

ОЧИСТКА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ВОД ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова, Е.В. Кондратюк

Исследованы фильтровальные свойства полимерного и минеральных волокон, изготовленных на основе горных базальтовых пород, с целью извлечения ионов тяжелых металлов, на примере железа, из поверхностных и подземных вод. Разработан принципиально новый способ формирования фильтрующего элемента.

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающая антропогенная нагрузка на биосферу, связанная с бурным развитием промышленности и высокими потребностями общества, грозит необратимому нарушению равновесия в экологических системах и ставит под вопрос безопасное существование человечества. Уже сейчас концентрации некоторых тяжёлых металлов во многих реках России превышают естественные фоновые в несколько раз. Со стоками сбрасывается ежегодно более 20 тыс. тонн железа и цинка, 0,2 тыс. тонн меди и других металлов [1].

Машиностроительные производства, металлообрабатывающие отрасли и горно-обогатительные комбинаты, стоки которых содержат большое количество ионов тяжёлых и цветных металлов, нуждаются в создании новых ресурсосберегающих технологий и систем очистки сточных вод для уменьшения антропогенного воздействия на водные источники.

Современный уровень научно - технического прогресса и экономический рост промышленного сектора требуют применения новых нетрадиционных, наукоёмких продуктов и методов организации производства, отвечающих самым последним нормативам качества продукции. Перспективные технологии очистки воды невозможно представить без применения высокоэффективных методов и материалов, а также внедрения на предприятиях замкнутых водооборотных циклов. Такие инновационные способы очистки позволяют оптимизировать технологические схемы производства, делая их ресурсосберегающими и экологически чистыми, тем самым, способствуя восстановлению равновесия в экосистемах.

Для того чтобы оборотная вода была пригодна для повторного использования в технологическом процессе, её необходимо очистить на локальных очистных сооружениях предприятия до тех нормативных показателей, которые требует технологический регламент

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2004

производства. В данном вопросе важны правильное определение метода очистки и выбор эффективного внедряемого оборудования, которые во многом будут влиять как на единовременные капитальные, так и на предстоящие эксплуатационные издержки при работе предприятия.

Темпы добычи подземных вод питьевого и промышленного назначения всё время возрастают, что объясняется их высоким качеством. Подземные воды обычно содержат несколько десятков химических элементов и соединений. Однако чаще всего препятствует использованию подземной воды для питьевого и промышленного водоснабжения наличие в ней ионов железа, марганца, фтора, а также сероводорода [2].

Присутствие в потребляемой воде железа во многих производствах негативно сказывается на качестве производимого продукта, а также приводит к образованию ржаво-карбонатных отложений и способствует размножению железобактерий, которые обуславливают обрастание стенок гидротехнических сооружений, вплоть до полного зарастания всей внутренней поверхности, что сопровождается потерей напора воды. Помимо этого, соединения железа стимулируют протекание коррозионных процессов в стальных и металлических сооружениях и трубопроводах, теплообменных аппаратах, котлах теплоэлектростанций и др., что снижает эффективность их работы, срок эксплуатации и приводит к различным нарушениям в работе [3].

Для многих отраслей промышленности, например производства капрона, нейлона, целлофана, натурального и вискозного шёлка, киноплёнки, электронно-лучевых трубок, полупроводников, допустимое содержание железа в воде не должно превышать 0,05 мг/л [2].

В быту ржавая вода непригодна для приготовления ряда продуктов: соков, компотов, кваса и др. Российские санитарные нормы (СПиН 2.1.4.1074-01) ограничивают концен-

трацию железа в питьевой воде до 0,3 мг/л [3].

Длительное употребление человеком воды с повышенным содержанием железа приводит к заболеваниям печени, увеличивает риск инфарктов, негативно влияет на репродуктивную функцию организма [4].

В общем объеме воды, подаваемой для хозяйственно-питьевых нужд, 31 % приходится на долю подземных вод. При использовании этих вод наиболее часто возникает необходимость их обезжелезивания, демагнетизации и дефторирования [4].

