

УДК 621.311.22.621.182.12

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОДЫ

Янчук В.В.

Научный руководитель – к.т.н., доцент Чиж В.А.

Республика Беларусь обладает достаточными ресурсами возобновляемых поверхностных и подземных вод для удовлетворения потребностей в воде. Особенностью водных ресурсов нашей страны является их принадлежность к бассейнам Черного и Балтийского морей. По обеспеченности водными ресурсами на одного жителя Беларусь находится в сравнительно благоприятных условиях: несколько лучших, чем европейские страны, и значительно лучших по сравнению с отдельными соседними государствами. Водообеспеченность общими водными ресурсами в средний по водности год в Беларуси составляет 5,8 тыс. м³ на одного жителя, в Европе в целом - 4,6, Польше и Украине - 1,7, в то же время в России - 30 тыс. м³.

Одним из наиболее распространенных загрязнений, присутствующих в природной воде, причем в больших количествах, особенно в воде подземных источников, является железо и, часто марганец. Наличие железа в воде, в отличие от большинства других загрязнений, легко определяется даже на бытовом уровне по окраске воды, появлению взвеси и осадка после отстаивания, образованию трудно удаляемых подтеков на сантехническом оборудовании, окрашиванию белья при стирке.

Поскольку железо и марганец относятся к токсичным тяжелым металлам, то, согласно принятым санитарным нормам, их содержание в питьевой воде не должно превышать 0,3 мг/л для железа и 0,1 мг/л для марганца. Требования многих производств (пищевых, энергетика, электроника) значительно жестче. Поэтому удаление железа и марганца из природной воды (обезжелезивания и деманганации) является важной и наиболее распространенной операцией водоподготовки.

Железо находится в природной воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии в виде различных химических соединений:

- Двухвалентное – растворенное в виде ионов Fe^{2+} ;
- Трехвалентное. Хотя хлориды и сульфаты Fe^{3+} хорошо растворимы в воде, ионы Fe^{3+} полностью гидролизуются в нерастворимый гидроксид $Fe(OH)_3$, который находится в виде взвеси или осадка;
- Органическое железо – находится в виде различных растворимых комплексов с природными органическими кислотами (гуматами), имея, как правило, коллоидную структуру;
- Бактериальное железо – продукт жизнедеятельности железобактерий; железо находится в их оболочке.

В подземных (артезианских) водах, забираемых с большой глубины, присутствуют, в основном, ионы двухвалентного железа Fe^{2+} , обычно в виде растворенного бикарбоната – $Fe(HCO_3)_2$. В таких глубинных скважинных водах с низким содержанием растворенного кислорода может наблюдаться концентрация железа до нескольких десятков миллиграмм в 1 литре. При этом вода остается совершенно прозрачной. При подъеме на поверхность после контакта такой воды с воздухом она приобретает неприятные запах и вкус, а при хранении на воздухе из нее выделяется красно-бурый осадок.

В поверхностных водах вследствие наличия избытка кислорода железо находится в окисленном, трехвалентном состоянии Fe^{3+} . Как правило, железо в поверхностных водах встречается в коллоидном состоянии в составе органических комплексов с солями гуминовых кислот, а также входящее в состав железобактерий, которое образуется в процессе их жизнедеятельности.

Подход к очистке вод от железа определяется формой его существования в данной воде, концентрацией, производительностью и требованиями производства. Очистка включает целый ряд физико-химических процессов и сводится, прежде всего, к переводу соединений железа в нерастворимые или слабо растворимые формы с последующим извлечением их из воды.

Существуют 3 метода удаления железа (деферизация) и марганца (деманганация) воды:

- Физический – макро-, микро-, ультра- и нанофильтрация, и обратный осмос;
- Химический – окисление различными окисляющими агентами, в том числе в присутствии катализатора;
- Биологический – окисление двухвалентного железа с включением в состав бактерий.

Наномембраны и мембраны обратного осмоса позволяют удалять все виды железа, но все современные композитные мембраны очень чувствительны к содержанию железа в воде. Это объясняется тем, что в процессе фильтрации при окислении двухвалентного железа в толще мембраны образуется практически неудаляемое трехвалентное железо, что приводит к потере производительности и селективности, т.е. отравлению мембраны.

Ультрафильтрационные мембраны позволяют извлечь коллоидное и бактериальное железо, также способны удалять двухвалентное железо. Однако это уже физико-химический процесс, сочетающий каталитическое окисление двухвалентного железа в трехвалентное в слое гидроокиси на поверхности мембраны с ультрафильтрацией. Регенерация таких мембран производится обратной промывкой и химической мойкой растворами кислот и щелочей.

Химический метод, позволяющий извлечь двухвалентное железо и марганец – это ионный обмен на неорганических и органических ионитах. Данный метод относится к наиболее перспективным, т.к. при его использовании одновременно происходит умягчение воды, т.е. из нее сорбируются катионы кальция и магния, и удаляются двухвалентное железо и марганец. При регенерации солью такие фильтры десорбируются. Такая технология применима, когда в качестве катионита используются неорганические материалы. Существуют материалы, которые наряду с железом, марганцем и солями жесткости удаляют из воды аммоний и небольшие количества сероводорода, а также уменьшают ее коррозионную активность, повышая величину водородного показателя рН.

