентами [13].

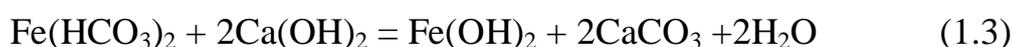
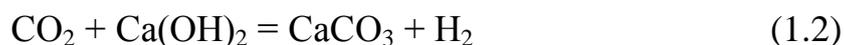
Двухвалентное железо окисляется хлором в присутствии гидрокарбоната кальция по реакции:



Продолжительность реакции для природных вод в интервале рН 6-8, составляет несколько минут, причем скорость ее возрастает с увеличением рН [3, 23].

При рН<6 и значительном содержании CO_2 проводят известкование воды [6] или вводят в нее перед фильтрованием железный купорос [22].

При известковании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействует с CO_2 , чем повышает степень гидролиза гидрокарбоната железа и способствует его переходу в гидроксид железа (II):



Вместо подщелачивания для окисления железа можно использовать такие окислители как перманганат калия, озон и диоксид хлора [3,6,13,22,23].

Гидрокарбонат железа окисляется перманганатом калия согласно следующей схеме:



Применение озона в качестве окислителя в процессе очистки воды от железа отличается высокой эффективностью. Одновременно удается снизить влияние на процесс присутствия в воде органических веществ [24].

В последнее время нашли применение методы, основанные на использовании сульфида аммония с последующей нейтрализацией обработанной

таким образом воды растворами аммиака или гидроксида натрия при возможном добавлении перманганата калия, квасцов или хлоридов алюминия [25, 26].

К реагентным методам следует отнести и коагуляционный метод очистки природных вод от взвешенных соединений марганца и железа. В качестве коагулянтов чаще всего используют такие соли железа и алюминия как $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ [27].

Повышение эффективности процесса обезжелезивания можно достичь контактной коагуляцией с помощью систем двойного фильтрования с равномерной работой фильтров и лучшим использованием емкости слоя [28], а также электрохимической коагуляции коллоидно- и ионнорастворенного в воде железа в кольцевом зазоре, образуемом электродами [29].

Реагентным методам очистки воды от железа можно достичь почти сто процентную степень извлечения железа, если использовать озон и перманганат калия (для сравнения степень извлечения для хлора и его производных до 80-90%), но существенным недостатком этих реактивов, является их дороговизна.

Такие хлорсодержащие реактивы как Cl_2 , $NaClO$, ClO_2 при наличии в воде органических соединений могут загрязнять воду образованием соединений повышенной токсичности, таких, например, как хлорированные фураны, диоксины и т.д. Качество воды в этом случае сильно снижается, и повысить его можно, если ввести дополнительные операции. Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что область применения реагентных методов в процессе обезжелезивания природных вод существенно ограничивают указанные обстоятельства, вынуждая их использовать только тогда, когда другие методы невозможны.

К применяемым в настоящее время основным безреагентным методам обезжелезивания природных вод можно отнести: [13,14,19,20,30]

- упрощенную аэрацию и фильтрование;
- вакуумно-эжекционную аэрацию и фильтрование;
- «сухую» фильтрацию;
- фильтрование на каркасных фильтрах;

- двойную аэрацию с обработкой в слое взвешенного осадка;
- обезжелезивание непосредственно в подземном пласте с подачей в него окисленной воды или воздуха;
- аэрацию и двухступенчатое фильтрование;
- глубокую аэрацию воды на градирнях или путем подачи воздуха компрессором в трубопровод исходной воды с дальнейшим отстаиванием в контактном резервуаре и фильтрованием;
- биохимический метод, основанный на использовании железопотребляющих бактерий;
- электрокоагуляция;
- тонкослойное осаждение и ряд других.

Из причисленных безреагентных методов обезжелезивания природных вод, аэрация представляет собой наиболее простой технологический метод обезжелезивания природных вод, заключающийся в насыщении воды кислородом воздуха с целью окисления ионов железа (II) и перевода его в трудно растворимый гидроксид железа (III). Чаще всего этот метод применяют при наличии в воде гидрокарбонатов и сульфатов железа (II) [13,14,22].

В современной практике безреагентных методов обезжелезивания воды, в основном, нашли применение два аэрационных метода: метод упрощенной аэрации (излив воды в карманы фильтров или разбрызгивание воды над фильтрами) с последующим фильтрованием и метод глубокой аэрации на градирне с последующим отстаиванием в контактном резервуаре и фильтрованием. При этом гидролиз и коагуляция ионов железа (III) происходит, в основном, в контактном резервуаре, а на фильтре осуществляется лишь задержание взвеси гидроксида железа.

При обезжелезивании с применением упрощенной аэрацией вода, обогащенная кислородом, сразу направляется на фильтр, и реакция окисления ионов железа (II) происходит непосредственно в толще фильтрующего слоя, а не в свободном объеме [13,31].

Метод упрощенной аэрации обычно используют в технологических схемах для обезжелезивания природных вод, содержащих до 10 мг/л ионов железа (II) и ионов железа (III) (в том числе ионов железа (II) не менее 70%) с окисляемостью не более 6-7 мг/л. Содержание аммонийного азота в таких водах не должно превышать 1 мг/л, а сероводорода - 0,2 мг/л, при этом их щелочность должна быть не меньше 2 мг-экв/л, а величина pH больше 6,8. В таких условиях образуется пленка из ионов железа (III) и оксидов железа (II) и (III), катализирующая процесс окисления железа [19,20,32,33].

Для очистки подземных вод от железа предложен также метод, включающий предварительную их аэрацию, обеспечивающую снижение концентрации ионов железа до 2-5 мг/л, и последующую сорбционную доочистку на двухступенчатых фильтрах, обработанных MnO_2 [28].

Образующийся при обезжелезивании осадок гидроксида железа позволяет интенсифицировать процесс. По данным работ [14,20,22,31,32] возможна эффективная организация процесса обезжелезивания природных вод путем упрощенной аэрации с последующим фильтрованием через такие зернистые материалы как кварцевый песок определенной дисперсности, горелые породы, песчано - гравийная смесь и сульфоуголь.

На практике и в некоторых случаях перед подачей обрабатываемой воды после аэрирования на песчаный фильтр из кварцевого песка или антрацита, его загрузку предварительно аэрируют насыщенной кислородом водой [28]. При этом оксид железа (III), осаждаясь на поверхность фильтрующего материала, оказывает каталитическое влияние на процесс окисления и осаждения соединений железа.

Сущность метода глубокой аэрации заключается в окислении кислородом воздуха железа (II) в железо (III), с образованием коллоида гидроксида железа и выделение его при $pH > 6,8-7,0$ в осадок в виде бурых хлопьев [13,14].

При контакте воды, содержащей ионы железо (II), с воздухом кислород растворяется в воде и окислительный потенциал системы повышается. Если при этом создать условия для удаления части растворенной углекислоты, то pH системы возрастет до значения, обеспечивающего выпадение в осадок гидрата

оксида железа. При этом, в зависимости от рН воды и наличия в ней окислителей и восстановителей, окисление железа (II) может предшествовать гидролизу, идти параллельно с ним, или окислению будут подвергаться продукты гидролиза солей железа (II) [34,35].

Для глубокой аэрации природных вод используют различные технические средства: эжектирование воздухом, введение его в воду через дырчатые трубы или пористые пластины, разбрызгивание воды в воздухе, прохождение воды через контактные или вентиляторные градирни [12,13,14,19,20, 22,31,32,36,37].

Однако, независимо от последовательности процессов окисления и гидролиза их конечным продуктом является хлопьевидная взвесь гидроксида железа (III).

Немаловажное значение при этом имеют насадки из контактных материалов. Производственный опыт показал, что при использовании кокса в качестве контактного материала на градирнях происходит его зарастание соединениями железа. Загрузку приходится менять и промывать через 1-3 года. Поэтому, использование в схеме обезжелезивания воды градирни с коксовой загрузкой или загрузкой из колец Рашига не всегда является целесообразным.

По данным М.А. Милова [38], выполнившего исследования на действующей станции обезжелезивания воды, содержащей 25 мг/дм³ железа, рациональной схемой обезжелезивания подземных вод при их определенном качестве может быть аэрация на вентиляторной градирне с последующим фильтрованием на контактных осветлителях. При этом, для уменьшения коррозионных свойств воды ее необходимо было подщелачивать. Применение реагентов приводило к удорожанию и усложнению процессов очистки.

Для повышения эффективности процесса извлечения железа из природных вод применяется двухступенчатое аэрирование. При этом вода поступает в двухсекционный напорный аппарат, верхняя часть которого представляет собой либо напорную градирню, либо контактный фильтр.

При обезжелезивании подземных вод, содержащих до 40 мг/л железа (II), применяют аэратор, в верхнюю часть которого подают обрабатываемую воду, а в

нижнюю - сжатый воздух. После такой обработки воду подают на контактный фильтр [39].

Для обезжелезивания вод с повышенной окисляемостью и содержанием железа до 30 мг/дм^3 был разработан метод напорной флотации и фильтрования воды на фильтрах с керамзитовой загрузкой и водовоздушной промывкой. Сущность процесса заключалась в действии молекулярных сил, способствующих слипанию отдельных частиц примесей с пузырьками воздуха и всплыванием образующихся при этом агрегатов на поверхность воды.

Флотационное выделение примесей позволяет в ряде случаев сократить продолжительность процесса очистки воды в 3-4 раза по сравнению с осаждением в слое взвешенного осадка. Флотационный метод позволяет также существенно упростить технологию за счет исключения стадий хлорирования, известкования, коагуляции и обработки воды в слое взвешенного осадка.

При обезжелезивании подземных и грунтовых вод нашел применение метод, подобный процессу "Vyredox", заключающийся в том, что в подземный водоносный горизонт подают предварительно аэрированную воду [40,41] или кислород [42], в присутствии которых происходит окисление железа (II) и переход его в труднорастворимые гидроксиды. По окончании процесса откачивают очищенную воду. В НИИ ВОДГЕО был изучен похожий метод [43].

Опыт испытаний внутрипластовой очистки показал, что при отсутствии трудноокисляемых комплексных соединений, есть возможность использования при концентрации железа в подземных водах до 8 мг/дм^3 . Увеличить эффективность процесса очистки, можно за счет протекания процессов в песке, гравии и гальке.

Существенным недостатком процесса обезжелезивания воды в пласте является трудность его регулирования. К тому же, спад производительности водозабора наблюдается уже через десять лет, а ликвидация через 15-20 лет [44].

Улучшить процесс обезжелезивания подземных вод можно, если применить отстойники, в которых обрабатываемая вода будет иметь тонкий слой течения. Для этого осаждение должно происходить на пакетах пластин или трубах,

имеющих наклон относительно горизонта 45-60° и с расстоянием 25-100 мм между пластинами или диаметром труб. Преимущества тонкослойного осаждения: малые размеры аппаратов, простота в использовании, экономия промывной воды [45,46].

Для удаления железа из подземных вод можно применить также схему аэрации с последующим фильтрованием через зернистый материал магнетита и магнетитовых кварцитов ранее аэрированный в магнитном поле [47,48].

Для удаления малых концентраций железа, есть способ, который характеризуется тем, что после окисления аэрацией вода проходит через загрузку из волокон поливинилацетата, с размером пор 0,01-0,5 мкм в которой гидроксид железа задерживается. Регенерация материала возможна с применением минеральных кислот [28].

Сравнивая два основных метода аэрирования - аэрацию на градирнях с последующим отстаиванием в контактном резервуаре и фильтрованием, и глубокую аэрацию с фильтрованием, необходимо ответить, что последний метод обладает рядом преимуществ по сравнению с первым. Он позволяет достигать более высоких скоростей фильтрования, т.к. в этом случае окисление заканчивается в глубине фильтрующего слоя, где задерживается гидроксид железа. Вместе с тем, упрощенная аэрация обладает большей продолжительностью фильтроцикла и меньшей опасностью коррозии трубопроводов вследствие меньшего обогащения воды кислородом. Для нее не нужны градирни и контактные аппараты.

Закрывая обсуждение вопроса, приведем некоторые недостатки аэрации с учётом вышеизложенного.

Недостатки безнапорной аэрации:

- громоздкость и дороговизна оборудования;
- высокий уровень шума из-за насоса повышающего давления;
- сравнительно высокий расход электроэнергии;
- отдуваемые газы попадают в помещение, где установлено оборудование;

- на дне контактной емкости скапливаются продукты окисления железа и прочих примесей, поэтому емкость требует периодической трудоемкой очистки;
- в контактной емкости могут развиваться бактерии;

Недостатки эжекторной аэрации:

- прохождение воды через эжектор приводит к падению напора воды, поэтому эжекторная аэрация применяется при небольших мощностях водоочистного оборудования (до 1,5 - 2,0 м³/час).

Недостатки напорной аэрации:

- сравнительно высокая стоимость оборудования, т.к. процесс обезжелезивания, как правило, включает две стадии: окисление и разделение.

Перейдем к рассмотрению стадии разделения. Одним из наиболее перспективных и ресурсосберегающих методов разделения жидких систем является мембранный метод, в процессе которого очищаемый раствор вводится в соприкосновение с полупроницаемой мембраной с одной её стороны. Прошедшая через полупроницаемые мембраны смесь обогащается одним из компонентов. Процесс может проходить настолько полно, что продукты практически не содержат примесей, задерживаемых мембраной.

Основными процессами бытовых водоочистных установок в настоящее время являются сорбционные и ионообменные процессы. В последнее время широкое распространение на рынке потребителей получили обратноосмотические мембранные фильтры, которые позволяют получить высокий эффект извлечения из воды целого спектра загрязнений, к примеру таких как органические соединения и ионы тяжелых металлов.

Основным недостатком водоочистных установок такого типа является ограниченность их ресурса, по истечении которого фильтрующий элемент не регенерируется, а подлежит замене. Если в обрабатываемой воде присутствуют ионы железа, то срок эксплуатации таких фильтров существенно снижается, вследствие засорения пор фильтрующего элемента соединениями того же железа.

На сегодняшний день актуальным является применение в технологических схемах обезжелезивания воды установок с длительным сроком эксплуатации. В качестве таких установок были выбраны ультрафильтрационные мембранные фильтры, которые обладали рядом преимуществ, в сравнении с другими методами обезжелезивания:

- ✓ технология ультрафильтрации является безреагентной;
- ✓ установки для осуществления процесса компактны, просты в монтаже и эксплуатации;
- ✓ установки имеют высокую производительность;
- ✓ технологическое оборудование не требует больших капитальных затрат;
- ✓ оборудование для ультрамикрофильтрации имеет большой срок эксплуатации.¹

Кроме удаления железа ультрамикрофильтрационная технология обеспечивает снижение содержания в воде марганца, микроорганизмов, хлора и тяжёлых металлов. При этом также снижается мутность и повышаются вкусовые качества воды [93].

Главная особенность ультрафильтрационных мембран, предназначенных для очистки природных вод, заключается в их способности выдерживать высокое давление, тогда как применение обычных композитных мембран в данном случае нежелательно в связи с возникновением риска отслоения тонкого верхнего селективного слоя от подложки. Выходом из ситуации является использование мембран с асимметричной структурой, в которых селективный слой и крупнопористая подложка составляют единое целое.

При изготовлении ультрафильтрационных мембран используются как полимерные вещества - ацетат целлюлозы, полисульфон, полиамид, полиимид,

¹ Аверина Ю.М., Никитин В.А., Павлов А.А., Терлугов Г.В. Обезжелезивание природных вод с применением наномембран // Сборник трудов 8 Междунар. Научн.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» - 2009. ISBN 978-5-7422-2398-6, Спб.: Изд-во Политех. ун-та, С. 207-208.

поливинилиденфторид, полиакрилонитрил и их производные, так и неорганические с нанесённым селективным слоем оксида алюминия или титана.

Полимерным мембранам могут придаваться разнообразные свойства за счет изменения поверхностного заряда мембраны, ее гидрофобности или гидрофильности и т. п. Таким образом можно управлять селективными характеристиками мембран и их устойчивостью к загрязнению различными видами примесей.

Также существуют трековые мембраны, которые характеризуются очень узким распределением пор по размеру и симметричной структурой, которую можно достичь путем ионной бомбардировки непористой полимерной пленки с последующим вытравливанием поврежденных областей (треков).

Ключевым недостатком таких мембран является их низкая поверхностная пористость и относительно высокая стоимость [88,89].

Основная часть современных мембран устойчива к воздействию микроорганизмов и химических соединений в широком диапазоне pH, обладает высокой селективностью и производительностью.

Недостатком полимерных мембран служит невозможность воздействия сильных окислителей: свободного хлора, йода, озона.

Керамические мембраны в течение всего срока службы, который составляет пять и более лет ухудшаются незначительно. Старение происходит вследствие истончения верхнего слоя при взаимодействии с взвешенными и абразивными веществами, содержащимися в обрабатываемой воде, или очищающими химическими агентами. Предельные рабочие температуры составляют 40-45°C. Для керамических допускается их повышение до 70°C [94,95].

В целом, керамические мембраны характеризуются долговечностью, высокой физической, химической и бактериальной стойкостью. Это позволяет им работать в самых жестких условиях. Их применение ограничено высокой стоимостью в сравнении с органическими мембранами. Также к недостаткам можно отнести невысокую плотность упаковки в мембранных модулях [96].

Ещё одним важным вопросом является выбор фильтрующих загрузок и материалов, которые обладали бы большей селективностью для извлечения железа из воды, с продолжительным временем эксплуатации и низкой стоимостью, а кроме того, легко регенерировались.

В качестве такого рода загрузок широко применяют кварцевый песок, дробленый или недробленый керамзит [49,50]. Особенность этих загрузок заключается в том, что с их помощью можно извлечь из воды также CO_2 и H_2S . Керамзит хорошо регенерируется пропусканием через слой воздуха. На практике также используют такие гранулированные материалы как глауконит и доломит, обладающие хорошими фильтрующими свойствами и ионообменными качествами [51].

В качестве фильтрующего материала используют также, особенно в таких случаях, когда концентрация железа в природных водах невысока, целлюлозу, содержащую ионообменные группы, ионообменный материал из полиакрилонитрильных волокон или вспененного материала [52].

Широко применяют фильтрующие материалы на основе зерен оксидов марганца, получаемых путем измельчения марганцевой руды с последующей промывкой продукта водой, сушкой при 110° в течение 24 часов и обжигом при $700 - 900^\circ\text{C}$ [53]. Используют также материалы на основе поликристаллов $\gamma\text{-MnO}_2$, получаемых электролизом из водного раствора MnSO_4 [54].

Для очистки колодезной и речной воды от железа предложен материал, получаемый из 20-85% $\gamma\text{-MnO}_2$ (электролитический MnO_2) и 80-15 неорганического связующего (портландцемент, гипс) [55].

Получают материалы формированием на поверхности зерен фильтрующей загрузки (кварцевый песок, керамзит, горелые породы) каталитической пленки, так называемый "черный песок", состоящей из MnO_2 - 72,5%; MnO - 2,3%; Mn_2O_3 - 2,8%; K_2O - 7,8% и H_2O - 14,6% [56,57].

Удаление железа из грунтовых вод, имеющих рН 7, часто затруднено. Очищают такие воды фильтрованием через, например, доломит, мраморную крошку и их смесь. С ростом щелочности скорости фильтрования увеличивается.

Показано, что для удаления железа более эффективна мраморная крошка [58]. Введение окислителей (хлора, перманганата калия или воздуха) в очищаемую воду непосредственно перед фильтрованием через песок или цеолит - прием, используемый для достижения большой степени удаления железа, хотя он и не позволяет классифицировать в данном случае очистку как безреагентную [59].

Высоких скоростей фильтрования (10-15 м/ч) можно достичь, применяя в качестве фильтрующей загрузки горелые породы и интенсифицируя этим процесс обезжелезивания воды [13,60]. В фильтре, загруженном горелыми породами, качество обезжелезенной воды оказывается лучшим, чем в фильтре с песчаной загрузкой, при этом продолжительность фильтроцикла увеличивается с 24 до 48 часов.

Сущность метода «сухой» фильтрации состоит в фильтровании водовоздушной эмульсии, создаваемой вакуумом или нагнетанием воздуха через незатопленную фильтрующую загрузку. В обоих вариантах создается турбулентный режим движения смеси, что способствует качественному контакту воды с поверхностью зерен контактной массы [61]. Для повышения степени загрузки в качестве последней применяют пенополиуретан.

В этих случаях в поровых каналах образуется турбулентный режим, что способствует контакту воды с поверхностью зерен контактной массы. В результате чего формируется адсорбционно-каталитическая пленка на зернах фильтрующей загрузки из соединений железа и марганца, повышающая эффективность процессов обезжелезивания. Особенностью последнего является образование дегидратированной пленки на зернах загрузки, состоящей, из магнетита, гетита, сидерита и гематита, которые имеют плотную структуру и объем меньше в 4-5 раз, чем объем гидроксида железа, что влияет на темп прироста потерь напора.

В ЛИИЖТе (Ленинградский институт инженеров железнодорожного транспорта имени академика В. Н. Образцова) был разработан один из способов обезжелезивания воды фильтрованием через незатопленную загрузку с большим избытком воздуха по напорной прямоточной схеме [62]. К недостаткам данного

метода можно отнести: наличие большого объема загрузочного материала, трудность в замене загрузки, необходимость предварительной обработки загрузки в магнитном поле.

К безреагентным приемам очистки природных вод от железа можно отнести использование, так называемых, каркасных (патронных) фильтров, являющихся разновидностью намывных фильтров.

На контактных патронных фильтрах в качестве фильтрующего слоя используется гидроксид железа, образующаяся в процессе окисления и гидролиза закисного железа, находящегося в подземной воде [63]. Сущность метода заключается в том, что в содержащую двухвалентное железо воду вводится воздух для растворения кислорода. Вода движется в направлении фильтрующего элемента при ее прохождении через слой гидроксида железа, сформированный на патроне. Продолжительность фильтроцикла составляет 50-120 суток. По результатам исследований, данный метод применим для установок производительностью до 1000 м³/сут.

Существенными достоинствами таких фильтров являются возможность непрерывной их эксплуатации без промывок в течение 30-120 суток и их компактность: габариты патронного фильтра в 3-4 раза меньше габаритов скорого фильтра равной производительности.

В процессе обезжелезивания природных вод может быть достаточно эффективно использован электрохимический метод. Так согласно [64] проводят электрообработку очищаемой воды с помощью нерастворимых анодов. При этом низкие катодные плотности тока (0,3-0,6 мА/см²) препятствуют значительному выделению газообразного водорода и обеспечивают весомую степень окисляемости ионов железа (II).

Другим видом электрохимического метода является наложение переменного тока на постоянный при плотности переменного 0,05 - 0,2 А/дм² [66]. Имеются сведения, что при производительности установки 5 л/ч и начальной концентрации железа 5,0 мг/л его остаточное содержание равно 0,5 мг/л [66].

Применение электрохимического метода для обработки природных вод, способствует не только удалению железа, но и их осветлению, обесцвечиванию, обескремниванию и снижению окисляемости [65-67]. Тем не менее, электрохимический метод широко не используется на практике для очистки воды, так как применяемые в настоящее время известные установки маломощные.

Предложен способ биохимической очистки природных вод от железа. Его суть заключается в том, что в реакторе, на фильтрующей загрузке, высеивают колонии железопотребляющих бактерий, которые поглощают железо, необходимое для своей жизнедеятельности из воды.

Метод был успешно использован в Германии [22]. На загрузках – это может быть песок или активированный уголь – выращивают биопленку из микроорганизмов, таких как *Galionella ferruginea*, *Clonothrix fusca*, *Lepthothrix ocharea*, *Lepthothrix echinata* и *Nitrosomas Nitrosobacter*, которые в процессе своей жизнедеятельности образуют на зернах загрузки пористую массу, содержащую окислы железа. Воду перед подачей на фильтр насыщают кислородом или воздухом.

В некоторых случаях песчаный фильтр обрабатывают перманганатом калия или альгинатами, после чего воду хлорируют и направляют в бассейн-накопитель.

Известно, что в г. Страсбурге (Франция), построена станция биологического обезжелезивания воды с расчетной производительностью 500 м³/ч [68].

Биологический метод позволяет использовать значительно большую скорость фильтрования по сравнению с традиционными методами (30-35 м³/ч вместо 5-7 м³/ч). Промывка загрузки фильтров осуществлялась при помощи промывных насосов [69].

Известно использование двухступенчатого биофильтра для очистки артезианской воды от соединений железа (3-9 мг/дм³) и марганца до 0,2 мг/дм³ в полупроизводственных условиях [70]. Скорость фильтрования воды составляла 16-28 м³/ч. Исследования показали достаточно стабильную работу обоих фильтров. Концентрация железа снижалась до 0,1-0,2 мг/дм³ и марганца до 0,02-0,05 мг/л.

Установки биохимической очистки отличаются эффективностью и длительностью эксплуатации. При содержании в исходной воде до 8 мг/л железа остаточные концентрации не превышают 0,05 мг/л.

Глубина процесса очистки природной воды от металлов и некоторых других примесей могут быть существенно увеличены с привлечением сорбционного способа, в частности, с помощью ионообменников различной природы. Известны случаи использования ряда природных цеолитов в процессе обезжелезивания природных вод [71].

В тоже время, в широкой номенклатуре адсорбентов неорганической и органической природы ведущая роль принадлежит активным углям, непрерывно растущее производство которых, базируется на широко распространенных и доступных источниках сырья и характеризуется относительно простой технологией. Наряду с гранулированным активированным углем широко используют и более дешевый - порошкообразный. Достоинствами технологических схем, использующих порошкообразный уголь, являются высокая скорость соответствующих процессов и быстрое (в течении нескольких минут) достижение равновесного состояния.

Для более наглядного сравнения наиболее распространенных методов очистки воды от железа была составлена таблица 1.1.

Таблица 1.1 - Существующие технологии обезжелезивания.

№	Метод	Мах конц. Fe ²⁺ , мг/л	pH	Преимущества	Недостатки
1.	Озонирование	10	6,8-8,5	Высокая эффективность Возможность удаления органического Fe Возможность удаления Mn	Высокая стоимость Высокие энергозатраты Коррозионная активность Токсичность
2.	Хлорирование	5	6,8-8,5	Одновременная дезинфекция воды	Сложность технологии Токсичность
3.	Каталитическое окисление с фильтрацией	10	6,2-8,5	Эффективность Экономичность	Необходимость предварительной аэрации Истирание засыпки Низкая эффективность Зарастание катионидов.
4.	Промышленное осаждение	5	6,8-8,0	Большая производительность Экономичность	Медленная скорость процесса Необходимость применения коагулянтов Низкая эффективность
5.	Ионный обмен	50	5,0-7,0	Высокая степень очистки Одновременное умягчение воды	Зарастание катионита Невозможность удаления Fe ³⁺
6.	Мембранная фильтрация	0,5	6,8-7,5	Высокая степень очистки Возможность удаления коллоидного и бактериального Fe	Невысокая исходная концентрация Fe Высокая стоимость Быстрое зарастание и засорение мембран
7.	Биологическое обезжелезивание	30	6,0-7,5	Одновременное удаление сероводорода	Требуется дальнейшая сорбционная очистка и обеззараживание Длительностью эксплуатации.
8.	Упрощенная аэрация (барботаж)	5	6,0-9,0	Большая производительность Экономичность	Низкая эффективность
9.	Принудительная аэрация	10	6,8-8,5	Большая производительность Экономичность	Низкая эффективность

Как видно, самым простым, экономичным и экологически рациональным способом основанном на окислении двухвалентного железа кислородом воздуха является аэрация.

Независимо от метода, суть процесса обезжелезивания сводится к двум стадиям. Первая стадия – окисления, на которой железо, находящееся в виде растворимых в воде соединений, переводится в соединения нерастворимые в воде. Вторая стадия – разделения, на которой эта взвесь тем или иным способом извлекается из воды. Общая схема обезжелезивания представлена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 - Общая схема обезжелезивания.

На основе прогноза, составленного по имеющейся технической информации, в ближайшее время в технологических процессах обезжелезивания природных вод будут преобладать методы, основанные на окислении железа (II) кислородом воздуха с последующим фильтрованием через мелкопористые материалы (керамика, полимеры и т.д.) [70, 71]. Существующая в настоящее время практика подтверждает этот прогноз.

Одним из возможных технических решений для окисления ионов железа (II) кислородом воздуха является использование в качестве диспергирующего материала трубчатых мелкопористых керамических мембран, которые обладают следующим рядом преимуществ:

- независимость от состава стоков;
- легкая регенерация;
- инертность;
- прочность;
- длительный срок эксплуатации;
- постоянство свойств в широком диапазоне температур и давлений.

Важным технологическим фактором является выбор материала диспергирующего покрытия. На данный момент существует много различных материалов, пригодных для использования в качестве эффективных мелкопористых диспергирующих материалов, но лишь немногие из них могут

быть применены по экономическим соображениям, соответствия требуемым характеристикам, объему производства и другим факторам.

Следовательно, керамику можно применить как для диспергирования кислорода воздуха в жидкости, так и для удаления образовавшихся нерастворимых соединений железа.

Далее более подробно должны быть рассмотрены барботажные и мембранные процессы.

1.2 Основные технологические аспекты стадии барботажного насыщения

1.2.1 Обзор современных устройств для осуществления технологического процесса барботажа

На аэрацию сточных вод приходится около 50% всех энергетических затрат (не считая обработку осадков). Наиболее ответственным этапом во всем процессе является барботаж, так как степень очистки от загрязнений сильно зависит от концентрации растворенного кислорода и эффективности перемешивания жидкости.

В настоящее время в промышленности активно применяют мелкопузырчатую аэрацию, которая, в свою очередь, является наиболее эффективной и наименее затратной, для насыщения воды кислородом. Увеличение скорости диффузии газа в жидкость зависит от ряда факторов: межфазной поверхности или поверхности контакта фаз, размера пузырьков, газосодержания, скорость всплытия образовавшихся пузырьков и др.

Важным является вопрос выбора наиболее приемлемых диспергирующих материалов, которые позволяют осуществлять эффективный барботаж. Такие материалы должны:

- обеспечивать мелкопористость устройства;
- быть механически прочными;

- обладать довольно высокой воздухопроницаемостью (и при этом не пропускать жидкость в воздуховод при атмосферном давлении в барботажном аппарате);
- поры материала не должны засоряться взвешенными твёрдыми частицами или обеспечивать легкую очистку от них.

Мелкопористые материалы могут быть разделены на следующие три основных категории:

- керамика;
- пористые пластмассы;
- перфорированные мембраны.

Керамика - самый старый и в настоящее время наиболее обычный пористый материал, применяемый для барботажа. Этот материал состоит из нерегулярных или сферических минеральных частиц, которые сначала сортируются по крупности, затем смешиваются со связующим, потом прессуются в различные формы и обжигаются при повышенных температурах. В результате таких манипуляций образуется разветвленная сеть взаимно соединенных каналов, через которые проходит воздух. Так как воздушные пузырьки образуются на поверхности пор, то такие параметры как размер пор, поверхностное натяжение и расход воздуха являются основными параметрами, влияющими на характерный размер пузырька.

Пористые пластмассы по объему использования для аэрации менее распространены, чем керамика. В них пористая среда создана из взаимосвязанных разветвленных каналов или пор, через которые проходит воздух. В отличие от пористой керамики, технология позволяет получать различные размеры пор в широком диапазоне.

Основные преимущества пластмассовых материалов по сравнению с керамикой:

- простота производства;
- более легкий вес;
- возможность создавать аэраторы практически любой формы.

На сегодняшний день получаемые полимеры по долговечности практически не уступают керамике, правда есть определенные недостатки:

- более низкая прочность;
- большая способность деформироваться во времени;
- более широкий диапазон распределения пор по размерам.

Пористые пластмассы получают из ряда термопластичных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол и другие [72,74]. Для процесса аэрации используются два основных типа полимера - полиэтилен высокой плотности (ПНД) и полистирол.

ПНД - относительно недорогой материал и его легко обрабатывать по сравнению с другими термопластами. Так же он имеет низкую усадку, может быть получен однородного качества с малыми размерами пор, неполярен и не содержит добавки или связующие компоненты.

Основным преимуществом данного материала по сравнению с другими пластмассовыми материалами, является их низкая плотность (приблизительно 960 кг/м^3), устойчивость к распаду и инертный состав.

Аэраторы из полистирола производят из сополимера, сырьем для которого является смесь четырех различных изомеров. Полистирол физически составлен из очень малых сфер смолы, сплавленных под давлением. Он имеет большую плотность, чем ПНД. Однако, присутствие стирола делает материал ломким и способным разбиться при падении, даже при комнатной температуре.

1.2.2 Классификация аэраторов по форме исполнения

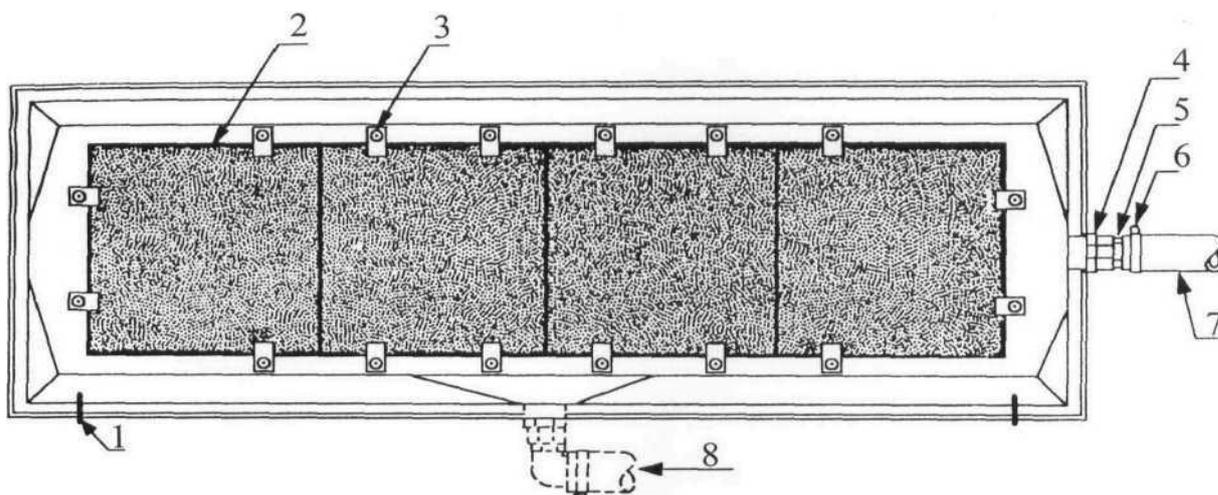
1.2.2.1 Пластинчатые аэраторы

Плоская прямоугольная керамическая пластина была самым первым мелкопористым пластинчатым аэратором.

Существующие керамические аэраторы производят из шамота, силиката алюминия, оксида алюминия и кремнезема. В такой пластине величина пор колеблется от 80 до 300 мкм. [72-74].

Керамические барботеры стали эталоном для сравнения, в связи с длительным использованием, широким распространением и достаточно высокой долей переноса кислорода.

Схема типичного керамического пластинчатого аэратора представлена на рисунке 1.2.



1 - анкер из нержавеющей стали; 2 - керамическая пластина; 3 - удерживающий зажим из нержавеющей стали; 4 - воздушное впускное отверстие; 5 - рукавный переходник из ПВХ; 6 - зажим из нержавеющей стали; 7 - вспомогательный воздухопровод; 8 - дополнительный впускной трубопровод.

Рисунок 1.2 - Типичный керамический пластинчатый аэратор.

Такие мелкопористые керамические пластины активно использовали до второй половины XX века, а в настоящее время их редко применяют. Главными существенными недостатками таких керамических пластин являются:

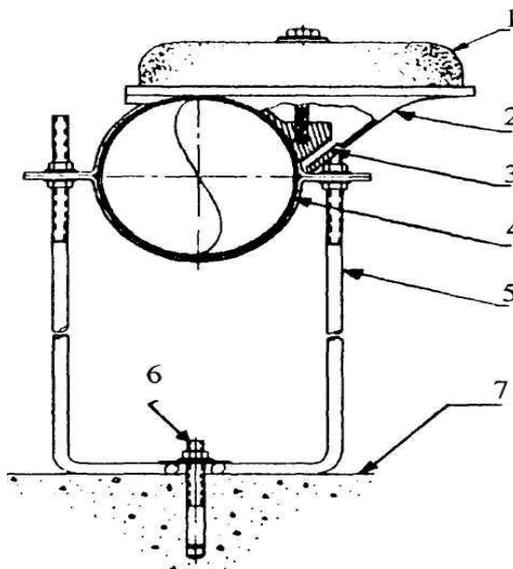
- большое сопротивление;
- проблемы получения однородного воздухораспределения при параллельном присоединении нескольких пластин к одному воздуховоду;
- невозможность добавления аэраторов, при необходимости увеличения

нагрузки;

- большая длительность монтажа;
- необходимость в специальных водосбросных стояках.

1.2.2.2 Купольный аэратор

Купольный аэратор представляет собой круглый диск с цилиндрическими стенками и плавным переходом между ними [75]. Куполы аэратора изготавливают преимущественно из оксида алюминия, опорную плиту - из поливинилхлорида (ПВХ) или нержавеющей стали. Нижняя открытая часть купола с помощью резиновой прокладки герметично прижата к опорной пластине. Аэратор вместе с опорной пластиной крепится к горизонтальному воздуховоду полым болтом, через который под купольный диспергатор поступает воздух. Для лучшего распределения воздуха в системе, в каждом аэраторе на подводе воздуха предусмотрено калиброванное отверстие (дроссель), чтобы создавать дополнительные потери напора и сбалансировать поток воздуха (рис. 1.3).



1 - керамический купол; 2 - ПВХ патрон для купола; 3 - отверстие регулировки расхода воздуха; 4 - опорная труба из ПВХ; 5 - регулируемая опора и зажим из нержавеющей стали; 6 - затягивающийся анкер из нержавеющей стали; 7 — дно

Рисунок 1.3 - Керамический купольный аэратор

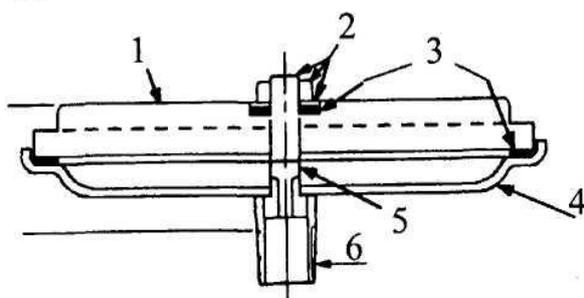
Купольные аэраторы имеют следующие недостатки:

- большое сопротивление и, как следствие, малая пропускная способность аэраторов и необходимость в большом их количестве;
- необходимость в наличии отдельного воздуховода;
- невысокая надежность конструкции;
- большая длительность монтажа вследствие сложности установки единичного аэратора и большого их количества;
- необходимость в специальных водосбросных стояках.

1.2.2.3 Дисковые аэраторы

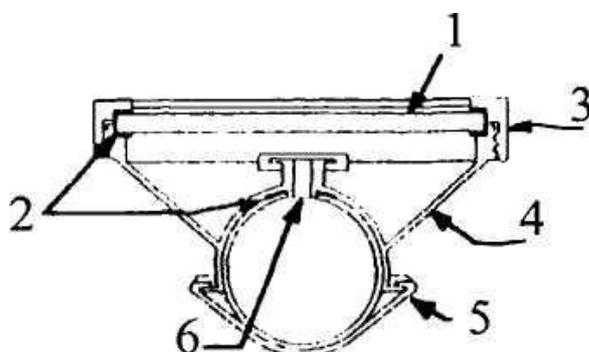
В отличие от купольных аэраторов у дисковых аэраторов отсутствует цилиндрический край. Современные дисковые аэраторы отличаются по размеру, форме, методу крепления и типу материала, в то время как конструкции купольных аэраторов относительно стандартные (рисунок 1.4).

А)



А: 1 - керамический диск; 2 - гайка, шайба и штифт; 3 - силиконовые уплотнения; 4 - опора из нержавеющей стали; 5 - профилированное отверстие; 6 - резьбовой штуцер.

Б)



Б: 1 - полиэтиленовый диск; 2 - уплотнение; 3 - резьбовое удерживающее кольцо; 4 - базовая тарелка; 5 - контрольное отверстие и обратный клапан; 6 - механическое клинообразное соединение для установки базовой тарелки.

Рисунок 1.4 - Керамические и жесткие пористые пластмассовые дисковые аэраторы

Для обеспечения равномерного распределения воздуха дисковые аэраторы, аналогично купольным, также включают калиброванные отверстия [99].

Эксплуатационные расходы воздуха задаются изготовителем. Эти расходы, как правило, зависят от размеров аэратора. При расходах воздуха ниже минимального не гарантируется равномерное распределение воздуха в системе аэрации. При расходах воздуха, больше максимально заданного, резко возрастает сопротивление аэраторов.

Новые дисковые пористые аэраторы имеют достаточно высокую эффективность переноса кислорода, и соответствуют эффективности пластинчатых и купольных аэраторов. При загрязнении аэратора в процессе эксплуатации их эффективность падает. После их регенерации эффективность восстанавливается практически до исходного значения, однако, регенерацию приходится проводить достаточно часто.