Таким образом, все вышеизложенное указывает на необходимость разработки и создания новых высокоэффективных методов обезжелезивания воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В общем случае процесс обезжелезивания природных вод традиционными методами можно разделить на три основных этапа [5]:

1) Окисление и гидролиз растворенного двухвалентного железа до нерастворимого гидроксида железа (III).

2) Образование коллоидальной и хлопьеобразной суспензии трехвалентного гидроксида железа (коагуляция).

3) Фильтрация коллоидального гидроксида железа.

Для реализации первого и второго этапа, как правило, используется предварительная аэрация, причём наибольшее предпочтение получил метод барботирования воздуха через слой очищаемой воды. Как показывает практика существующих станций обезжелезивания подземных вод, основная проблема заключается в постоянстве соотношения расхода очищаемой воды и воздуха на окисление железа (II). Изменение этого соотношения очень сильно влияет на эффективность очистки от железа. Выходом из такой ситуации, на наш взгляд, является использование сосуда Мариотта в качестве камеры окисления и хлопьеобразования. Его применение позволяет, во-первых, получить равномерное соотношение расходов воды и воздуха, во-вторых, обеспечить устойчивый гидродинамический режим работы фильтра, и, в-третьих, исключить энергозатраты на подачу воздуха для аэрации.

Третий, заключительный, этап обезжелезивания осуществляется на фильтровальных установках с применением различных материалов. При этом использование нетрадиционных фильтровальных материалов -

полимерных, волокнистых, изготовленных из отходов производства, нередко позволяет либо повысить эффективность очистки, либо уменьшить её стоимость. Для получения фильтровальных материалов используют, например, отходы термопластов, целлюлозы, текстильных материалов, стеклокремнизыта, полимерных волокон и др. Стоимость таких материалов, как правило, на порядок ниже стоимости сравнимых с ними по эффективности, полученных на основе керамики и цветных металлов. Они могут применяться в виде порошков и волокон. Причем многие из них обладают не только фильтровальными, но сорбционными и ионообменными свойствами, позволяя извлекать из воды, как гетерогенные примеси, так и находящиеся в растворенном состоянии в виде молекул и ионов. Особенно перспективными выглядят волокнистые материалы [6].

Механизм извлечения частиц из воды может включать следующие составляющие: механическое процеживание, гравитационное осаждение, инерционное захватывание, химическую и физическую адсорбцию, адгезию, коагуляционное осаждение, биологическое выращивание. Каждая составляющая в свою очередь зависит от многих параметров, в частности, от скорости фильтрования, плотности загрузки фильтрующего материала, геометрической формы частиц фильтрующего материала и их расположения в пространстве загрузки, диаметра частиц, а также химических свойств фильтрующего материала и извлекаемого вещества [7].

Целью нашей исследовательской работы является разработка эффективной технологии обезжелезивания воды методом фильтрования через слой волокнистого материала, т.к. он обладает уникальной внутренней структурой, позволяющей удерживать в своих порах различные вещества, сохраняя свою пропускную способность при достаточно высоком эффекте очистки более длительное время, чем традиционные зернистые фильтровальные материалы. Кроме того, волокнистые материалы обладают значительно большей развитой внутренней поверхностью.

Нами исследовались четыре фильтровальных материала. Три из них – это минеральные волокна на основе базальтовых пород, произведенные на барнаульском и бийском предприятиях:

- барнаульское промасленное волокно (далее промасленное);
- барнаульское воздушное волокно (далее воздушное);

ОЧИСТКА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ВОД ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- бийское воздушное волокно (далее бийское);

- полимерное волокно “Ирвелен”, полученное научно - производственным объединением “Руно”, г. Томск (далее “Ирвелен”).

