

ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ

Чигаев И.Г., Комарова Л.Ф.

Рассмотрены современные способы обезжелезивания природных подземных вод и перспективы применения мембранных методов. Приведены результаты исследований процесса очистки от соединений железа с помощью ультрафильтрации.

Ключевые слова: обезжелезивание, мембранные методы, ультрафильтрационные мембраны

Для многих регионов РФ проблема повышенного содержания железа, как в питьевой, так и технической воде стоит очень остро. Несмотря на широкое развитие водоочистных технологий, решение данной проблемы имеет определенные трудности, зачастую чисто экономические, поэтому развитие современных методов обезжелезивания направлено не только на увеличение эффективности, но и на снижение капитальных и эксплуатационных затрат, что выражается в таких показателях как энергоэффективность, малые габариты, простота эксплуатации, возможность полной автоматизации и др.

Наиболее современными системами водоочистки, с точки зрения технологичности, являются установки на основе мембранных методов, таких как: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация и микрофильтрация. Выбор того или иного мембранного метода основывается, прежде всего, на составе исходной смеси с учетом природы и концентрации загрязняющих веществ.

В подземных водах железо чаще всего присутствует в двухвалентной форме в виде бикарбоната $Fe(HCO_3)_2$. Для извлечения растворенного двухвалентного железа сначала необходимо его окислить и перевести в нерастворимую форму с последующей фильтрацией образовавшейся взвеси. Для окисления железа используют кислород воздуха, хлор, озон, перманганат калия. Окисленные частицы отфильтровываются на зернистой загрузке (песок, антрацит, гравий, волокнистые инертные материалы). Однако в настоящее время широко применяются материалы, объединяющие эти два процесса – каталитические сорбционные загрузки. К ним относятся Бирм (Birmt), пиролюзит, магнетит, Гринсенд, МТМ и их аналоги. При фильтровании железосодержащей воды через слой каталитического материала происходит активное окисление железа и его перевод в нерастворимую форму с последующим задержанием в толще загрузки (Рисунок 1) [1].

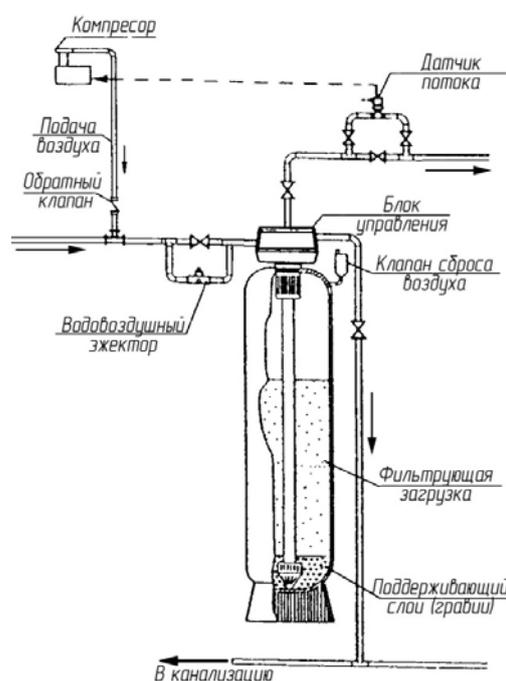


Рисунок 1 – Типовая схема обезжелезивания.

При использовании обратного осмоса или нанофильтрации для обезжелезивания возможно исключение стадии окисления железа (II), однако повышение концентрации у поверхности мембраны (концентрационная поляризация) в процессе очистки приводит к гелеобразованию, следствием которого является резкое снижение проницаемости мембраны. Поэтому для обратноосмотических или нанофильтрационных мембранных модулей регламентируют содержание железа в исходной воде до 0,3 мг/л. Еще одной особенностью обратного осмоса и нанофильтрации является частичное или полное обессоливание исходной воды, что в случае нормального исходного солесодержания приводит к снижению энергоэффективности системы очистки. Ультрафильтрация (УФ) лишена этих недостатков, при этом обладает более высокой проницаемостью $л/(м^2 \cdot ч)$, возможностью проводить процесс очистки без непре-

равного сброса концентрата и более низким рабочим давлением (0,1-0,5 МПа). Однако ультрафильтрационные мембраны также подвержены осадко- и гелеобразованию при проведении обезжелезивания, а также обладают низкой эффективностью при очистке от веществ в ионной и молекулярной форме с размером частиц менее 0,01 мкм.