Основными недостатками пористых дисковых аэраторов являются:

- относительно большое сопротивление, особенно при повышенных расходах воздуха;
- малая пропускная способность и необходимость в большом количестве аэраторов;
- необходимость в частой регенерации;
- необходимость в наличии отдельного воздуховода;
- большая длительность монтажа из-за сложности установки единичного аэратора и большого их количества;
- необходимость в специальных водосбросных стояках.

Дисковые аэраторы с эластичной перфорированной полимерной плёнкой в последние годы получили широкое применение. Отличие пленок от керамики и пористой пластмассы в том, что диспергирующий материал не содержит взаимосвязанной сети каналов, пропускающих воздух. Вместо этого используют механические средства, чтобы создать перфорации в материале для прохода воздуха. Такой вид аэратора состоит из тонкой гибкой плёнки, сделанной из термопластичного материала или эластомера. Наиболее распространенный термопластичный материал – ПВХ. Для получения мягкой и гибкой оболочки к

нему добавлены пластификаторы. Большинство эластомерных плёнок изготавливают из EPDM (димера этиленпропилена).

Воздушные проходы в плёнке создают либо механическим прокалыванием, либо с помощью лазерных технологий. Каждое отверстие действует как сопло переменного сечения - чем выше расход воздуха, тем больший размер открытия можно получить. При прекращении подачи воздуха плёнка сжимается, и отверстия закрываются, тем самым формируя затвор между материалом и каркасом, минимизируя, таким образом, обратный поток жидкости в аэратор [75-79].

Главное преимущество перфорированного плёночного аэратора заключается в его гладкой поверхности и отверстиях, практически не подверженных засорению. На поверхностях термопластичного материала было отмечено формирование биологических и химических загрязнителей.

Как недостаток перфорированных плёночных аэраторов следует отметить тот факт, что материалы полимерной эластичной пленки со временем могут испытывать физические изменения свойств.

Перфорированные плёнки требуют поддерживающего каркаса, который может быть изготовлен из множества различных типов материалов. Сама плёнка обычно крепится к каркасу стяжным кольцом по периферии (рис 1.5).

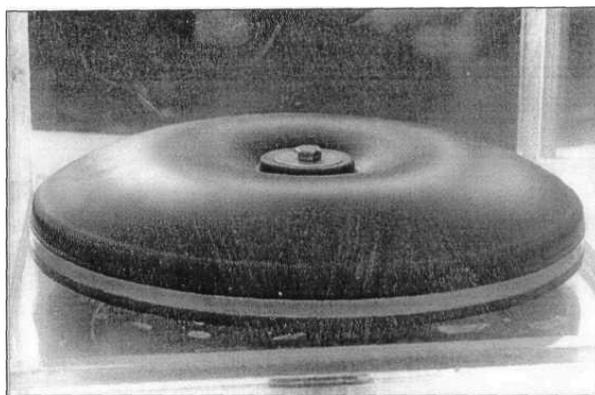


Рисунок 1.5 - Эластичная плёнка с центральным опорным болтом

Также, имеется несколько типов перфорированных мембранных дисковых аэраторов различных размеров и форм [72,80]. Средний диапазон диаметров таких аэраторов составляет от 20 до 50 см.

В таких аэраторах воздух обычно подается через одну или несколько отверстий в центре опорного каркаса.

Основное и главное достоинство мембранных аэраторов заключается в предотвращении попадания воды в воздуховод. Но, не смотря на этот факт, все производители рекомендуют устанавливать водосбросные стояки для удаления водяного конденсата, образующегося в коллекторе, в связи с влажностью атмосферного воздуха. Образовавшийся конденсат рекомендуется регулярно удалять с помощью продувки системы [81,82].

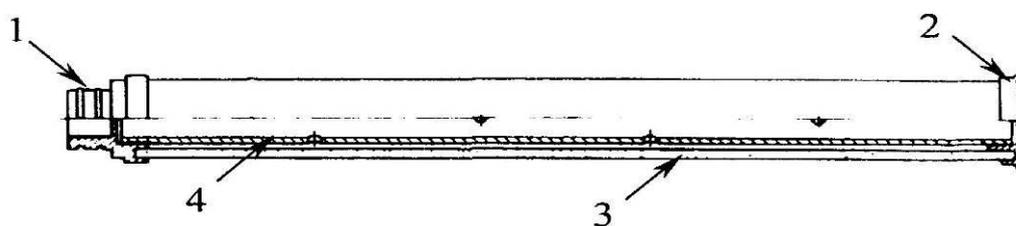
Изменения в свойствах полимерной эластичной пленки, как говорилось ранее, могут приводить как к увеличению потерь напора, так и к снижению эффективности переноса кислорода. Изменения зависят от конкретного материала мембраны, который, в свою очередь, также имеет отличия у разных производителей. Не представляется возможным определить, как поведет себя мембрана в конкретных условиях, которые могут приводить к вымыванию пластификатора, отвержению или умягчению материала мембраны, его изменениям в размерах из-за изменения физических свойств [72].

Уменьшение степени переноса кислорода, при высоких значениях расхода воздуха, гораздо больше, чем для дисковых аэраторов из пористой пластмассы. Возможно, что это связано с их структурой. Сама структура отверстий задается конструктивно и в зависимости от режима не изменяется. Также не изменяется и количество отверстий, через которые проходит воздух. Исходя из выше изложенного, можно сделать вывод о том, что при увеличении общего расхода воздуха через аэратор, расход воздуха через единичное отверстие увеличивается пропорционально, наряду с линейной скоростью выхода воздуха из отверстия. При этом диаметр пузырьков воздуха увеличивается, приводя к снижению объемного коэффициента массопередачи [120,121].

1.2.2.4 Трубчатые аэраторы

Мелкопористые трубы используются для очистки сточных вод от ионов железа на протяжении многих лет. В настоящее время трубчатые аэраторы стали изготавливаться из пористых пластмасс и перфорированных мембран. С развитием химической промышленности широкое распространение получили пористые полимерные трубчатые аэраторы.

Фирма "СБМ-Групп" (Россия) изготавливает из пористого полиэтилена трубчатые аэраторы (рис. 1.6) [75,78,83,84].



1 - штуцер; 2 - заглушка; 3 - пористая труба; 4 - металлическая перфорированная труба.

Рисунок 1.6 - Трубчатый аэратор из пористого полиэтилена

Каркас трубчатых мембранных аэраторов обеспечивает поддержку мягкой мембране (плёнке).

Трубчатые мембранные аэраторы имеют те же проблемы, что и дисковые мембранные аэраторы. Доля переноса кислорода (после нескольких месяцев эксплуатации) в аэраторах изготовленных из EPDM снижается на 3-5%, а для аэраторов из пластифицированного ПВХ - на 5-6% [72], что, видимо, связано с увеличением размера отверстий.

В керамических мелкопузырчатых аэраторах получаются пузырьки со средним диаметром 1 мм в чистой воде [72]. Как известно, размер пузырька, полученного при прохождении воздуха через мелкопористые устройства, укрупняется при увеличении потока воздуха.

Главная проблема трубчатых аэраторов может быть связана с равномерным распределением воздуха по всей длине аэратора и в системе аэрации в целом. Существует проблема температурного расширения общего коллектора, изготавливаемого из ПВХ. С целью устранения данного эффекта производители снабжают коллекторы температурными компенсаторами, что в свою очередь, усложняет конструкцию системы, делая ее менее долговечной.

На конструкции различных типов аэраторов имеется большое количество патентов на изобретения [73,75,78,80,83,85,86 ,87].

Подведем итог:

Все существующие конструкции аэраторов обладают определенными достоинствами и существенными недостатками, в частности:

1. Недостатки материала.

Материал плёночных аэраторов более всего подвержен изменениям, вызванным временем и процессом контакта с различными компонентами сточной жидкости. Хрупкость керамических аэраторов часто приводит к отказам всей системы в целом. По этому показателю пористые пластмассы являются наиболее приемлемым материалом.

2. Недостатки структуры.

Проблема достаточно неоднозначна. С одной стороны, пористые аэраторы более подвержены загрязнению, поступающим из воздуха, чем мембранные, но этот вид загрязнения не является основным. С другой стороны, структура плёночных аэраторов приводит к необходимости больших затрат в связи с их низкой единичной производительностью и критичностью к изменениям расхода воздуха.

3. Недостатки конструкции.

Из представленных конструкций аэраторов наименее надежными являются пластинчатые и купольные аэраторы, затем идут дисковые и трубчатые аэраторы. Ключевая проблема для всех конструкций аэраторов может быть связана с равномерным распределением воздуха во всей системе аэрации и удаление из воздухопроводов образовавшегося конденсата.

Таким образом, для выбора конструкции аэратора в каждом конкретном случае создания технологической схемы водоочистки необходим подробный анализ химического состава, концентрации гетерогенных примесей, физико-химических свойств исходных и образующихся систем и т.д. Это позволит оптимизировать данную стадию процесса очистки [104].

1.2.3 Режимы барботажа

Гидродинамика процесса барботажа может быть описана различными уравнениями. С изменением высоты столба жидкости, картина процесса и вид уравнений меняется. Это зависит от размеров отверстий в барбораторе, а также от поверхностного натяжения жидкости, и для различных режимов они различны.

Различают четыре гидродинамических режима: барботажный, струйный, пенный и инжекционный [110].

Общую картину барботажа можно представить в виде: последовательного всплывания пузырьков при малых расходах газа (свободное); увеличение числа пузырьков с увеличением подачи газа – режим стесненного движения; сливание пузырьков в струю, которое при дальнейшем увеличении скорости подачи газа на некотором расстоянии от места истечения разрушается из-за сопротивления жидкости и переходит в поток пузырьков, создающих газо-жидкостной поток. В результате этого на поверхности создается малоподвижная пена, а образование подвижной пены происходит при еще большей скорости подачи газа, в результате чего наступает инжекционный режим.

Барботажный режим всплытия пузырьков можно разбить на два: «свободного» и «стесненного» движения пузырьков. Эти режимы различаются предложенным в работе [111] критерием, которым является удельный расход воздуха на единицу объема воды. Граничным значением для перехода от одного режима к другому служит величина удельного расхода воздуха, равная 0,1 и в реальных условиях она на 3 - 4 порядка меньше, следовательно, реализуется режим свободного движения пузырьков [99].

Общая картина может быть несколько искажена в зависимости от расхода подаваемого воздуха и структуры аэрационной системы.

В данной работе будут рассмотрены три основных режима, которые сменяют друг друга с увеличением расхода воздуха [81,111]:

- Пузырьковый режим (барботаж в неподвижной жидкости), который характеризуется однородными размерами пузырьков и существует при приведенной скорости газа менее 0,045 м/с [28, 82], а скорость подъема пузырьков в пределах 0,175 – 0,3 м/с [23, 111]. Этот режим называется ламинарным, то есть скорость свободного всплывания одиночного пузыря приблизительно равна массовой скорости всплывания пузырей. В ламинарной области пузыри поднимаются без коалесценции, (близкой к критической скорости газа) и начинают совершать беспорядочные вихревые движения, образуя крупные пузыри неправильной формы, которые всплывают с большей скоростью.
- Турбулентный (гетерогенный) режим. Гетерогенный режим образуется тогда, когда гомогенность дисперсии газа в жидкости, при высоких скоростях газа, не может быть постоянной, в результате чего и возникают потоковые структуры, которые характеризуются большими пузырьками (свыше 0,14 мм в диаметре) и движущимися с большими скоростями в присутствии пузырьков малых размеров [81].
- Снарядный режим. При высоких скоростях газа, большие пузырьки стабилизируются стенками колонны, формируя газовые пробки в аппаратах малого диаметра. Этот режим не реализуется в системах очистки воды.

На переход от свободного режима движения пузырьков к режиму стесненного движения пузырьков потока влияют тип диспергатора, физико-химические свойства жидкости и другие факторы. Чем больше диаметр отверстий газораспределительного устройства и чем больше диаметр и высота аппарата, тем меньше критическая скорость. Граница переход от ламинарной области к турбулентной для каждого конкретного аппарата фиксируется довольно четко, так как на графиках почти всех гидравлических характеристик от скорости газа наблюдается

перелом в области критической скорости. Это объясняется тем, что начало коалесценции вызывает образование крупных пузырей, турбулизирующих барботажный слой. Одновременно резко усиливается циркуляция, которая способствует коалесценции. Начало коалесценции может быть замедлено применением в качестве газораспределительного устройства пористых пластин или керамических мембран с отверстиями диаметром менее 0,5 мм. Коалесценция наступает при газораспределении, когда источником крупных пузырей является само газораспределительное устройство [102, 105,106].

1.2.4 Размеры пузырьков

Размеры пузырьков, скорость их всплытия, распределение пузырьков по размерам, профили скоростей жидкости и пузырьков имеют прямое влияние на эффективность барботажных систем.

Для определения размеров пузырьков применяют различные методы, из которых фотографические являются самими простыми. Однако все методы измерения пузырьков дают приемлемые результаты при низких скоростях газа в гомогенном пузырьковом режиме.

Различают два вида моделей, предсказывающих размеры пузырьков газа:

- теоретические модели – размеры пузырьков определяются из условий их образования при истечении газа из сопла (отверстия);
- экспериментальные корреляции – для барботажных аппаратов для различных систем «газ-жидкость».

Механизм образования пузырей чрезвычайно сложен и определяется рядом параметров [112], влияющих на процесс. Параметры подразделяют на конструктивные – связанные со свойствами газов и жидкостей (поверхностное натяжение на границе раздела фаз, плотность и вязкость жидкости и газа, угол смачивания), и режимные, включающие в себя объемный расход диспергируемой фазы, величину и направление скорости сплошной фазы, перепад давления в сопле и температуру. Из названных

параметров не все одинаково равноценны, однако оказывают существенное влияние на частоту образования пузырьков и величину отрывного диаметра.

Различают следующие режимы образования пузырьков: квазистатический, динамический и турбулентный, или струйный [112].

При очень малых расходах газа имеет место квазистатический режим, то есть в момент отрыва объем пузыря не зависит от расхода газа, а частота образования пузырей растет пропорционально расходу газа.

При увеличении расхода газа заметную роль начинают играть динамические эффекты, связанные с ускорением жидкости, окружающей образующийся пузырь. Этот режим называется динамическим, когда отрывной объем пузыря и частота отрыва с увеличением расхода газа возрастают. При больших расходах газа частота образования пузырьков становится практически постоянной, а отрывной объем растет пропорционально расходу газа.

При высоких скоростях истечения имеет место струйный режим (свыше 30-40 м/с).

В динамическом режиме выделяют шесть подрежимов в зависимости от расхода газа и объема газовой камеры: одиночные пузыри; одиночные пузыри с задержкой истечения; двойные пузыри; двойные пузыри с задержкой истечения; парные пузыри; двойные парные пузыри [112].

1.2.5 Скорость всплытия пузырьков

Скорость подъема сферических пузырей в газожидкостной струе может быть теоретически определена как [112]:

$$\omega_{\text{сф}} = \sqrt{\frac{4g d_{\text{п}}(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})}{3\xi_D \rho_{\text{ж}}}}, \quad (1.5)$$

где

g - ускорение свободного падения, м/с²;

$d_{\text{п}}$ - диаметр пузырька, м;

$\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ - плотность воды и газа соответственно, кг/м³;

ξ_D - коэффициент гидравлического сопротивления пузырька в воде.

Теоретическая формула Мура [99]:

$$\xi_D = \frac{48}{\text{Re}} \left(1 - \frac{2,21}{\sqrt{\text{Re}}} \right), \quad (1.6)$$

где

Re – критерий Рейнольдса;

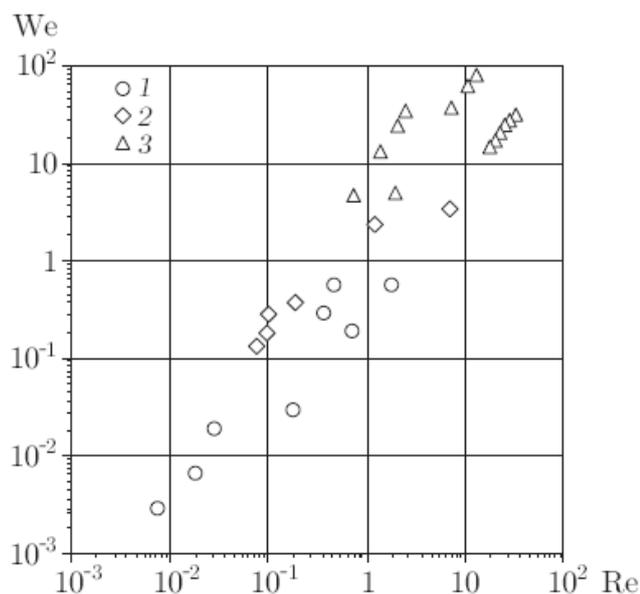
$\xi_D = 0,445$ для пузырьков диаметром от 1 до 6 мм.

Скорость подъема для пузырькового режима потока лежит в пределах 0,025 – 0,2 м/с. Для турбулентного потока - она составляет порядка 0,8 м/с. Увеличение скорости подъема сопровождается переходом от одного режима к другому, а уменьшение средней скорости характеризуется наличием поверхностно-активных веществ и объясняется существованием на поверхности пузырька градиента поверхностного натяжения [111].

Процесс движения пузырьков в двухфазной системе может быть описан с помощью чисел подобия Бонда, Рейнольдса, Вебера и Мортонна.

На основе опытных результатов может быть получен конкретный вид уравнений, а в отдельных случаях - и теоретически. Для двухфазных систем, только силы поверхностного натяжения придают пузырьку сферическую форму, а остальные силы стремятся его деформировать.

Большой объем экспериментальных данных по скоростям всплытия, до настоящего времени, приведен в исследованиях Хабермана и Мортонна [114]. Было показано, что с помощью чисел подобия по скоростям всплытия газовых пузырьков в различных жидкостях единой зависимости по всему диапазону данных получить невозможно. Учитывая сложный характер полученных зависимостей, рассматривают пять режимов, соответствующих различным областям приведенных данных, где границы областей зависят от значений критериев Рейнольдса и Вебера (рис. 1.7) [113]



1 – сфера; 2 – эллипсоид; 3 – сферический сегмент.

Рисунок 1.7 – Режимы деформации пузырька в координатах Re – We .

В первой области ($Re < 1, We < 1$) пузырьки сферические, их скорость рассчитывается по закону Стокса и лимитируется силами вязкостного трения.

Во второй области (диаметр пузырька от 0,2 – 0,7 до 1,4 – 1,6 мм), скорость больше чем рассчитанная по закону Стокса и характеризуется критерием Вебера $We = 1$ [114].

Третья область ($1 < We < 3,5$), пузырьки сфероидальные и поднимаются зигзагообразно. Скорость подъема пузырьков остается постоянной а их размеры в зависимости от условий эксперимента варьируют.

В четвертой области (большие пузырьки неправильной формы) скорость подъема снова возрастает.

Пятая область (большие пузырьки в форме сфероидного сегмента) не представляет интереса при моделировании мелкопузырчатых аэраторов, хотя именно этой области посвящено большое количество исследований по всплытию пузырьков.

Границы между областями не строгие, а величины скоростей зависят от различных примесей в воде, например от следов ПАВ, как это видно из [114] при сравнении данных для дистиллированной и водопроводной воды.

Ни одна из существующих моделей не позволяет описать одной формулой ход кривых всплытия во всей области существования. Скорость всплытия деформированных пузырьков рассчитывают по уравнению [107]:

$$\omega_{\text{деф}} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho_{\text{ж}}d_{\text{п}}} + \frac{3\xi_{\text{D}}}{8}\omega_{\text{сф}}^2}, \quad (1.7)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения воды, Н/м.

Для мелкопористых аэраторов диаметры пузырьков воздуха в основном сосредоточены в переходной зоне между второй и четвертой областями, в которой расчет скорости всплытия представляет наибольшую трудность.

1.2.6 Газосодержание

Одним из важных параметров, характеризующих гидродинамику барботажных аппаратов, является газосодержание, которое определяется в объеме двух- или трехфазной смеси, как доля объема газа.

В двухфазных системах газосодержание в аппарате дает объемную долю фаз и их время пребывания – с одной стороны. С другой стороны, по среднему диаметру пузырьков можно определить межфазную поверхность и, следовательно, обеспечить расчет параметров массопередачи между газовой и жидкостной фазами.

Газосодержание существенно зависит от чувствительности к физическим свойствам жидкости и приведенной скорости газа, и в то же время слабо зависит от геометрических характеристик аппарата. Считается достаточным иметь диаметр колонны больше чем 0,145 м., чтобы получить величины газосодержания, которые являются близкими к величинам, полученным в колоннах большого диаметра. Многочисленными исследованиями были получены величины газосодержания для барботажных колонн разных диаметров - от 0,075 до 5,5 м [115, 116].

1.2.7 Массообмен при барботаже

Объемный коэффициент массопередачи K_{La} используют в расчетах систем аэрации для процесса переноса в воду кислорода из воздуха. Он зависит от скорости газа, конструкции диспергатора, чувствителен к физико-химическим свойствам. Кроме того, величина K_{La} может изменяться в пространстве. Так, например, в работах [108,109,117] авторы показали, что большие величины коэффициента массопередачи наблюдаются вблизи диспергатора по сравнению с остальным объемом.

Чтобы определить влияние твердой фазы на коэффициент массопередачи для трехфазной системы, было проведено множество исследований [118].

Рассмотрим три механизма передачи кислорода на примере активного ила: «дыхание - физическое присутствие, как твердая частица - модификации среды». Эти эффекты изучали в биореакторах при различных содержаниях активного ила, скоростях перемешивания и расходах воздуха [118]. Было установлено, что физическое присутствие ила как твердых частиц из-за низкой его проницаемости задерживало передачу кислорода, скопившегося около поверхностей пузырьков, а дыхание активного ила и модификация параметров среды повышают скорость передачи кислорода и проявляются при высокой концентрации ила и низких расходах воздуха.

Объемный коэффициент массопередачи используют в описании процессов химической технологии, в которых газожидкостная смесь занимает весь объем аппарата. Влияние гидродинамики на K_{La} можно пренебречь и использовать критериальные уравнения (кроме того, когда объем газожидкостного факела меньше общего объема аппарата). Для моделирования барботажных аппаратов целесообразно использовать коэффициенты массопередачи по жидкой фазе K_L (могут определяться для единичных пузырей) [119].

Был предложен ряд феноменологических моделей для расчета частных коэффициентов массопередачи. Самыми распространенными из них являются модели Уитмена-Льюиса, Данквертса, Хигби и Левича [112,120,121]. Из многочисленных

исследований только теория проницания Хигби дает возможность получить зависимости для расчета двухфазных массообменных аппаратов.

1.3 Основные аспекты мембранных процессов в технологии очистки воды

Перенос вещества из одного состояния в другое происходит при наличии положительного градиента химических потенциалов.

$\Delta\mu$ – это универсальная характеристика, возникающая как результат различия давлений, концентраций, температур и электрических потенциалов.

В зависимости от преобладающего градиента могут быть реализованы различные мембранные процессы:

Δa - диффузионные;

ΔP - баромембранные;

ΔT - термомембранные;

ΔU - электромембранные.

В зависимости от преобладающего градиента эффект разделения обеспечивается переносом через мембрану растворителя, либо какого-либо растворённого вещества. В зависимости от внутренней структуры все мембраны принципиально можно разделить на 2-е основные группы – пористые и непористые (сплошные или диффузионные)².

Коротко рассмотрим мембраны в зависимости от преобладающего градиента.

1) Диффузионные процессы.

² Аверина Ю.М., Терпугов Г.В., Комягин Е.А., Мынин В.Н., Ляпин И.Ф., Терпугов Д.Г., Лопатюк Ю.Ю. Пути решения проблемы очистки сточных вод от тяжелых и радиоактивных металлов // Экология и промышленность России.- 2008. ноябрь. - С. 21-23

Во всех мембранных процессах перенос вещества через мембрану осуществляется за счёт диффузии. Самопроизвольный процесс переноса идет от фазы с высокой концентрацией в фазу с более низкой концентрацией. Промышленные мембраны могут быть изготовлены из полимеров, металлов и жидкостей.

Перенос вещества через мембрану описывается диффузионным уравнением [89]:

$$G = \frac{K_G \cdot (C_1 - C_2)}{\delta_M}, \quad (1.8)$$

где δ_M - толщина мембраны;

C_1 и C_2 - концентрации проникающего компонента с обеих сторон мембраны;

K_G - коэффициент проницаемости, который скрывает в себе все физико-химические взаимодействия между элементами системы, т.е. прежде всего между проникающим компонентом и материалом мембраны.

К примеру, если необходимо разделить смесь (А+В) при соотношении компонентов 1:1, то именно различие в величинах коэффициентов проницаемости определит эффективность разделения.

Весь процесс можно разделить на несколько стадий:

- 1 - адсорбция проникающего компонента на поверхности мембраны;
- 2 - растворение компонента в мембране;
- 3 - диффузия компонента в материале мембраны;
- 4 - выделение компонента на другой стороне;
- 5 - десорбция компонента с поверхности мембраны.

Каждая стадия может быть лимитирующей. Обычно это третья стадия – диффузия, реже вторая – растворение[88].

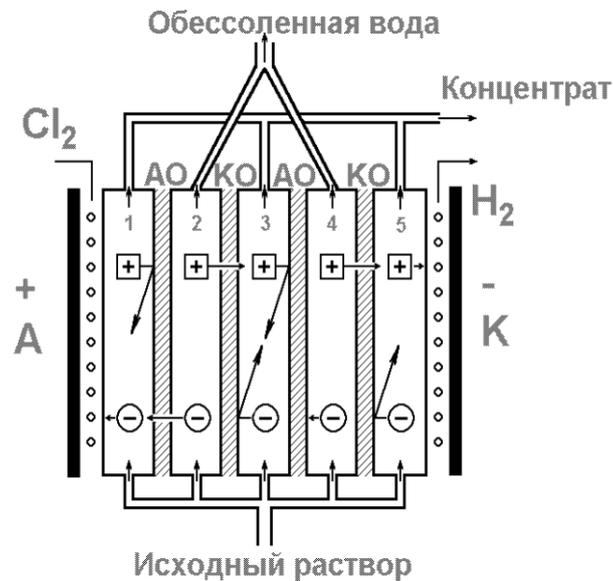
2) Термомембранные процессы

Если мембрана разделяет две фазы, имеющие разную температуру, тепло будет переходить от нагретой фазы к холодной. Над жидкостью всегда существует пар этой жидкости, и парциальное давление пара зависит от температуры, летучести. Если испарять смесь жидкостей, то состав пара будет отличаться от состава жидкости в зависимости от различий в летучести компонентов. На этом основано разделение смесей дистилляцией и ректификацией [90].

3) Электромембранные процессы.

Электродиализ - разделение растворов под действием электродвижущей силы, которая создается по обе стороны полимерных и неорганических перегородок, проницаемых для любых ионов, или ионообменных мембран, проницаемых лишь для катионов либо только для анионов (обессоливание водных растворов или фракционирование солей).

Аппараты с ионообменными перегородками (электродиализаторы) состоят из ряда камер (ячеек), по которым перемещаются растворы электролитов. В крайних камерах расположены электроды. В межмембранные каналы подаётся раствор. Под действием электрического поля катионы стремятся к аноду, анионы к катоду. Поскольку катионообменные мембраны пропускают лишь катионы, а анионообменные - только анионы, камеры поочередно обогащаются и обедняются электролитом. В результате исходный раствор разделяется на два потока - обессоленный и концентрированный. Разделение ионов с одинаковым знаком заряда происходит вследствие различия между скоростями их переноса через перегородку (рис.1.8) [91].



АО, КО - соответственно анионо- и катионообменные мембраны

Рисунок 1.8 - Многокамерный электродиализатор для обессоливания растворов NaCl:

4) Баромембранные процессы (обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация).

Обратный осмос - разделение растворов низкомолекулярных соединений благодаря различной подвижности компонентов в порах мембран. В случае самопроизвольного перехода растворителя через мембрану в раствор давление, при котором наступает равновесие, называется осмотическим. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое, растворитель будет переноситься в обратном направлении. Поскольку мембраны обычно не обладают идеальной проницаемостью, наблюдается некоторое проникание через них растворенного вещества.

Движущая сила обратного осмоса (а также ультра- и микрофильтрации) определяется по формуле [90]:

$$\Delta P = P - (P_1 - P_2) = P - \Delta \pi, \quad (1.9)$$

где P - давление над исходным раствором,

P_1 и P_2 - осмотические давления раствора и пермеата.

Рабочее давление процесса составляет 9-25 МПа. Размеры молекул или ионов растворенного вещества, а также растворителя и размеры мембранных пор имеют одинаковый порядок $(1 - 5) \cdot 10^{-3}$ мкм[92].

При погружении мембраны в воду она взаимодействует с ней, в результате чего происходит адсорбция воды на поверхности, причина которой – в межмолекулярном взаимодействии воды и частиц материала мембраны. Гидратация поверхности приводит к формированию на ней слоя связанной воды [92]. На рисунке 1.9 изображена схема, представляющая состояние воды на поверхности пористого тела из гидрофильного материала, имеющего поры разного размера. Толщина слоя связанной воды рассчитывается из теории его формирования за счёт адсорбции, поверхностного натяжения, диэлектрической проницаемости и других параметров.

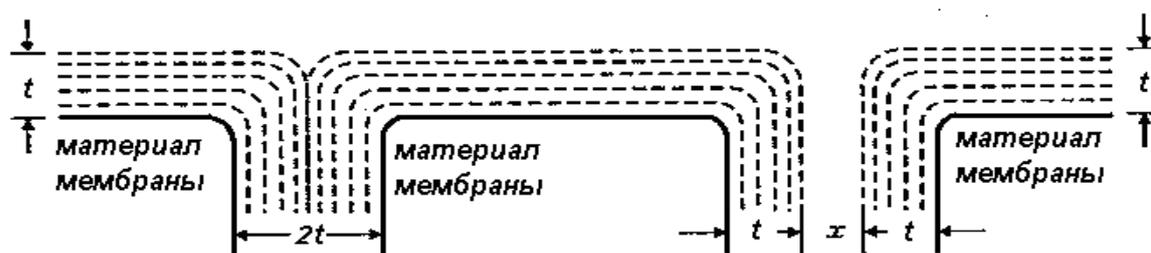


Рисунок 1.9 - Схематичное изображение состояния воды на поверхности пористого тела.

Ключевой момент - потеря связанной водой способности растворять в себе электролиты. Следовательно, если приложить к раствору давление, превышающее осмотическое, то через поры мембраны, имеющие диаметр $\leq 2t$, будет проникать только чистая вода.

На деле поры мембран имеют довольно широкий диапазон в размерах, поэтому нельзя исключать наличия пор с диаметром $> 2t$, по оси которых будет проходить исходный раствор.

Как известно, ионы металлов в водном растворе существуют в виде гидратов. Поэтому, если диаметр поры $d_{II} \leq 2t + d_{г.и.}$, то по ней растворённое вещество не проникнет через мембрану (рис. 1.10).

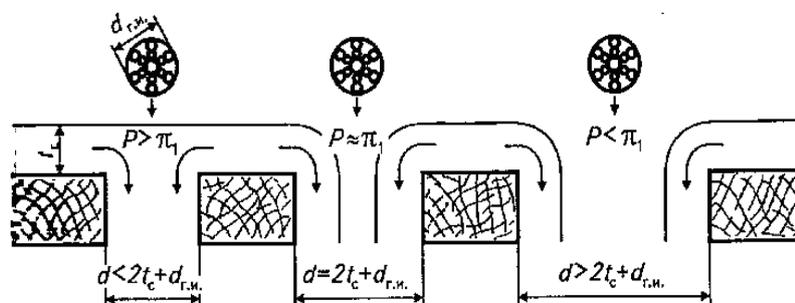


Рисунок 1.10 - Механизм прохождения частицы через мембрану

Если же $d_{II} > 2t + d_{г.и.}$, через пору будет протекать исходный раствор, имеющий исходную концентрацию растворённого вещества. Первые поры называются селективными, вторые – неселективными. Соотношение их количества в конкретной мембране обуславливает концентрацию растворённого вещества в пермеате [89].

Ультрафильтрация

Ключевые факторы, влияющие на изменения условий проведения баромембранного процесса:

- ✓ осмотическое давление таких растворов очень мало;
- ✓ размер молекул этих веществ в растворе значительно больше $d_{г.и.}$ для неорганических ионов.

При таких обстоятельствах можно использовать мембраны с большими порами. Следовательно, толщина слоя связанной воды не будет играть столь важной роли в эффективности процесса разделения, как в обратном осмосе. Более важным становится взаимодействие растворённого вещества с материалом

мембраны, которое выражается в адгезии вещества к мембране. Механизмом адгезии является адсорбционное взаимодействие.

Отметим важную особенность, что для достижения величин проницаемости того же порядка, что и в обратном осмосе, не требуется высоких давлений.

Задерживающая способность мембраны определяется соотношением $r_ч/r_п$, где

$r_ч$ - размер частицы,

$r_п$ - размер поры.

Учитывая образовавшийся слой связанной воды, величиной r подразумевает размер канала, по которому свободно протекает вода.

При адсорбции растворённого вещества на поверхности и в порах мембраны (рис. 1.11) происходит сужение больших неселективных пор с перевод их в селективные (т.е. увеличение их задерживающей способности, и блокирование (мостичное перекрытие) селективных пор (т.е. снижение проницаемости мембраны) [93].

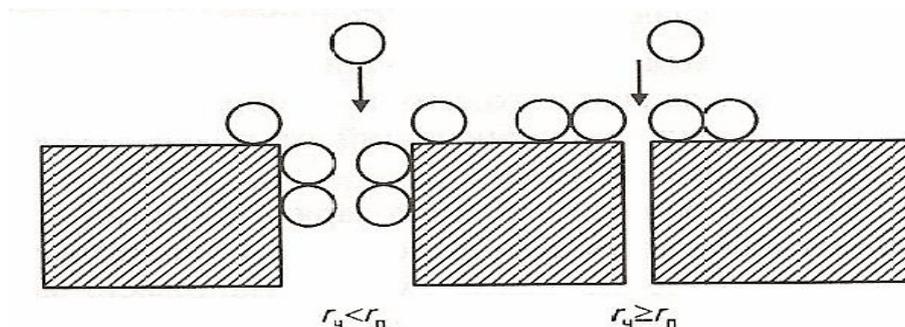


Рисунок 1.11 - Адсорбция растворённого вещества на мембране.

Во всем мире одинаково успешно работают станции очистки, где используется как тупиковый режим, так и циркуляционный с частичным сбросом концентрата. Наиболее рациональный подход к решению этой проблемы у компаний «Дегремон» (Франция) и «Аквасурс» (США) [97].

Микрофилтрационные модули работают в тупиковом режиме, а при ухудшении качества исходной воды (в частности, при повышении мутности) автоматически включается циркуляционный контур. Поток воды, создаваемый циркуляционным насосом, смывает с поверхности мембраны слой накопленных загрязнений и переводит их во взвешенное состояние. Сигналом к включению служит возрастание трансмембранного давления выше установленного предела.

1.4 Кинетика процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в природной воде

Суммарное уравнение реакция окисления ионов Fe^{2+} можно представить в виде:



Скорость данной реакции в основном зависит от:

- значения рН воды;
- количества железа в воде;
- концентрации растворенного кислорода[18].

Штаммом и Лее представили кинетику данной реакции:

$$- d(Fe^{2+}) / dt = K [Fe^{2+}][O_2][OH^-]^2, \quad (1.11)$$

где K - константа - функция температуры и буферной емкости природной воды.

Приведенное выше уравнение показывает, что реакция протекает более быстро при высоких значениях рН и в условиях, близких к насыщению воды кислородом, а при рН 6,5 окисление ионов Fe^{2+} протекает очень медленно [17].

В работах[18,19], приведены следующие особенности этого процесса:

- сульфат и хлорид железа (II), окисляются кислородом, растворенным в воде очень медленно, даже при повышенной температуре;
- скорость этих реакций можно значительно замедлить путем уменьшения исходной концентрации соли железа (II) в растворе;

- снижение температуры резко снижает скорость этих реакций;
- процесс окисления сопровождается изменением pH обрабатываемой воды, за счет гидролиза продуктов реакции - солей железа (III);
- по концентрации растворенного кислорода реакции имеют первый порядок при данной температуре и давлении, а по аналитической концентрации ионов Fe²⁺ второй порядок. Их скорость может быть выражена как:

$$-d(\text{Fe}^{2+}) / dt = K[\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}]^2 \quad (1.12)$$

На основании экспериментальных результатов, в работе [18] указано, что кинетика реакции окисления не строго подчиняется уравнению первого или второго порядка относительно железа (II).

В работе [17] приведено кинетическое уравнение окисления железа (II) кислородом в следующем виде:

$$-d(\text{Fe}^{2+}) / dt = K_1[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2] \quad (1.13)$$

Учитывая, что в соответствии с условиями эксперимента концентрация кислорода может быть принята в качестве постоянной, получаем:

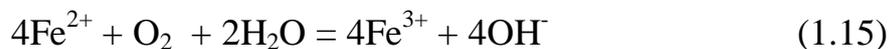
$$-d(\text{Fe}^{2+}) / dt = K'[\text{Fe}^{2+}], \text{ где } K' = K_1[\text{O}_2] \quad (1.14)$$

Также говорится, что окисление ионов Fe²⁺ кислородом воздуха в воде имеет первый порядок и по железу и по кислороду.

Исследования, проведенные в работах [18,19] говорят о том, что все молекулы Fe²⁺, находящиеся в разных состояниях участвуют в реакции с кислородом. Состояние молекул Fe²⁺ в растворе определяет их реакционную способность в реакции с кислородом, которая является суммой независимых, одновременно протекающих реакций ионов железа (II) и кислорода. Эти исследования показали, что гидроксо- и ацидокомплексы железа (II) (сульфатные

и хлоридные) значительно более реакционноспособны в реакции с кислородом по сравнению с аквакомплексами железа (II).

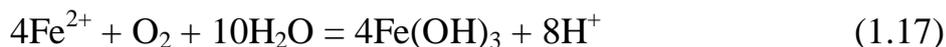
В работе [17] процесс окисления ионов Fe^{2+} рассматривается как реакция, протекающая в две стадии, и описывается следующими уравнениями:



Далее происходит гидролиз Fe^{3+} :



Суммарное уравнение реакции окисления и гидролиза может быть представлено в виде:

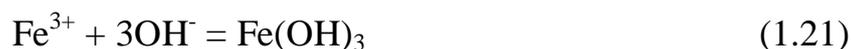


Из приведенного выше уравнения следует, что во время реакции происходит увеличение концентрации ионов водорода, которые в свою очередь, увеличивают скорость обратной реакции. В результате общая скорость окисления ионов Fe^{2+} кислородом и гидролиза трехвалентного железа должна уменьшаться с уменьшением значения pH.

Продолжительность процесса окисления Fe^{2+} , определенная на модельных растворах в лабораторных условиях, на практике значительно снижается, в результате каталитического действия некоторых осадков, некоторых присутствующих в воде анионов (особенно сульфатов и фосфатов) и следов металлов, таких как медь, которые могут сильно влиять на процесс окисления железа кислородом. В противоположность этому, присутствие гуминовых кислот в природной воде замедляет окисление железа (II) [17].

Согласно теории адсорбционных катализаторов А. Н. Фрумкина [20] предполагается, что кислород является энергичным окислителем и активизирует процесс, как следствие того, что поверхность осадка гидроксида железа (III)

адсорбирует кислород в виде атомов - отрицательно заряженных ионов. Механизм данной реакции можно представить в виде:



Из приведенного выше материала можно сделать вывод, что окисление растворенного железа в воде является очень сложным и требует дальнейшего изучения.

1.5 Выводы и постановка задачи

Выполненный анализ литературных источников и патентных материалов, а также опыта исследований и эксплуатации показал, что существующие технологии обезжелезивания воды имеют существенные недостатки. Эти недостатки затрудняют эксплуатацию, монтаж этих систем, требуют повышенных энергетических затрат, связаны с образованием большого количества промывных вод и, самое главное, не позволяют обеспечить высокий и устойчивый уровень качества обезжелезивания воды.

Из приведенных выше методов самым простым, экономичным и экологически рациональным способом, основанном на окислении двухвалентного железа кислородом воздуха, является аэрация.

Существующая в настоящее время практика подтверждает, что в ближайшее время в технологических процессах обезжелезивания природных вод будут преобладать методы, основанные на окислении железа (II) кислородом воздуха с последующим фильтрованием через мелкопористые материалы (керамика, полимеры и т.д.).

На основании вышеизложенного выбираем метод принудительной аэрации с последующим фильтрованием.

В настоящее время выбор оптимального метода аэрации производится эмпирическим путем для каждой конкретной задачи, ввиду того что оптимизация производится по ряду параметров таких как: занимаемая площадь, время процесса, энергопотребление, производительность, себестоимость 1 м^3 воды, и в каждом конкретном случае создания технологической схемы водоочистки необходим выбор конструкции аэратора, для которого нужен подробный анализ химического состава, концентрации гетерогенных примесей, физико-химических свойств исходных и образующихся систем и т.д.