Волокно, полученное из расплава горных пород (базальта), не гниет, не выделяет токсичных веществ в воздушной и водной среде, не горит, невзрывоопасно, не образует вредных соединений с другими веществами, имеет неограниченный срок годности. Средние диаметр волокна 6-8 мкм, плотность укладки 25 кг/м^3 , теплопроводность $0,042 \text{ Вт/(мК)}$.

Полимерное волокно “Ирвелен”, изготовленное на основе полипропилена и полиэтилентерефталата, обладает следующими параметрами: средний диаметр волокна не более 250 мкм, плотность при укладке $110-180 \text{ кг/м}^3$.

Для проведения экспериментов нами была создана установка (рис. 1), состоящая из трубки сообщения с атмосферой 1, камеры окисления и хлопьеобразования 2, распылительной головки 3, системы трубопроводов 4, наклонного дифманометра 5, фильтровальной колонки 6 и приемной емкости 7.

Исследование фильтровальных свойств волокнистых материалов осуществляли с применением модельных растворов, имеющих начальную концентрацию железа (II) 2 мг/л . Такой выбор исходной концентрации обусловлен статистическими данными эксплуатируемых артезианских скважин в Западно-Сибирском регионе.

Необходимую плотность укладки фильтрующего материала (ρ) получали путем помещения навески 1 г в определенный объем колонки. Она составляла $100, 200, 250 \text{ кг/м}^3$. Скорость фильтрования варьировали в пределах $10-15 \text{ м/ч}$ [8].

Для определения железа в пробах использовали фотоколориметрический метод с роданидом калия. Через каждые два литра фильтрата фиксировались следующие параметры: эффективность очистки, перепад давления на фильтре, скорость фильтрования. По окончании эксперимента производился диаметральный разрез укладки с целью изучения внутреннего распределения загрязнений.

Полученные результаты при фильтровании через загрузку с плотностью укладки 100 кг/м^3 , приведены на рис. 2-4. При других плотностях результаты получаются хуже из-за резкого возрастания потерянного напора и быстрого снижения производительности.

Анализ полученных результатов фильтрования приводит к следующим выводам:

1. Минеральные волокна (воздушное и промасленное) обладают большей эффективностью очистки, чем полимерное волокно (рис. 2), так как изначально содержат в себе небольшие шарообразные вкрапления железа (Fe_2O , Fe_2O_3 и др.), которые обеспечивают каталитический эффект окисления ионов железа (II) до железа (III).

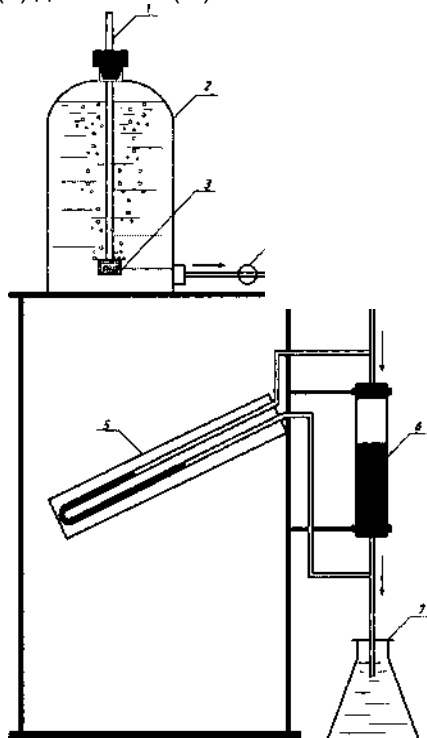


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Данный факт приводит к плёночному виду фильтрования, так как растворённое железо не успевает проникнуть вглубь загрузки из-за высокого гидравлического сопротивления и отлагается в виде гидроксидов на верхнем слое фильтра. В итоге, приблизительно 90% загрузки остаётся не задействованной в процессе очистки (рис. 5а).

Низкую эффективность очистки на бийском волокне, по сравнению с другими, можно объяснить тем, что оно, возможно, обладает меньшей сорбционной активностью (рис. 2).