В современных органических катионитах осуществляется окисление двухвалентного железа в нерастворимые трудноудаляемые трехвалентные соединения внутри органической матрицы. При этом катионит «отравляется», т.е. его обменная емкость существенно падает. Различные промывки катионита практически безрезультатны. По этой причине в настоящее время метод разрешен для применения при концентрации железа в воде менее 2 мг/кг.

Наиболее распространенный способ извлечения растворенных двухвалентного железа и марганца сочетает в себе физические и химические методы и заключается в их окислении и переводе в нерастворимую форму гидроокисей с последующей фильтрацией. Свою популярность метод обрел благодаря дешевизне и простоте установки. В зависимости от концентрации Fe^{2+} для окисления используют кислород воздуха, хлор, озон, перманганат калия. Частицы, окисленных железа и марганца в виде гидроокисей отфильтровываются на гранулированной загрузке. Эта операция обычно сопряжена с механической фильтрацией воды и может производиться на традиционных песчаной, антрацитовой или гравийной загрузке.

Существует несколько способов окисления железа и марганца:

- Кислородом воздуха;
- Расходуемым регенерируемым твердым окислителем;

– Растворенным в воде окислителем на катализаторе.

Окисление железа и марганца растворенным в воде кислородом воздуха протекает с малой скоростью, поскольку процессы окисления и формирования хлопьев достаточно длительные. При окислении и переходе железа в нерастворимую гидроокись образуются свободные ионы водорода, т.е. раствор подкисляется. В кислой среде растворимость гидроксида увеличивается, и процесс замедляется или останавливается. При больших концентрациях железа необходимо корректировать рН либо использовать специальные загрузки, подщелачивающие воду.

Фильтрация воды, содержащей взвесь гидроокиси железа, может производиться на любой гранулированной загрузке, имеющей необходимые гидравлические характеристики. Было замечено, что такие материалы начинают эффективнее и быстрее работать только после наращивания на их частицах слоев гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, работающей как катализатор дальнейшего окисления.

Однако существенным недостатком данного метода при применении сильных окислителей является коррозионная активность воды из-за избыточного содержания в ней растворенных кислорода и углекислого газа, что требует проведения тщательной ее дегазации перед дальнейшим технологическим использованием.

В настоящее время наиболее перспективны принципиально новые продукты – каталитические фильтрующие материалы, представляющие собой относительно легкую матрицу, которая покрыта пленкой оксидов марганца или железа, либо указанные оксиды введены в ее структуру. Материал не требует применения дополнительных химических реагентов, мало подвержен физическому истиранию и остается эффективным в широком диапазоне температур исходной воды. Такие установки достаточно компактны, дают высокую производительность и достаточное полное окисление железа. Но процесс возможен в интервале рН от 6,8 до 8,5. Также в исходной воде должны отсутствовать сероводород и нефтепродукты, ограничено содержание органики.

Одним из современных направлений обезжелезивания воды является биологический способ, который основывается на использовании микроорганизмов (железобактерий). Эти бактерии переводят двухвалентное железо в трехвалентное. Обильное развитие железобактерий отмечается в воде с содержанием железа от 10 до 30 мг/л, однако, их развитие возможно даже при концентрации железа в сто раз меньше. Главные условия – это поддержание кислотности среды на достаточно низком уровне при одновременном доступе кислорода из воздуха.

В некоторых случаях это оказывается единственным приемлемым способом снизить содержание железа в воде. Прежде всего, когда концентрации железа особенно велики, свыше 40 мг/л. Также применяют биологическое обезжелезивание, если в воде высоко содержание сероводорода и углекислоты. Ее подвергают фильтрации через колонии бактерий на медленных фильтрах с песчано-гравийной загрузкой. Затем подвергают сорбционной очистке для задержания продуктов жизнедеятельности бактерий. Сами по себе эти бактерии не представляют опасности для организма человека, однако продукты их жизнедеятельности токсичны. Поэтому заключительным этапом биологического обезжелезивания является сорбционная очистка для задержания продуктов жизнедеятельности железобактерий и окончательное ультрафиолетовое обеззараживание воды.

У биоочистки есть существенный недостаток – низкая скорость процесса и большая его зависимость от температуры. Это означает, что габариты очистных сооружений требуются существенно большие, чем у конкурирующих методов. Однако тенденция к использованию природных материалов и главное достоинство – экологичность данного метода – ускорят его дальнейшее более массовое применение.

Литература

1. Громогласов А.А. Водоподготовка: Процессы и аппараты / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
2. Николадзе Г.И. Водоснабжение / Г.И. Николадзе, М.А. Сомов. – М.: Стройиздат, 1995. – 688 с.
3. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
4. Фрог Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. – М.: МГУ, 2003. – 680 с.