

В.Л.ПОЛЯКОВ, доктор технических наук
Институт гидромеханики НАН Украины

О НЕКОТОРЫХ ОЦЕНКАХ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ФИЛЬТРОВАНИЕМ

Виконано теоретичний аналіз змін концентрацій іммобілізованих іонного та окисненого заліза у вихідному перерізі завантаженого фільтра. Оцінено значущості посилення адсорбційного процесу внаслідок утворення осаду і зменшення відриву останнього через його старіння. Співставлено внесок в знезалізнення природної води адгезійного процесу і окислення адсорбованого двохвалентного заліза.

Ключові слова: знезалізнення; фільтрування; адсорбція; адгезія; осад; старіння; окислення; відрив.

Выполнен теоретический анализ изменений концентраций иммобилизованных ионного и окисленного железа во входном сечении загрузки фильтра. Оценены значимости усиления адсорбционного процесса вследствие образования осадка и уменьшения отрыва последнего из-за его старения. Сопоставлен вклад в обезжелезивание природной воды адгезионного процесса и окисления адсорбированного двухвалентного железа.

Ключевые слова: обезжелезивание; фильтрование; адсорбция; адгезия; осадок; старение; окисление; отрыв.

A theoretical analysis was performed of changes in concentrations of immobilized iron ion and hydroxide forms at the exit into filter medium. Significances were estimated of adsorption process intensification due to deposition formation and decrease in deposition detachment due to its aging. Contributions were compared of iron removal from natural water by adhesion process and oxidation of two-valent iron.

Keywords: iron removal; deep-bed filtration; adsorption; adhesion; deposition; aging; oxidation; detachment.

Фільтрування природних вод с високим содержанием железа [1,2] имеет много общего с традиционным фильтрованием малоконцентрированной суспензии [3,4]. Вместе с тем, между ними существуют и принципиальные различия, что связано с наличием в первом случае дополнительного загрязнения в ионной форме, инициирующего развитие адсорбционного процесса. Отличительной особенностью

поведения осадка из железистых соединений является «старение», одно из важных проявлений которого заключается в сравнительно быстром увеличении его прочности [5]. Следует подчеркнуть активную роль осадка в удалении ионного и окисленного железа. Он с одной стороны интенсифицирует извлечение двухвалентного железа из раствора, а с другой стороны тормозит отложение гидролизованного трехвалентного железа в порах загрузки. Эффективность обезжелезивания воды и выбор расчетной методики существенно зависят от относительного вклада в него адсорбционного и адгезионного механизмов.

Отмеченные вопросы стали предметом теоретического анализа в данной статье. В качестве базовой используется заимствованная из работы [6] математическая модель, которая фактически представляет собой отдельный, осветлительный блок общей модели. Указанный блок включает две взаимосвязанные составляющие. Первая описывает баланс адсорбированных и свободных ионов Fe^{2+} и имеет следующий вид

$$n_e \frac{\partial C_i}{\partial t} + V \frac{\partial C_i}{\partial z} = -K_a C_i - K_s C_i, \quad (1)$$

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = K_a C_i - K_d S_i, \quad (2)$$

$$z = 0, \quad C_i = C_{i0}; \quad t = 0, \quad S_i = S_i^0. \quad (3)$$

Вторая характеризует динамику гидроксида железа $Fe(OH)_3$ во взвешенном и осажденном состояниях, а именно,

$$V \frac{\partial C_h}{\partial z} + \frac{\partial S_h}{\partial t} = K_s C_i, \quad (4)$$

$$\frac{\partial S_h}{\partial t} = \alpha(S_m - S_h)C_h - \beta S_h + K_d S_i; \quad (5)$$

$$z = 0, \quad C_h = C_{h0}; \quad t = 0, \quad S_h = S_h^0. \quad (6)$$

Здесь C_i , C_h – концентрации Fe^{2+} и $Fe(OH)_3$ в жидкой фазе загрузки; S_i , S_h – то же в твердой фазе; n_e – эффективная пористость; V – постоянная скорость фильтрования; K_a – константа скорости адсорбционного процесса; K_s , K_d – константы реакций окисления железа в растворе и твердой фазе; C_{i0} , C_{h0} – концентрации Fe^{2+} и $Fe(OH)_3$ в исходной воде; α_0 – приведенный коэффициент скорости прилипания взвешенных частиц гидроксида; β – коэффициент скорости отрыва осажденных частиц гидроксида; S_m – предельная концентрация осажденного железа; S_i^0 , S_h^0 – постоянные начальные концентрации Fe^{2+} и $Fe(OH)_3$ в твердой фазе. Гидравлические аспекты действия слоя загрузки отражены в фильтрационном блоке и в данной работе не рассматриваются.