2. На очистку четырнадцати литров воды меньше всего времени понадобилось фильтру с “Ирвеленом”, причем ему незначительно уступают воздушное и промасленное волокна. Резкое увеличение времени фильтрования наблюдается, в особенности, у бийского волокна (рис. 3). Отмеченное можно объяс-

нить большей гидрофобностью и диаметром (пористостью) полимерного волокна в отличие от минеральных.



Рис. 2. Зависимость изменения эффективности очистки (Э) от пропущенного объема (V) при плотности укладки 100 кг/м^3

Это означает, что стадия адсорбционно-го взаимодействия частиц гидроксида железа (III) с поверхностью полимерного волокна будет значительно продолжительней, а время, необходимое для образования пленки гидроксида железа (III) (адсорбционного фронта), - меньше.

3. Перепад давления на фильтре по мере загрязнения загрузки, независимо от ее вида, растет. Тем не менее, интенсивность роста у бийского волокна самая высокая (рис. 4).

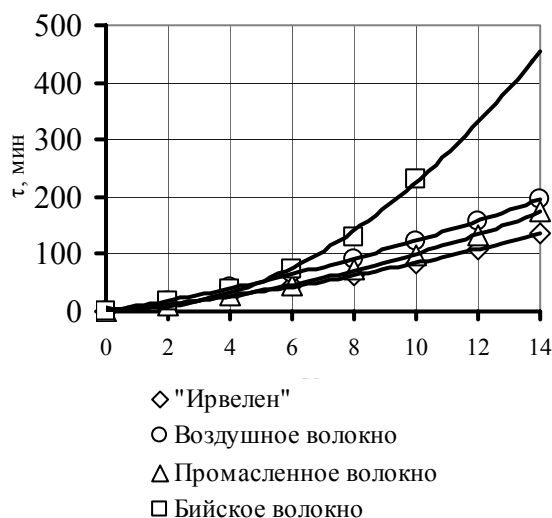


Рис. 3. Зависимость времени фильтрации (τ) от пропущенного объема (V) при плотности укладки 100 кг/м^3

4. На фильтре с загрузкой из "Ирвелена" происходит процесс фильтрования с образованием адсорбционного фронта агрегатов железа, который перемещается по направлению движения воды и, в конечном счете, достигает выхода из фильтра. Это подтверждается наличием загрязнений в нижних слоях фильтрующей загрузки (рис. 5б).

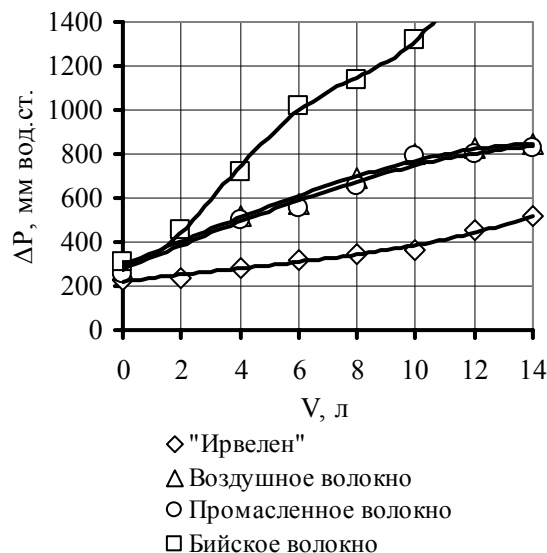


Рис. 4. Зависимость изменения потеряннного напора на фильтре (ΔP) от пропущенного объема (V) при плотности укладки 100 кг/м^3

5. При регенерации фильтровальных материалов водопроводной водой минеральные волокна распределяются во всем объеме регенерационной ёмкости и легко очищаются от агрегатов железа. После отделения регенерата волокно приобретает практически первоначальное состояние. Регенерация "Ирвелена" затруднительна из-за более прочной с точки зрения целостности матрицы, которая не разрушается и не позволяет уловленным загрязнениям перейти в регенерационный раствор.