Изложенное выше убеждает в необходимости дополнительных исследований, направленных на совершенствование процесса аэрации в технологии обезжелезивания воды, обеспечивающих высокую надежность и эффективность.

Целью данной работы была выбрана интенсификация процесса аэрации при удалении ионов железа из воды.

В настоящее время не существует методов оценки изменения скорости процессов окисления ионов железа для конкретного состава воды и заданной производительности при изменении оптимизируемых параметров, таких как межфазная поверхность, размер пузырьков, газосодержание, скорость всплытия образовавшихся пузырьков. Анализ литературных данных показывает, что ни одна из формул описывающих скорость процесса окисления растворенных в воде ионов двухвалентного железа, не коррелируется с экспериментально установленным фактом увеличения скорости данного процесса при интенсификации аэрации, поскольку в уравнение скорости реакции входит концентрация растворенного в воде кислорода, а она постоянна при различной интенсивности процесса аэрирования. Так как было выдвинуто предположение, что окисление ионов двухвалентного железа протекает не только в объеме жидкой фазы за счет растворенного в ней кислорода, но и на границе раздела фаз вода-воздух, то, следовательно, скорость процесса зависит, в том числе и от величины этой поверхности. Это является чрезвычайно важным для создания

эффективного технологического процесса очистки воды и позволяет сформулировать следующие задачи исследования для достижения поставленной цели:

1. Исследовать зависимость скорости процесса окисления железа в воде от удельной площади контакта фаз вода-воздух и экспериментально изучить физико-химические закономерности данного процесса.
2. Установить влияние различных параметров процесса барботажа на удельную площадь контакта фаз вода-воздух.
3. Предложить алгоритм расчета технологических и конструкционных параметров процесса очистки воды, позволяющий оптимизировать процесс очистки воды от железа для конкретных задач.
4. Создать промышленную установку при заданных параметрах состава воды и испытать её в реальных условиях.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Описание экспериментальных установок

2.1.1. Установка для изучения фильтрационной очистки

На первом этапе работы проведена оценка принципиальной возможности очистки мембранными методами природных вод подмосковного региона от двух- и трехвалентного железа. Для этого проводили эксперименты на модельных растворах с помощью микрофильтрационных мембран. Сначала был выбран метод фильтрации, тупиковый или проточный на растворах трехвалентного железа, затем проведена фильтрация растворов двухвалентного железа. Мембранные процессы оцениваются по таким показателям как производительность и селективность, т.е. общая концентрация железа в фильтрате.³

- Производительность рассчитываем по формуле:

$$G = V \cdot k, \quad (2.1)$$

где V – объем пробы;

$$k = 6,67$$

$k = 1/F$; F - поверхность мембран.

- Селективность рассчитываем по формуле:

$$\varphi = \frac{c_1 - c_2}{c_1} 100 = \left(1 - \frac{c_2}{c_1} \right) 100, \quad (2.2)$$

где c_1 и c_2 - концентрация растворенного вещества или дисперсной фазы, соответственно, в исходном растворе (сточной воде) и пермеате (очищенной воде).

³ Аверина Ю.М., Сальникова О.Ю., Труберг А.А., Терпугов Г.В., Кабанов О.В., Кацерева О.В, Комляшов Р.Б. Обезжелезивание природных вод с применением наномембран // Успехи в химии и хим. технологии – 2009. - Том. XXIII, №2 (95) - С. 14-17.

При 100%-й селективности мембрана пропускает только растворитель (очищенную воду).

Пористость (β) мембраны можно выразить соотношением:

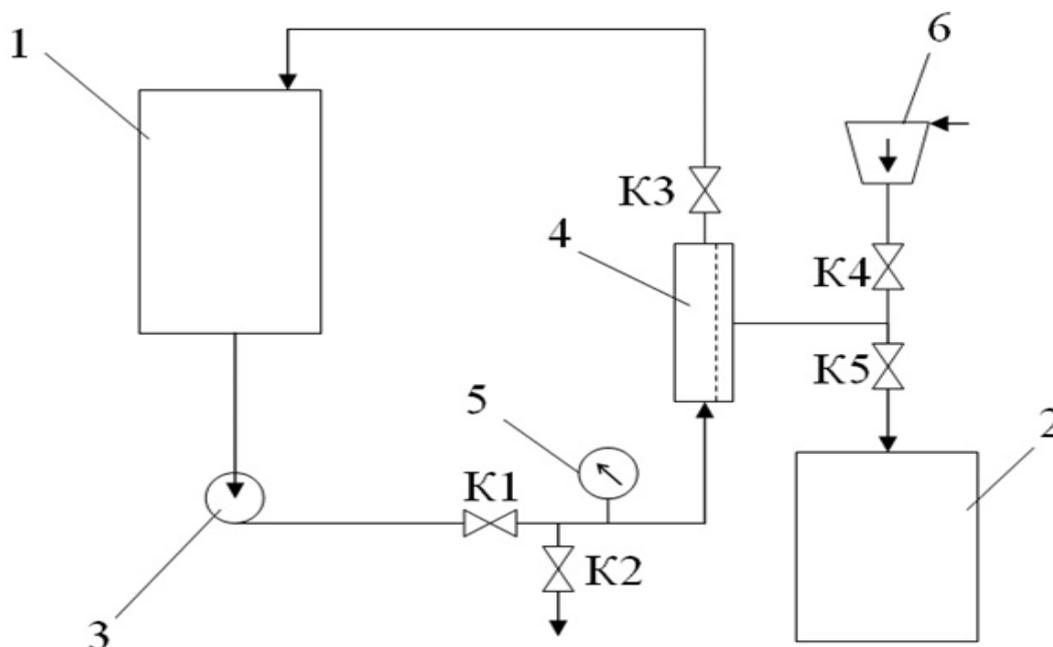
$$\beta = \pi d_{\text{ср}}^2 n / 4, \quad (2.3)$$

где $d_{\text{ср}}$ - средний диаметр пор, м;

n - число пор на 1 м^2 площади мембраны.

Для оценки данных показателей проводили опыты на растворах с различным содержанием железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в воде - 5, 10, 20 и 25 мг/л. После фильтрования растворов проводили регенерацию фильтра реагентным методом, метод также был подобран в ходе работы. Эксперименты по подбору оптимальных параметров реагентного метода регенерации керамических трубчатых мембран после процесса обезжелезивания воды проводили на растворах с концентрацией трехвалентного железа 10 мг/л.

На рисунке 2.1 приведена схема экспериментальной установки по изучению работы керамических трубчатых мембран.



1 - ёмкость с исходным раствором, 2 - ёмкость с фильтратом, 3 - центробежный насос, 4 - керамический мембранный фильтр, 5 - манометр, 6 - воздушный компрессор, K1, K2, K3, K4, K5 – запорно-регулирующая арматура.

Рисунок 2.1 - Схема экспериментальной установки по изучению работы керамических трубчатых мембран.

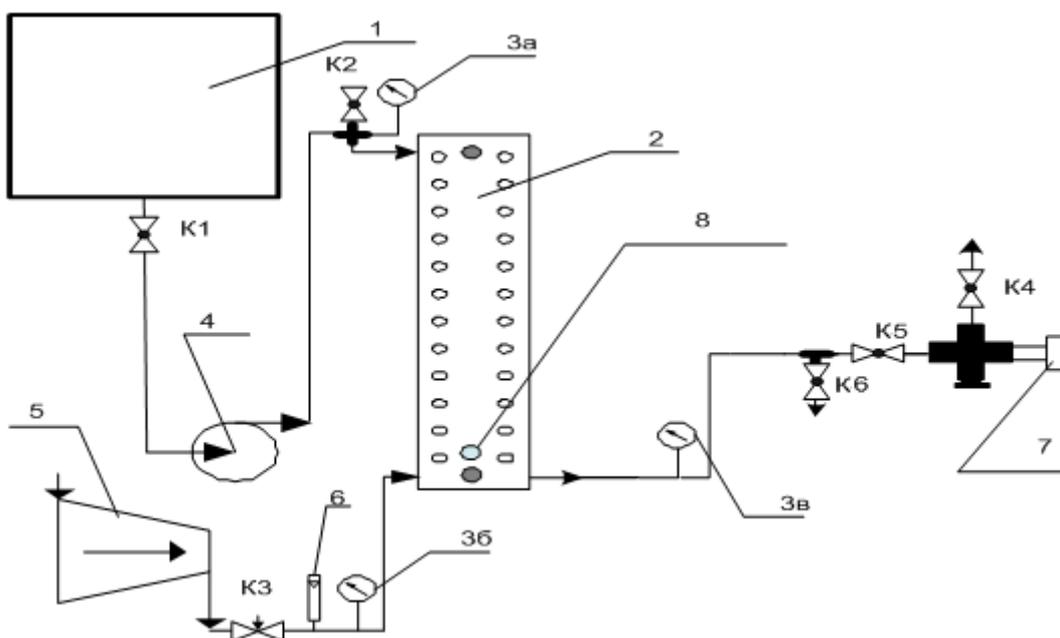
По напорному трубопроводу из ёмкости с исходным раствором (поз.1) воду насосом (поз.3) подавали в керамический мембранный фильтр (поз.4). Давление в ячейке измеряли манометром (поз.5). Вентиль (поз. К3) позволял выбрать режим работы аппарата – тупиковый или проточный. Фильтрат после очистки собирали в ёмкость (поз.2). При регенерации подачу воздуха в керамический мембранный фильтр осуществляли с помощью воздушного компрессора (поз.6). На трубопроводе подачи газа расположен регулирующий вентиль (поз.К4). Расход фильтрата определяли объемным способом с использованием мерного цилиндра и секундомера. Система трубопроводов и запорно-регулирующей арматуры обеспечивала различные условия подачи и отвода воды. На рисунке 2.2 приведена фотография установки.



Рисунок 2. 2 - Установка по изучению работы керамических мембран.

2.1.2 Установка для изучения процесса аэрирования

Исследование барботажа через керамические трубчатые мембраны проводили на экспериментальной установке по изучению аэрирования (рис. 2.3). Из емкости исходной воды (поз.1), по напорному трубопроводу насосом (поз.4) воду подавали в прозрачную аэрационную ячейку (поз.2) ($h_{\text{раб}}=500\text{мм}$, канал сечением $30\times 16\text{мм}$). Давление в ячейке измеряли манометрами (поз.3а и 3в), регулирование давления производили кранами (поз.К2 и К5). Подачу воздуха в ячейку (поз.2) осуществляли с помощью компрессора (поз.5). На трубопроводе подачи газа расположены регулирующий вентиль (поз.К3), ротаметр (поз.6) и манометр (поз.3б). Выходящий из аэрационной ячейки трубопровод соединён с крестовиной, один выход которой заглушен, но необходим для возможности отбора проб. В крестовину помещали электрод анализатора кислорода (поз.7). Ввод газа в ячейку производили через монтажное отверстие аэратора (поз.8). Регулирующий вентиль (поз.К6) сливной. На рисунках 2.4-2.6 приведены фотографии установки.

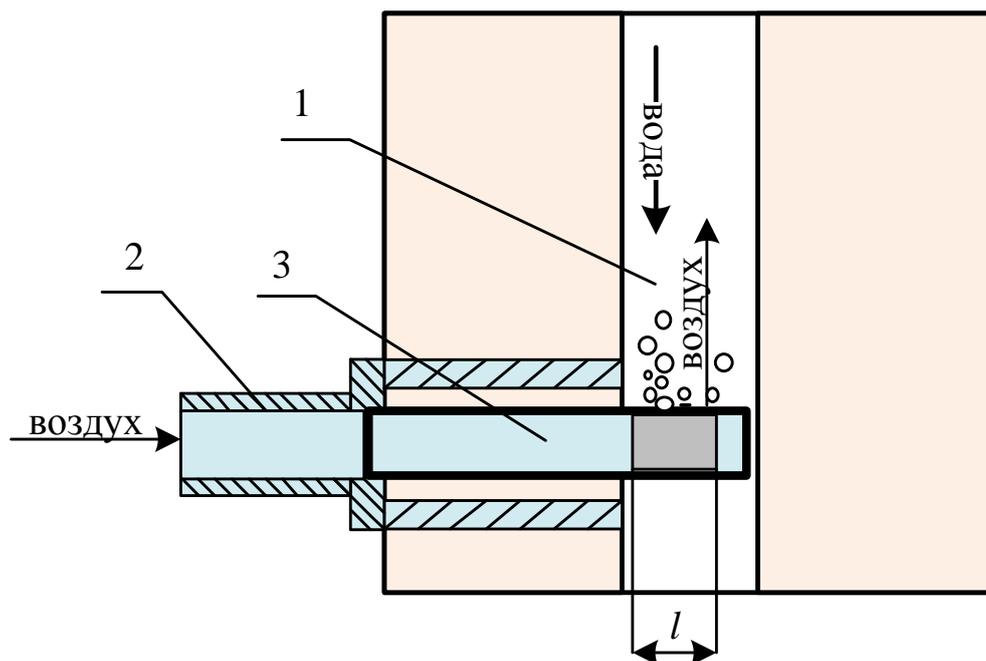


1 – емкость с исходной водой; 2 – аэрационная ячейка; 3 – манометры; 4 – насос; 5 – компрессор; 6 – ротаметр; 7 – анализатор кислорода; 8 – отверстие для монтажа аэратора. К1, К2, К3, К4, К5, К6 – запорно-регулирующая арматура.

Рисунок 2.3 - Схема экспериментальной установки по изучению аэрирования.



Рисунок 2.4 - Установка по барботированию



1 - аэрационная зона, 2 - аэрирующий элемент, 3 - керамическая трубка (КТ) – мембрана, l – рабочая длина КТ

Рисунок 2.5 - Схема аэрационной ячейки



Рисунок 2.6 - Аэрационная ячейка

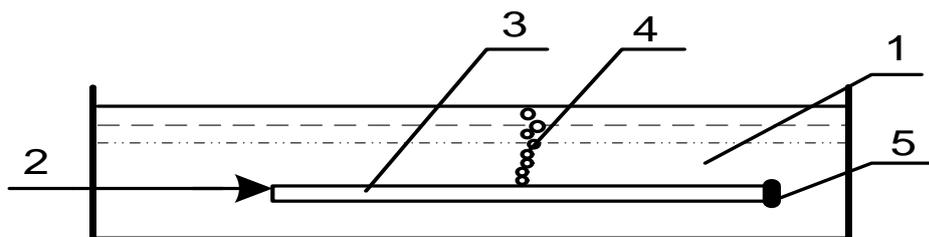
2.2. Методики проведения экспериментов и анализа полученных данных

Для аэрации применялись те же керамические мембраны, что и для фильтрации, однако для оценки возможности использования данных мембран при проведении барботажа необходимо иметь более однородную поверхность, а именно, избавиться от поверхностных дефектов, которые мешают точному определению средней скорости всплытия, среднего размера пузырьков и т.д.⁴

2.2.1 Проведение отбора и подготовки керамических трубчатых мембран для аэрирования

1. Отбирали керамические трубчатые (КТ) мембраны без визуально определяемых дефектов.

2. Участки трубчатых мембран с микродефектами определяли следующим образом: с одной стороны мембраны компрессором подавали воздух, а с другой стороны ставили заглушку (рис.2.7). Трубчатую мембрану погружали в ванну с водой и продували давлением 0,01-0,05 атм. Наличие отдельных струек пузырьков свидетельствует о наличии дефектов (пор большего диаметра).



1- емкость с водой, 2 - воздух, 3 – КТ, 4 – струйка пузырьков, 5 – заглушка.

Рисунок 2.7 - Схема установки для проверки керамических трубчатых мембран.

⁴ Аверина Ю.М., Терпугов Г.В., Никитин В.А., Канделаки Г.И. Керамические трубчатые мембраны в качестве диспергирующего материала // Успехи в химии и химической технологии – 2010. - Том. XXIV, №2 (107) - С. 47-51.

3. Для подготовки керамических трубчатых мембран нужной порозности необходимо:

- Приготовить суспензии Al_2O_3 с заданной фракцией частиц.
- Забить крупные поры и микродефекты приготовленной суспензией. Для этого провести фильтрацию суспензии объемом 0,5 литра (затем, на другой КТ – 1 литр) через заглушенную КТ длиной 800+20мм «изнутри наружу» при давлении 0,5 атм. При этом контролировать снижение скорости фильтрации.
- Провести сушку КТ при $t \sim 100-150^\circ C$, которая закрепит «намытые» частицы Al_2O_3 .
- Провести тестирование. Для этого подать воздух под давлением 0,2 атм. (выявление «крупных» пор), 1 атм. (выявление «средних» по величине пор), 1,5 атм. (выявление мелких работающих пор). Результат тестирования определяется визуально по размеру пузырьков и интенсивности их образования.

При промышленной аттестации КТ необходимо проводить замеры потока сжатого воздуха при:

1) минимальном давлении $\sim 0,5$ атм, которое характеризует наличие крупных пор - этот поток не должен превышать установленной величины;

2) номинальном рабочем давлении $\sim 1,5$ атм - этот поток должен быть не менее заданной величины, которая определяется желаемой порозностью.

Данная операция позволит избежать проведения полной порометрии которая весьма трудоемка и увеличивает стоимость керамических мембран для аэрирования.

2.2.2 Методика определения массовой концентрации ионов железа в воде спектрофотометрическим методом.

2.2.2.1 Определение массовой концентрации Fe^{2+} в водном растворе

Массовую концентрацию Fe^{2+} определяли в соответствии с документом, зарегистрированным ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» № РД 52.24.521-2008 от 10.06.2009.

Метод измерения основан на взаимодействии железа (II) с 1,10-фенантролином в кислой среде (рН около четырех) по реакции 2.4 с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса с максимумом в спектре поглощения при 510 нм.



Выполнение измерений.

Отбор проб для определения железа (II) производили в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и Р 51592-2000. Оборудование для отбора проб соответствовало ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Все используемые для анализа растворы готовили согласно руководящему документу РД 52.24.521-2009.

Пробу после отбора фильтровали через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 3 - 5 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, а затем в дистиллированной воде. Затем мерным цилиндром отбирали 50 см³ отфильтрованной воды во флакон с завинчивающейся крышкой и полиэтиленовым вкладышем, добавляли 3 см³ буферного раствора, 1 см³ раствора 1,10-фенантролина, перемешивали, затем добавляют 1 см³ раствора трилона Б, вновь перемешивали, и закрывали флакон. Одновременно добавляли реактивы во флакон с 50 см³ дистиллированной воды (холостой опыт). В таком виде проводили измерение оптической плотности образовавшегося соединения.

Через 20 мин измеряли оптическую плотность полученных растворов по отношению к дистиллированной воде. Измерение проводили на спектрофотометре СФ-2000 (ЗАО “ОКБ СПЕКТР”, Санкт-Петербург, Россия) при длине волны 510 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостого опыта (образца, не содержащего железа (II)) вычитали из оптической плотности образцов, содержащих раствор железа (II).

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации железа (II) рассчитывали методом наименьших квадратов. По калибровочному графику находили концентрацию ионов Fe^{2+} .

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяли измерение с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до 50 см³ дистиллированной водой. Объем аликвоты (от 1 см³ до 25 см³) выбирали таким образом, чтобы концентрация железа (II) в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,2 мг/дм³ до 0,5 мг/дм³.

Вычисление результатов измерений.

По градуировочной зависимости находили массовую концентрацию ионов Fe^{2+} , отвечающую полученному значению оптической плотности. Массовую концентрацию ионов Fe^{2+} (X), мг/дм³, в анализируемой воде рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot K}{V}, \quad (2.5)$$

где:

C - массовая концентрация ионов Fe^{2+} , найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

K - коэффициент, учитывающий систематическую погрешность; K = 0,93, если “С” принимает значения менее 0,13 мг/дм³, в других случаях K = 1;

V - объем аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см³.

2.2.2.2 Определение массовой концентрации общего железа в водном растворе

Для определения массовой концентрации общего железа необходимо перевести все ионы в двухвалентные. В данной работе этого достигали путем кипячения с раствором гидрохлорида гидроксилamina по реакции:



Отбирали 50 см³ пробы, добавляли 1 см³ 10 %-го раствора гидрохлорида гидроксилamina и кипятили до уменьшения объема примерно в два раза. Пробу охлаждали, затем содержимое переливали в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводили дистиллированной водой до метки. Далее анализ проводили согласно п. 2.2.2.1 данной работы.

2.2.3 Методика приготовления модельных растворов

Для экспериментов по изучению влияния режимов аэрирования на скорость окисления ионов Fe²⁺ готовились модельные растворы сульфата железа (II) в воде.

Выбранный для каждого отдельного эксперимента образец воды предварительно термостатировали в открытом сосуде при перемешивании в течение 4 часов, чтобы достичь равновесной концентрации растворенного кислорода. Затем добавляли рассчитанное количество сульфата Fe (II) для получения модельного раствора с требуемой концентрации ионов Fe (II).

2.2.4 Методика определения pH

pH обрабатываемой воды определяли до и после аэрации с помощью лабораторного анализатора жидкости АНИОН 4102 (ООО НПП “Инфраспак-Аналит”, Новосибирск, Россия).

2.2.5 Методика измерения электропроводности

Измерение электропроводности проводили с использованием кондуктометра HI23151 (“HANNA instruments”, Германия) по следующей методике. В химический стакан объемом 200 мл отбирали пробу водного раствора, в таком количестве, чтобы отверстия муфты были полностью погружены и опускали в стакан зонд. Для удаления захваченного воздуха внутрь муфты, слегка постукивали зондом по дну стакана. Затем, с помощью кнопок на устройстве выбирали диапазон измерения. Значение электропроводности отображалось на дисплее.

2.2.6 Методика определения содержания растворенного в воде кислорода

Схема установки приведена на рисунке 2.3.

1. Заполняем емкость (поз.1) исходной водой в объёме 50 литров. Эксперименты проводим на холодной водопроводной воде. Подключаем насос (поз.4) и компрессор (поз.5) к сети. Включаем анализатор растворённого кислорода (поз.7).

2. Краны (поз.К1, К2, К4, К5) открыты. Включаем насос. Он подает воду в аэрационную ячейку (поз.2). Снимаем показания с анализатора через 2 мин (CO_2 в протоке).

3. Открываем кран (поз.К3). Подаём компрессором (поз.5) воздух в аэрационную ячейку под давлением чуть более одной атмосферы, указанное давление смотрим по манометру (поз.3б) (регулировка подачи воздуха производится регулятором на компрессоре). Закрываем кран (поз.К5). Наблюдаем заполнение ячейки водой, при подходе уровня воды до уровня верхнего входа одновременно закрываем кран (поз.К2) и не до конца открываем кран (поз.К5), для поддержания уровня воды в ячейке. На манометре (поз.3а (Зв)) поддерживаем давление 0 – 0,2 атмосферы, при повышении приоткрываем кран (поз.К2). Выставляем давление на манометре (поз.3б) равное одной атмосфере, через 3 минуты записываем показания анализатора. Далее последовательно выставляем

по манометру (поз.3б) давления 2,3,4,5,6 атмосфер и записываем показания анализатора (установление показаний на каждом режиме происходит в течении 3-4 минут).

4. Проводим аналогичные выше описанным серии экспериментов при постоянном избыточном давлении в ячейке 2,3,4,5 по манометру (поз.3а (3в)) атмосферы, что соответствует перепаду давлений 1,2,3,4 и заносим полученные данные в таблицы. Необходимо внимательно следить за давлением на манометре (поз.3а (3в)) и при его скачках оперативно регулировать кранами (поз.К2, К5) (оно должно быть меньше, чем на манометре (поз.3б)).

Измерение концентрации кислорода в воде проводили с использованием устройства АКПМ-02 (Анализатор Кислорода Портативный Многофункциональный, сертификат RU.C.31.002.A № 26765) с датчиком АСсО2-05, фирмы «ООО «Альфа БАССЕНС», Москва, Россия

Датчик имеет высокую селективность по отношению к кислороду и не зависит от других электрохимически активных газов, ионов, органических молекул и окислительно-восстановительных систем, присутствующих в испытуемой воде.

Для этого датчика не требуются корректирующие регулировки по температуре коэффициента растворимости кислорода в анализируемой пробе, потому что сенсор АСсО2-05 амперометрический и имеет систему температурной компенсации датчика, которая принимает во внимание изменения в проницаемости мембран и растворимости кислорода в воде в зависимости от температуры.

Анализатор работает на основе катодной поляризации - 600 мВ по отношению к вспомогательному электроду и измерении тока, который возникает в результате электрохимической реакции восстановления кислорода из исследуемой пробы, по схеме:



Полученные при измерениях сигналы прямо пропорциональны массовой концентрации растворенного кислорода в исследуемой пробе.

Сигналы датчиков оцифровываются и стандартизируются. После расчета и внесения коррекции на температурную зависимость коэффициента проницаемости кислорода через мембрану и температурную зависимость растворимости кислорода в воде, результат отображается на дисплее.

2.2.7 Методика определения размера и скорости всплытия пузырьков диспергируемого воздуха

Определение размера и скорости подъема проводили для пузырьков сферической формы. Данное допущение позволяет достаточно точно охарактеризовать процесс.

Чтобы определить размер пузырьков использовали фотографический метод, в котором были получены с помощью оптического микроскопа МБС-10 оснащенного фотоприставкой МФУ (ОАО Лыткаринский завод оптического стекла”, Московская область, Россия) фотографии пузырьков, диспергированных в воде.

Полученные при помощи оптического микроскопа фотографии были обработаны и проанализированы с помощью программного обеспечения " ImageScore Color ".

Эта программа, основываясь на анализе данных с фотографий в зависимости от их масштаба, отображает результаты в виде графика распределения рассеянных в воде пузырьков, в зависимости от их размера. На основе этой гистограммы, можно сделать вывод о полученном среднем размере диспергированных пузырьков воздуха в воде.

Скорость подъема пузырьков воздуха, диспергированных в воде определяли следующими двумя способами:

Первый способ с помощью оптического микроскопа МБС-10, который оснащен фотоприставкой МФУ делали видеозапись восхождения пузырьков воздуха в воде расположенных в фокусе, на фоне микрометрической шкалы.

Анализируя время и расстояние, пройденное пузырьками, определяли скорость подъема, диспергированных в воде пузырьков воздуха.

Второй способ оценочный и заключался в измерении времени, за которое одиночный пузырек или группа пузырьков пройдет определенное расстояние. Время засекали секундомером, расстояние - с помощью измерительной линейки, а точки отсчета определяли визуально. Данный метод позволял быстрее определить скорость и при определенных режимах не уступал по точности первому.

При корреляции двух методов были получены средние значения скорости для каждой группы экспериментов. Среднее значение рассчитывалось как среднее арифметическое для каждой серии экспериментов для каждого метода, приоритет отдавался первому методу, второй использовался как проверочный и для возможности статистического анализа.

Для проведения измерений по второму способу привлекались студенты РХТУ им. Д.И.Менделеева, выполнявшие дипломные работы.

2.3 Расчет удельной площади контакта фаз вода воздух для конструкции экспериментальной установки

Для начала введём обозначения некоторых переменных:

d_n – диаметр пузырька, 10^{-6} м (определяется эмпирически по фото и видео съемке, непосредственно, при расчетах используется средний диаметр);

$S_{1п}$ - площадь поверхности одного пузырька, $м^2$;

S - площадь поверхности пузырьков, образовавшихся в единицу времени, $м^2/с$;

$V_{1п}$ - объем одного пузырька, 10^{-12} $м^3$;

z - число пузырьков образовавшихся у поверхности в единицу времени (у поверхности), $1/с$;

$G_{возд}$ – расход воздуха, задается и измеряется ротаметром, 10^{-6} $м^3/с$;

h - высота ячейки, м;

$\omega_{п}$ - скорость подъема пузырьков, определяется эмпирически по видео съемке, $м/с$;

t – время всплытия пузырька, с.

$$S_{1п} = \pi d_{п}^2 \quad (2.8)$$

$$V_{1п} = \frac{1}{6} \pi d_{п}^3 \quad (2.9)$$

$$z = \frac{G_{\text{возд}}}{V_{1п}} \quad (2.10)$$

$$S = z S_{1п} \quad (2.11)$$

$$S = \frac{G_{\text{возд}}}{V_{1п}} \pi d_{п}^2 = \frac{6 G_{\text{возд}}}{\pi d_{п}^3} \pi d_{п}^2 = \frac{6 G_{\text{возд}}}{d_{п}} \quad (2.12)$$

$$t = h / \omega_n \quad (2.13)$$

При расчете удельной площади добавляется ещё один параметр – расход обрабатываемой воды.

$S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности контакта фаз вода-воздух $\text{м}^2/\text{м}^3$ обрабатываемой воды;

$G_{\text{воды}}$ – объёмный расход воды, подвергаемый барботажу в единицу времени, при динамическом движении жидкости. Задается и измеряется ротаметром [$\text{м}^3/\text{с}$].

$V_{\text{воды}}$ – объем воды в ячейке единомоментно подвергаемый барботажу, м^3 .

$$V_{\text{воды}} = G_{\text{воды}} t \quad (2.14)$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{St}{V_{\text{об}}} \quad , \quad (2.15)$$

где $V_{\text{об}}$ - общий объём подвергаемой барботажу воды за время t , м^3 , который рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{об}} = V_{\text{воды}} + V_{\text{я}} \quad , \quad (2.16)$$

где $V_{\text{я}}$ – объем рабочей зоны барботажа.

При установившемся равновесии за время всплытия пузырька новая удельная поверхность вода-воздух образуется в объеме воды соответствующему объему рабочей зоны, а именно:

$$V_{\text{я}} = abh \quad , \quad (2.17)$$

где a – длина рабочей зоны, м;

b – ширина рабочей зоны, м;

h – высота рабочей зоны, м.

Была выведена формула для расчета площади поверхности контакта фаз вода-воздух в технологической ячейке с заданной геометрией:

$$S_{уд} = \frac{6G_{возд} t}{d_{п}(V_{я} + G_{воды} t)} \quad (2.18)$$

2.4 Методика проведения эксперимента по выбору режима работы керамического мембранного фильтра

Для технологического процесса разделения растворов трехвалентного железа, необходимо выбрать режим работы керамического мембранного фильтра - тупиковый или проточный.

Приготовление раствора

Готовим модельные растворы объёмом 100 литров с концентрацией Fe^{3+} 5, 10, 15, 20 мг/л. Для этого для каждого раствора взвешиваем на аналитических весах $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.) с массой 2,42; 4,84; 7,26; 9,68; 12,1 соответственно для каждого раствора и растворяем в 100 л воды.

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.1.

1. Фильтрация железа на мембранной ячейке тупиковым способом.

Заполняли ёмкость (поз.1) модельным раствором. Подключали насос (поз.3). Вентили (поз.К2, К3, К4) закрыты. Вентили (поз.К1 и К5) открыты. Снятие показателей манометра и отбор проб из трубопровода перед ёмкостью (поз.2) производили каждые 10 минут в течение 90 минут.

2. Фильтрация железа на мембранной ячейке проточным способом.

Заполняем ёмкость (поз.1) модельным раствором. Подключаем насос (поз.3). Вентили (поз.К2, К4) закрыты. Вентили (поз.К1, К3 и К5) открыты.

Снятие показателей манометра и отбор проб из трубопровода перед ёмкостью (поз.2) производили каждые 10 минут в течение 90 минут.

3. Регенерация фильтра.

Регенерацию фильтра производили после каждой серии эксперимента. Для этого включали в сеть насос (поз.3) и воздушный компрессор (поз.6). Вентили (поз.К2 и К5) закрыты. Вентили (поз.К1, К3 и К4) открыты. Компрессором подавали воздух под давлением в 8 атм в мембранную ячейку и запускали насос. Регенерация проводили в течение 90 секунд. После этого вода с осадком сливается из системы через вентиль (поз.К2).

2.5 Методика проведения экспериментов

Для исследования технологического процесса разделения растворов двухвалентного железа на керамических трубчатых мембранах необходимо:

1. Приготовление раствора

Готовим модельные растворы объёмом 120 литров с концентрацией Fe^{2+} 5, 10, 20 мг/л. Для этого для каждого раствора взвешиваем на аналитических весах $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (х.ч.) с массой 2,976; 5,952; 11,904; 17,856 соответственно для каждого раствора и растворяем в 120 л воды.

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.1

2. Фильтрация железа на мембранной ячейке тупиковым способом.

Заполняли ёмкость (поз.1) модельным раствором. Подключаем насос (поз.3). Вентили (поз.К2, К3 и К4) закрыты. Вентиль (поз.К1 и К5) открыт. Снятие показателей манометра и отбор проб из трубопровода перед ёмкостью (поз.2) производим каждые 10 минут в течение 90 минут.

3. Регенерация фильтра.

Регенерацию фильтра производили после каждой серии эксперимента. Для этого включали в сеть насос (поз.3) и воздушный компрессор (поз.6). Вентили (поз.К2 и К5) закрыты. Вентили (поз.К1, К3 и К4) открыты. Компрессором подавали воздух под давлением в 2 атм в мембранную ячейку и запускали насос.

Регенерация проводилась в течение 90 секунд. После этого вода с осадком сливается из системы через вентиль (поз.К2).

2.6 Методика проведения реагентной регенерации и подбор реагента

Для глубокого восстановления фильтрующих свойств мембраны была разработана методика реагентной регенерации. Для экспериментов были выбраны в качестве реагентов раствор 10%-ной уксусной кислоты и гипохлорит натрия с добавлением ПАВ. Регенерация проводилась после фильтрования трехвалентного раствора железа с исходной концентрацией 10 мг/л. Регенерация производилась после извлечения кассеты с керамическими мембранами из аппарата, далее жесткой щеткой с длинной щетиной проводилась обработка реагентом. Для регенерации 10%-ным раствором уксусной кислоты кассету оставляли погруженной в раствор реагента.

2.7 Планирование эксперимента

Для определения оптимальной модификации керамической трубчатой мембраны эксперименты ставились на мембранах с различным количеством нанесенных мембранных слоев и различным диаметром:

1. d: $\varnothing 8 \times 6$ мм, нанесен 1 слой Al_2O_3 ;
2. d: $\varnothing 8 \times 6$ мм, нанесено 2 слоя Al_2O_3 ;
3. d: $\varnothing 8 \times 6$ мм, нанесено 3 слоя Al_2O_3 ;
4. d: $\varnothing 8 \times 6$ мм, мембрана перегрета;
5. d: $\varnothing 10 \times 8$ мм, подложка;
6. d: $\varnothing 10 \times 8$ мм, нанесен 1 слой Al_2O_3 ;
7. d: $\varnothing 10 \times 8$ мм, нанесено 2 слоя Al_2O_3 .

Была сформирована матрица эксперимента, представленная в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Концентрация кислорода на выходе из аэрационной ячейки для различных давлений.

	ΔP_1	ΔP_2	ΔP_3	ΔP_4	ΔP_5	ΔP_5
P_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}
P_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
P_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
P_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
P_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
P_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}

где P_i - давление в аэрационной ячейке, атм;

ΔP_j – перепад давлений, атм, равный $\Delta P_j = P_v - P_i$, где P_v – давление подачи воздуха в аэрационную ячейку;

C_{ij} – концентрация кислорода в воде на выходе из аэрационной ячейки при ij условиях, мг/л.

По результатам экспериментов определяется оптимальная модификация, а именно геометрия мембраны - наружный диаметр, и количество нанесенных слоев. Эксперименты проводятся на холодной водопроводной воде для различного давления в ячейке и соответствующего ему различного перепада давлений. Для каждой исследуемой керамической трубки составлялась своя матрица экспериментальных данных. Исследования проводились на водопроводной воде со следующими характеристиками - $t_{\text{воды}} = 19,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,2$; в качестве барботирующего газа использовался воздух.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований зависимости скорости процесса окисления ионов двухвалентного железа в воде от удельной поверхности контакта фаз вода-воздух и возможных дальнейших путей оптимизации процесса очистки воды от железа методом аэрации с последующим фильтрованием необходимо было решить две основные задачи:

1. Выбрать материал в качестве элемента диспергирующего воздух в обрабатываемую воду.
2. Выбрать материал фильтрующего элемента для задержания окисленных форм железа.

После предварительных испытаний различных материалов на описанных ранее установках для проведения экспериментов по окислению железа за счет диспергирования воздуха в обрабатываемую воду, были выбраны отечественные керамические мелкопористые трубчатые мембраны марки АкваКонМет (АКМ 1.4) фирмы ООО «Генос». Основными характеристиками данного вида керамических мембран являются:

- размер пор от 0.07 до 0.2 мкм, позволяющий проводить последующие промывки обратным током;
- максимальное давление жидкости - 10 атм, рекомендуемое рабочее давление составляет от 1.5 до 5 атм;
- хорошие результаты по фильтрованию окисленных форм железа.

Далее определяли оптимальную модификацию керамической мембраны. Для определения необходимого диаметра мембраны были проведены эксперименты, результаты которых представлены на графике с пределом погрешностей относительных ошибок (рис.3.1).

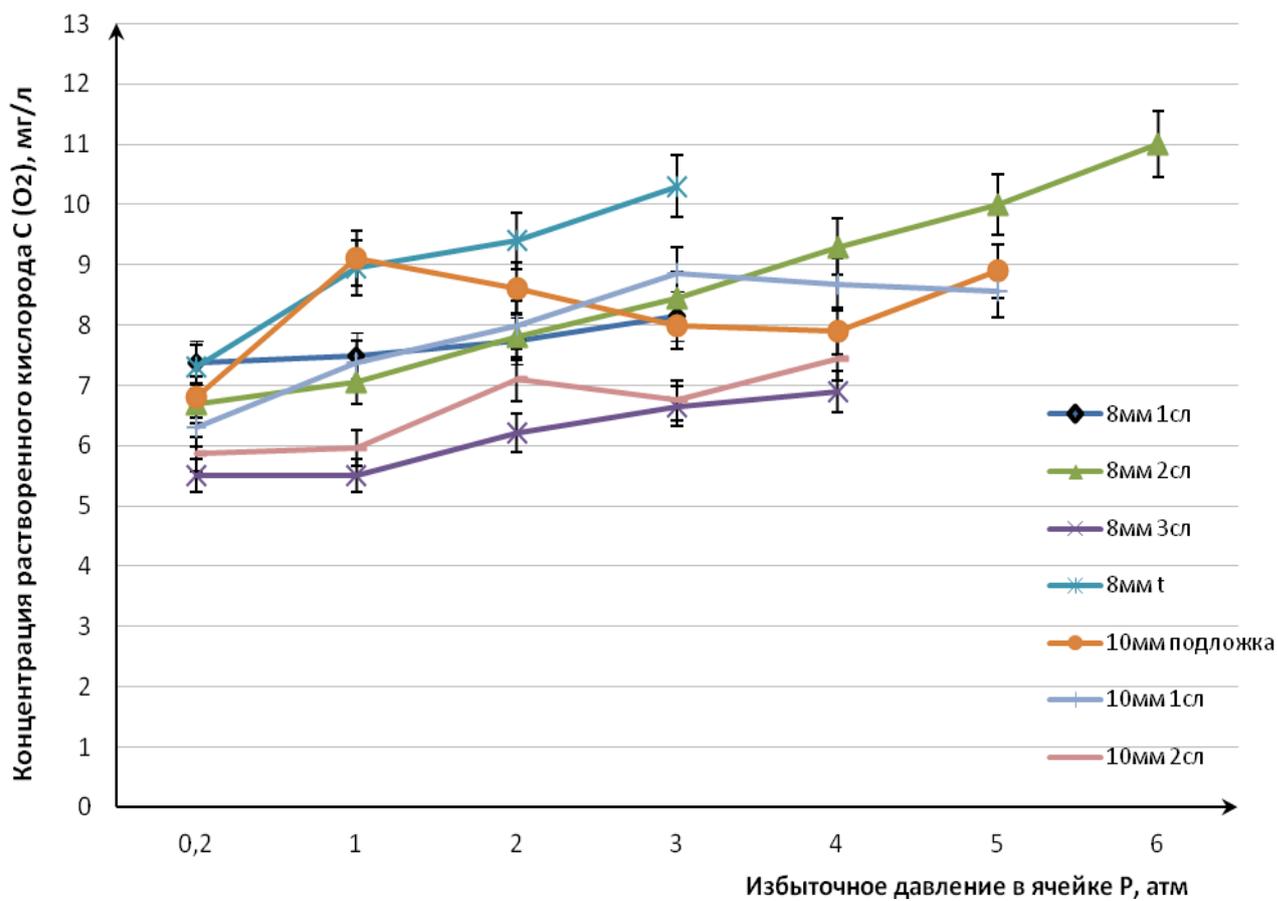


Рисунок 3.1 - Зависимость концентрации растворенного кислорода от давления в ячейке при постоянном перепаде давлений (между водой и диспергированным воздухом, $\Delta P=1$ атм)

Для всех керамических трубок наблюдали увеличение концентрации кислорода в воде при повышении давления внутри аэрационной ячейки.

По графикам зависимости концентрации кислорода от избыточного давления внутри ячейки (при постоянном перепаде давления) можно судить, что такая зависимость линейна.