Обобщение модели (1)-(6) достигается благодаря введению безразмерных переменных и параметров: $\bar{C}_{i,h} = C_{i,h} / C_0$, $\bar{S}_{i,h} = S_{i,h} / S_m$, $\bar{z} = z / L$, $\bar{t} = Vt / (n_0 L)$, $\bar{K}_{a,s} = LK_{a,s} / V$, $\bar{K}_d = n_0 LK_d / V$, $\bar{\alpha}_0 = n_0 LC_0 \alpha_0 / V$, $\bar{\beta} = n_0 L\beta / V$, $\bar{n}_e = n_e / n_0$, $\psi = S_m / (n_0 C_0)$, $\bar{S}_{i,h}^0 = S_{i,h}^0 / S_m$, $C_0 = C_{i0} + C_{h0}$, L – высота загрузки, n_0 – пористость чистой загрузки. Тогда указанная модель несколько упрощается и будет

$$\bar{n}_e \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{z}} = -(\bar{K}_a + \bar{K}_s) \bar{C}_i, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \bar{S}_i}{\partial \bar{t}} = \frac{\bar{K}_a}{\psi} \bar{C}_i - \bar{K}_d \bar{S}_i, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_h}{\partial \bar{z}} + \psi \frac{\partial \bar{S}_h}{\partial \bar{t}} = \bar{K}_s \bar{C}_i, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \bar{S}_h}{\partial \bar{t}} = \bar{\alpha}_0 (1 - \bar{S}_h) \bar{C}_h - \bar{\beta} \bar{S}_h + \bar{K}_d \bar{S}_i; \quad (10)$$

$$\bar{z} = 0, \quad \bar{C}_i = \bar{C}_{i0}; \quad \bar{C}_h = \bar{C}_{h0}; \quad (11)$$

$$\bar{t} = 0, \quad \bar{S}_i = \bar{S}_i^0; \quad \bar{S}_h = \bar{S}_h^0. \quad (12)$$

Строго решить математическую задачу (7)-(12) пока не удастся. Тем не менее, были выведены точные зависимости для концентраций иммобилизованного во входном сечении загрузки железа, с помощью которых сделаны некоторые важные оценки. Более того, вследствие простоты кинетических уравнений оказалось возможным, полагая в них коэффициенты переменными, получить более общие аналогичные зависимости. Особого внимания заслуживает монография [6], так как в ней обстоятельно изложены результаты физического и математического моделирования фильтрации подземных вод с большим количеством железа и сформулированы 12 допущений, позволивших, в частности, рассматриваемый блок представить в виде (1)-(6). Однако не все из них достаточно обоснованы. Так известно, что сорбционная емкость загрузки по отношению к ионам Fe^{2+} растет соразмерно с накоплением осадка, а поэтому логично считать параметр адсорбции K_a переменным, допуская возможность его изменения в широких пределах. Из физических соображений и ввиду отсутствия подходящей эмпирической информации о развитии адсорбционного процесса в условиях интенсивного отложения в поровом пространстве частиц $Fe(OH)_3$ для K_a выбрана линейная форма зависимости от концентрации осаждаемого железа, то есть

$$K_a = K_{as} S_h. \quad (13)$$

Также опытным путем установлено, что со временем прочность осадка вследствие полимеризации значительно возрастает и соответственно уменьшается его отрыв. Тем самым с одной стороны усиливается защитная

способность загрузки, а с другой стороны, ускоренно растут потери напора в ней, и осложняется промывка фильтра. В рамках принятой модели оправдано считать коэффициент β заданной функцией от времени, так что

$$\beta(t) = \beta_0 \cdot f_d(t), \quad (14)$$

где β_0 – значение β для «свежего» осадка. Теперь с учетом (13), (14) и приняв $\bar{K}_{as} = LS_m K_{as} / V$, иммобилизацию железа на входе в загрузку можно более обоснованно с физической точки зрения описать с помощью следующей системы уравнений

$$\frac{d\bar{S}_{i0}}{d\bar{t}} = \frac{\bar{K}_{as}\bar{C}_{i0}}{\psi} \bar{S}_{h0} - \bar{K}_d \bar{S}_{i0}, \quad (15)$$

$$\frac{d\bar{S}_{h0}}{d\bar{t}} = \bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} (1 - \bar{S}_{h0}) - \bar{\beta}(\bar{t}) \bar{S}_{h0} + \bar{K}_d \bar{S}_{i0} \quad (16)$$