Таким образом, очистка железосодержащих вод фильтрованием через минеральные волокна с плотностью укладки $100 - 250 \text{ кг/м}^3$ в проведенных нами экспериментах выглядит малоперспективной. Это связано с высоким ростом потеряннного напора, длительностью процесса и низкой эффективностью использования загрузки.

Выходом из этой ситуации, представляется уменьшение плотности укладки волокон, а именно рассредоточение их во всем объеме фильтрующей колонки, что позволяет значительно снизить гидравлическое сопротивление

ОЧИСТКА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ВОД ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ление, а за счёт сорбирующегося на поверхности волокон гидроксида железа использовать механизм фильтрации подобно фильтрам с плавающей загрузкой.

В результате гидромеханического разрушения волокнистого пучка, нам удалось получить новый по структуре и фильтровальным свойствам материал, применение которого позволяет снизить гидравлическое сопротивление фильтрующей загрузки и, увеличить период защитного действия фильтра за счет более полного использования объема фильтра. Таким образом, дальнейший эксперимент был направлен на изучение процесса фильтрации на загрузке, в свободно-распределённом состоянии (СРЗ).

Переводу в свободно-распределённое состояние подвергались все 4 материала, но наилучшими характеристиками обладало лишь промасленное базальтовое волокно: оно хорошо распределялось во всем объеме воды, обладало структурной однородностью, освобождалось от адсорбированного воздуха. Поэтому дальнейшие исследования проводились только на указанном волокне.

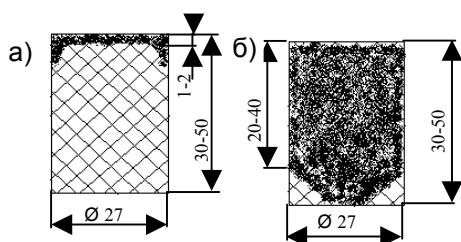


Рис. 5. Диаметральный разрез отработавшей загрузки, $\rho=100 \text{ кг/м}^3$: размеры в мм, а – минеральное промасленное волокно, б – “Ирвелен”

В результате уменьшения плотности загрузки материала (в среднем она составляла $30-50 \text{ кг/м}^3$), удалось значительно снизить потерянный напор на фильтрующей колонке (примерно в 5-6 раз) (рис. 6). По мере загрязнения загрузки ее плотность увеличивалась, что приводило к росту потерянного напора.

Использование СРЗ из промасленного волокна обеспечивает высокую эффективность очистки. Увеличение фильтроцикла в зависимости от массы волокна имеет практически пропорциональную зависимость (рис. 7).

Недостатком СРЗ является высокая чувствительность к изменениям гидродинамического режима фильтрации, поэтому, чтобы обеспечить постоянное качество фильтрата, следует поддерживать равномерную нагрузку на линии подачи очищаемой воды.

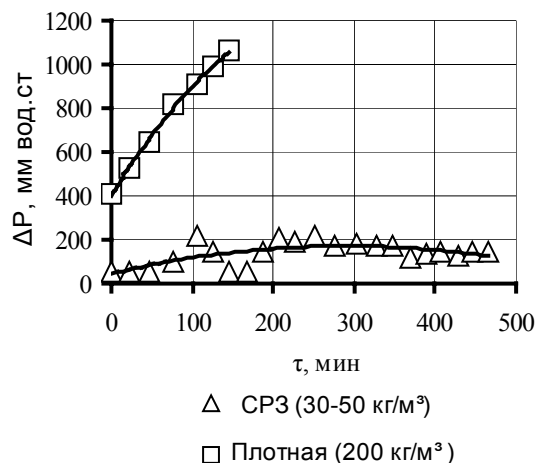


Рис. 6. Изменение перепада давления на фильтре (ΔP) от времени (τ) при различной структуре загрузки из промасленного волокна