Зависимость концентрации кислорода от давления подачи газа (при постоянном давлении внутри ячейки) также имеет линейный характер и возрастает при увеличении давления (расхода газа). Это объясняется структурой керамической мембраны, а именно тем, что поры имеют постоянный размер, не зависящий от расхода газа в диапазоне 0,05-0,1 мкм. Столь малый размер пор

позволяет получать на поверхности трубки пузырьки размером от 350 мкм и менее.

По результатам экспериментов для каждого случая достигалось насыщение воды кислородом, поэтому выбирали наиболее оптимальную с точки зрения прочностных характеристик геометрию.

Для адекватного моделирования процесса окисления необходимо задать расход воздуха. Оптимальный расход воздуха определяли экспериментально. Так как в промышленных производствах наиболее распространены керамические мелкопористые мембраны с двумя нанесенными слоями, то для определения оптимального расхода воздуха был проведен эксперимент и получены следующие зависимости с пределом погрешностей относительных ошибок (рис.3.2).

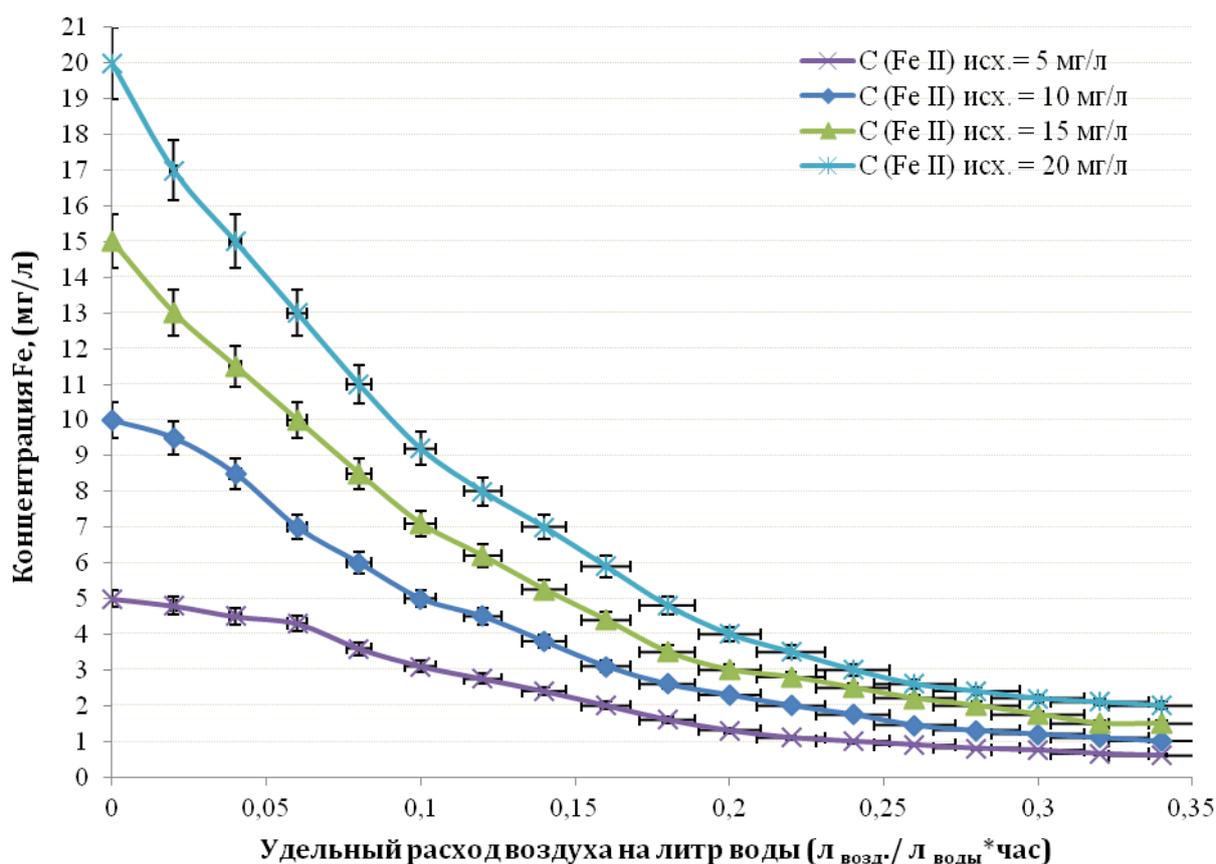


Рисунок 3.2 - Зависимость изменения концентрации железа в фильтрате от удельного расхода воздуха для двухслойной мембраны.

Из графика видно, что оптимальным удельным расходом является $0,25 \text{ л}_{\text{возд.}}/\text{л}_{\text{воды}}$, так как при дальнейшем увеличении расхода, а, следовательно, и энергозатрат, существенного снижения концентрации не наблюдается.

Дальнейшие эксперименты проводили при выбранном выше оптимальном расходе и различной порозности (количество нанесенных слоев) мембраны, которая определяет размер пузырька (рис. 3.3, 3.4).

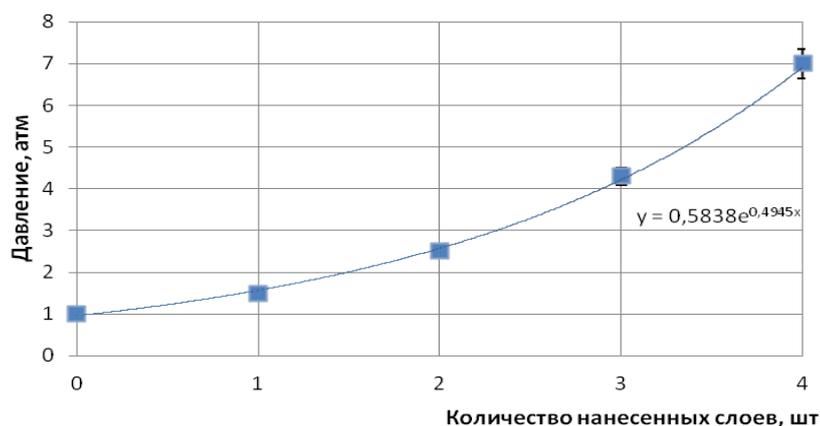


Рисунок 3.3 - Зависимость давления от числа нанесенных слоев с пределом погрешностей относительных ошибок, при производительности $0,25 \text{ л}_{\text{возд.}}/\text{л}_{\text{воды}}$.

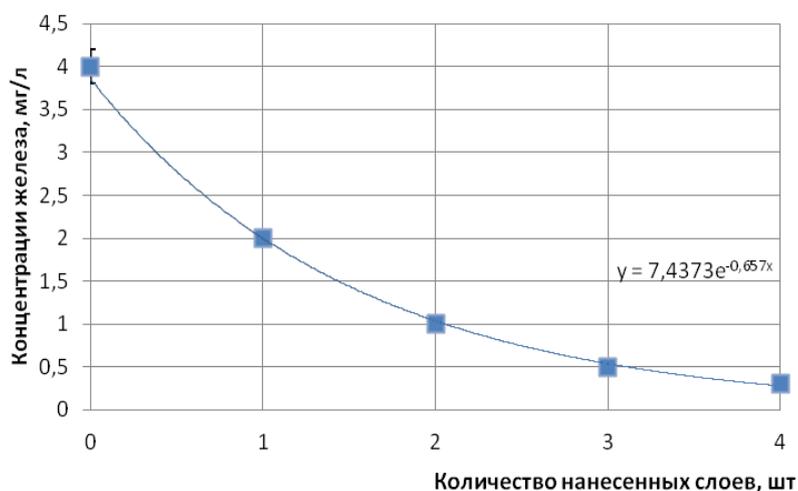


Рисунок 3.4 - Зависимость концентрации железа в фильтрате от числа нанесенных слоев с пределом погрешностей относительных ошибок, при производительности $0,25 \text{ л}_{\text{возд.}}/\text{л}_{\text{воды}}$ (р-р $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Оптимальным количеством нанесенных слоев является два слоя, т.к. при нанесении трех и более слоев расход воздуха при фиксированном рабочем давлении уменьшается, а для того, чтобы достичь того же расхода воздуха через

трех- и четырехслойные мембраны, необходимо большее давление. При этом концентрация железа в фильтрате уменьшается незначительно. Трёх- и четырехслойные мембраны обладают слишком большим гидравлическим сопротивлением и применение их для барботажа нецелесообразно, т.к. необходимо увеличить давление в 2-3 раза и более.

По результатам экспериментов можно предположить, что наиболее подходящей будет следующая модификация:

- ✓ геометрия мембраны – наружный диаметр 10 мм;
- ✓ количество нанесенных слоев – 2 слоя.

После выбора основного элемента будущей установки по очистке воды был проведен ряд экспериментов по изучению скорости окисления растворенного в воде железа при барботировании воздуха через выбранные керамические мелкопористые трубчатые мембраны.

На протяжении всего времени эксперимента измеряли текущую концентрацию растворенного в воде кислорода и концентрация ионов Fe^{2+} .

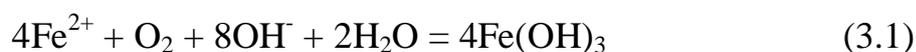
В ходе первых серий экспериментов было установлено, что при одинаковых текущих концентрациях кислорода и ионов двухвалентного железа в обрабатываемой воде скорости реакции окисления железа неодинаковы. Также экспериментально было установлено, что при интенсификации процесса аэрирования скорость процесса окисления железа возрастала, несмотря на то, что концентрация кислорода в воде оставалась постоянной. Видимо, это связано с различной текущей поверхностью контакта фаз.

Как известно, все исследования по этой тематике посвящены окислению железа непосредственно в растворе, т.е. гомогенной области процесса, а при барботировании воздуха, можно предположить, что появляется дополнительная газообразная фаза, обуславливающая гетерогенную составляющую.

Было сделано предположение, что окисление ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} происходит не только в объеме, но и на границе раздела газообразной и жидкой фазы. То есть, свой вклад в скорость процесса окисления ионов двухвалентного железа вносит

скорость как гомогенного процесса окисления двухвалентного железа в объёме раствора растворенным в нем кислородом, так и скорость гетерогенного процесса окисления двухвалентного железа, на границе раздела фаз вода-воздух. Дальнейшие эксперименты были направлены на изучения механизма и основ процесса окисления ионов двухвалентного железа с учетом, как гомогенной составляющей процесса окисления, так и процесса окисления, протекающего непосредственно на границе раздела фаз.

Как известно из литературных источников [17-19] суммарную реакцию окисления ионов двухвалентного железа можно представить в виде:



Следовательно, кинетическое уравнение скорости реакции только гомогенного процесса окисления ионов двухвалентного железа в растворе имеет вид:

$$V = K [\text{Fe}^{2+}]^X [\text{O}_2]^Y, \quad (3.2)$$

где $[\text{Fe}^{2+}]$ и $[\text{O}_2]$ количество растворенного вещества

$$V = K [\text{Fe}^{2+}]^2, \text{ где } K = k[\text{O}_2] \text{ – по данным Штамма и Лее}$$

$$V = K [\text{Fe}^{2+}], \text{ где } K = k[\text{O}_2] \text{ – по данным Вайса}$$

$$V = \Delta C / \Delta t = K [\text{Fe}^{2+}]^{1+2}, \text{ где } K = k[\text{O}_2]$$

Для учёта гетерогенной составляющей процесса окисления ионов Fe^{2+} перед проведением дальнейших экспериментов было необходимо решить комплексную задачу по установлению наличия и характера зависимости скорости процесса окисления двухвалентного железа от удельной поверхности раздела фаз вода-воздух. Первоочередным действием для решения поставленной задачи было определение, образующейся при барботировании, поверхности контакта фаз вода-воздух.

С этой целью была предложена методика расчета удельной поверхности контакта фаз вода-воздух для процесса барботирования воздуха.

Площадь поверхности контакта фаз зависит от трех факторов:

1. Объемный расход воздуха.
2. Средний размер пузырьков воздуха.
3. Среднее время всплытия пузырьков.

С учетом, сделанного в работе предположения, необходимо изучить одну из важнейших характеристик газожидкостной смеси, образованной при барботаже газа через жидкость, а именно газосодержание. Дальнейшая работа была посвящена определению именно этого параметра.

3.1 Влияние газосодержания на скорость окисления ионов Fe^{2+}

Для оптимального протекания технологических процессов очистки воды от железа методом аэрации, необходимо поддерживать определённые параметры, т.к. согласно результатам экспериментальных исследований, представленных в работах [101, 103] можно сделать вывод, что при повышении газосодержания, происходит увеличение размера пузырьков, что в ряде случаев имеет негативные последствия для реализуемых процессов. Так, крупные пузырьки, обладают высокими скоростями всплытия, в связи, с чем не происходит их равномерного распределения по всему объёму аэрируемой жидкости. Исследование влияния диаметра пузырька (d_p) на газосодержание приведены на рис. 3.5.

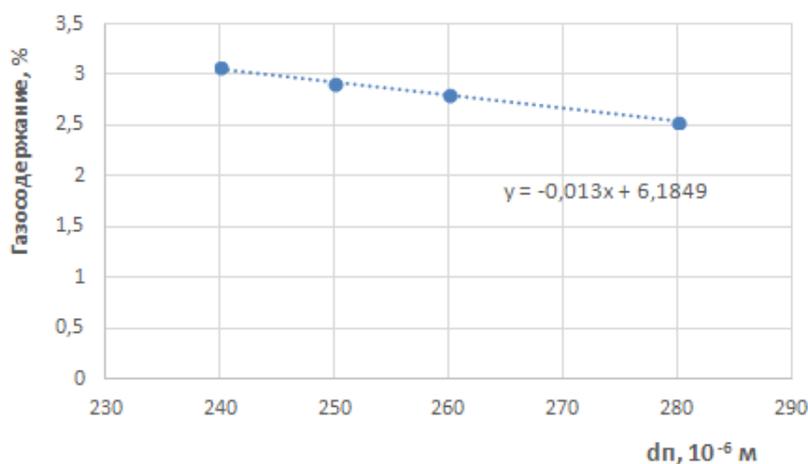


Рисунок 3.5 - График зависимости газосодержания от диаметра пузырька.

Данные зависимости имеют линейный характер с минимальным газосодержанием при диаметре пузырька $280 \cdot 10^{-6}$ м.

Газосодержание зависит как от свойств жидкости и газа, так и от скоростей их движения. Следующее исследование зависимости удельной площади контакта фаз (рис. 3.6) и газосодержания (рис.3.7) от расхода воды, проводилось при постоянном расходе воздуха равном $0.5 \cdot 10^{-6}$ м³/сек, и для пузырьков диаметром $280 \cdot 10^{-6}$ м.

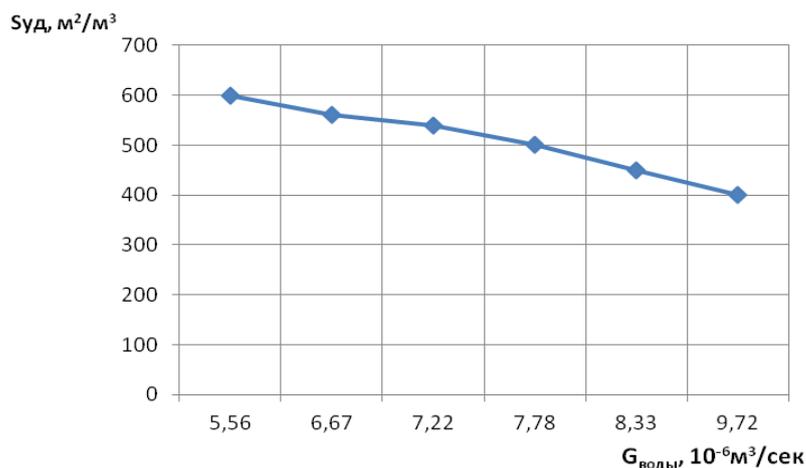


Рисунок 3.6 – График зависимости удельной площади контакта фаз от расхода воды.

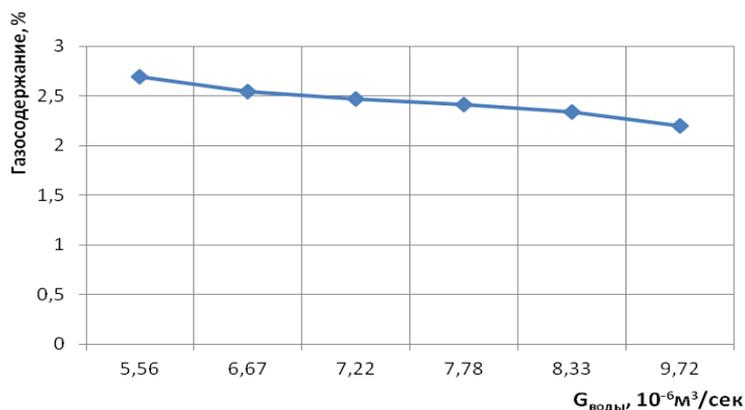


Рисунок 3.7 – График зависимости газосодержания от расхода воды.

Из графиков видно, что увеличение расхода воды приводит к уменьшению удельной площади контакта фаз и снижению газосодержания. На рисунке 3.8 показана зависимость удельной площади контакта фаз от газосодержания.

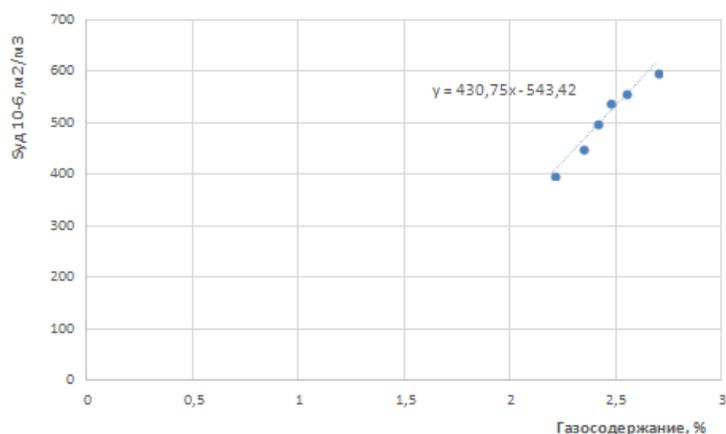


Рисунок 3.8 - График зависимости удельной площади контакта фаз от газосодержания.

Таким образом, из трех последних графиков видно, что увеличение расхода воды почти в 2 раза приводит к незначительному уменьшению газосодержания, что продемонстрировало одно из основных преимуществ керамических мембранных аэраторов, а именно то, что при увеличении расхода газа размер пузырьков на выходе из диспергатора не изменяется, в отличие от полимерных аэраторов. Поток турбулизируется за счёт быстрого истечения газа, при этом межфазная поверхность остаётся высокой. Однако при большем расходе воздуха начинает работать большее количество пор, так как включаются в работу поры меньшего размера.

Оптимальным расходом воды для дальнейших экспериментов был принят расход равный $6,67 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{сек}$ или 24 л/ч.

Соотношение расходов $G_{\text{возд}}/G_{\text{воды}} = 0,07496$.

Далее, были исследованы закономерности изменения скорости окисления железа (рис. 3.9 и 3.10) для исходной концентрации 10 мг/л железа.

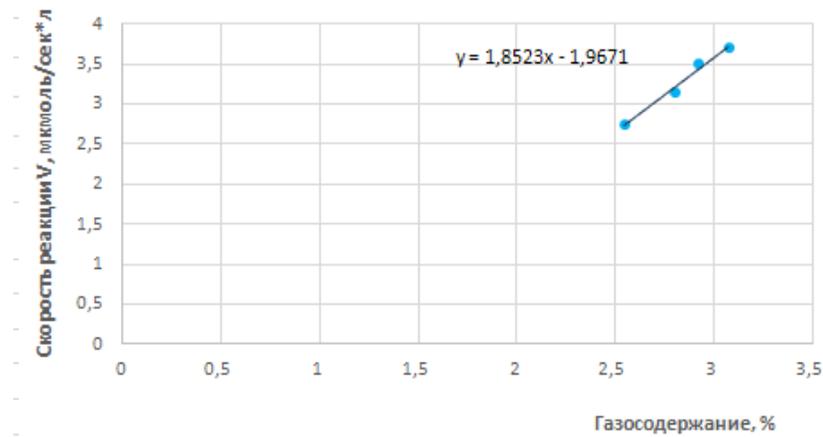


Рисунок 3.9 – График зависимости скорости окисления железа от газосодержания

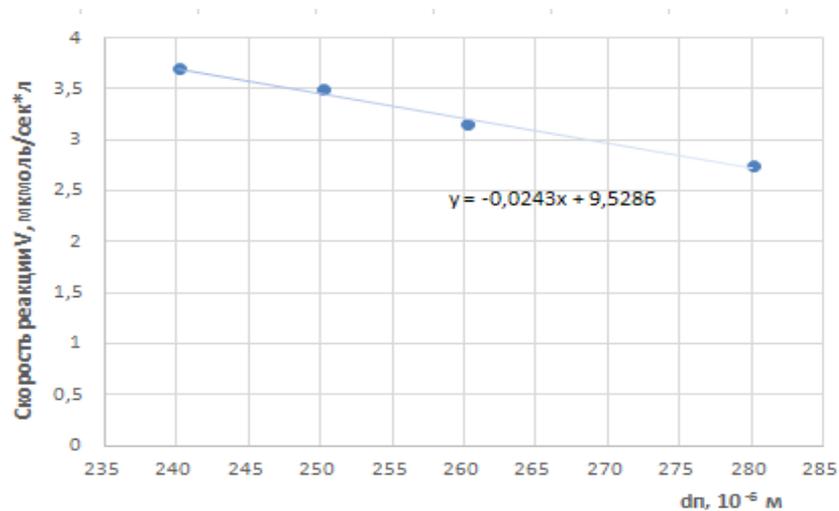


Рисунок 3.10 – График зависимости скорости окисления железа от диаметра пузырька

Приведенные экспериментальные данные показывают, что газосодержание слабо влияет на скорость реакции окисления ионов Fe^{2+} . Дальнейшие эксперименты были направлены на изучение влияния удельной поверхности контакта фаз вода-воздух на скорость процесса окисления ионов двухвалентного железа с учетом, как гомогенной составляющей процесса окисления, так и гетерогенной.

3.2 Общая скорость окисления ионов Fe^{2+}

В ходе экспериментов по окислению ионов двухвалентного железа были получены зависимости концентрации ионов Fe^{2+} от времени обработки воды при различных удельных поверхностях контакта фаз вода-воздух для начальных концентраций ионов двухвалентного железа 5 мг/л, 10 мг/л и 15 мг/л. Полученные зависимости представлены на рисунках 3.11 - 3.13 соответственно. При этом за изменение концентрации железа за счет гомогенной составляющей процесса принята зависимость изменения концентрации двухвалентного железа от времени обработки без барботирования с нулевой удельной поверхностью контакта фаз ($S_{уд.} = 0$).

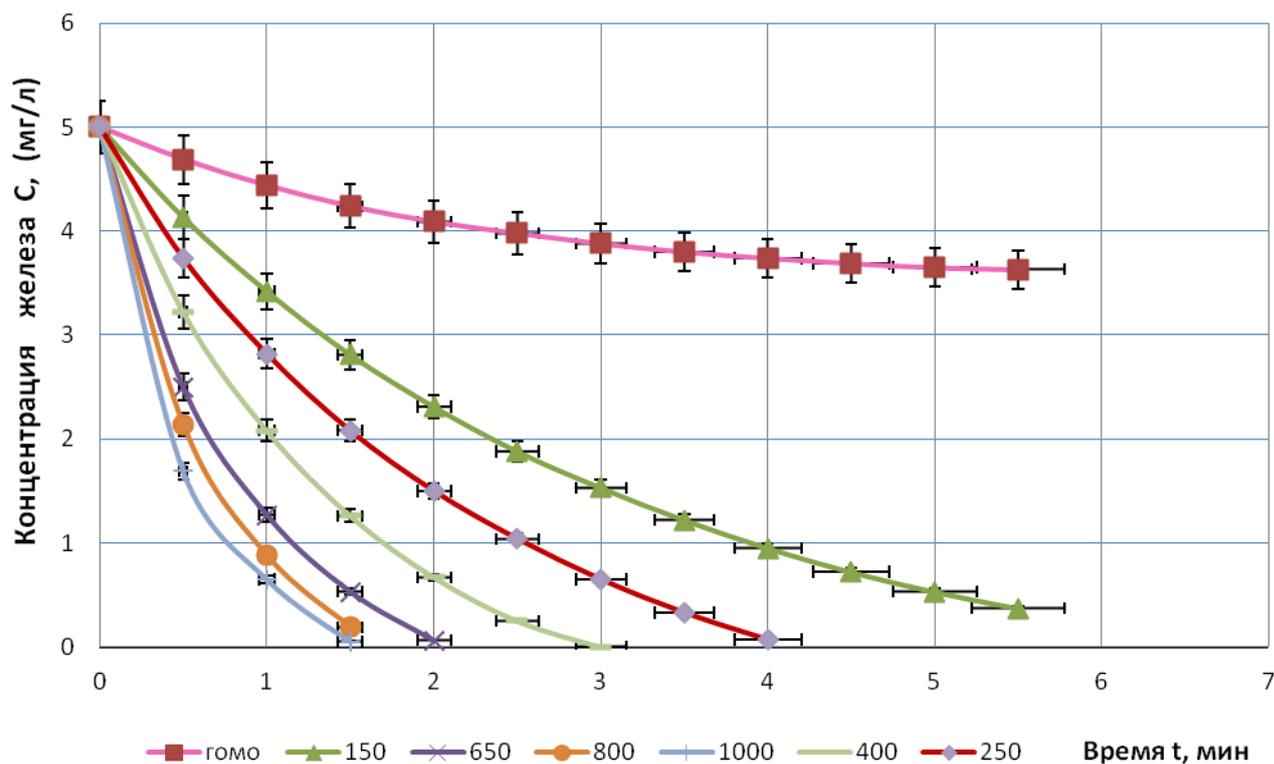


Рисунок 3.11 - Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} от времени обработки при начальной концентрации ионов двухвалентного железа 5 мг/л.

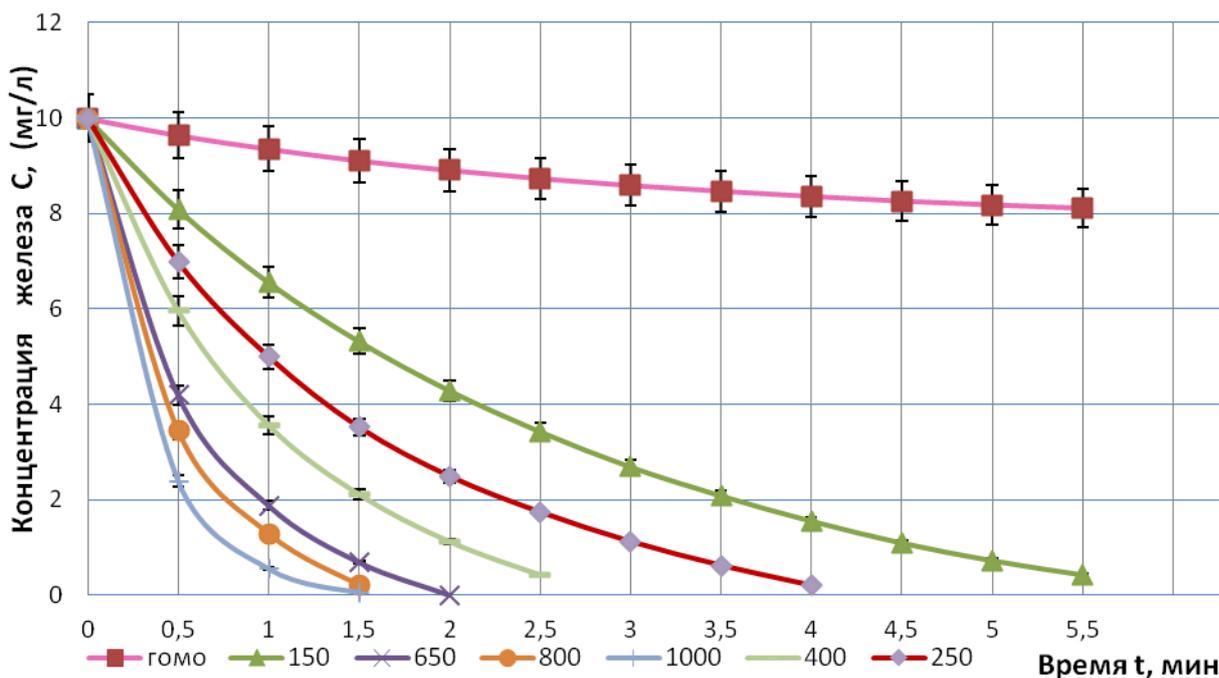


Рисунок 3.12 - Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} от времени обработки при начальной концентраций ионов двухвалентного железа 10 мг/л.

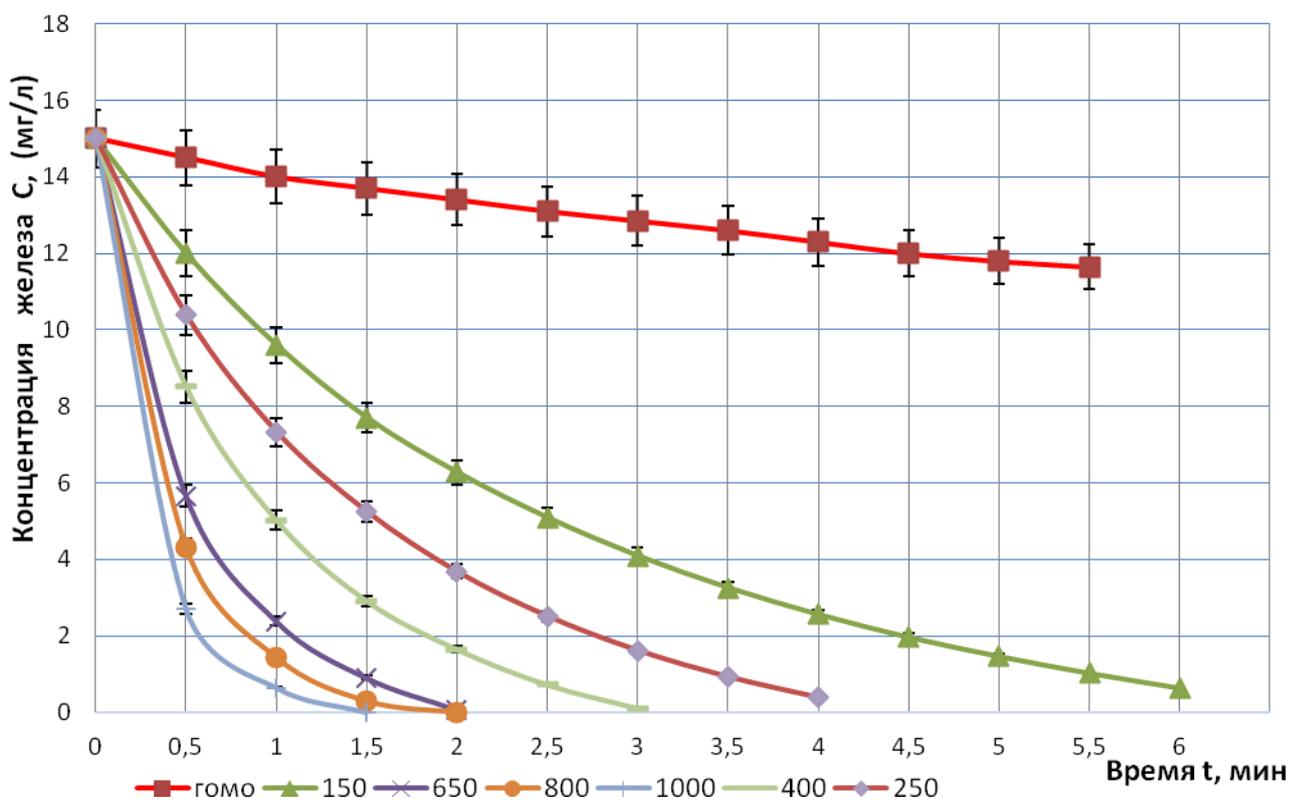


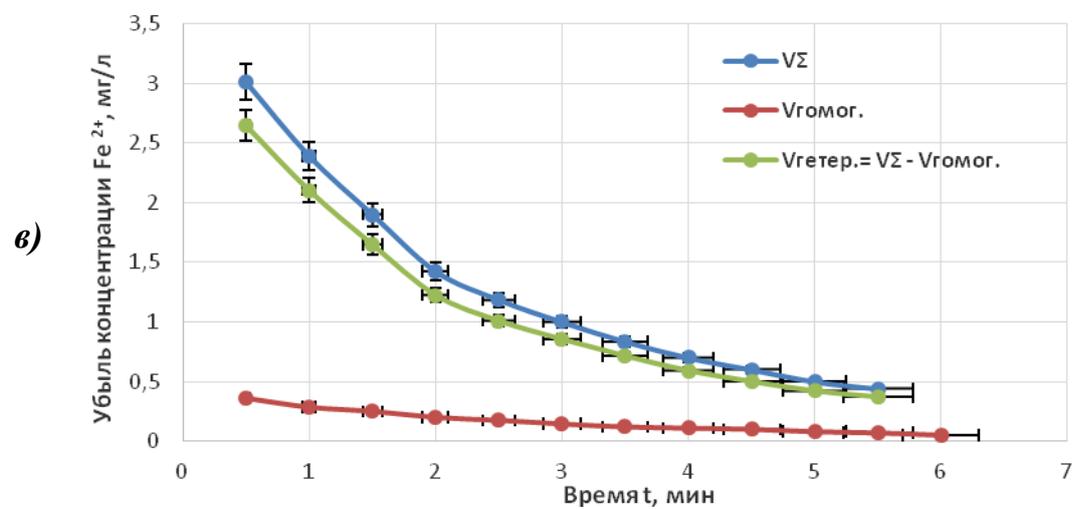
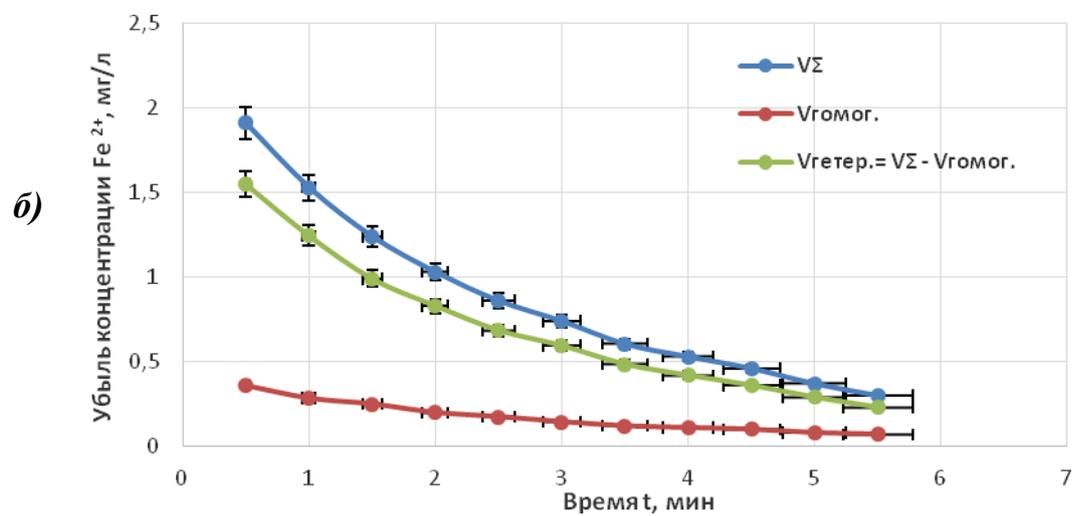
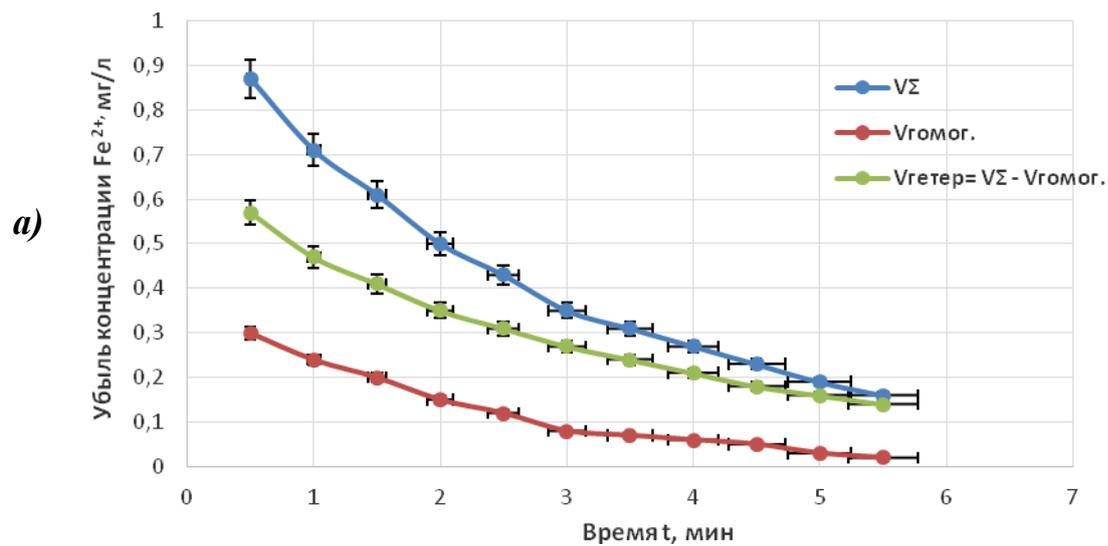
Рисунок 3.13 - Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} от времени обработки при начальной концентраций ионов двухвалентного железа 15 мг/л.

Характер представленных зависимостей демонстрирует уменьшение концентрации ионов двухвалентного железа от времени обработки для всех исследованных в работе начальных концентраций. При этом без барботирования с нулевой удельной поверхностью контакта фаз, уменьшение концентрации происходит значительно медленнее. За 5,5 мин обработки концентрации двухвалентного железа снизились на 20-27% от своих начальных концентраций. При этом суммарная убыль концентрации за тоже самое время обработки, достигла практически нулевых отметок. Это связано с гетерогенной составляющей процесса окисления. Причем, чем больше удельная поверхность контакта фаз, тем быстрее была скорость окисления. Поэтому для интенсификации скорости окисления важнее изучение именно гетерогенной составляющей.

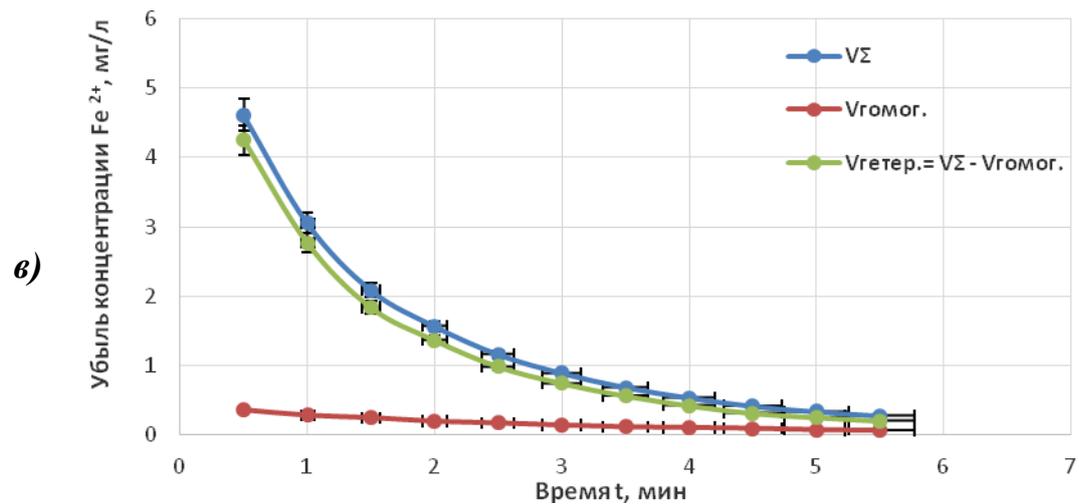
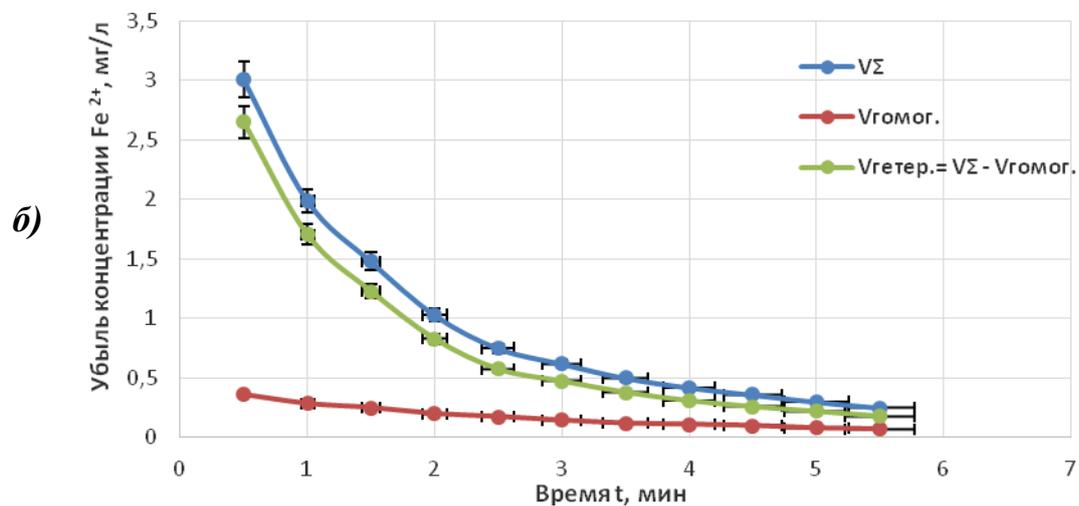
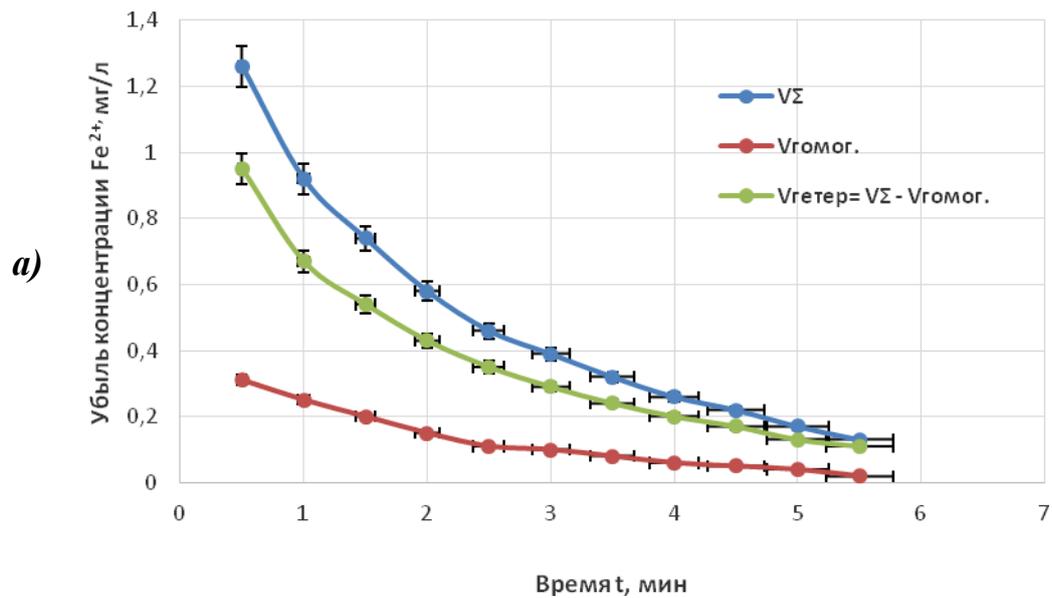
Вычитая убыль концентрации железа за счет гомогенной составляющей процесса окисления из суммарной убыли концентрации, можно определить вклад в суммарную убыль концентрации железа только гетерогенной составляющей процесса.