Для разработки технологии обезжелезивания на основе мембранных методов необходимо не только правильно подобрать тип мембраны, но и определить режим ее эксплуатации и регенерации.

Нами были проведены исследования очистки железосодержащих модельных растворов с концентрацией от 2 до 10 мг/л на ультрафильтрационной мембране с упрощенной аэрацией в рециркуляционном режиме. Эксперименты проводились при давлении 0,3 МПа и температуре 16 °С, рН раствора варьировалась от 5 до 8,5, при этом скорость над мембраной составляла 4 м/с. Высокая скорость потока над мембраной предотвращала образование осадка гидроксида железа (III) и дальнейшего гелеобразования, что позволило определить селективность мембраны без погрешности за счет модификации поверхности гелевым слоем.

Параметром для оценки работы установки мембранного разделения была принята эффективность (Э) в процентах. При математической обработке экспериментальных данных была получена модель процесса обезжелезивания на ультрафильтрационных мембранах вида:

$$\text{Э} = f(C_n, pH)$$

где, Э – эффективность очистки, C_n – начальная концентрация железа.

Используя модель можно получить значение эффективности очистки Э с достаточной степенью сходимости при следующих условиях: $C = 2-15$ мг/л, $pH = 5-8.5$, проведение предварительной упрощенной аэрации.

На рисунке 2 приведены зависимости содержания железа в фильтрате (C_ϕ) от рН при различных концентрациях исходных растворов полученные расчетным путем, при этом C_ϕ считается по формуле:

$$C_\phi = C_n \cdot \left(1 - \frac{\text{Э}}{100}\right)$$

Из рисунка видно, что проводить обезжелезивание на УФ мембранах для получения фильтрата с содержанием железа ниже ПДК при проведении предварительной упрощенной аэрации ($Eh > +0,1$ В) возможно при $C < 9$ мг/г и при рН не менее 6,2. Для эффективного удаления железа с концентрацией

более 9 мг/л необходимо увеличение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) исходной воды и/или увеличение ее рН. При этом индекс стабильности воды должен быть не менее +0,05, в противном случае вода после обезжелезивания будет нестабильна и при транспортировании ее по металлическим трубопроводам произойдет вторичное загрязнение железом [2].

В природных водах рН обычно колеблется в пределах 6,2-7,5, поэтому в них отсутствует трехвалентное железо, но может присутствовать двухвалентное железо в виде ионов или в составе солей. При упрощенной аэрации, осуществляемой как в гравитационном, так и напорном варианте, происходит насыщение исходной воды кислородом воздуха, частичное окисления двухвалентного железа в трехвалентное, а также удаление растворенных газов (CO_2 , H_2S), негативно влияющих на процесс обезжелезивания.

При отсутствии сброса концентрата гидроксид железа накапливается на поверхности мембраны (тупиковый режим фильтрации) или в циркулирующем растворе (рециркуляционный режим). В первом случае осадок удаляют периодическими кратковременными обратными промывками мембран фильтратом, при этом промывные воды сбрасывают в канализацию. Расчет продолжительности фильтроцикла и обратной промывки рассчитывают по методике предложенной авторами в [3]. Рециркуляционный режим работы является более энергозатратным по сравнению с тупиковым, однако он создает благоприятные гидродинамические условия для процесса разделения, что выражается в увеличении проницаемости мембраны и фильтроцикла, и во многих случаях может быть предпочтителен [4,5]. Удаление избытка железа из циркулирующего раствора может быть осуществлено различными способами: коагуляцией (электрокоагуляцией) с последующим отстаиванием, фильтрованием на микрофильтрах и др. Однако интересно использование метода «сухой» фильтрации, который заключается в пропускании железосодержащей воды через незатопленную загрузку [5].