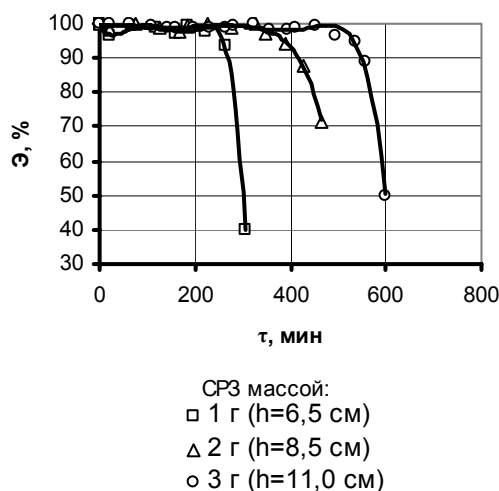


Рис. 7. Зависимость изменения эффективности обезжелезивания (\mathcal{E}) на СРЗ от времени фильтрации (τ)

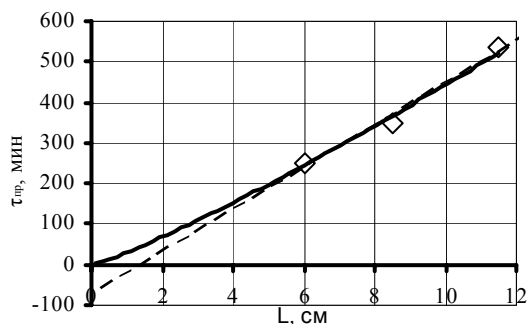


Рис. 8. Зависимость между временем защитного действия слоя СРЗ ($T_{пр}$) и высотой слоя (L)

Для определения времени фильтроцикла на СРЗ было проведено математическое

моделирование процесса по уравнению Шилова [7]:

$$\tau_{np} = kL - \tau_0 \quad \text{или} \quad \tau_{np} = k(L - h) ,$$

где τ_{np} - время до "проскока"-время защитного действия фильтра; L - высота слоя загрузки; τ_0 и k - константы: $\tau_0=h/v$ характеризует пространство и время, необходимые для формирования и проведения собственно массообменного процесса; $k=A_0/(C_0v)$ – коэффициент защитного действия; h - мертвый слой; v – скорость потока жидкости; A_0 - предельная динамическая ёмкость фильтра при данной исходной концентрации C_0 .

Аналитический вид полученной зависимости: $\tau_{np} = 51,21L - 74,01$, представлен на рис. 8.

Исследования фильтровальных свойств СРЗ из промасленного волокна показали высокую эффективность при очистке воды от железа и значительное снижение потерянного напора, по сравнению с плотными укладками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования фильтровальных свойств "Ирвелена" и базальтовых волокон на плотных и свободно распределенных загрузках показали преимущество последней с использованием промасленного минерального волокна. При этом значительно увеличивается продолжительность фильтрационного цикла, что существенно отражается на экс-

плуатационных затратах и в общем определяет экономическую эффективность фильтрования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьякова Я.К. Исследование и разработка сорбционной технологии локальной очистки металлсодержащих сточных вод: Автореф.дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук: Иркутск 2002. - с. 3-5.
2. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод // К.: высшая школа, 1986. - 352 с.
3. Сартакова О.Ю., Горелова О.М. Чистая вода: традиции и новации: Учебное пособие. - Барнаул, 2002. – 178 с.
4. Николадзе Г. И. Обработка подземных вод для хозяйственно-питьевых нужд //Водоснабжение и санитарная техника:-1998.-№4. - с. 2-5.
5. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. М.: Стройиздат, 1978.-160 с.
6. Курганов А.М., Федоров Н.Ф. Гидравлические расчеты систем водоснабжения и водоотведения: Справочник / Под общ. ред. Курганова А.М. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Стройиздат, отделение, 1986. – 440 с.
7. Комарова Л.Ф., Кормина Л.А., Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений: Учебное пособие. – Барнаул, : ГИИП АЛТАЙ, 2000. – 391 с.
8. СНиП 2.04 02.-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения / Госстрой СССР.-М.: Стройиздат, 1985. – 136 с.