Были построены зависимости (рис. 3.13 – 3.18) убыли концентрации железа только за счёт гетерогенной составляющей процесса во времени для различных удельных площадей контакта фаз вода-воздух при различных начальных концентрациях железа (5 мг/л, 10 мг/л и 15 мг/л).

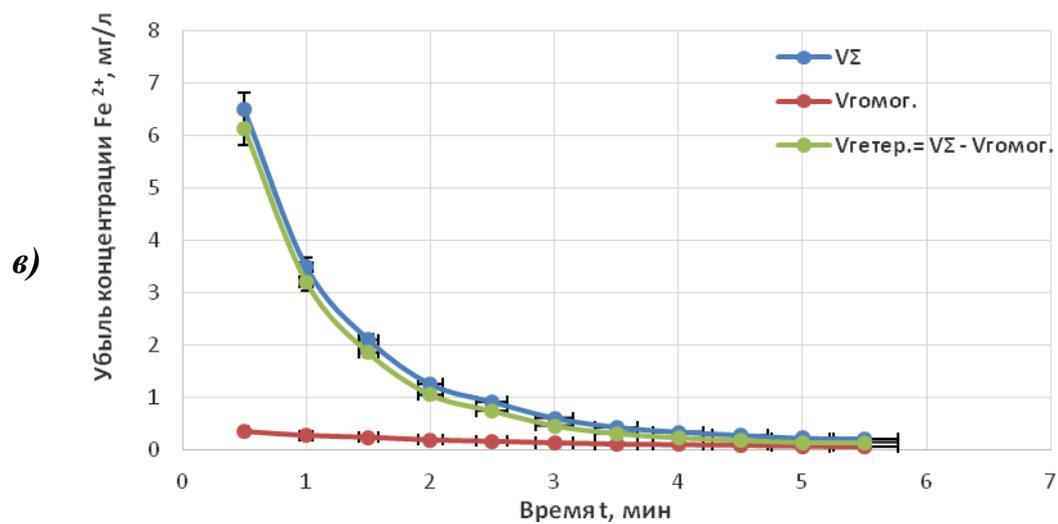
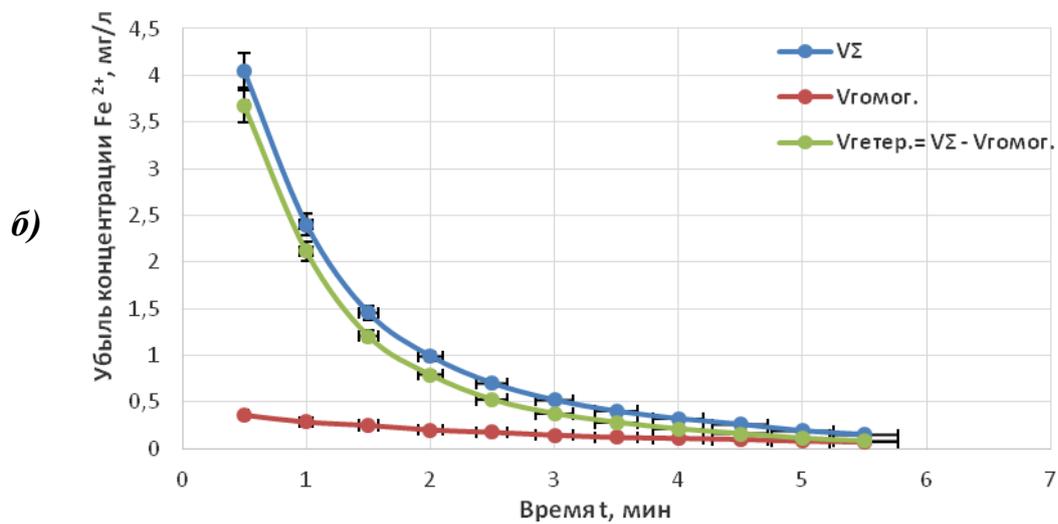
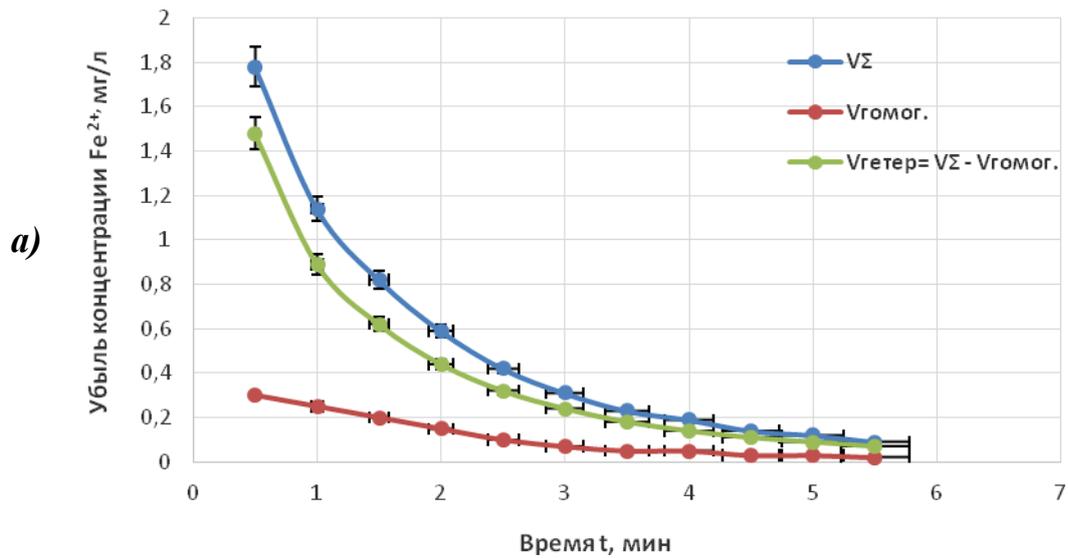
Параметры барботажа в экспериментах были подобраны таким образом, что рассчитанные удельные поверхности раздела фаз вода-воздух составляли соответственно $150 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $250 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $400 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $650 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $800 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$.



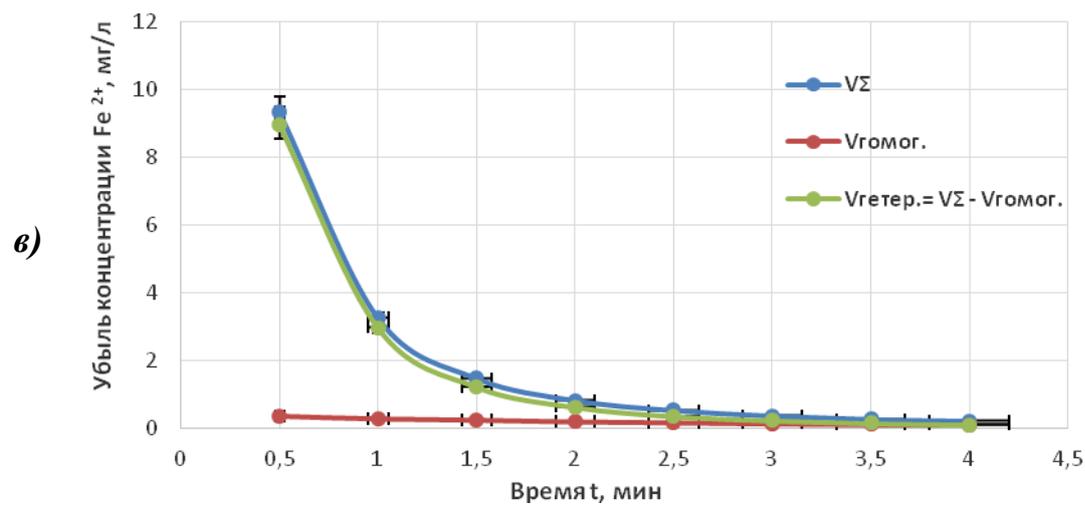
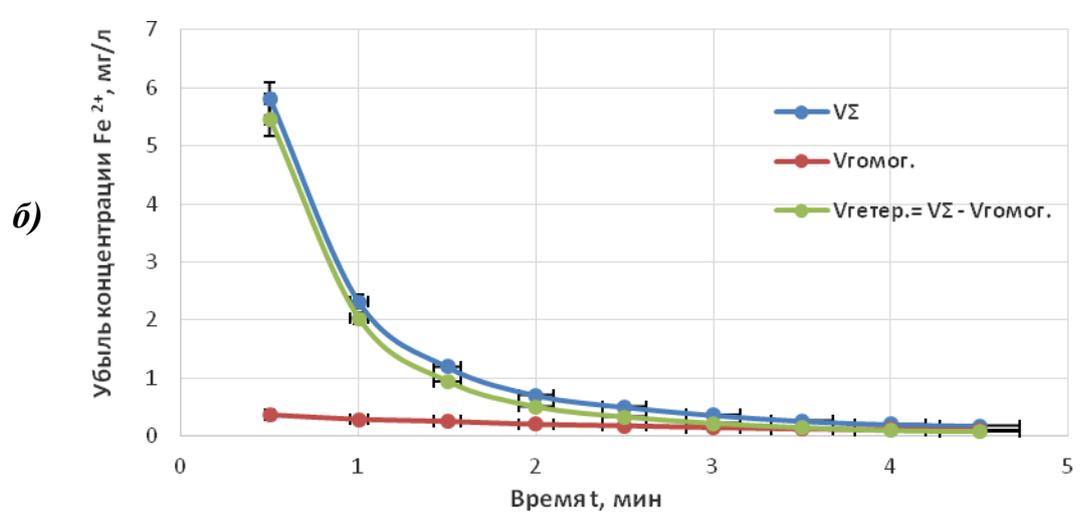
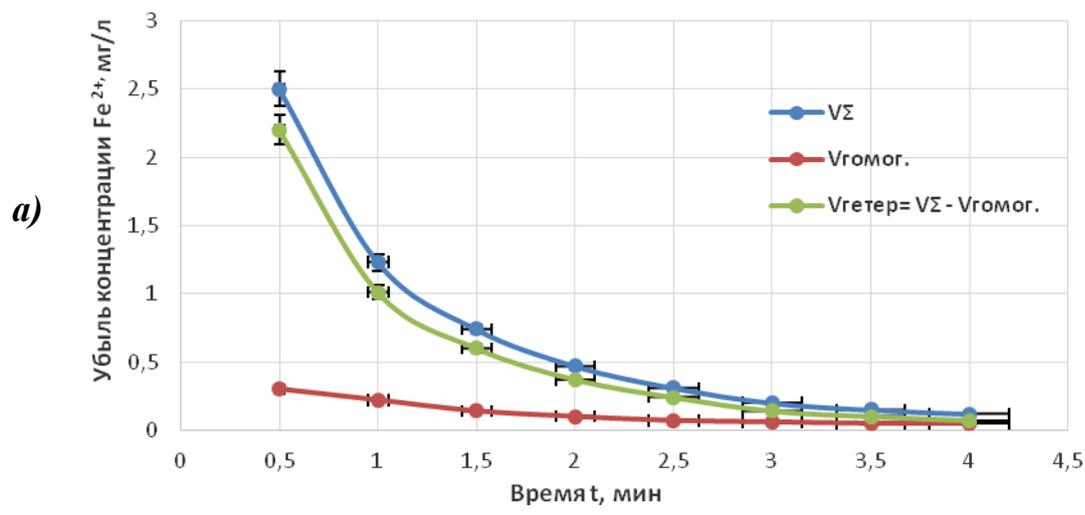
Начальные концентрации железа а) 5мг/л, б) 10 мг/л и в) 15 мг/л.
 Рисунок 3.13 – Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} при удельной площади контакта фаз вода-воздух $150 \text{ м}^2/\text{м}^3$.



Начальные концентрации железа а) 5мг/л, б) 10 мг/л и в) 15 мг/л.
 Рисунок 3.14 - Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} при удельной площади контакта фаз вода-воздух $250 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

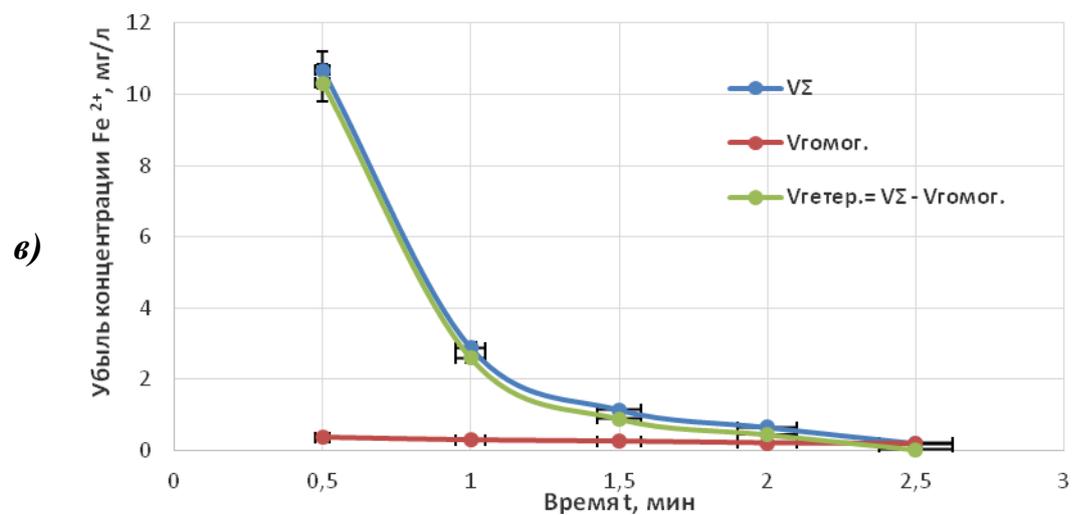
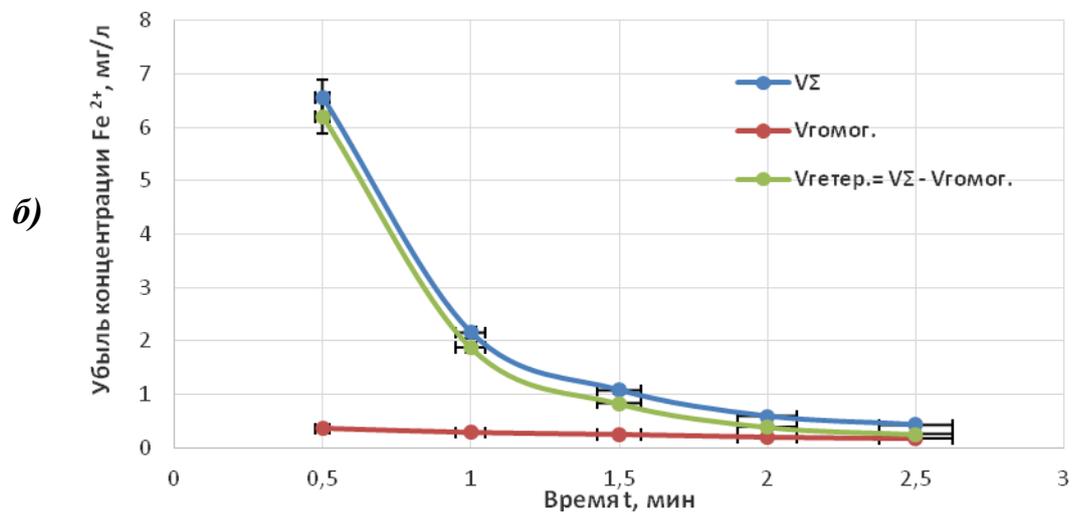
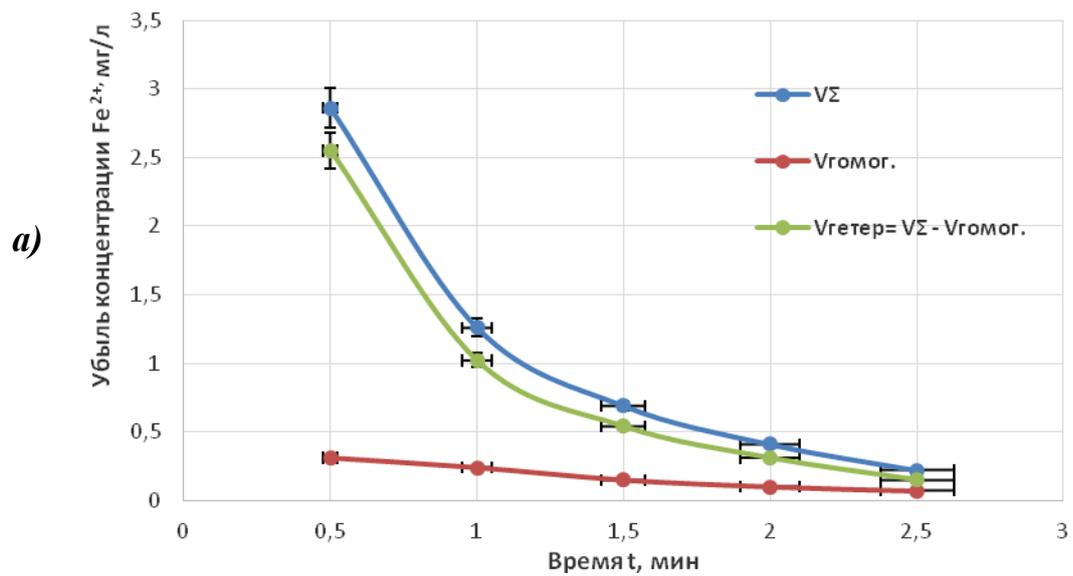


Начальные концентрации железа а) 5мг/л, б) 10 мг/л и в) 15 мг/л.
 Рисунок 3.15 - Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} при удельной площади контакта фаз вода-воздух $400 \text{ м}^2/\text{м}^3$.



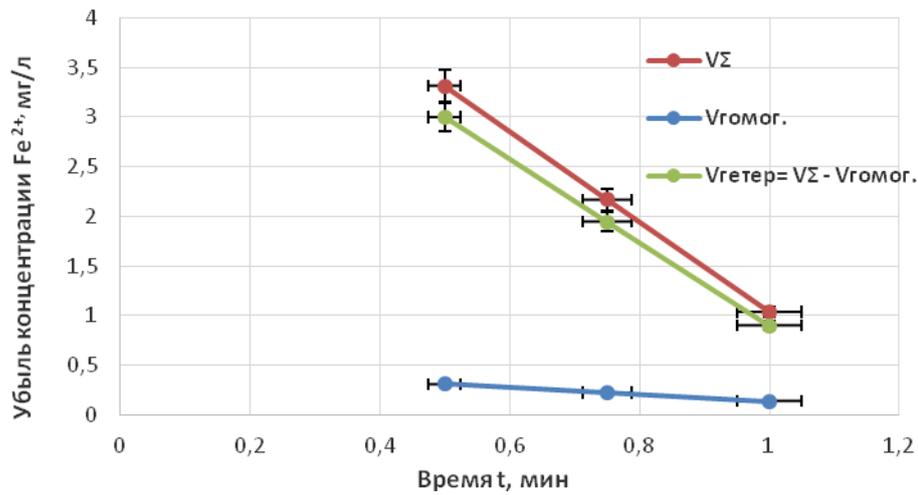
Начальные концентрации железа а) 5мг/л, б) 10 мг/л и в) 15 мг/л.

Рисунок 3.16 - Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} при удельной площади контакта фаз вода-воздух $650 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

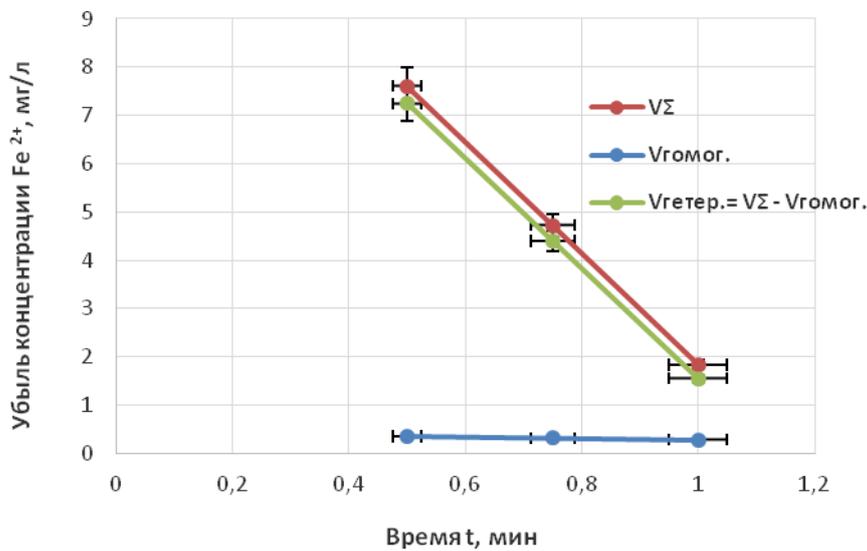


Начальные концентрации железа а) 5мг/л, б) 10 мг/л и в) 15 мг/л.
 Рисунок 3.17 - Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} при удельной площади контакта фаз вода-воздух $800 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

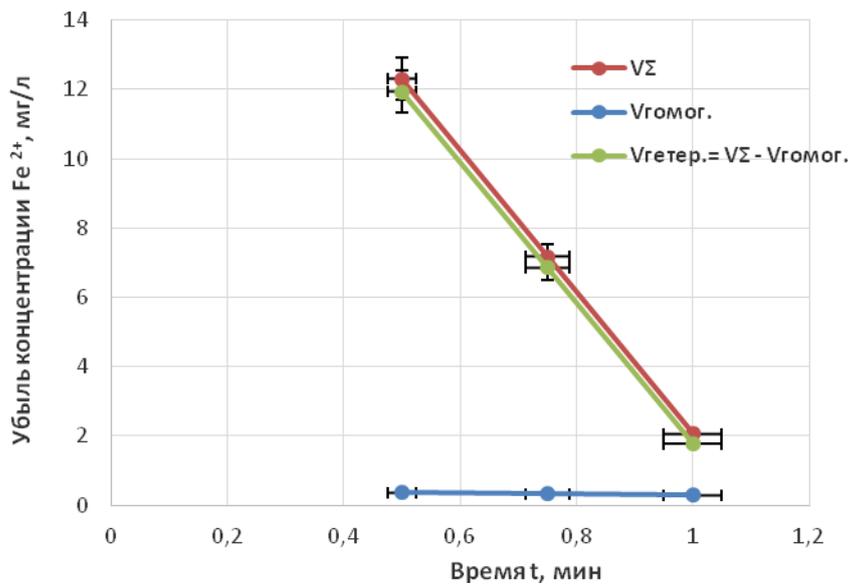
а)



б)



в)



Начальные концентрации железа а) 5мг/л, б) 10 мг/л и в) 15 мг/л.
 Рисунок 3.18 - Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} при удельной площади
 контакта фаз вода-воздух $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Очевидно, наблюдается схожесть между полученными закономерностями скоростей процесса окисления ионов двухвалентного железа и её различных составляющих при различных удельных площадях контакта фаз вода-воздух.

Как видно из графиков, вклад гетерогенной составляющей увеличивается с увеличением начальной концентрации ионов Fe^{2+} и удельной площади контакта фаз вода-воздух, т.е суммарная скорость окисления становится практически равной гетерогенной составляющей, при начальной концентрации ионов железа 10 и 15 мг/л и удельной площади контакта фаз $400 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и более. При начальной концентрации ионов железа 5 мг/л, вклад гомогенной составляющей более существенный, особенно при небольших расходах воздуха при барботаже. Иными словами, чем больше начальная концентрация ионов Fe^{2+} , тем существеннее убыль концентрации и тем интенсивнее идет окисление, особенно при больших удельных площадях контакта фаз.

Исследования изменений убыли концентраций позволило более подробно изучить скорость окисления ионов двухвалентного железа только за счет гетерогенной составляющей данного процесса. Это необходимо для решения ключевой задачи данной работы, которой является математическое моделирование истинного процесса окисления ионов Fe^{2+} с учетом влияния доказанной выше гетерогенной составляющей.

Для перехода к математическому описанию процесса необходимо подробно изучить характер гетерогенной составляющей данного процесса окисления.

3.3 Скорость окисления ионов Fe^{2+} с учетом гетерогенной составляющей

Сначала с учетом рассчитанных скоростей гетерогенной составляющей процесса окисления ионов двухвалентного железа были построены зависимости скоростей гетерогенной составляющей процесса окисления двухвалентного железа от текущих концентраций ионов Fe^{2+} для исходных концентраций железа 5 мг/л, 10 мг/л и 15 мг/л в модельных растворах при различных удельных

поверхностях контакта фаз вода-воздух. Полученные зависимости представлены на рисунках 3.19 – 3.21.

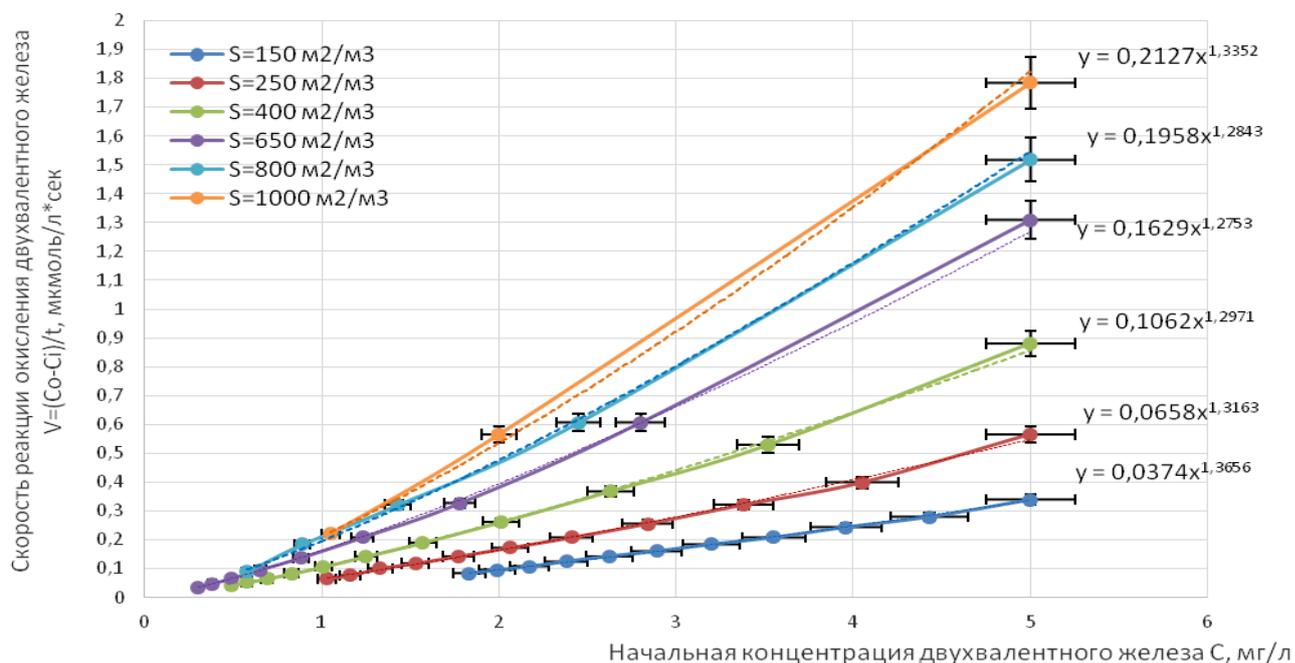


Рисунок 3.19 - Зависимость скорости гетерогенной составляющей процесса окисления ионов Fe^{2+} от их текущей концентрации при различных удельных поверхностях контакта фаз вода-воздух с начальной концентрацией ионов Fe^{2+} 5 мг/л.

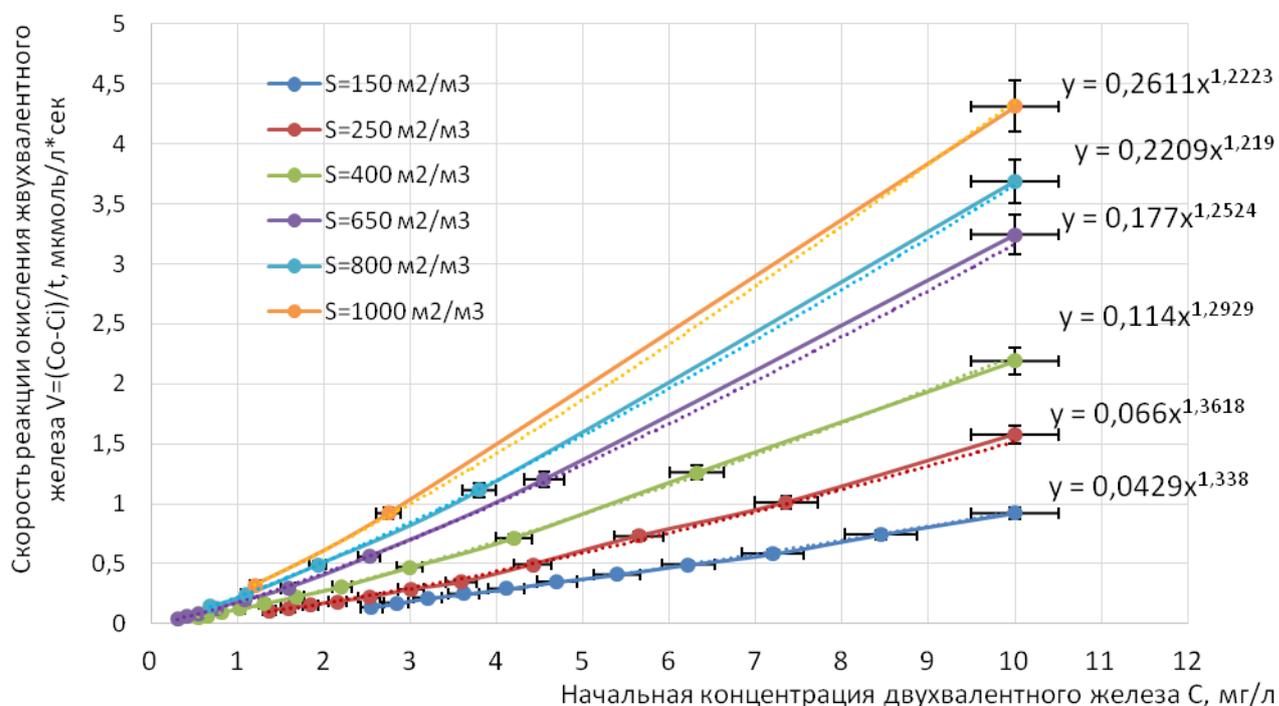


Рисунок 3.20 - Зависимость скорости гетерогенной составляющей процесса окисления ионов Fe^{2+} от их текущей концентрации при различных удельных поверхностях контакта фаз вода-воздух с начальной концентрацией ионов Fe^{2+} 10 мг/л.

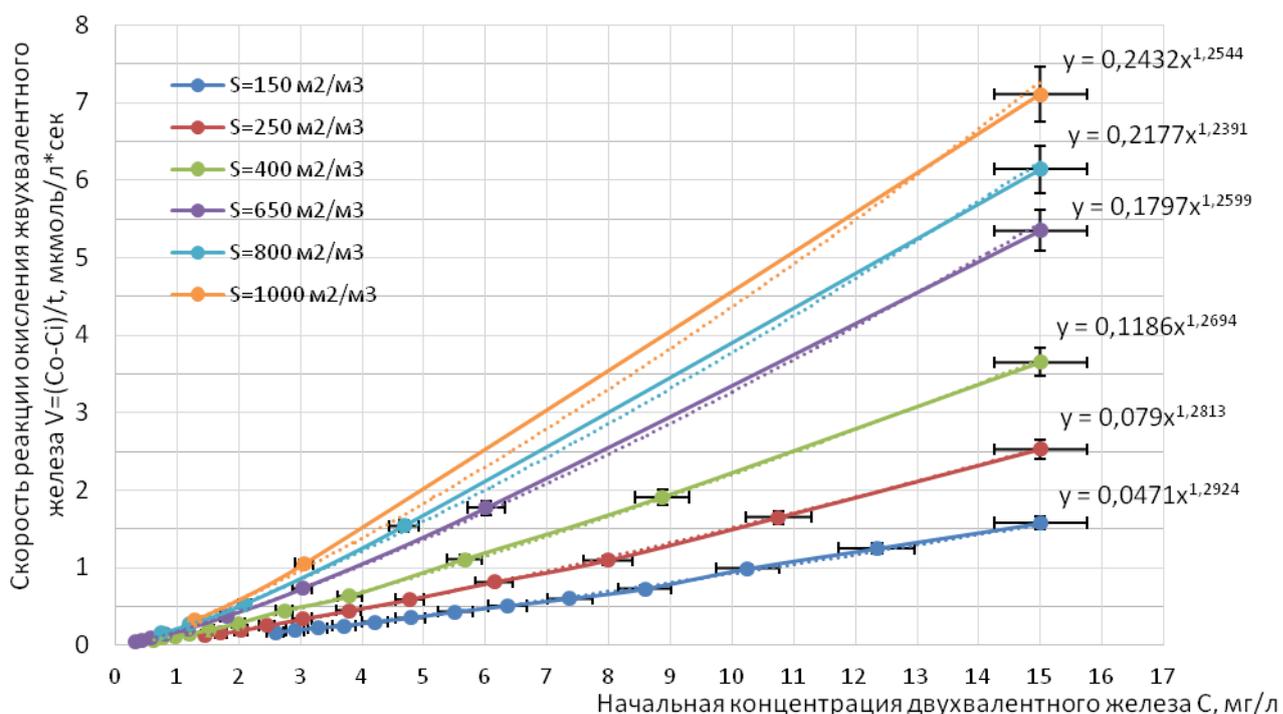


Рисунок 3.21 - Зависимость скорости гетерогенной составляющей процесса окисления ионов Fe^{2+} от их текущей концентрации при различных удельных поверхностях контакта фаз вода-воздух с начальной концентрацией ионов Fe^{2+} 15 мг/л.

Данные зависимости имеют степенной характер, где x – концентрация двухвалентного железа, (мг/л). Показатель степени для всех кривых близок к 1,3, что коррелирует с литературными данными [34], а коэффициент увеличивается с увеличением удельной площади контакта фаз вода-воздух.

С учетом разделения процесса окисления двухвалентного железа на составляющие также нами были получены зависимости (рис. 3.22 - 3.24) скорости гетерогенной составляющей процесса окисления двухвалентного железа от удельной поверхности контакта фаз вода-воздух для различных концентраций железа, при начальных концентрациях ионов Fe^{2+} в модельных растворах 5 мг/л, 10 мг/л и 15 мг/л соответственно.

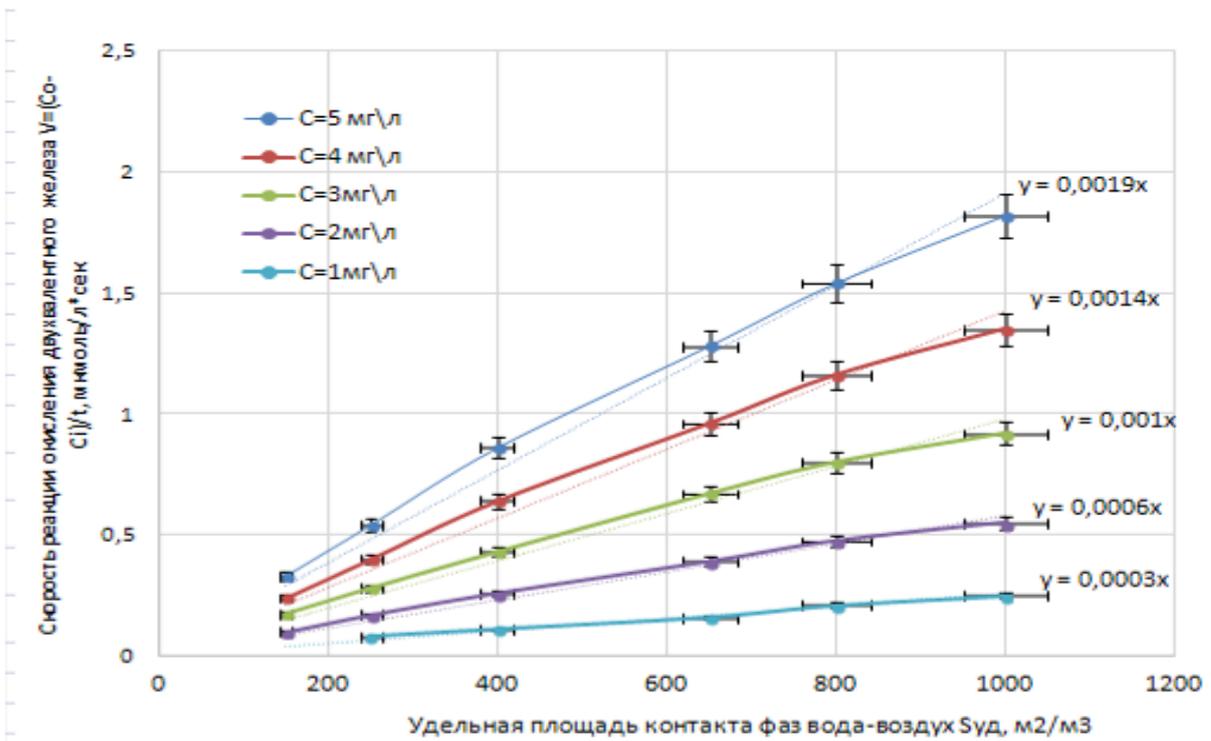


Рисунок 3.22 - Зависимость скорости гетерогенной составляющей процесса окисления ионов Fe^{2+} от удельной площади контакта фаз вода-воздух для различных концентраций железа при начальной концентрации ионов Fe^{2+} в модельном растворе 5 мг/л

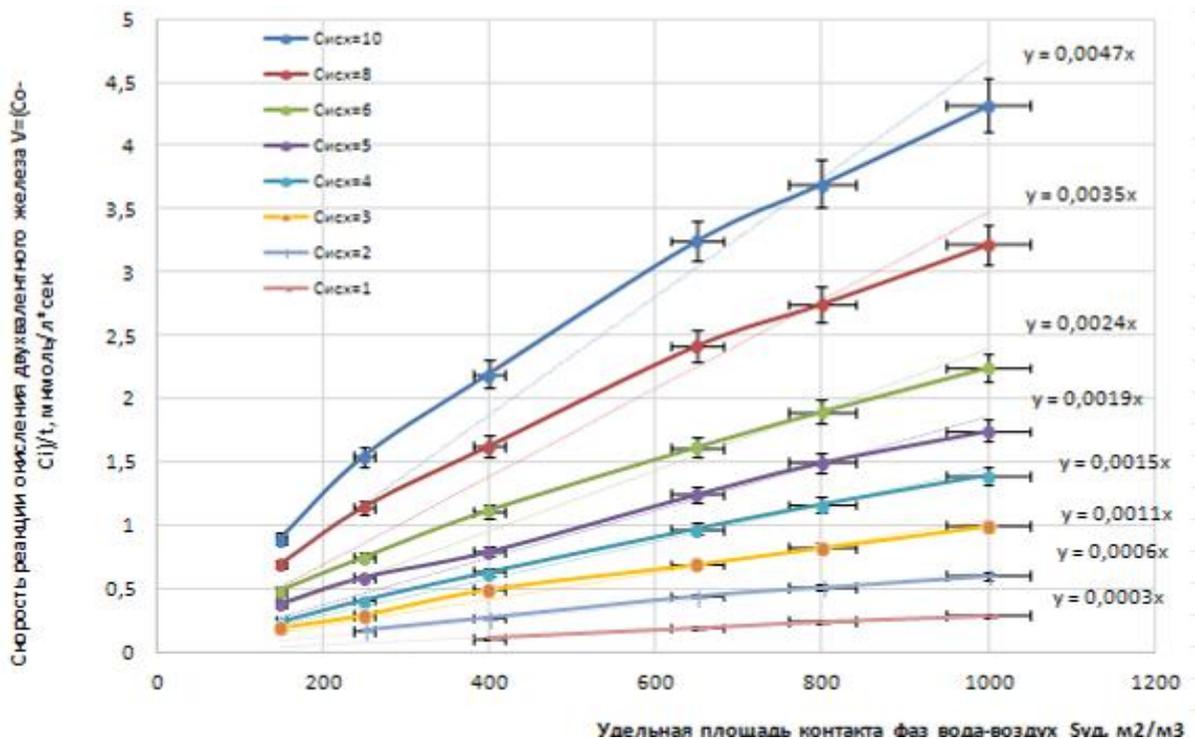


Рисунок 3.23 - Зависимость скорости гетерогенной составляющей процесса окисления ионов Fe^{2+} от удельной площади контакта фаз вода-воздух для различных концентраций железа при начальной концентрации ионов Fe^{2+} в модельном растворе 10 мг/л.