и начальных условий

$$\bar{t} = 0, \quad S_{i0} = S_{i0}^0; \quad S_{h0} = S_{h0}^0, \quad (17)$$

где \bar{S}_{i0}^0 , \bar{S}_{h0}^0 – заданные относительные входные концентрации иммобилизованного в ионной и окисленной формах железа. Численное решение задачи (15)-(17) несложно получить, используя общедоступный вычислительный ресурс, например, стандартные пакеты программ математического анализа (Mathcad, Matlab и пр.). Точно же решить данную задачу удастся, если учитывать два вышеупомянутых эффекта отдельно. Сначала полагается $\beta = const$. Тогда выражения для искомых концентраций будут

$$\bar{S}_{i0}(\bar{t}) = \frac{1}{\bar{K}_d} \left[\lambda_0 \bar{K}_{as} \bar{C}_{i0} + \chi_1 (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta} + \lambda_1) e^{\lambda_1 \bar{t}} + \chi_2 (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta} + \lambda_2) e^{\lambda_2 \bar{t}} \right], \quad (18)$$

$$\bar{S}_{h0}(\bar{t}) = \chi_1 e^{\lambda_1 \bar{t}} + \chi_2 e^{\lambda_2 \bar{t}} - \lambda_0. \quad (19)$$

Здесь

$$\lambda_{1,2} = -\frac{\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta} + \bar{K}_d}{2} \pm \sqrt{\frac{(\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta} + \bar{K}_d)^2}{4} - \bar{K}_d \left(\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta} - \frac{\bar{K}_{as} \bar{C}_{i0}}{\psi} \right)},$$

$$\lambda_0 = \frac{\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0}}{\bar{K}_{as} \bar{C}_{i0} - \bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} - \bar{\beta}}, \quad \chi_1 = \frac{\bar{K}_d \bar{S}_{i0}^0 - (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}) \bar{S}_{h0}^0 + \bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} - \lambda_2 (\bar{S}_{h0}^0 + \lambda_0)}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

$$\chi_2 = \frac{\lambda_1 (\bar{S}_{h0}^0 + \lambda_0) - \bar{K}_d \bar{S}_{i0}^0 + (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}) \bar{S}_{h0}^0 - \bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0}}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

В частном случае инертного по отношению к ионам Fe^{2+} осадка зависимости (18), (19) упрощаются к виду

$$\bar{S}_{i0}(\bar{t}) = \frac{\bar{K}_d \bar{C}_{i0}}{\psi \bar{K}_d} (1 - e^{-\bar{K}_d \bar{t}}) + \bar{S}_{i0}^0 e^{-\bar{K}_d \bar{t}}, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_{h0}(\bar{t}) = & \frac{1}{\psi} \left[\frac{\psi \bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{K}_a \bar{C}_{i0}}{\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}} - \frac{\bar{K}_a \bar{C}_{i0} - \psi \bar{K}_d \bar{S}_{i0}^0}{\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta} - \bar{K}_d} e^{-\bar{K}_d \bar{t}} + \right. \\ & \left. + \left(\psi \bar{S}_{h0}^0 - \frac{\psi \bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{K}_a \bar{C}_{i0}}{\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}} + \frac{\bar{K}_a \bar{C}_{i0} - \psi \bar{K}_d \bar{S}_{i0}^0}{\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta} - \bar{K}_d} \right) e^{-(\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}) \bar{t}} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Влияние старения осадка на процесс коагуляции загрузки предлагается оценивать при произвольной функции $\bar{\beta}(\bar{t})$ с использованием следующей строгой общей зависимости

$$\begin{aligned} \bar{S}_{h0}(\bar{t}) = & \bar{S}_{h0}^0 \cdot \exp \left(-\bar{\alpha}_0 \bar{t} - \int_0^{\bar{t}} \bar{\beta}(\tau) d\tau \right) + \int_0^{\bar{t}} \left[\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \frac{\bar{K}_a \bar{C}_{i0}}{\psi} + \left(\bar{K}_d \bar{S}_{h0}^0 - \frac{\bar{K}_a \bar{C}_{i0}}{\psi} \right) e^{-\bar{K}_d \xi} \right] \times \\ & \times \exp \left[\bar{\alpha}_0 (\xi - \bar{t}) + \int_{\bar{t}}^{\xi} \bar{\beta}(\tau) d\tau \right] d\xi. \end{aligned} \quad (22)$$