Использование незатопленной («сухой») загрузки позволяет не только извлекать избыток соединений железа из циркулирующей воды в виде дегидратированных соединений железа (Fe_3O_4 , $FeCO_3$, Fe_2O_3), характеризующихся высокой плотностью, но и интенсифицировать процесс окисления железа кислородом воздуха. Расчет необходимого количества загрузки ведется исходя из ее накопительной функции.

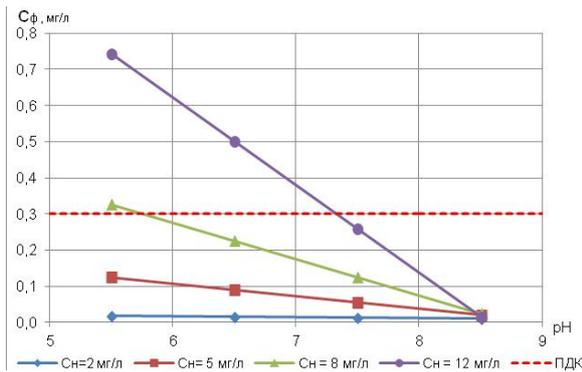


Рисунок 2 – Зависимости содержания железа в фильтрате ($C_{\text{ф}}$) от pH исходного раствора при различных начальных концентрациях ($C_{\text{н}}$).

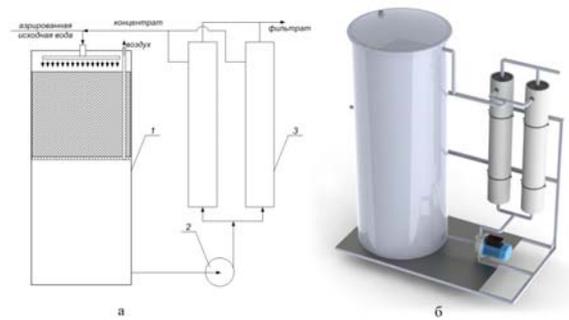


Рисунок 3 - Технологическая схема установки обезжелезивания с помощью УФ мембран (а) и ее общий вид (б): 1 – аэрационно-накопительная емкость; 2 – насос; 3 – мембранные модули.

На рисунке 3 показана технологическая схема и общий вид мембранной установки. Установка состоит из аэрационно-накопительной емкости, насоса, мембранных модулей, запорной и регулирующей арматуры. Аэрационно-накопительная емкость включает две секции: верхняя, загружена зернистой загрузкой, работающей по принципу «сухого» фильтра, нижняя - выполняет функцию накопительной емкости. Из емкости вода подается насосом на мембранные мо-

дули, фильтрат направляется потребителю, концентрат возвращается в аэрационно-накопительную емкость. Такой способ организации процесса обезжелезивания позволяет значительно увеличить фильтроцикл мембран и снизить количество обратных промывок. Дополнительно установки мембранного обезжелезивания оснащаются контуром обратной промывки (в т.ч. химической) и системой автоматизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый метод очистки природных подземных вод с применением УФ мембран позволит получать воду требуемого качества, при этом установки очистки имеют малые габариты и низкое энергопотребление по сравнению с аналогами.

Полученная математическая модель позволяет рассчитать эффективность очистки от соединений железа при заданных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – Москва: ДеЛи принт, 2004, – 328 с.
2. Николадзе, Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. – Москва: Стройиздат, 1978. – 160 с.
3. Первов, А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация / Монография. – Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009, – 232 с.
4. Чигаев И.Г., Комарова Л.Ф. Современные способы обезжелезивания подземных вод с применением мембранных технологий / Водоочистка. – 2014. – №6. – 28-31 с.
5. Первов А.Г., Адрианов А.П. Эксплуатация систем обратного осмоса: новые разработки для снижения эксплуатационных затрат / Водоочистка. – 2014. – №5. – 32-35.