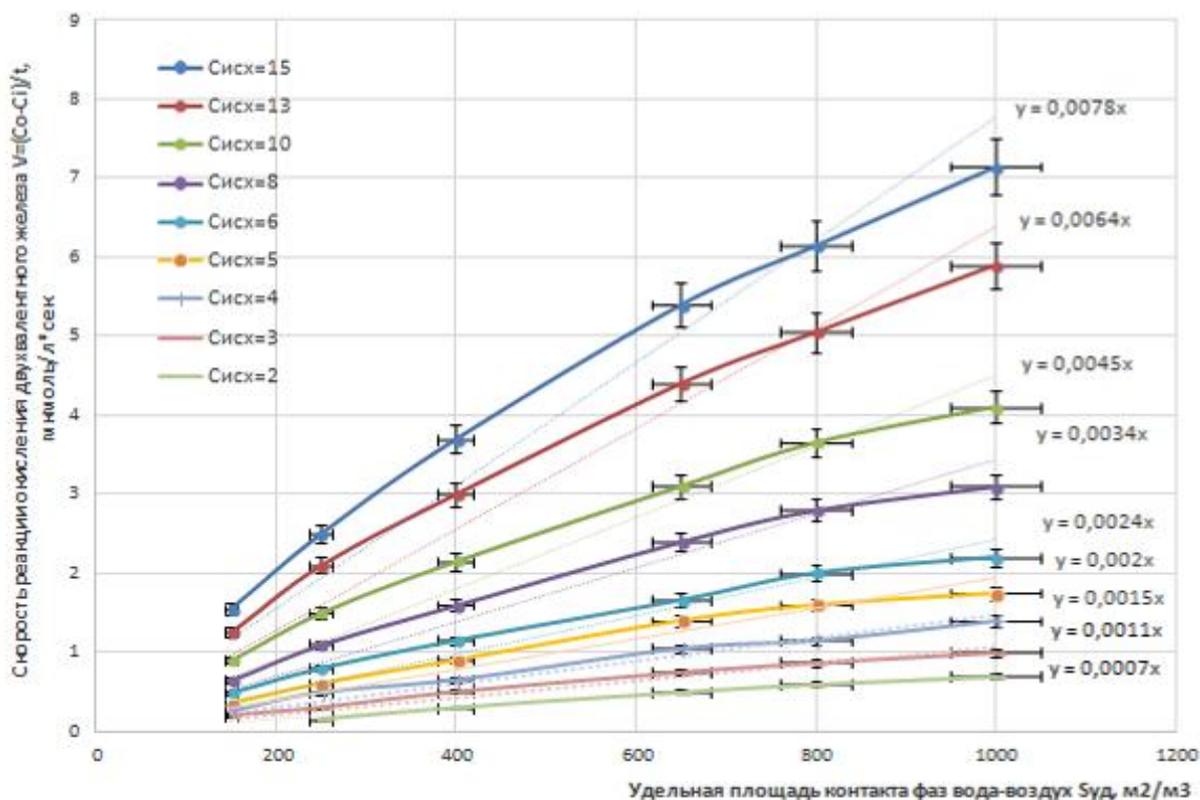


Рисунок 3.24 - Зависимость скорости гетерогенной составляющей процесса окисления ионов Fe^{2+} от удельной площади контакта фаз вода-воздух для различных концентраций железа при начальной концентрации ионов Fe^{2+} в модельном растворе 15 мг/л.

Кривые аппроксимированы как прямые выходящие из начала координат, что проявляет физический смысл данной зависимости: при нулевой поверхности контакта фаз вода-воздух скорость гетерогенной составляющей процесса окисления равно нулю. Можно заметить тенденцию нелинейности, которая возникает при многократном увеличении удельной поверхности контакта фаз вода-воздух и прямой пропорциональности нет, а зависимость будет иметь вид натурального логарифма скорости реакции от удельной площади контакта фаз. Однако, для площадей, достигаемых барботированием, зависимость можно считать близкой к линейной.

Были сопоставлены данные зависимости скорости гетерогенной составляющей процесса окисления двухвалентного железа от удельной поверхности контакта фаз вода-воздух для различных концентраций железа при исходных концентрациях ионов двухвалентного железа в модельных растворах 5

мг/л, 10 мг/л и 15 мг/л. Была сделана выборка для одинаковых текущих концентраций, чтобы оценить влияние исходной концентрации модельного раствора, т.е. при исходных концентрациях 10 и 15 мг/л, скорость оценивалась при снижении до 5 мг/л. Результирующий график представлен на рисунке 3.25.

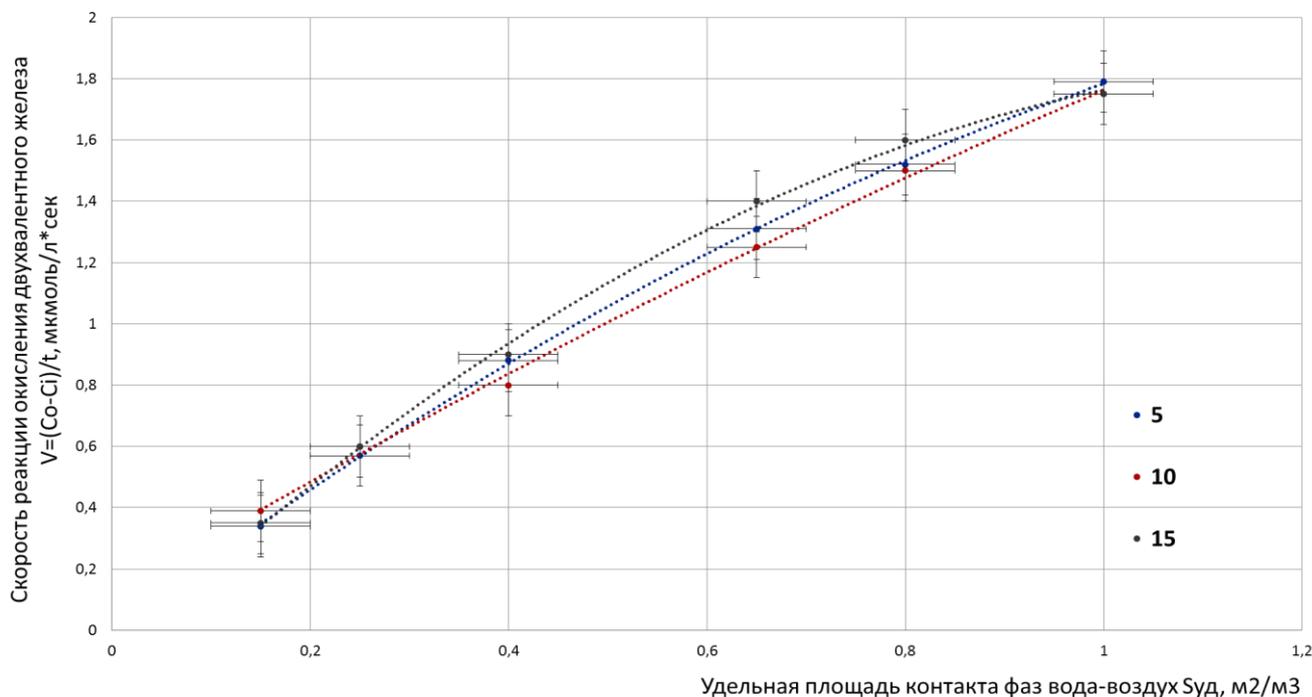


Рисунок 3.25 - Зависимости скоростей гетерогенной составляющей процесса окисления ионов двухвалентного железа от удельных площадей контакта фаз вода-воздух для текущих концентраций ионов железа при их различных начальных концентрациях в модельном растворе.

Из графика 3.25 видно, что данные, полученные для трех различных видов модельных растворов, хорошо коррелируют между собой с указанной на графике стандартной погрешностью. Тем самым было показано, что скорость гетерогенной составляющей реакции в независимости от начальной концентрации и других мешающих факторов укладываются между собой, что позволило подтвердить правильность выдвинутой гипотезы. Данное свидетельство позволило перейти к математическому моделированию процесса окисления ионов двухвалентного железа с учетом, как гомогенной составляющей процесса, так и за счет ее гетерогенной составляющей.

3.4 Математическое моделирование скорости процесса окисления железа в воде от удельной поверхности контакта фаз и текущей концентрации железа

На основании результатов проведенных в работе экспериментов было осуществлено математическое моделирование зависимости гетерогенной составляющей скорости процесса окисления железа в воде от удельной поверхности контакта фаз и текущей концентрации железа.



Рисунок 3.26 – Алгоритм проектного расчета

Модель писали с помощью методов регрессионного анализа, а именно множественной регрессии, параметры уравнения регрессии определяются с помощью метода наименьших квадратов.

Программа имеет вид:

```
library(rgl)
setwd("D:/Research/FerrumStats")
Vdata = read.csv("Vdata.csv", sep=";", dec="," )

V = Vdata$V
S = Vdata$S
C = Vdata$Co
```

```

# Посмотрим на точки
# plot3d(S,C,V)
# Задаём формулу
# f = formula(V ~ a2*C^a3*S^a4)
# st = list(a2=0.007, a3=1.29, a4=0.83)
# ft = nls(f,start=st)
f = formula(V ~ a2*C^a3*S^a4)
st = list(a2=0.007, a3=1.29, a4=0.83)
ft = nls(f,start=st,control=nls.control(maxiter = 1000,tol=1e-07))

summary(ft)

# Теперь пересчитаем невязку
Vest = list()
resid = list()
for (i in 1:length(S)){
  #b1 = coef(ft)['b1']
  #b2 = coef(ft)['b2']

  a2 = coef(ft)['a2']
  a3 = coef(ft)['a3']
  a4 = coef(ft)['a4']
  Vest[i] = a2*C[i]^a3*S[i]^a4

  resid[i] = V[i] - Vest[[i]]
}

```

По результатам моделирования получена формула для расчета скорости гетерогенного процесса окисления двухвалентного железа:

$$V = \Delta C / \Delta t = 7 \times 10^{-4} \times C^{1.3} \times S^{0.84}, \quad (3.3)$$

где V - мкмоль/(л*сек),

C – мг/л,

S – м²/м³.

По приведенной математической модели зависимости скорости гетерогенного процесса окисления железа были построены (рис. 3.19 – 3.24) зависимости изменения концентрации железа, которые хорошо коррелируются с зависимостями, представленными на рисунках 3.13-3.18. Пример полученных расчётных зависимостей для начальных концентраций ионов двухвалентного железа 5 мг/л, 10 мг/л и 15 мг/л приведён на рисунках 3.27 - 3.29.

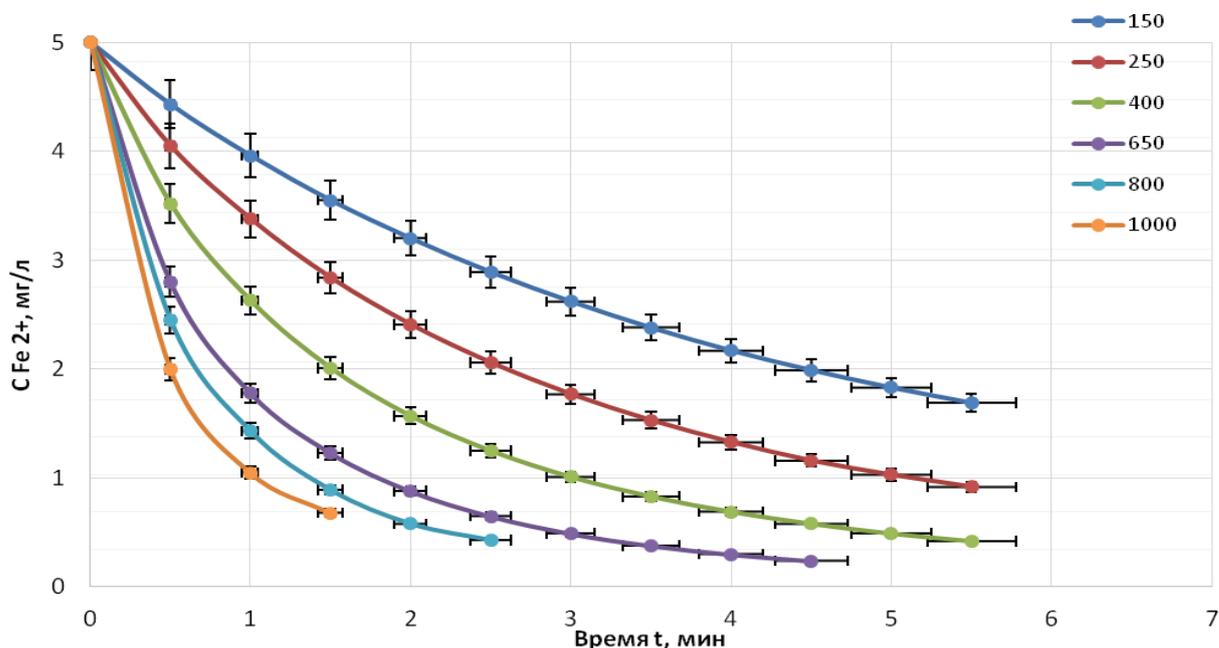


Рисунок 3.27 - Расчётные зависимости изменения содержания ионов двухвалентного железа при различных удельных поверхностях контакта фаз вода-воздух за счет протекания только гетерогенного процесса

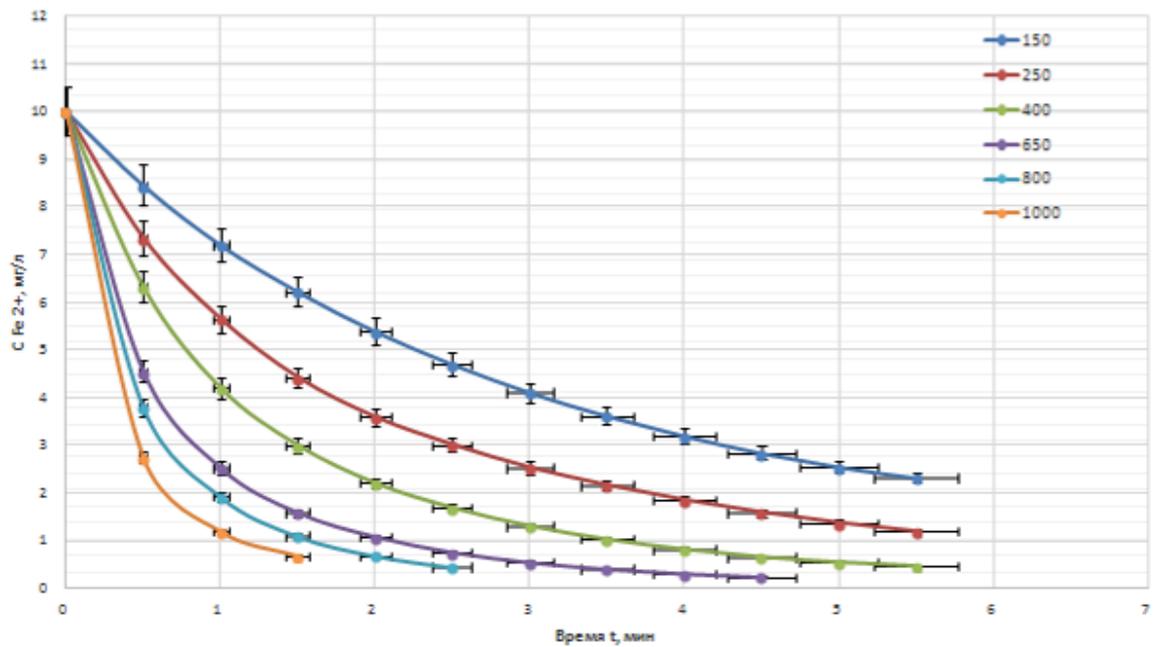


Рисунок 3.28 - Расчетные зависимости изменения содержания ионов двухвалентного железа при различных удельных поверхностях контакта фаз вода-воздух за счет протекания только гетерогенного процесса

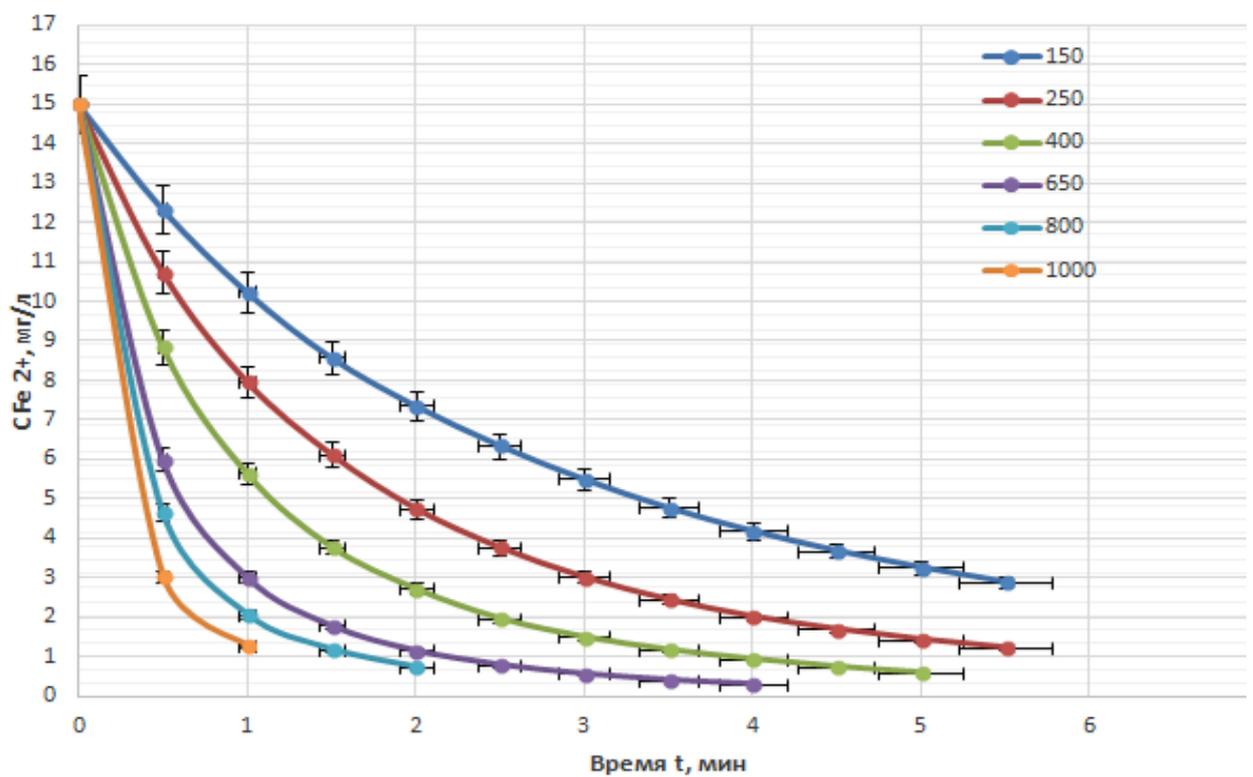


Рисунок 3.29 - Расчетные зависимости изменения содержания ионов двухвалентного железа при различных удельных поверхностях контакта фаз вода-воздух за счет протекания только гетерогенного процесса

В итоге было получено уравнение для общей скорости реакции, связывающие текущую концентрацию двухвалентного железа в растворе с начальной концентрацией железа, удельной площадью контакта фаз и временем обработки - $C_k = f(C_n; t; S)$:

$$V_{\text{общ}} = \frac{dc}{dt} = V_{\text{гет}} + V_{\text{гомог}} \quad (3.4)$$

Для гетерогенной составляющей процесса математически получена зависимость концентрации двухвалентного железа в растворе от начальной концентрацией железа, удельной поверхности контакта фаз и времени обработки. Уточненная в данной работе формула позволяет учитывать при проектом расчете удельную площадь, а, следовательно, и гетерогенную составляющую процесса.

Далее, для организации процесса водоочистки необходимо отделить окисленные формы железа. Для отделения железосодержащего шлама (примеси железа в воде) предлагается использовать такие же керамические мембраны, что и на стадии аэрации. Чтобы оценить принципиальную возможность применения данных мембран для очистки воды уже окисленных соединений железа, необходимо определить возможные способы и подтвердить возможность регенерации мембран после фильтрации железосодержащих вод.

В связи с этим были изучены основные режимы организации процесса фильтрации через мембраны (при $t=20^\circ\text{C}$, давлении $P = 2,5$ атм и концентрации железа в исходном растворе 10 мг/л), а именно проточный режим и тупиковый режим (таблица 3.1 и рис. 3.30, 3.31).

Таблица 3.1 - Зависимость проницаемости и концентрации железа в фильтрате.

Время от начала эксперимента, мин	Тупиковый режим		Проточный режим	
	Производительность, л/(м ² ·ч)	Концентрация железа, мг/л	Производительность, л/(м ² ·ч)	Концентрация железа, мг/л
0	333	0,00107	152	0,00092
10	324	0,00106	145	0,00089
20	316	0,00074	138	0,00084
30	304	0,00056	132	0,00078
40	296	0,00052	130	0,00061
50	289	0,00044	130	0,00057
60	282	0,00043	128	0,00052
70	282	0,00041	127	0,0005
80	282	0,00028	126	0,00048
90	281	0,00013	126	0,0004

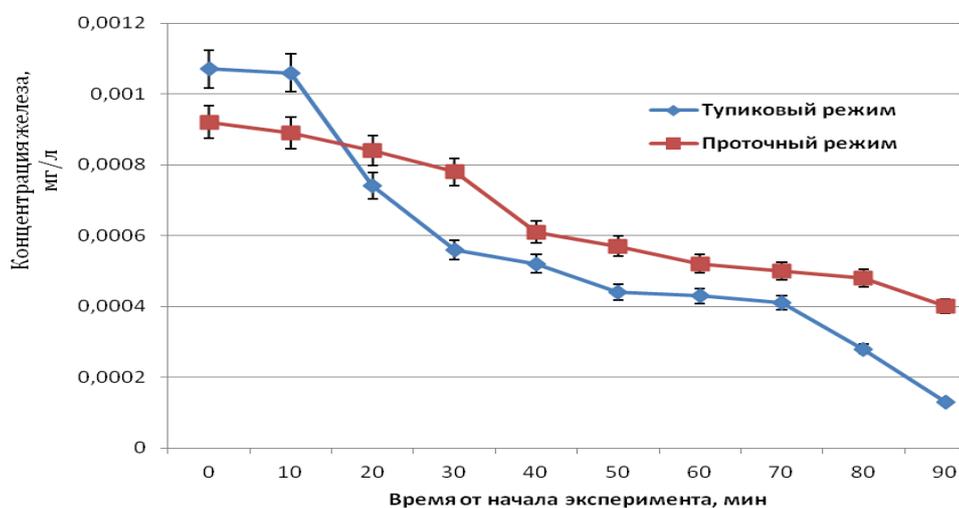


Рисунок 3.30 - Зависимости концентрации железа в фильтрате, полученные тупиковым и проточным методами

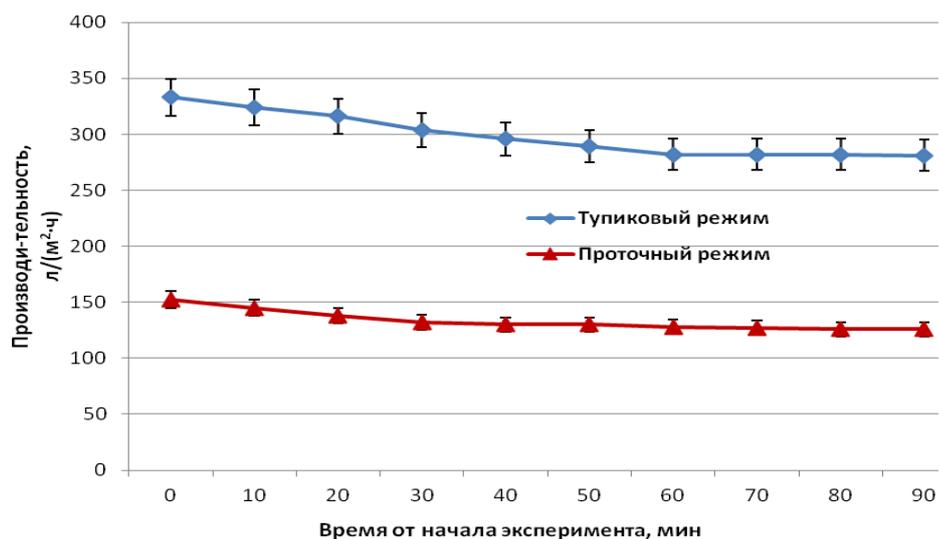


Рисунок 3.31 - Зависимость производительности по фильтрату, полученная для тупикового и проточного режимов

Далее проводили изучение режимов фильтрации в зависимости от концентрации железа в исходном растворе.

При сравнении тупикового и проточного режимов основное внимание обращают на полезную производительность системы и потребление энергии. По разным данным для систем с тупиковой фильтрацией полезная производительность варьируется соответственно от 55-80% до 90-98%, а для режима с поперечным потоком - от 75-90% до 90-96%, и в целом тупиковый режим оказывается более экономичным. Важным фактором является потребление электроэнергии: по данным, приведенным в [93, 98], для тупиковой фильтрации оно составляет около 0,18-0,22 кВтч/м³ - это значительно меньше, чем для фильтрации с транзитным потоком - 0,54-0,72 кВтч/м³.

Для проведения экспериментов нами была выбрана схема с тупиковой фильтрацией при постоянном давлении. Выбор данной схемы был обусловлен следующим:

- тупиковая схема более экономична и более проста в эксплуатации, особенно при малых производительностях;
- при исследовании и оптимизации работы мембранных аппаратов исключается влияние такого сложного фактора как скорость потока над мембраной;

- зависимости для фильтрации с постоянным давлением более удобны для изучения и моделирования, кроме того, в условиях эксперимента поддерживать постоянное давление значительно проще, чем постоянную производительность [100, 97].

Были исследованы закономерности изменения удельной производительности и рабочего давления (таблица 3.2 и рис. 3.32, 3.33) для различных исходных концентраций трехвалентного железа при тупиковой схеме организации процесса.

Таблица 3.2 - Зависимость удельной производительности, рабочего давления, объёма фильтрата железа, полученные при фильтровании в тупик (при $t=20^{\circ}\text{C}$).

Время, мин	Концентрация железа в исходном растворе 5 мг/л			Концентрация железа в исходном растворе 10 мг/л			Концентрация железа в исходном растворе 15 мг/л			Концентрация железа в исходном растворе 20 мг/л		
	G	V _ф	P _{раб}	G	V _ф	P _{раб}	G	V _ф	P _{раб}	G	V _ф	P _{раб}
0	340	0	0,6	333	0	0,7	324	0	0,8	322	0	0,8
10	333	8,25	0,8	324	8,15	1	320	8,14	0,9	308	8,12	1
20	324	16,47	1	316	16,15	1,1	312	16,04	1,1	304	15,76	1,1
30	316	24,47	1	304	23,89	1,3	300	23,69	1,4	294	23,24	1,3
40	312	32,31	1,3	296	31,39	1,6	296	31,15	1,7	289	30,54	1,7
50	300	39,96	1,5	289	38,71	1,9	289	38,47	2	279	37,65	2,1
60	294	47,39	1,6	282	45,86	2,2	279	45,58	2,2	271	44,53	2,3
70	293	54,73	1,8	282	52,92	2,4	278	52,54	2,5	267	51,26	2,6
80	293	62,05	2	282	59,98	2,5	274	59,44	2,6	262	57,88	2,9
90	291	69,35	2,1	281	67,02	2,6	270	66,24	2,8	258	66	3,1
100	290	71,4	2,1	282	69	2,8	269	68,4	2,85	257	67,4	3,3

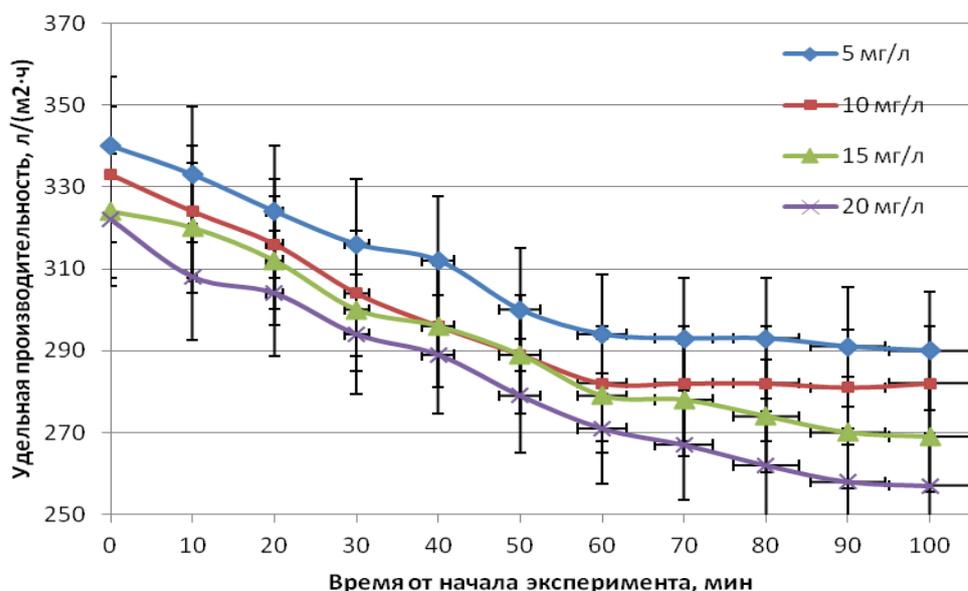


Рисунок 3.32 - Сравнение зависимости удельной производительности по фильтрату, при исходных растворах 5, 10, 15, 20 мг/л

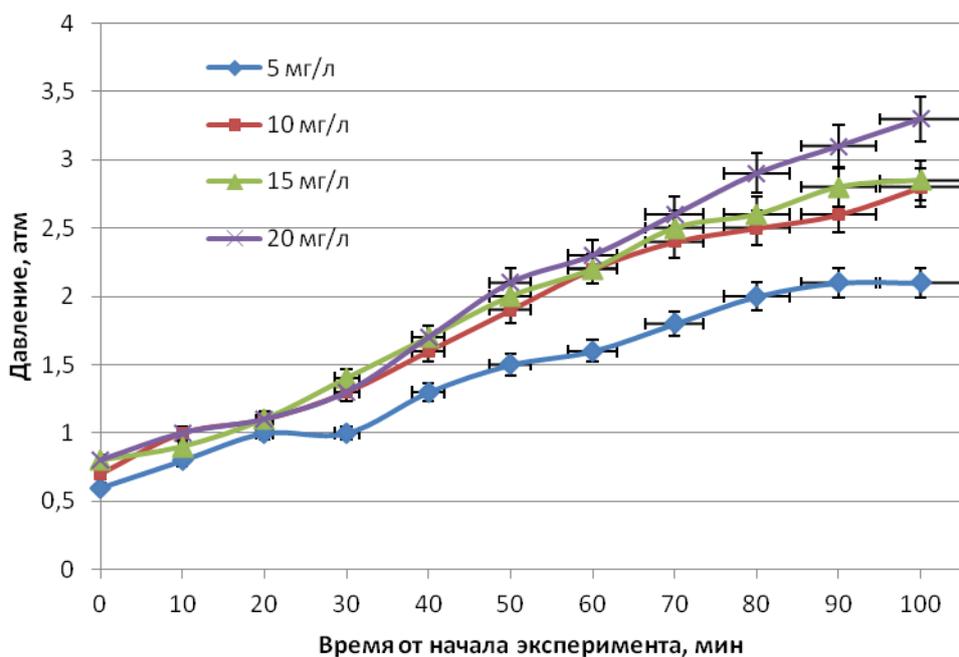


Рисунок 3.33 - Сравнение зависимости давления в ячейке при исходных растворах с содержанием железа 5, 10, 15, 20 мг/л.

Показана принципиальная возможность разделения железосодержащих вод на керамических мембранах и даны основные характеристики. Удельная производительность снижается, а давление растет не резко, что свидетельствует об отсутствии забивания пор, что скорее всего обусловлено образованием динамической мембраны.

3.5 Регенерация фильтрующих мембран

3.5.1 Безреагентная регенерация

Концентрация железа Fe^{+3} в исходном растворе $C_{исх} = 10 \text{ мг/л}$, температура воздуха $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_0 = 8,2 \text{ л/м}^2 \cdot \text{мин}$.

Фильтрацию раствора проводили каждые 60 минут, после чего регенерировали керамический фильтр методом обратной продувки воздухом под давлением $P = 2,5$ атм в течение 20 минут с параллельной подачей воды вдоль поверхности мембраны. Общее время эксперимента 240 минут. Данные, полученные в ходе эксперимента, приведены в таблице 3.3 и на рисунках 3.34 и 3.35.

Таблица 3.3 – Данные, полученные в ходе безреагентной регенерации

№ п/п	Продолжительность эксперимента, мин	Время заполнения цилиндра объемом 1 л, сек	Производительность установки, л/мин	Давление подачи воды, атм	Удельная производительность установки G_i , л/(м ² ·мин)	$\frac{G_i}{G_0}$
1	0	49	1,225	0,4	8,167	1
2	60	162,4	0,370	1,2	2,464	0,302
Регенерация $\tau = 20$ мин, $P = 2,5$ атм						
3	60	51,4	1,167	1,2	7,786	0,953
4	120	145,8	0,412	1,2	2,745	0,336
Регенерация $\tau = 20$ мин, $P = 2,5$ атм						
5	120	60,02	1,0	1,2	6,668	0,816
6	180	145,9	0,411	1,2	2,743	0,336
Регенерация $\tau = 20$ мин, $P = 2,5$ атм						
7	180	71	0,845	1,2	5,637	0,690

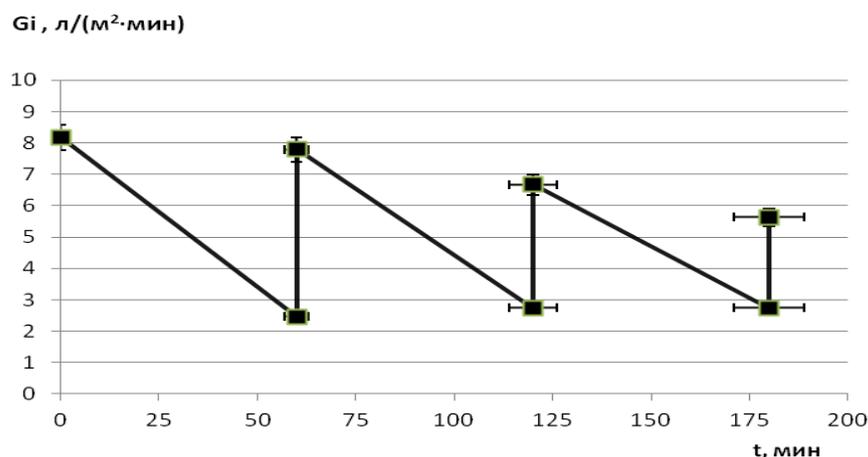


Рисунок 3.34- Зависимость удельной производительности от продолжительности процесса фильтрации

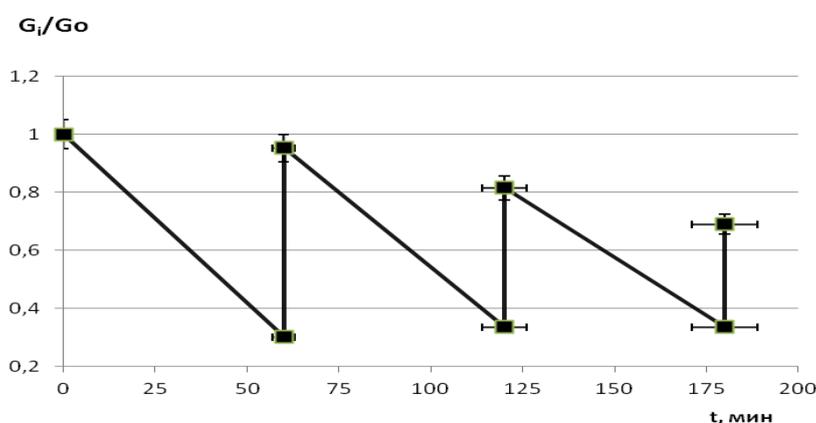


Рисунок 3.35 – Зависимость G_i/G_0 от продолжительности процесса фильтрации

На графиках наглядно видно, что предложенный метод безреагентной регенерации позволяет восстановить производительность керамической мембраны на 90% от первоначальной, при условии сохранения производительности до начала регенерации не менее 30% от исходной.

3.5.2. Реагентная регенерация

Эксперимент 1.

После фильтрования трехвалентного раствора железа с концентрацией 10 мг/л была проведена очистка мембранной кассета фильтра 10%-ным раствором уксусной кислоты. Для этого кассету поместили в раствор на 24 часа. После

данной регенерации удельная производительность мембран увеличилась на 71,9% (от 1,6 до 5,7 л/м²·мин) при давлении P = 1,2 бар.

$$\Delta = \frac{5,7 - 1,6}{5,7} \cdot 100\% = 71,9\% \quad (3.5)$$

Эксперимент 2.

После фильтрования трехвалентного раствора железа с концентрацией 10 мг/л была проведена регенерация фильтра с механической очисткой гипохлоритом натрия с добавлением ПАВ в течение 5 мин. Производительность мембран после регенерации увеличилась на 79,3% (от 1,7 до 8,2 л/(м²·мин)) при P=1,2 бар.

$$\Delta = \frac{8,2 - 1,7}{8,2} \cdot 100\% = 79,3\% \quad (3.6)$$

Из эксперимента можно сделать вывод, что регенерация с механической очисткой требует меньше времени и является эффективней. На рисунке 3.36 имеются фотографии кассеты с керамическими мембранами.

Таким образом, для ППР рекомендована реагентная регенерация с механической очисткой гипохлоритом натрия с добавлением ПАВ для быстрого восстановления фильтровальных свойств мембраны, время воздействия 5 минут.



а)



б)



в)



г)



д)

а) очистка щеткой; б) замачивание в реагенте; в) новая кассета; г) после процесса фильтрации; д) после регенерации.

Рисунок 3.36 - Фотографии кассеты с керамическими мембранами.

В результате экспериментов по регенерации мембран была показана принципиальная возможность регенерации керамических мелкопористых трубчатых мембран после процесса фильтрации коллоидных соединений железа. Хотя разработан метод реагентной регенерация, но наиболее простым и экологически рациональным методом регенерации признан метод безреагентной противоточной регенерации.

Для регенерации бытовых фильтров за счет доступности реагентов (уксусная кислота и гипохлорит натрия с добавлением ПАВ («Белизна», «Санокс»)) наиболее подходящей является реагентная регенерация. Возможно также применение лимонной кислоты.

В быту обратная продувка и промывка сжатым воздухом трудноосуществимы, из-за отсутствия необходимого оборудования (компрессор). С экологической точки зрения, реагентная регенерация в малых объемах допустима. Однако ее применение в крупнотоннажной промышленности влечет образование большого количества сточных вод, содержащих реагенты, используемые для регенерации. Поэтому при проектировании промышленных объектов необходимо учитывать возможность безреагентной регенерации, а именно: обратная промывка и/или продувка воздухом, что также оправдано с экономической точки зрения.

С учетом полученных экспериментальных данных работы керамических мелкопористых трубчатых мембран была разработана и создана пилотная установка, где одни и те же мембраны использовались и для процесса окисления железа, и для процесса его последующей фильтрации.

4. ОПЫТНАЯ УСТАНОВКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА

Разработанная теоретическая модель процесса окисления ионов двухвалентного железа с помощью барботирования воздуха в обрабатываемую воду позволила перейти к созданию опытно-промышленной установки по очистке воды от растворимых соединений железа. Перед созданием опытной установки было рассчитано необходимое количество керамических мелкопористых трубчатых элементов непосредственно необходимых для проведения процесса барботирования и последующего процесса фильтрации (см. приложение А). Количество используемых мембранных элементов напрямую зависит от исходного состава обрабатываемой воды и от необходимой производительности разрабатываемой установки обезжелезивания.

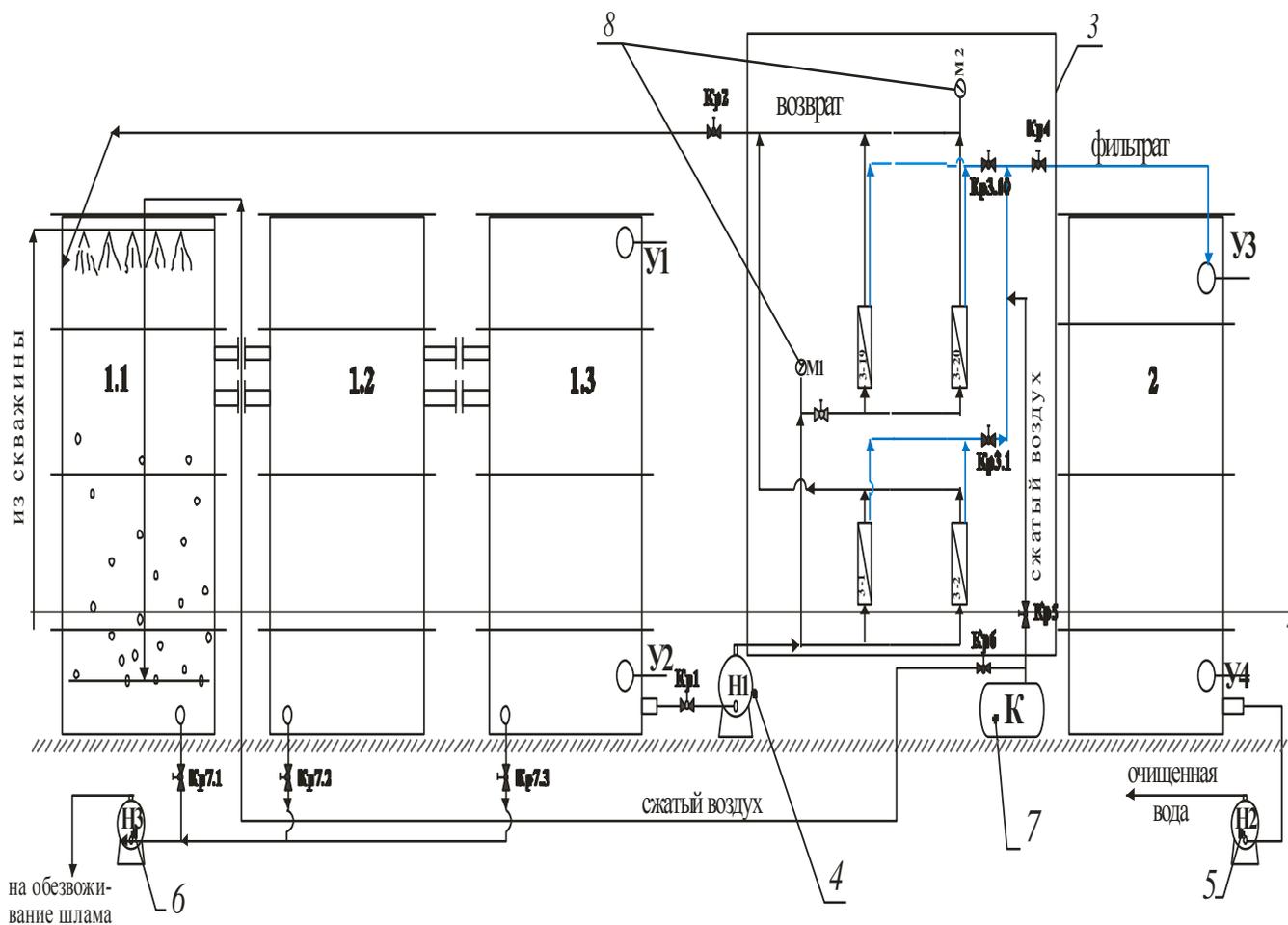
В качестве исходных данных для проектирования установки обезжелезивания, с учётом полученных в процессе экспериментов, практических знаний, были приняты следующие параметры и требования:

1. Требования к воде, подаваемой на станцию водоподготовки (СВП):
 - железо общее, мг/л, не более 3,5
 - мутность, мг/л, не более 25
 - сероводород, мг/л, не более 5
2. Требование к очищенной на СВП воде:
 - железо общее, мг/л, не более 0,3
 - мутность, ЕМФ, не более 2,6
 - сероводород, мг/л, не более 0,0003

В процессе выполнения данной работы были заключён и выполнен договор с ЗАО «Орионис» на проведении промышленных испытаний разрабатываемой установки обезжелезивания, с учётом требуемой на технологические нужды производительности. Основным пунктом технического задания на проектирование установки, стала её требуемая производительность, которая, на

данном предприятии, должна быть не менее $15 \text{ м}^3/\text{ч}$. Максимальная (пиковая) производительность СВП при этом составляла $18 \text{ м}^3/\text{ч}$, но с учётом работы не более 3-х часов в сутки.

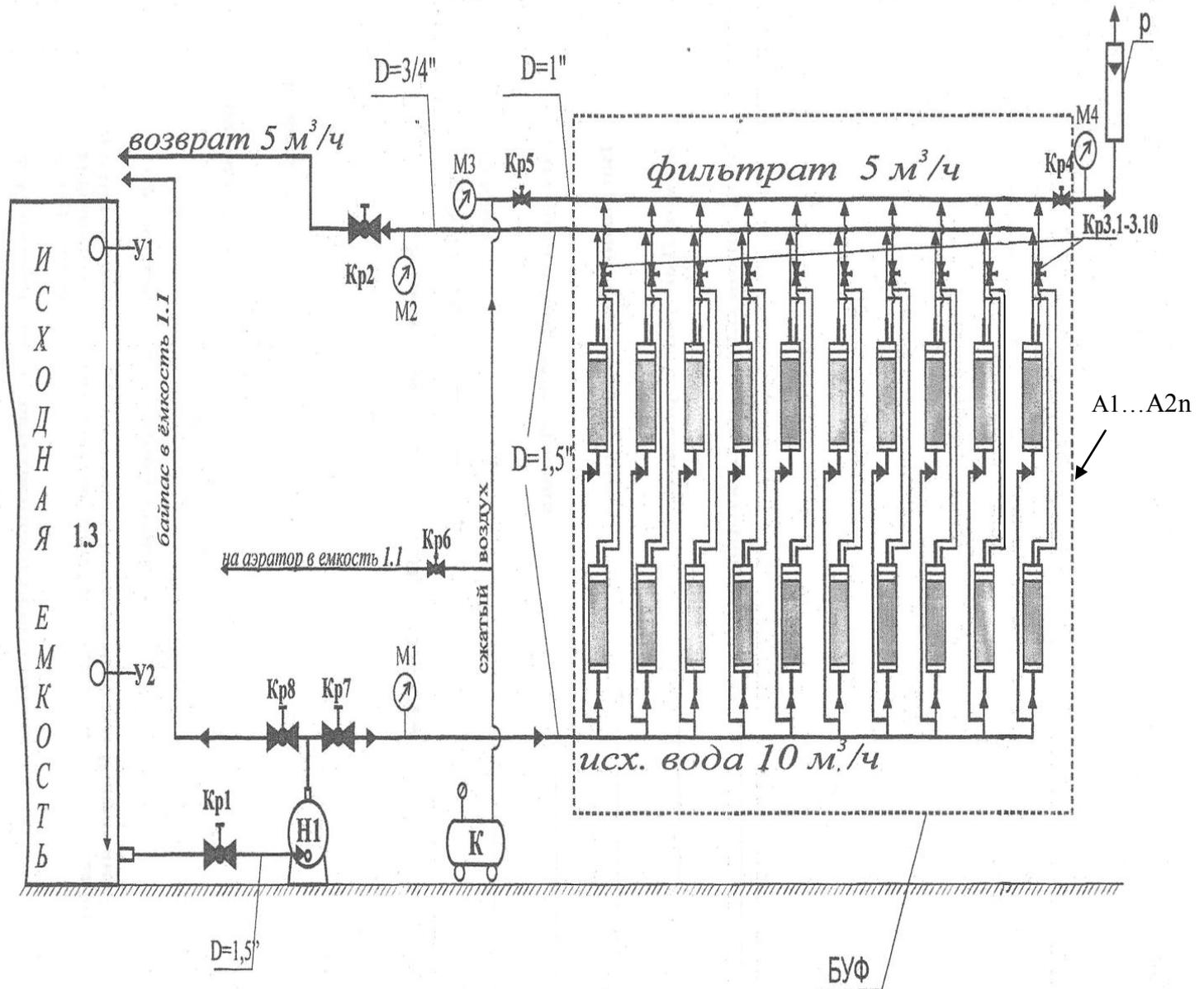
После предварительных подсчётов необходимого количества используемых керамических элементов была разработана принципиальная схема опытно-промышленной установки обезжелезивания производительностью $15 \text{ м}^3/\text{ч}$. Полученный вариант проектируемой установки представлен на рисунке 4.1 и в приложении Б.



1.1-1.3 - резервуары исходной воды (РИВ); 2 - резервуар чистой воды (РЧВ); 3 - блок ультраfiltrации (БУФ) (1-я очередь на $5 \text{ м}^3/\text{ч}$); 4 - рециркуляционный насос БУФ; 5 - насос раздачи чистой воды; 6 - шламовый насос; 7 - компрессор (К), 8 - манометры (М1 - М6), Кр.1-7 - краны регулирующие.

Рисунок 4.1 - Принципиальная схема станции водоподготовки ЗАО «Орионис» (пос. Ложки, Солнечногорского района Московской области).

Блок ультраfiltrации (БУФ) представляет собой 20 аппаратов «Аквакон – 1,4 № 1 и «Аквакон – 1,4» № 20, по 2 шт. в 10 секциях. Принципиальная схема БУФ представлена на рисунке 4.2 и в приложении В.



A1..... A2n – аппараты мембранные; Н – насос; М – манометры; Р – ротаметр; К – компрессор; Кр.- краны регулирующие; У – датчики уровня.

Рисунок 4.2 - Принципиальная схема модифицированного блока ультраfiltrации БУФ-М с «обратной» промывкой фильтратом

4.1 Описание технологической схемы разработанной установки

Сущность технологического процесса СВП ЗАО «Орионис» заключается в переводе железа из ионной формы в молекулярную в виде оксида с последующим образованием коллоидных частиц. При ультрафильтрации одна часть потока воды проходит через керамические мембраны с образованием на их поверхности осадка. Другая часть потока воды возвращается в начало технологического цикла, т.к. содержащиеся в воде частицы коллоидного оксида железа являются катализатором окисления ионов двухвалентного железа в трехвалентное состояние в виде молекул оксида железа.

Схема очистки артезианской воды представлена на рис. 4.1. В приложении Г приведены схемы потоков. В соответствии с этой схемой очищенную от механических примесей артезианскую воду расходом $15 \text{ м}^3/\text{час}$ подают через разбрызгивающее устройство (трубы с отверстиями $\varnothing 3 \text{ мм}$) в аэрационную емкость (поз.1.1) для отдувки сероводорода и насыщения воды кислородом во время мелкопузырчатого барботирования сжатого воздуха, подаваемого через аэрационное устройство конструкции ООО «Генос». Отверстия в трубах выполнены таким образом, чтобы струи воды выходили из них в горизонтальном направлении и достигали стенок емкости.

Для предварительного удаления взвесей использовали самопромывной фильтр механической очистки типа «Honeywell F76S» рейтингом фильтрующей сетки 100 мкм.

Качество работы аэратора определяется качеством отдувки сероводорода по остаточному содержанию сероводорода в очищенной воде.

Отдувку сероводорода и дополнительное насыщение воды кислородом проводили мелкопузырьковым барботированием сжатого воздуха, поступающего из ресивера компрессора (К) с фильтром и маслоулавливающим устройством. Для аэрирования использовали специально разработанный барботер, включающий в себя шесть аэрационных элементов в виде пористых керамических трубок длиной

по 800 мм наружным диаметром 10 мм при толщине стенки 2 мм, помещенных в трубы-держатели с торцевым уплотнением и прорезями для прохода пузырьков воздуха. Аэрационные элементы соединяли между собой радиально в виде «звездочки» и спускали в нижнюю часть емкости (поз.1.1) на штанге, по которой подавался сжатый воздух. Контроль расхода сжатого воздуха осуществлялся по давлению, показываемому манометром.

В аэратор подавали воздух, очищенный от масла и пыли.

После включения аэратора устанавливают рабочее давление, обеспечивающее заданный расход воздуха.

Аэрированная вода из аэрационной емкости (поз.1.1) самотеком перетекает в накопительную емкость-отстойник (поз.1.2), а из нее - в расходную емкость (поз.1.3). В этих емкостях ионы растворенного железа соединяются с кислородом воздуха в молекулы оксидов, которые образуют коллоидные частицы, агрегирующие в микрочастицы.

Наиболее крупные частицы оседают на дно емкостей. Для удаления мелких частиц, микроорганизмов и снижения содержания других вредных компонентов вода из расходной емкости (поз.1.3) направляется в блок ультрафильтрации (БУФ) (рис.4.2). Образующийся в этом блоке фильтрат представляет собой очищенный от железа, сероводорода и взвесей целевой продукт - питьевую воду, соответствующую пригодную для розлива, при условии, что артезианская вода не содержит других примесей в концентрациях, запрещенных для питьевой воды. Фильтрат собирается в резервуаре чистой воды (поз. 2 на рис. 4.1) для дальнейшего использования.

Блок ультрафильтрации (см. рис. 4.2) состоит из 10-ти параллельно соединенных секций, содержащих по два последовательно расположенных аппарата «Аквакон-1,4». Фильтрат собирается в коллектор и направляется в резервуар чистой воды для дальнейшей расфасовки. Расход фильтрата регулируется кранами и контролируется ротаметром (Р).

Движущей силой процесса ультрафильтрации является перепад гидростатического давления при прохождении через мембрану. Она определялась

отношением среднего давления в аппарате $P_{cp} = (P_{вход} + P_{вых})/2$ к давлению в линии фильтрата $P_{ф}$. Схемой установки предусмотрено проведение посекционной очистки аппаратов от осадка как продувкой сжатым воздухом, так и промывкой потоком фильтрата в «обратном» направлении.

Коллоидные частицы гидроксида железа являются катализаторами процесса перехода ионов $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Для того, чтобы этот процесс интенсивно проходил уже в аэрационной емкости (поз.1.1) концентрат, образующийся в БУФ, а также наименее загрязненная часть промывной воды, которая образуется в конце удаления из аппаратов осадка «обратной» промывкой, подаются в аэрационную емкость (поз.1.1). Потоком концентрата осуществляется дополнительное перемешивание барботируемого воздуха в очищаемой воде.

Образующийся осадок, преимущественно содержащий оксиды железа, скапливается на дне емкостей (поз.1.1-1.3) и на поверхности трубок фильтрующих элементов. Его удаление производят смывом осадка из емкостей в коллектор, из которого шламовым насосом (поз.6) суспензию подавали в шламовую ёмкость. В ней происходило разделение взвесей и водной фазы; воду после отстаивания использовали для технических нужд, а шламовую жидкость, находящуюся в нижней части емкости ежедневно сливали в канализацию в объеме 50-150 литров. В случае установки дополнительного микрофильтра шламовую жидкость (суспензию) очищали, фильтрат при этом возвращали в шламовую ёмкость.

Осадок с поверхности трубчатых фильтрующих элементов периодически удаляется продувкой аппаратов сжатым воздухом с последующей промывкой артезианской водой. Образующаяся суспензия для разделения направляется в аэрационную емкость (поз. 1.1).

В процессе очистки воды осуществляют автоматический контроль за наличием воды в емкостях СВП, позволяющий избежать вывода из строя циркуляционного насоса (поз. Н1) и насоса раздачи чистой воды (поз. Н2), а также переполнения емкостей очищаемой водой. Этот контроль осуществляют с помощью датчиков уровня воды, установленных попарно в емкостях (поз. 1.3 и 2). Перед очисткой аппаратов от осадка рекомендуется набрать запас чистой воды

в емкость (поз.2). Для этого временно до 2-3 часов необходимо увеличить скорость фильтрования с 15 м³/час до 18 м³/час.

4.1.1 Состав системы водоподготовки

Для последующего сравнительного анализа конкурентоспособности разработанной технологии с наиболее распространенными на сегодняшний день была составлена таблица 4.1.

Таблица 4.1 – Применяемое оборудование

№	Наименование	Кол-во
1	Емкость РИВ, ЕЭЦ500 (V = 4500 л, полипропилен, 115 кг, габариты (НxD) 1680 x2000 мм)	3
2	Емкость РЧВ (V=8000 л, полипропилен, 170 кг, габариты (НxD) 2300 x2000 мм)	1
3	Блок ультрафильтрации (20 аппаратов «Аквакон 1, 4» габаритами (DxH) 108x916 мм) габариты 2450x590x1550 мм	1
4	Насос центробежный многоступенчатый МХН 805Е/380 (Calrecia), Q _{max} = 13 м ³ /ч Н _{max} =70 м, N = 1,2 кВт	1
5	Насосная станция	1
6	Насос дренажный ALW P600 INOX, Q _{max} =13 м ³ /ч, Н _{max} =35 м, N = 0,6 кВт	1
7	Компрессорная станция воздушная CSM-7,5/8 X-500MAX- Sessato, Q = 750 л/мин, P=8 бар, N = 5,5 кВт, V _{ресивер} = 500 л, вес 281 кг, габариты 1935x620x1463 мм	1
8	Аэратор (изделие ООО «Генос»)	1
9	Расходомер (ротаметр)	1
	Запорно-регулирующая арматура:	
10	- манометр 0... 10 кгс/см ²	3
11	- кран шаровой Dv = 1/2"	10
12	- кран шаровой Dv = 1"	7
13	- кран шаровой Dv = 1,5"	2
14	Емкость под шлам (V = 3000л, полипропилен)	1

4.1.2 Испытания установки СВП

Полный комплект сборки разработанной установки на базе ЗАО «Ореонис» занимает площадь в 60 м², а потребляемая мощность около 12 кВт.

Испытания установки СВП проводили на артезианской воде пос. Ложки (Солнечногорский район, Московская область) в «пиковом» режиме, а именно при 1,5 – кратном превышении номинальной производительности установки по очищению воды, а именно при $Q_{\phi} = 15 \text{ м}^3/\text{час}$.

Сохранение заданной производительности осуществляли посредством повышения рабочего давления. Рабочий период фильтрации длился до тех пор, пока перепад давления на керамических мембранах не достигал значения, в 1,5 раза превышающего начальную величину.

По окончании рабочего режима проводили посекционную очистку аппаратов «Аквакон-1,4» от осадка перечисленными ниже способами (каждый способ опробовался не менее чем на 3-х секциях).

Способ №1. Промывка межтрубного пространства аппаратов «прямым» потоком воды, расходом до 15 м³/час, поступающей в БУФ на очистку, отсутствии отбора фильтрата (при закрытом кране на коллекторе вывода фильтрата).

Способ №2. Продувка сжатым воздухом под давлением 0,3 МПа (3 раза по 3 секунды с интервалом ~ 3-5 секунд для восстановления давления сжатого воздуха, подаваемого в коллектор фильтрата).

Способ №3. 6-ти кратная продувка сжатым воздухом по предыдущему варианту.

Способ №4. 3-х кратная продувка сжатым воздухом под давлением 0,45 МПа.

Способ №5. Промывка «обратным» потоком фильтрата под давлением 0,2 МПа и 0,4 МПа в течение 20 секунд.

Каждый из перечисленных выше способов очистки аппаратов заканчивался их промывкой «прямым» потоком воды с контролем цветности и мутности промывных сточных вод и последующим замером скорости фильтрования.

Результаты проведенных исследований.

В начале фильтрации перепад давления на мембранах, обеспечивающий $Q_{\phi} = 15 \text{ м}^3/\text{час}$, равнялся $\Delta P_{\text{нач.раб.}} = (P_{\text{вх}} + P_{\text{вых}})/2 - P_{\phi} = 0,02 \text{ МПа}$.

После наработки 145 м^3 очищенной воды перепад давления на мембранах достиг величины $\Delta P_{\text{кон.раб.}} = 0,032 \text{ МПа}$. Общее содержание железа в фильтрате, взятом на анализ, равнялось $0,2 \text{ мг/л}$.

В ходе «прямой» промывки в течении 4-х минут (расход воды на 1 аппарат составлял 50 литров) удаление осадка было незначительным: промывная вода имела небольшую мутность и светло-коричневую окраску. Производительность аппаратов восстанавливалась полностью только после проведения других опробованных методов очистки аппаратов.

При оценке результатов продувки керамических мембран сжатым воздухом следует учитывать, что перед подачей сжатого воздуха аппараты БУФ и коллектор фильтрата были заполнены фильтратом. Поэтому продувке сжатым воздухом предшествовал короткий, но очень эффективный этап удаления осадка «обратным» потоком осадков фильтрата, находящегося в БУФ. Расчеты показали, что имеющихся остатков фильтрата достаточно, чтобы отделить осадок и удалить его от поверхности мембран на расстояние до $0,5 - 1,0 \text{ мм}$.

После продувки керамических трубок сжатым воздухом значительная часть отделенного осадка остается на поверхности мембран и стенках аппаратов. Полное удаление осадка из аппаратов достигается последующей промывкой. Как показали исследования, наименьшее количество жидкости для вымывания отделенного от мембран осадка требуется при промывке аппаратов «обратным» потоком фильтрата. В случае вымывания осадка водой «прямым» потоком, требуется расход в $2 \div 2,5$ раза больше, чем при «обратной» промывке фильтратом. Это связано с неудовлетворительной структурой потоков

межмембранного пространства аппаратов «Аквакон – 1,4» (наличие застойных зон в торцевых участках аппаратов).

Возможно дальнейшее совершенствование конструкции аппарата «Аквакон – 1,4», позволяющие существенно снизить количество жидкости, необходимой для вымывания осадка из аппаратов, уменьшить застойные зоны, в которых может происходить накопление осадка.

Использование «обратной» промывки аппаратов фильтратом имеет неоспоримое преимущество перед продувкой сжатым воздухом, т.к. не требует использование дорогостоящих компрессоров и систем очистки сжатого воздуха от диспергированного в нем масла. Причем продувка сжатым воздухом, в сущности, не дает экономии в потребности фильтрата для вымывания осадка из аппаратов.

В проведенных исследованиях промывка мембран «обратным» потоком фильтрата проводилась посекционно, с использованием насоса подачей до 30 м³/час.

Чтобы сократить время проведения «обратной» промывки без использования дополнительного насоса подачей ~ 30 м³/час предложено реконструировать установку ВСП, распределив секции аппаратов в 2-х блоках. В этом случаи аппараты одного блока промываются фильтратом другого блока с переключением питающего насоса на соответствующий блок. Необходимый (повышенный) расход фильтрата создается регулированием давления с помощью регулирующих кранов (поз. Кр).

4.2 Результаты проведения испытаний

1. Хорошее качество обезжелезивания артезианской воды при большой длительности рабочего периода (~ 20 часов) и медленном снижении удельной производительности мембран подтверждает эффективность предложенных технологических решений, а именно использования мелкопузырьковой аэрации и возврата части потока, содержащего наночастицы окисленного железа Fe³⁺ и концентрата БУФ в аэрационную емкость. Эти решения позволили уменьшить

количество мелкодисперсионной фракции взвесей гидроксида железа, которые могут проникать в поры керамических мембран и блокировать их. Возврат в аэрационную емкость наночастиц оксида железа, обладающих каталитическими свойствами процесса перевода Fe^{2+} в Fe^{3+} , позволило существенно уменьшить объем (габаритные размеры) накопительной и расходной емкостей.

2. С помощью сжатого воздуха удастся лишь отделить осадок от мембраны. Для удаления осадка из аппарата требуется промывка водой (возможно совмещение операций продувки керамических трубок сжатым воздухом и вымывка осадка прямым потоком воды).

Применение сжатого газа для восстановления производительности мембран при низких рабочих давлениях имеет еще один существенный недостаток. После продувки трубок воздухом их поверхность неравномерно покрыта остатками жидкости. Под действием капиллярных сил эта жидкость неравномерно заполняет поры мембран, имеющие значительные различие диаметров. В результате этого в пористой структуре мембран образуются микропузырьки воздуха. Они оказывают существенное гидравлическое сопротивление потоку фильтрата в начале следующего рабочего цикла фильтрования.

3. В процессе предварительных испытаний были проведены эксперименты по восстановлению производительности керамических элементов мембран. Полученные данные приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Результаты восстановления производительности аппаратов различными способами после обезжелезивания 145 м³ артезианской воды в пос. Ложки Солнечногорского района Московской области.

№ секции установки	Способ удаления осадка из секции 2-х аппаратов (отделение осадка от фильтрующих элементов и вымыв осадка из секции аппаратов)	ΔРраб.	Время получения 12 литров фильтрата в секции 2-х аппаратов		Производительность аппарата, м3/час			Увеличение производительности после удаления осадка, «разный»
			Перед удалением осадка	После удаления осадка 4-го цикла	Перед удалением осадка 4-го цикла	После удаления осадка		
						После 1-го цикла	После 4-го цикла	
1	2	3	4	5	6	7	8	9(8/6)
1	Продувка сжатым воздухом Рнач.= 0,3 МПа в течение 10 сек., вымыв осадка 70-ю литрами исходной воды (время промывки до 3-х минут)	17.6	62,4	34,8	0,346	0,70	0,62	1.79
2	Продувка сжатым воздухом Рнач.= 0,3 МПа в течение 20 сек. + вымыв осадка (см. п. 1)	19.2	63,9	34,2	0,338	0,76	0,63	1.86
3	Продувка сжатым воздухом Рнач.= 0,4 МПа в течение 10 сек. + вымыв осадка (см. п. 1)	18.4	62,8	31,5	0,360	0,82	0,69	1.92
4	Продувка сжатым воздухом Рнач.= 0,4 МПа по 3 сек. 3 раза с интервалом 4-5 сек +вымыв осадка (см. п. 1)	16.3	61,5	30,4	0,346	0,79	0,71	2.05
5	Отделение осадка «обратным» потоком фильтрата под давлением 0,4 МПа в течение 5-6 сек. + вымыв осадка (см. п. 1)	15.8	59,7	26,0	0,362	0,94	0,83	2.29
6	Отделение осадка «обратным» потоком фильтрата под давлением 0,2 МПа в течение 5-6 сек. + вымыв осадка (см. п. 1)	18.5	63,0	27,0	0,343	0,88	0,80	2.33
7	Отделение осадка «обратным» потоком фильтрата под давлением 0,1 МПа в течение 5-6 сек. + вымыв осадка (см. п. 1)	16.5	60,6	28,6	0,356	0,82	0,76	2.13
8	Промывка секции из 2-х аппаратов исходной водой расходом 1,5 м3/час в течение 4 минут	18.2	62,9	58,2	0,343	0,56	0,37	1.08
9	Промывка секции из 2-х аппаратов исходной водой расходом 3,0 м3/час в течение 4 минут	19,0	63,2	56,6	0,342	0,61	0,38	1.11
10	Промывка секции из 2-х аппаратов 1,5 % -ным раствором щавелевой кислоты (2-хкратный залив по 10 минут каждый)	18,3	62,6	20,8	0,345	1,24	1,04	3.01

4.2.1 Сравнение эффективности различных способов удаления железосодержащего осадка

1. В ряде случаев продувка сжатым воздухом по два аппарата сразу, т.е. по секционно и обратная промывка фильтратом под давлением оказались одинаково эффективны для отделения осадка от поверхности мембран: производительность аппаратов «Аквакон 1,4» восстанавливалась практически полностью до начального значения после проведения примерно 4-х циклов фильтрования. Прямая промывка оказалась неэффективной: при расходе насоса около 15 м³/час промывная вода в течение 4-х минут была слабомутной.
2. После отделения осадка сжатым воздухом от мембран удаление осадка из аппаратов последующей промывкой их прямым потоком артезианской воды расходом около 15 м³/час без отбора фильтрата не позволило полностью удалить осадок. Причём при промывке каждой из секций вода протекала через остальные 9 секций и смешивалась с грязной водой из промываемой секции. Следует учесть, что при продувке секций по очереди, осадок будет успевать осесть в остатках воды и попасть в «мёртвую» зону, что в дальнейшем осложнит его удаление.
3. Удаление осадка из аппаратов обратным потоком фильтрата более эффективно, чем продувкой сжатым воздухом, т.к. проведение обратной промывки после продувки позволило удалять из аппаратов значительное дополнительное количество грязи в виде сильномутной воды.

4.2.2 Общая оценка работоспособности системы водоподготовки

1. Разбрызгивание артезианской воды с одновременным аэрированием с помощью трубок с отверстиями оказалось достаточным для удаления сероводорода, а две дополнительные ёмкости позволили достаточно

окислиться ионам Fe^{2+} , чтобы не закупоривать поры керамических трубок и не приводить к быстрому снижению производительности БУФ.

2. Очень медленное снижение производительности БУФ – перепад давления на мембранах после фильтрования каждых 120 – 140 м³ артезианской воды возрастал всего лишь примерно на 50% - можно объяснить совместным воздействием следующих факторов:

- образованием достаточно крупных коллоидных частиц окисленного железа (образованием на керамических мембранах крупнопористого осадка);
- низким рабочим давлением (до 0,3 атм) и небольшой производительностью аппаратов (не более 125 л фильтрата с 20 аппаратов, $F_{\text{раб.}} = 1,4 \text{ м}^3$ за 1 минуту, или 7500 л/час / 20 аппаратов = 375 л/аппарат, $F_{\text{раб.}} = 1,4 \text{ м}^3$ за 1 час). В этом случае очень малы усилия сжатия осадка на мембране потоком фильтрата.

3. Очень низкая средняя скорость потока артезианской воды через аппараты (на входе в аппараты $Q_{\text{насоса}}/20$ аппаратов = $16 \text{ м}^3/\text{час}/20$ аппаратов = $0,8 \text{ м}^3/\text{час}$ и на выходе из них $Q_{\text{концентрата}}/20$ аппаратов = $8,5 \text{ м}^3/\text{час}/20 = 0,425 \text{ м}^3/\text{час}$) свидетельствует о том, что фильтрация проводится в режиме, близком к тупиковому, т.е. не требуется больших затрат энергии на создание высоких скоростей потока вдоль трубчатых мембран.

4.3 Технико-экономическая оценка разработанной технологии обезжелезивания

Калькуляция затрат, на реализацию и внедрение разработанной технологии на базе ЗАО «Орионис» представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3- Затраты на сборку и покупку оборудования

Наименование	Кол-во	Стоимость, руб.
1. Капитальные затраты на оборудование		
Емкость РИВ. Емкость пластиковая ТД Гермес	3	91 350
Емкость РЧВ. Емкость пластиковая ТД Гермес	1	48 900
Блок ультрафильтрации (20 аппаратов «Аквакон 1, 4» с габаритами (DxH) 108x916 мм) габариты 2450x590x1550 мм	1	870 000
Насос вертикальный центробежный многоступенчатый Grundfos CR 10-07	1	71 416
Насосная станция Grundfos CH Booster BCH 2-30	1	16 643
Скважинный насос Pedrollo 4SR 12/6-PD (18м ³ /ч)	1	25 984
Компрессорная станция воздушная CSM-7.5/8 X-500MAXI-Cessato	1	242 254
Аэратор	1	5 000
Запорно-регулирующая арматура		150 000
Емкость под шлам. Емкость пластиковая Б-Ц3000Д-С	1	21 300
Итого:		1 542 847
Транспортно-заготовительные расходы (5% от общей стоимости оборудования)		76 893
Монтаж и пуско-наладка (13% от общей стоимости оборудования)		199 920
Строительные работы (8,3% от общей стоимости оборудования)		127 642
Итого:		404455
2 Эксплуатационные затраты		
2.1 Затраты на электроэнергию	Потребляемая мощность, в год	
Насос вертикальный центробежный многоступенчатый Grundfos CR 10-07	6336	29 145,60
Насосная станция Grundfos CH Booster BCH 2-30	1 013,8	4 663,50
Скважинный насос Pedrollo 4SR 12/6-PD	3 168	14 572,8
Компрессорная станция воздушная CSM-7.5/8 X-500MAXI-Cessato	11 616	53 433,60
Итого:		101815,5
2.2 Определение амортизационных отчислений на первый год		
Насос вертикальный центробежный многоступенчатый Grundfos CR 10-07		1 190,50
Насосная станция Grundfos CH Booster BCH 2-30		277
Скважинный насос Pedrollo 4SR 12/6-PD		1 082,7
Компрессорная станция воздушная CSM-7.5/8 X-500MAXI-Cessato		4 038
Итого:		6 593,20

Фактические затраты на создание установки составили:

- по капитальным затратам – 1 948 302 рублей
- по эксплуатационным затратам (без учета ФОТ) - 108 408,7 руб./год

Расчет стоимости электроэнергии проведен по тарифу на электроэнергию в Московской области дневной зоны (пиковой и полупиковой), равному 4,60 руб./кВтч.

Расчётное время работы приборов составляет 8 часов в день.

Цены в валюте пересчитаны по состоянию на 28.04.2015 по курсу ЦБ РФ:

Доллар США - 51,4690 рублей

Евро - 55,8747 рублей

Для наглядного сравнения разработанной технологии с наиболее распространенными на сегодняшний день технологиями очистки воды, был произведен расчет стоимость очистки 1 м³ обрабатываемой воды (таблица 4.4). При этом расчет производился исходя из следующих технологических показателей, обобщенных для всех рассматриваемых технологий, а именно:

- срок окупаемости 7 лет
- 40 часовая рабочая неделя
- производительность 15м³/ч

Таблица 4.4 - Техничко-экономическая оценка конкурентоспособности новой технологии обезжелезивания

	Защищаема я работа	Волновая техноло- гия	Безнапорная аэрация серии«SWPF- A0» и модель AS-24	Безнапорна я аэрация ПВО-АЭК- 14	Эжектор -ная аэрация
Капитальные затраты, т.р.:					
компрессор	35	35	35	35	35
аэрационное устройство	5	25	20	20	25
емкости	10	10	20	20	10
насос	15	20	15	15	20
ИТОГО:	95	108	106	106	108
Эксплуатационные затраты, т.р. в год	5	3	6	6	3
Цена 1 м ³ , коп	46	50	51	51	50

Для создания и внедрения данной технологической схемы необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать зависимость скорости процесса окисления железа в воде от удельной площади контакта фаз вода-воздух и экспериментально изучить физико-химические закономерности данного процесса.
2. Установить влияние различных параметров процесса барботажа на удельную площадь контакта фаз вода-воздух.
3. Предложить алгоритм расчета технологических и конструкционных параметров процесса очистки воды, позволяющий оптимизировать процесс очистки воды от железа для конкретных задач.
4. Создать промышленную установку при заданных параметрах состава воды и испытать её в реальных условиях.

5. ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что скорость процесса окисления ионов двухвалентного железа в воде при барботаже воздуха, определяется скоростями двух параллельно протекающих процессов:

- гомогенного процесса окисления растворенным в воде кислородом;
- гетерогенного процесса окисления двухвалентного железа на границе раздела фаз вода-воздух.

2. Установлена зависимость скорости гетерогенного окисления двухвалентного железа от удельной поверхности контакта фаз вода-воздух.

3. Выявлено влияние режимов процесса барботирования воздуха и конструктивных параметров установки обезжелезивания на величину удельной поверхности контакта фаз вода-воздух.

4. Созданы оригинальные экспериментальные установки для проведения исследований и методики к ним.

5. Разработана методика регенерации микрофильтрационных мембран после процесса обезжелезивания.

6. На основании полученных экспериментальных данных по окислению ионов Fe^{2+} и уточнения формулы скорости реакции, а именно выделения гетерогенной составляющей, был сформулирован алгоритм расчета технологических режимов и конструктивных параметров, позволяющий спроектировать наиболее эффективную (для решения каждой конкретной задачи) установку для очистки вод, с возможностью оптимизации по различным параметрам (материалоемкость, энергоемкость, стоимость очистки, производительность, занимаемая площадь)

7. Разработана технология очистки железосодержащих природных вод включающая стадии окисления и разделения и создана промышленная установка для реального объекта, проведен её пуск в эксплуатацию и получены технико-экономические показатели, имеются Акты внедрения (см. приложение Д), подтверждающий эффективность и целесообразность данной технологии. Имеются патенты и Ноу-Хау на изобретение (см. приложение Е).

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Проблема пресной воды. Глобальный контекст политики России». Ежегодник, институт международных исследований, 2013, Москва, под редакцией Ректора МГИМО Торкунова А.В., выпуск 1 (3) – 9с.
2. Хуторской М. Д. Мониторинг и прогнозирование геофизических процессов и природных катастроф: учеб. пособие / М. Д. Хуторской, В. П. Зволинский, А. А. Рассказов – М.: Изд-во Российского университета дружбы народов, 1999. – 222 с.
3. Спектор О. А. Слово о воде / О. А. Спектор – Л.: Гидрометеиздат, 1980. 152 с.
4. Капица С .П. Главная проблема человечества / С. П. Капица // Вестник РАН. – 1998. Т. 68, № 3 – С. 234–241.
5. Крушенко Г. Г. Проблема воды / Г. Г. Крушенко, Д. Р. Сабирова, С. А. Петров, Ю. А. Талдыкин // Вода и экология. Проблемы и решения. – 2000. № 3. С. 2–8.
6. Хубларян М.Г. Современные водные проблемы России и пути их решения // Водные проблемы на рубеже веков. Отв.ред. Хубларян М.Г.-М.: Наука, 1999. -С. 5-10.
7. Зекцер И.С. Нет более драгоценного полезного ископаемого, чем вода // Наука в России. - 2002. - №2(128). - С. 6-11.
8. Драгинский В.Л., Алексеев А.П., Гетманцев СВ. Коагуляция в технологии очистки природных вод: Науч. изд. — М.; 2005. — 576 с.
9. Аткинс Р. Биодобавки. Природная альтернатива лекарствам. ООО «Попурри», Минск, 2004.
10. Горбачев В.В., Горбачева В.Н. Витамины. Макро- и микроэлементы. Справочник. Книжный Дом Интерпрессервис, Минск, 2002.
11. Моисеева Е. Глоток воды во время зноя летнего. Газета «Минский курьер», №195(707), 25.08.05.
12. Вредные вещества в промышленности, т.III. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Под ред. Н.В.Лазарева – Л., Химия, 1977 – 618с.

13. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода – М: стройиздат, 1975 – 176с.
14. Баталов В.Г. Использование горелых пород для обезжелезивания воды в условиях Сибири – Тр. Новосиб. ин-т инж. ж-д. трансп, - 1979, №194/7, 50-53с.
15. Орлов Д.С. Химия и охрана почв // Соросовский образовательный журнал.- 1996. -№3.-С. 65-74.
16. "Обезжелезивание питьевой воды. Методы и технологии" <Журнал С.О.К. - Сантехника, отопление, кондиционирование N 7 | 2002г.
17. УДК 551.49 Ничипор В.В. Рациональные методы и режимы обезжелезивания подземных вод – Мн.: БелНИИНТИ, 1991 – 20 с.
18. Самойлов И.В. Как очистить воду. Изд. «Феникс», Ростов-на-Дону, 2000.
19. Михаилик Л.Г., Гольбург Я.Н., Рапопорт Л.С. Очистка и использование природных и сточных вод – Минск, Наука и техника, 1973 – 23-27с.
20. Асс Г.Ю., Трубецкой Б.Е. Очистка подземной воды от железа и марганца – Водоснабж. и сан.техн., 1979, №10, 13-14с.
21. А.С. 732211 (СССР). Способ обезжелезивания подземных вод. Естафьев В.П., Николадзе Г.И. Бальнеотехн. Партия по заверш. гидрогеол. раб. конт. ЦНИШ. курорт и физиотер.опубл. 5,05,80 кл. С02В1/76. Б.И., №17, 1980.
22. Таубе П.Р., Барабонова А.Г. Химия и микробиология воды, – М: Высшая школа, 1983 – 780 с.
23. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод – М: Стройиздат, 1978 – 161 с.
24. Новиков В.К., Кашинцев В.К. Очистка воды от соединений двухвалентного марганца – Хим. и технол. воды, 1980, 2, №3, р. 265-267 с.
25. Абдурасулов И., Ротов В.А. окисление закисного железа в условиях повышенной окисляемости воды – Сб.Тр. Моск.инж. строит.ин-т, 10,76, 3146, р. 131-134 с.
26. Угай О.П., Сайбова М.Т., Хасанова В.М. Очистка воды от ионов железа. Ред.Узб. Хим.АН Узб.ССР.Ташкент, 1983, 8с. Рукопись деп. в ВИНТИ, 12 авг. 1983г., №4440-83 Деп.

27. Калинийчук Е.М., Макаров А.И., Василенко И.И., Суховеркова Н.А. Влияние некоторых факторов на очистку воды коагуляцией – Нефтепереработка и нефтехимия, респ.меж.вед.сб.,1983, вып. 4, 51-52.
28. Пат.55-73390 (Япон.). Способ удаления железа из воды. К.К. Курарэ (Мациюки Асикаку, Кусубэ Осаму.кл.С02В1/61 В.01 31/00 опубл. 3.06.80).
29. А.С. 463637 (СССР) Способ очистки воды от железа. (Раузен Ф.В., Быков Б.Г., Кл 202 с 5/02 С02 1/26 опубл. 18.09.85) Б.И., 10,1985
30. Шевчук В.И., Приходко В.П. Обезжелезивание подземных вод через плавающие загрузки – Химия и технол.воды, 1981, №3, 69-74.
31. Николадзе Г.И. Обезжелезивание минеральных вод – Тр.Моск.инж.–строит.ин–т им В.В. Куйбышева: Вопросы гидравлики и водоснабжения, №174, 1980, 177-181.
32. Николадзе Г.И. Водоснабжение – М: Стройиздат, 1979–238 с.
33. Строкач П.П., Кульский Л.А. Практикум по технологии очистки природных вод – Мн, 1980– 300с.
34. Никишова Н. Изучение кинетики окисления ионов железа II кислородом. Автореферат дисс.канд.хим.наук, Л., 1970, 20 с.
35. Мацевский Б.Н. Кинетика окисления некоторых осадений железа II в водных растворах кислородом. Автореферат дисс.канд.хим.наук.Ан Латв.ССР, Рига, 1962, 25 с.
36. Золотова Е.Ф., Асе Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. — М: Стройиздат, 1975. - 176 с.
37. Николадзе Г.И. Обработка подземных вод для хозяйственно-питьевых нужд // Водоснабжение и санитарная техника, 1998, № 6. - С.2-5.
38. Милов М.А. Исследование процесса очистки вод с высоким содержанием железа методом фильтрования. Автореф. дис.... канд. техн. наук. - Новосибирск, 1975. — 16 с.
39. А.С. 710964 (СССР). Способ обезжелезивания подземных вод. Драхлин Е.Х., Новикова Н.В., Ленингр.ин-т.инж.транс.кл. С02 В1/26. Опубл. 25,01,80. Б.И., №3, 1980.

40. Екунидзе Р.Л., Бабаев В.А. Обезжелезивание бикарбонатных вод в подземных условиях – Сб. тр. Моск.инж.-стр.ин-т, 1976 №148, 117-119.
41. А.С. 635630 (СССР). Способ удаления железа из подземных вод. Кургаев Б.Ф., Николадзе Г.И. Моск.инж. – стр. ин-т, Кл. С02 В1/26, опубл. 15.09.79. Б.И. №34, 1980.
42. А.С. 722848 (СССР). Способ очистки подземных вод от железа. Николадзе Г.И., Екунидзе Л.А., Титов А.В. – Моск.инж. – стр. ин-т, Кл. С02 В1/26, опубл. 26.03.80, Б.И. №8, 1980.
43. Янбулатова Ф.Х. Обезжелезивание подземных вод в водоносных пластах. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1986. - 25 с.
44. Коммунар Г.М. Янбулатова Ф.Х. Кинетические закономерности окислительно-восстановительных реакций на поверхности железа и марганца. — Методы расчета процессов массопереноса в гидрогеологических исследованиях. -М.: 1984.
45. Николадзе Г.И., Абдурасулов И, Корабельников В.М. Исследование процесса обезжелезивания вод в тонкослойных отстойниках – Повыш. качества питьевой воды – М: 1977, 62-67.
46. Николадзе Г.И., Абдурасулов И, Бабаев В.А. Интенсификация процесса обезжелезивания подземных вод с повышенной окисляемостью. – Межвуз.темат.сб. Тр. Ленингр.инж-строит.ин-т, 1977, №7, 3-7.
47. Пат. 51-36944 (Япон). Фильтрующий материал для очистки воды от марганца и железа: Мацисута дэнки сангё к.к. (Сонэдака Кадзунори, Нисино Ацуки. Кл. 91С3 (С02 1/26) опубл. 13.10.76)
48. А.С. 1041523 (СССР). Способ очистки от железа подземных вод: Ленинград. Ин-т инж. ж-д транспорт. Драхлин Е.Е., Новикова Н.В., Петров Е.Г., Патковская Н.А., Вилин А.Г. Кл. С 02 В1/6 опубл. 20.04.83. Б.И., №34, 1983.
49. Янкевич В.И., Иголкин А.С. Исследование метода обезжелезивания воды сухой фильтрацией. – Химия и технология воды, 1980, №2, 150-159 стр.
50. Стрелков А.К., Набок В.М., Курилова Т.Ю. Сравнительные исследования фильтрующих загрузок из кварцевого песка и дробленного керамзита при

- обезжелезивании подземных вод – Новые методы очистки природных и промышленных вод, г. Куйбышев, 1977, 9-13.
51. Оводова Н.В. Модификация поверхности зерен загрузки фильтров для увеличения их грязеемкости. – М., изд. ЦБНТИ, Минводхоза СССР, 1973, сер. 3, вып 7, 50с.
 52. А.С. 8148884 (СССР). Способ обезжелезивания вод: Ленингр. НИИ А.Н. Коммун. х-ва (Лазовский Я.Б., Новиков М.Г., Аузина А.Я., Новикова Н.В. Кл. С02 1/64 опубл. 8.12.78. Б.И., №11, 1981).
 53. Пат. 19-30939 (Япон). Удаление железа и марганца при фильтровании: Мацисута дэнки сангё к.к. (Кумано Ясуюки, Нисино Ацуки, Иноура Махахидэ, Кл. 91С2 (С02 1/26) опубл. 17.08.74)
 54. Пат. 45-62379 (Япон). Фильтрующий материал для удаления ионов марганца и железа из воды: Мацисута дэнки сангё к.к. (Кумано Ясуюки. Кл. 14543 (91 С 32 В1/26) опубл. 22.04.77).
 55. Пат. 49-30938 (Япон). Удаление марганца и железа фильтрованием из воды: Мацисута дэнки сангё к.к. (Сонэдака Кадзунори, Кл. 91С2 (С02 В1/14) опубл. 17.09.74).
 56. Животняк В.С., Сухасен Б.Д. Очистка природных вод от железа – Тр. Моск. инж. – строит. ин-т, 1976, №148, 159-164.
 57. Кульский Л.А., Накориевская В.Ф. Химия воды: физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. – Киев, Высш. Школа, 1983 – 269с.
 58. Фомин В.П., Асс Г.Ю. Изменение показателей качества воды в результате ее очистки от железа и сероводорода. – Опресн. воды и ее использов. в системе вод. хоз-ва промышлен. предприятий, М., 1988, стр 28-29.
 59. Николадзе Г.И., Швимов Ш., Екунидзе Р.Л. Технология очистки питьевой воды, М; стройиздат., 1974 – 163с.
 60. Баталов В.Г., Артеменок Н.Д. К вопросу об интенсификации работы станции обезжелезивания. – Тр.новосибир. ин-т ж-д. трансп., 1979, №194/7, 44-49 с.

61. А.С. 842046 (СССР). Способ очистки воды от железа (Крашитур В.П., Дермина А.М., Мелецер В.З., Гольдин М.И., Чебышева Л.Д. кл. C02 1/64, опубл. 30.06.81. Б.И., № 24, 1981.
62. А.С. 842046 (СССР). Способы очистки воды от железа. / Драхлин Е.Е. ЛИИЖТ, Б.И. № 24, 1981.
63. Jonh L. Iron and maganes removal. J. Agor. Works water Assoc, 1975, 67. № 3.p. 147-149
64. Никитин Ю.В., Поленов Л.Ф. Очистка природных и сточных вод от железа – Очистка природн. и сточных вод. Казань, 1982, 27-30.
65. Пат. 52-3440 (Япон.). Удаление железа из воды. Акаками Иодзо (Миякэ Дайдзо, Акатами Йодзо. Кл. В III (C02 B1/82), опубл. 03.09.77.
66. А.С. 1006385 (СССР). Способ обезжелезивание воды (Захватов Г.И., Поленов Л.Ф., Никитин Ю.В., опубл. в Б.И., 1983, №11, МКСИ. C02 1/46.
67. Пат. 56-121685 (Япон.). Обработка жидкости содержащей ионы железа и марганца. Ибари инфуороко к.к. (Цукомота Тэруйоси. Кл. C02 1/44, В.01 13/00, опубл. 24.09.71.
68. Netter J.P. Une station de deferrisation biologique // Techniques et sciences municipales/. 1982, № 10, p. 481- 484.
69. Дзюбо В. В. Подготовка подземных вод для питьевого водоснабжения малых населенных пунктов Западно-Сибирского региона. Автореф. дис.. канд. техн. наук. - С.- Пб.:СПб, 2007. - 36 с.
70. Quantitative removal of iron and manganese by microorganismsin rapid sand filters. Gzekalla C, Mevius W., Hanert H. /Water Supply, 1985, 3 № 1.
71. Пат. 56-6537 (Япон.). Удаление железа из воды: Сайто Синто, Тацума Хонкэ. сюдзо к.к. (Сайто Синто Кл. C02 1/64, опубл. 10.02.81.
72. Fine pore aeration systems. Design manual. – U.S. Environmental Protection. Product Bulletin 315-14C1, - Envirex Inc., Waukesha, WI. – 1986.
73. Смирнова К.А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации. - М: Стройиздат, 1968. – 169 с.

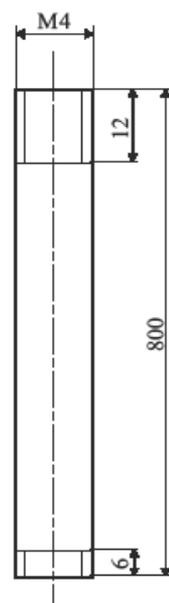
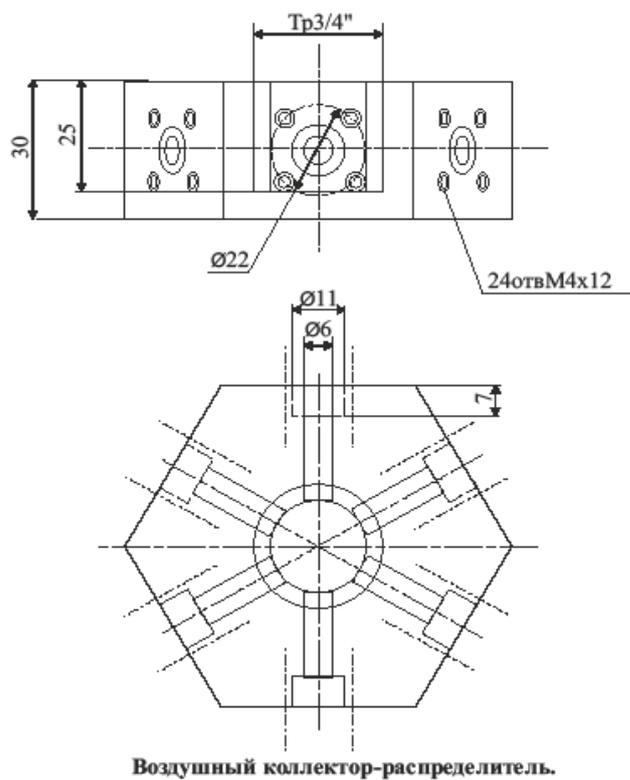
74. Справочник по очистке природных и сточных вод/ Л.Л. Пааль, Я. Я. Кару, Х.А. Мельдер, Б.Н. Репин.- М.: Высш. шк., 1994. - 336с.
75. Попкович Г.С., Репин Б.Н. Системы аэрации сточных вод. - М.: Стройиздат, 1986. - 136 с.
76. Плотников Н.А, Алексеев В.С. Проектирование и эксплуатация водозаборов подземных вод. - М.: Стройиздат, 1990.-256 с.
77. Перри Дж. Справочник инженера-химика/Пер. с англ.- Л.: Химия, 1968.-Т. 2.- 504 с
78. Непаридзе Р.Ш. Мелкопузырчатая система аэрации в аэротенках// Водоснабжение и санитарная техника .- 2001.- №2.- С. 12-16.
79. Мешенгиссер Ю.М., Щетинин А.И. Методика расчета аэрационных систем // Водоснабжение и санитарная техника. -1998. - № 12. - С. 19-21.
80. Яковлев СВ., Скирдов И.В., Швецов В.Н. и др. Биологическая очистка производственных сточных вод: Процессы, аппараты и сооружения. - М.: Стройиздат, 1985. - 208 с.
81. Мешенгиссер Ю.М. Динамическая модель образования пузырьков газа при барботаже сквозь жидкость // Химическая технология. - 2002. - №12. - С. 39-42.
82. Мешенгиссер Ю.М., Щетинин А.И. Влияние эффективных систем аэрации на качество очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. - 2000. - № 12, ч. 2. - С. 7-9.
83. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны - М.: Химия, 1991.-336 с.
84. Галич Р.А., Мешенгиссер Ю.М., Щетинин А.И. Аэраторы "Экополимер" // Водоснабжение и санитарная техника. - 1995. - № 12. - С. 4-6.
85. Андриевский Р.А. Пористые металлокерамические материалы. - М: Металлургия, 1964. - 187 с.
86. Рябов А.К., Сиренко Л.А. Искусственная аэрация природных вод. -К.: Наукова думка, 1982. - 202 с.
87. Худенко Б.М., Шпирт Е.А. Аэраторы для очистки сточных вод. - М.: Стройиздат, 1973. - 112 с.

88. Каграманов Г.Г. Научные основы технологии и применения керамических мембран: Дисс... докт. техн. наук / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. - М., 2002.- 403 с.
89. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. - М.: Химия. 1986. -272с.
90. А.А. Свитцов «Введение в мембранную технологию», 2007, 208 стр.
91. Белов С.В. Пористые проницаемые материалы. Киев: Наукова думка, 1970.- 176с.
92. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. - М.: Химия. 1978.- 352с.
93. Терпугов Г.В. Очистка сточных вод и технологических жидкостей машиностроительных предприятий с использованием неорганических мембран./ Рос. хим.-технол. ун-т. им. Д.И. Менделеева. М., 2000.- 95 с.
94. Будников П.П., Харитонов Ф.Я. Керамические мембраны для агрессивных сред. М.: Стройиздат, 1971.-272с.
95. Брык М.Т., Волкова А.Т., Бурбан А.Ф., Неорганические мембраны: получение, структура, свойства. Техника водоподготовки и деминерализация вод. 1992. Т. 14, №8.
96. Журба М.Г. с соав. Очистка цветных маломутных вод, содержащих антропогенные примеси. // Водоснабжение и сан. техника. 1997. №6-7.
97. Скиды мембранной ультрафильтрации производительностью от 200 до 3000 м3/сутки. Каталог компании ONDEO Degremont. Февраль, 2000
98. Терпугов Г.В. Мынин В.Н., Комягин Е.А., Тарасова Т.А. Традиционные методы обработки воды и бытовые устройства водоочистки/ учебное пособие/РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 60с.
99. Мешенгиссер Ю.М. Теоретическое обоснование и разработка новых полимерных аэраторов для биологической очистки сточных вод. Автореф. дис. докт. техн. наук. – Москва 2005. – 21-43 с.

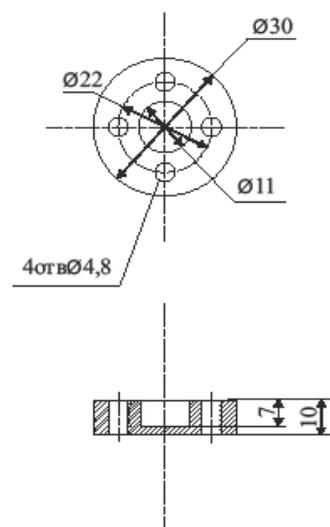
100. Подковыров В.П., Коверга А.В., Благова О.Е. Технологическая и санитарная надежность водопроводных станций г. Москвы. // Водоснабжение и сан. техника. 1999. №9, стр. 24-26.
101. Воронов Ю.В, Казаков В.Д., Толстой М.Ю. Струйная аэрация. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов. 2007. 216 с.
102. Bhavaraju S. M., Russell T. W. F., Blanch H. W. The Design of Gas Sparged Devices for Viscous Liquid Systems // AIChE Journal. 1978. - V. 24, №3. -P. 454-461
103. Цегельский В.Г. Двухфазные струйные аппараты. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2003. 408 с.
104. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. — М.: Высшая школа, 1987.-480 с.
105. Bach H. F., Pilhofer T. Variation of gas Hold-up in Bubble Columns with Physical Properties of Liquids and Operating Parameters of Columns // Germ. Chem. Eng. 1978. - V. 1, №5. - P. 270-275
106. Oshinowo T., Charles M. E. Vertical Two Phase Flow-Part I. Flow Pattern Correlations // Can. J. Chem. Eng. 1974. - V. 52, № 1. - p. 25-35
107. Mendelson H. D. The prediction of bubble terminal velocities from wave theory // AIChE Journal. 1967. - V. 13, № 2. - P. 250-253.
108. Deckwer W. D., Adler I., Zaidi A. A Comprehensive Study on CO₂ Interphase Mass Transfer in Vertical Cocurrent and Countercurrent Gas Flow // Can. J. Chem. Eng. - 1978. - V. 56, № 1. - P. 43-55.
109. Deckwer W. D., Hallensleben J., Popovic M. Exclusion of Gas Sparger Influence on Mass Transfer in Bubble Columns // Can. J. Chem. Eng. 1980. - V. 58,2.- P. 190-197.
110. Левш И.П., Ерофеева О.Б. О расчёте гидравлических сопротивлений при барботаже//Журнал прикладной хим. – 1963. – Т.36, вып.4 – С. 779-788
111. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. - М.: Физматгиз,1959.700 с.
112. Броунштейн Б.И., Щеголев В.В. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах. - Л.: Химия, 1988. - 336 с.

113. В. А. Архипов, И. М. Васенин, А. С. Усанина - Прикладная механика и техническая физика. 2011. Т.52, №3 – 58с.
114. Haberman L.H., Morton R.K. An experimental study of bubbles moving in liquids//Trans. Of Amer. Soc. Of Civil Eng. – 1956. – V.121, № 2799. – P.227-252
115. Hikita H., Asai S., Tanigawa K. Gas Hold – up in Bubble Columns // Chem. Eng. J – 1980. V.20, № 1. – P. 59-67
116. Hills J.H. Radial Non – uniformity of Velocity and Voidage in a Bubble Column // Trans. Inst. Chem. Eng. – 1974 – V.52, №1. – P. 1-9
117. Buchholz H., Luttmann R. Comprehensive Study on the Cultivation of Yeast in a Tower Bioreactor // Chem. Eng. Sci. – 1980. – V.35, №1/2, - P. 111-118.
118. Sharma M.M., Mashelkar R.A. Absorption with Reaction in Bubble columns // Inst. Chem. Eng. Symp. Ser – 1968. – 1968. – V.28, №1. – P. 10-17.
119. Барабаш В.М., Белевицкая М.А. Массообмен от пузырей и капель в аппаратах с мешалками // Теор. основы хим. технол. – 1995. – Т. 29, № 4. – С.362-372.
120. Кафаров В.В. Основы массопередачи: Учеб. пособие для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1972. - 496 с.
121. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. - М.: Химия, 1982.-696 с.

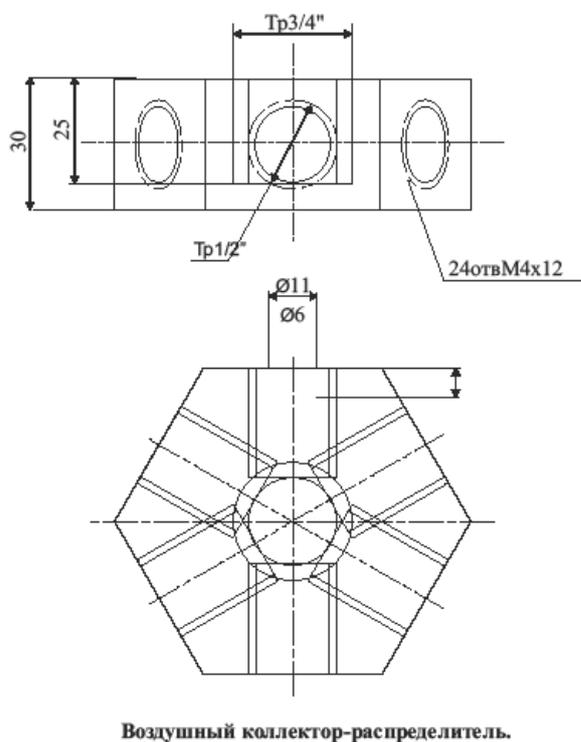
Приложение А. Чертежи керамического трубчатого элемента



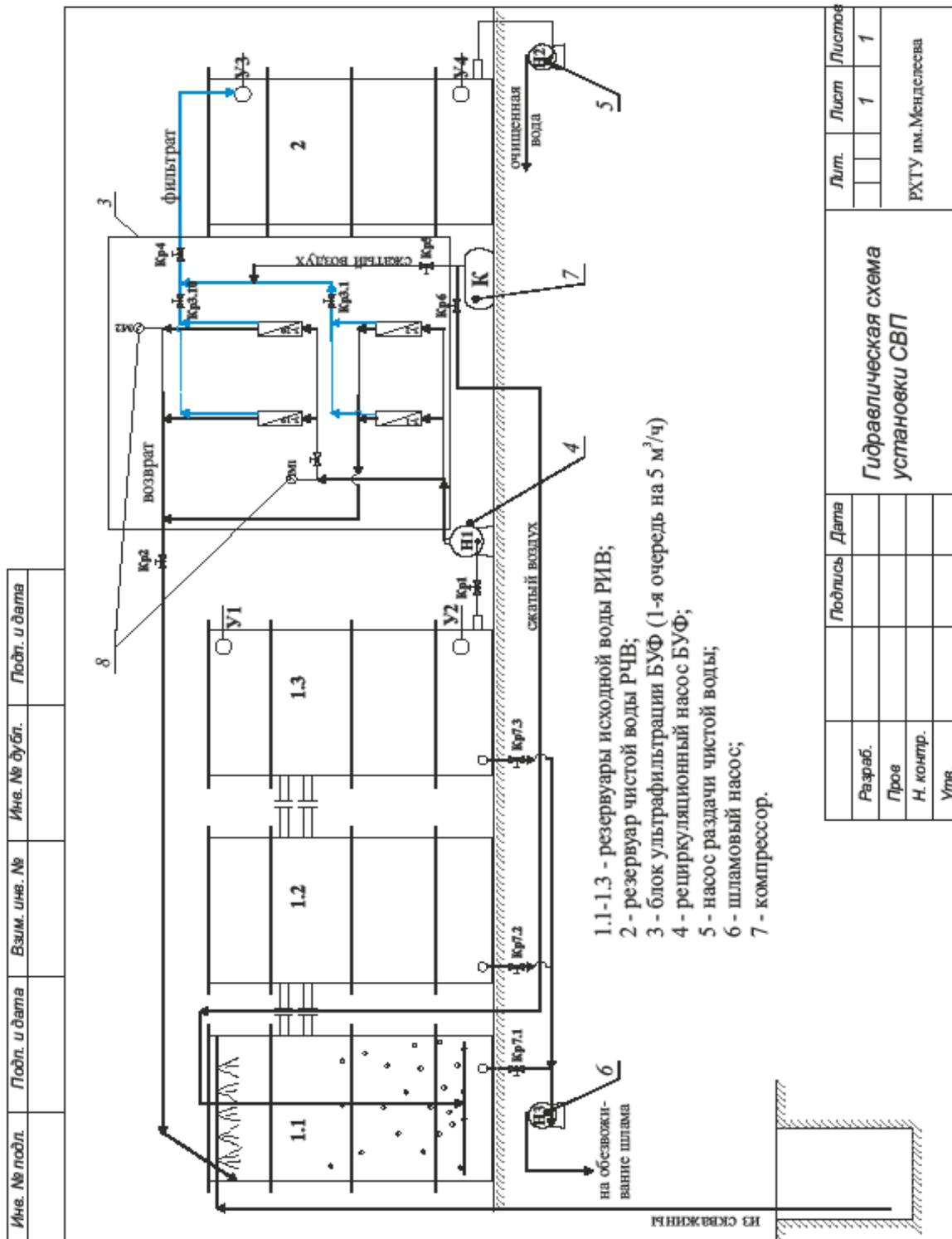
Шпилька
L=800 мм, d=4 мм
материал: нерж. сталь
кол-во: 24 шт.
Гайка М4
нерж.ст., 24 шт.



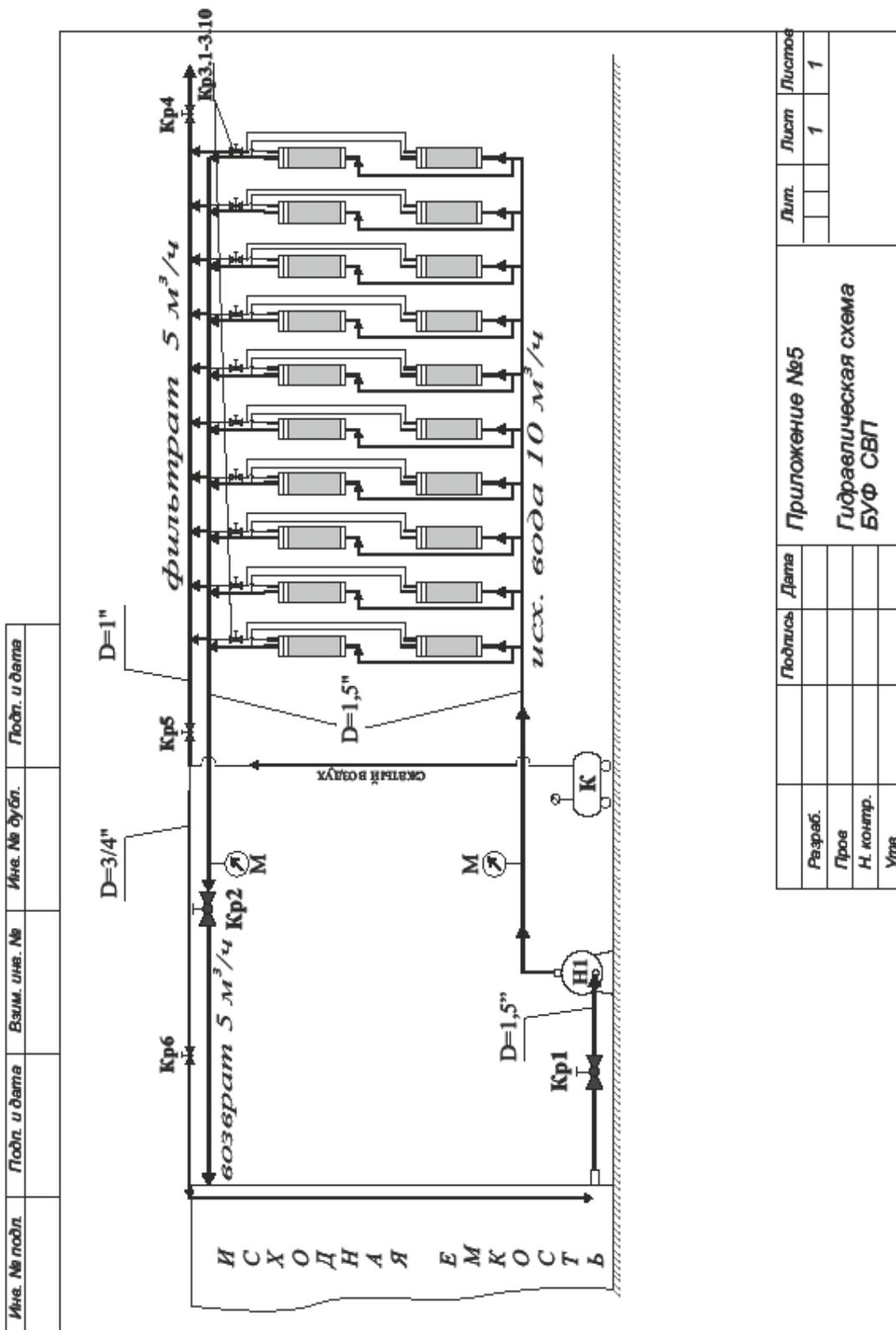
Заглушка
материал: нерж.ст.
кол-во: 6 шт.



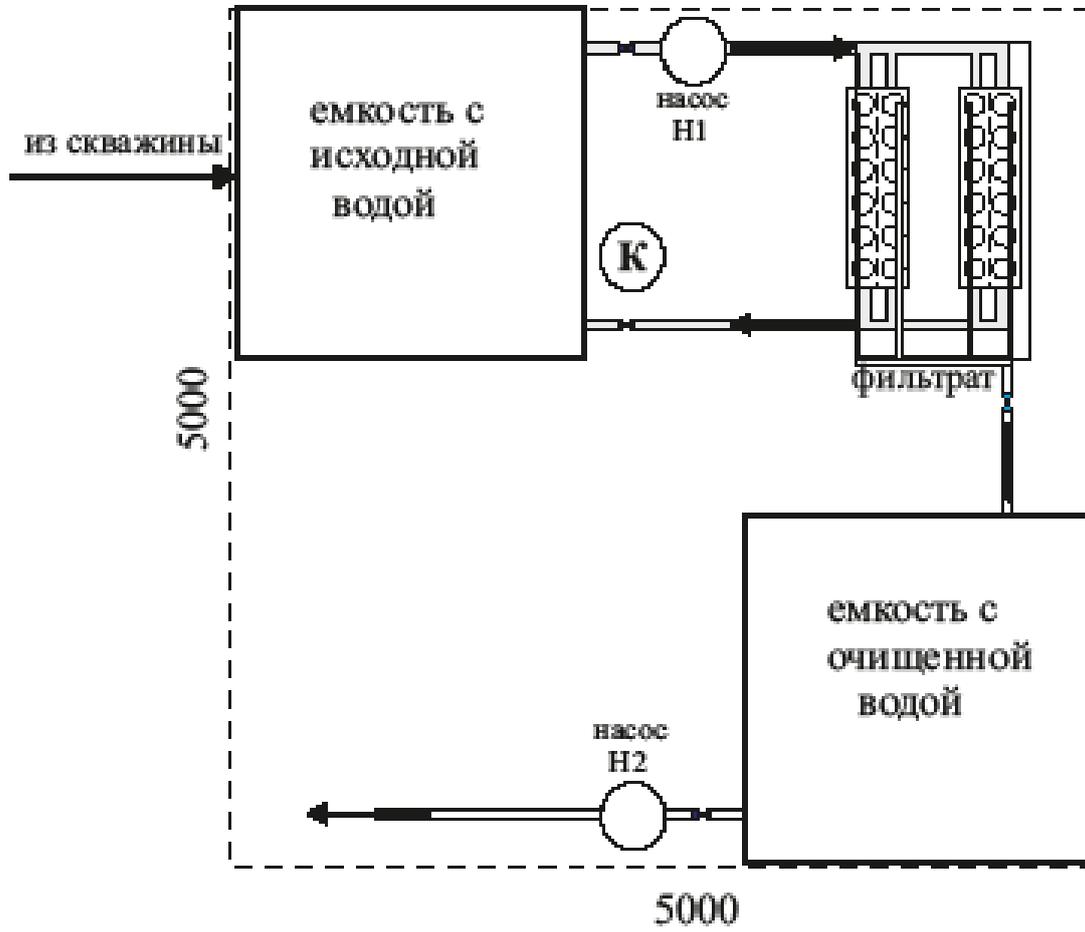
Приложение Б. Гидравлическая схема станции водоподготовки ЗАО «Орионис»

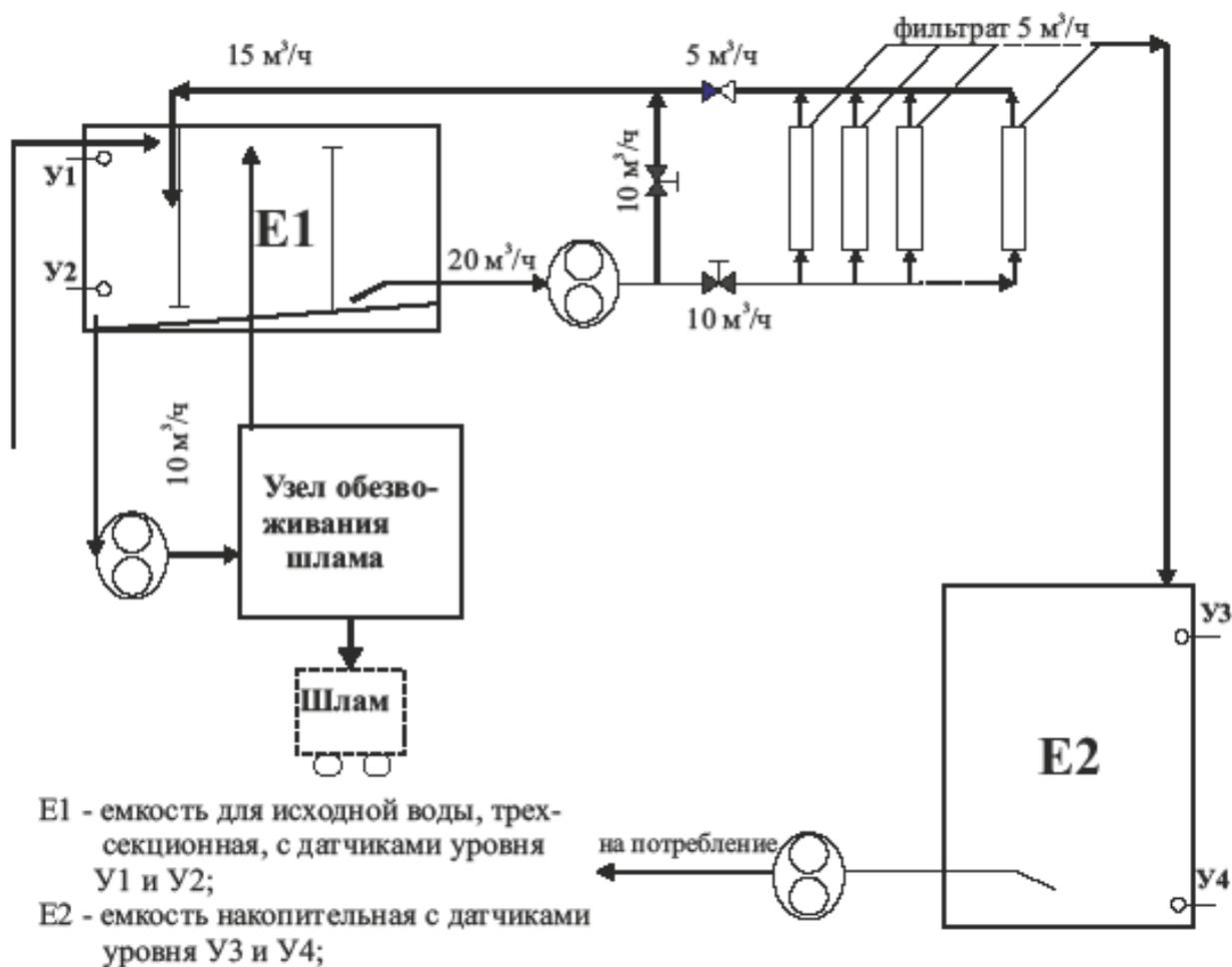


Приложение В. Гидравлическая схема модифицированного блока ультраfiltrации БУФ-М с «обратной» промывкой фильтратом



Приложение Г. Схемы потоков





Приложение Д. Акты внедрения результатов диссертации

УТВЕРЖДАЮ

Зам.Генерального директора
ООО «Генос»

Мынин В.Н

" 9 " ноября 2010 г.



АКТ

внедрения результатов диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук
Авериной Юлии Михайловны

Настоящий акт свидетельствует о том, что результаты диссертационной работы Авериной Ю.М. по вопросу разработки технологии обезжелезивания природных вод с применением полупроницаемых мембран внедрены при разработке проекта работы керамических мембранных установок по очистке природной железистой воды пос. Ложки (Солнечногорский район, Московская область)

Новизна разработки состоит в том, что керамические ультрафильтрационные мембраны используются на 2-х стадиях процесса обезжелезивания:

1) на стадии аэрирования для окисления двухвалентного железа в трехвалентное использован новый метод принудительной аэрации под давлением с применением керамических мембран вместо традиционных методов аэрации, как упрощенной так и глубокой;

2) на стадии микроультрафильтрации, где помимо удаления железа происходит снижение содержания в воде марганца, микроорганизмов, понижается содержание солей тяжелых металлов. Также производится частичное умягчение воды, сохраняя при этом 80-110 мг/л солей, необходимых для человеческого организма. Вода при этом делается прозрачной и повышаются её вкусовые качества.

Разработанная технология обезжелезивания с применением керамических мембран позволяет сократить капитальные затраты, в том числе за счет уменьшения площади, занимаемой установкой обезжелезивания, отсутствием расходных материалов и реагентов на осуществление процесса окисления, повысить эффективность очистки воды от железа, а также продлить срок службы мембранного узла за счет применения керамических мембран. Экономический эффект составил 500 000 рублей.

Отмечается целесообразность использования положений, разработок и практических рекомендаций кандидатской диссертации Авериной Ю.М. при разработке проектов, связанных с решением проблем водоснабжения объектов гражданского и промышленного назначения при суточной потребности в очищенной воде от 100 до 500 м³/сутки.

**Общество с ограниченной ответственностью
«ВЕРАХИМ»**

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, стр. 3
ОГРН 1137746205409
ИНН/КПП 7707798877/770701001



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ВЕРАХИМ»
Солдатенок М.В.

Дата " 5 сентября 2015 г.

АКТ

о внедрении результатов
кандидатской диссертационной работы

Авериной Юлии Михайловны на тему «Интенсификация процесса азрации при удалении ионов железа из воды», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованных в деятельности Общества с ограниченной ответственностью «ВЕРАХИМ».

ООО «ВЕРАХИМ» подтверждает, что был разработан и внедрен метод очистки воды основанный на азрации с последующей фильтрацией, на обоих стадиях процесса применяются керамические мембраны.

Разработанная технология позволила снизить себестоимость литра получаемой воды в условиях реального производства на 10% по сравнению с коммерческими предложениями по безнапорной азрации серий «SWPF-A0» и ПВО-АЭК-14.

Данная технология является наиболее эффективной при промышленной реализации, т.к. позволяет снизить концентрации железа, марганца, сероводорода и углекислоты, а также комплексно очистить воду по всем требуемым показателям, в том числе микробиологическим.

Внедренная технология позволила сократить затраты на электроэнергию в связи с отсутствием необходимости создания высоких скоростей потока вдоль трубчатых мембран.

Инженер

Генеральный директор



Субчева Е.Н.

Солдатенок М.В.

Приложение Б. Патенты и Ноу-Хау на изобретение



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2400295

СПОСОБ ОБРАБОТКИ ЖИДКОСТЕЙ ГАЗАМИ

Патентообладатель(ли): **Терпугов Григорий Валентинович (RU),
Мынин Владимир Николаевич (RU), Петров Валентин
Викторович (RU)**

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2008116341

Приоритет изобретения **28 апреля 2008 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **27 сентября 2010 г.**

Срок действия патента истекает **28 апреля 2028 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов



Приказ

ректора Российского химико – технологического университета им.
Д.И.Менделеева

№

109-А

от «28» 04 2011г.

«О регистрации научно – технических достижений, представляющих коммерческую тайну «НОУ–ХАУ».

Согласно приказу № 2293/146 от 19.10.2009г. ЗАРЕГЕСТРИРОВАТЬ, созданные при разработке темы «Способ очистки железосодержащих вод сложного состава мембранными методами», результаты научно – технических достижений как «НОУ–ХАУ», представляющих коммерческую тайну, автором которых являются д.т.н. профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии Терпугов Григорий Валентинович и ведущий инженер кафедры управления технологическими инновациями (УТИ) Аверина Юлия Михайловна.

Предмет «НОУ-ХАУ»:

Способ очистки железосодержащих вод сложного состава мембранными методами.

Ответственность за хранение документации и сохранение коммерческой тайны возложить на ведущего инженера кафедры управления технологическими инновациями (УТИ) Аверину Юлию Михайловну.

Контроль за исполнением приказа возложить на проректора по научной и инновационной деятельности Панфилова В.А.

Ректор



Колесников В.А.