Полезна также кинетическая составляющая осветлительного блока. Она позволяет легко устанавливать пределы, в которых допустимо пренебрегать адгезионным механизмом удаления железа из воды, и, как следствие, применять для расчетов существенно более простые зависимости и уравнения. Для этого рекомендуется предварительно сопоставить вклад в формирование осадка адгезии взвешенных частиц $Fe(OH)_3$ и реакции окисления адсорбата в форме Fe^{2+} . Формально такое сравнение можно сделать с использованием функционального параметра $G(\bar{t})$, представляющего собой отношение скоростей указанных процесса и реакции, так что

$$G(\bar{t}) = \frac{\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} [1 - \bar{S}_{h0}(\bar{t})]}{\bar{K}_d \bar{S}_{i0}(\bar{t})}, \quad (23)$$

причем концентрации \bar{S}_{i0} , \bar{S}_{h0} выражаются зависимостями (20), (21).

Количественный анализ выполнялся, чтобы реально оценить значимости, во-первых, двух эффектов, связанных с осадком из железистых соединений, во-вторых, двух путей его формирования. Предметом расчетов стали относительные величины: исходные концентрации иммобилизованного железа в ионной (\bar{S}_{i0}) и окисленной (\bar{S}_{h0}) формах, а также специально введенный параметр G . При этом были зафиксированы следующие значения безразмерных модельных параметров: $\bar{\alpha}_0 = \bar{\beta} = 0.0015$, $\bar{K}_a = 8$, $\bar{K}_s = 0.2$, $\bar{K}_d = 0.003$, $\bar{S}_{i0}^0 = 0$, $\bar{S}_{h0}^0 = 0.02$, $\psi = 3000$. Подбирались эти параметры на основе экспериментальных данных о характерных диапазонах их изменения применительно к условиям работы водозаборных скважин [6]. Поскольку фактически концентрация \bar{S}_{h0} меняется от \bar{S}_{h0}^0 до 1, то принимая среднее значение \bar{S}_{h0} и учитывая (13), можно положить $\bar{K}_{as} = 16$.

В первую очередь рассчитывалось быстро растущее со временем содержание осадка на входе в загрузку с использованием формул (19) при его активности по отношению к ионам Fe^{2+} и по (21) при его пассивности. Полученные таким образом результаты представлены на рис.1 в виде семейства кривых зависимости $\bar{S}_{h0}(\bar{t})$, которые отвечают трем значениям \bar{C}_{h0} (1; 0,75; 0.25). Отсюда видно, что динамика осадка при принятом в базовой модели упрощенном описании адсорбционного процесса ($K_a = const$) удовлетворительно согласуется с динамикой осадка при уточненном его описании (13) только, если именно адгезия частиц гидроксида определяет удаление железа из воды ($\bar{C}_{h0}=0.75$, кривые 2 и 4). В ином случае (кривые 1 и 5) следует или корректировать исходную модель, или, по крайней мере, тщательно подбирать значение константы K_a .

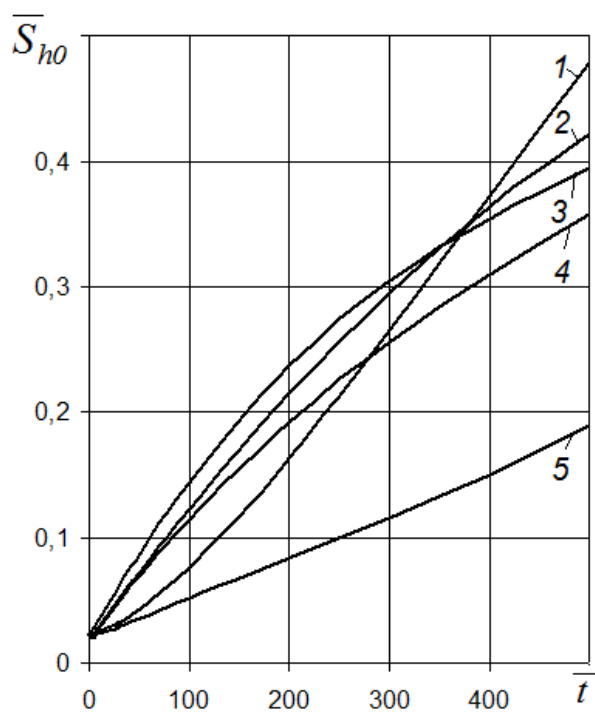


Рис.1. Рост относительной концентрации осажженного железа на входе в загрузку со временем: **1,5** – $\bar{C}_{h0} = 0.25$; **2,4** – $\bar{C}_{h0} = 0.75$; **3** – $\bar{C}_{h0} = 1$; **1-3** – $\bar{K}_a = 8$; **3-5** – $\bar{K}_{as} = 16$

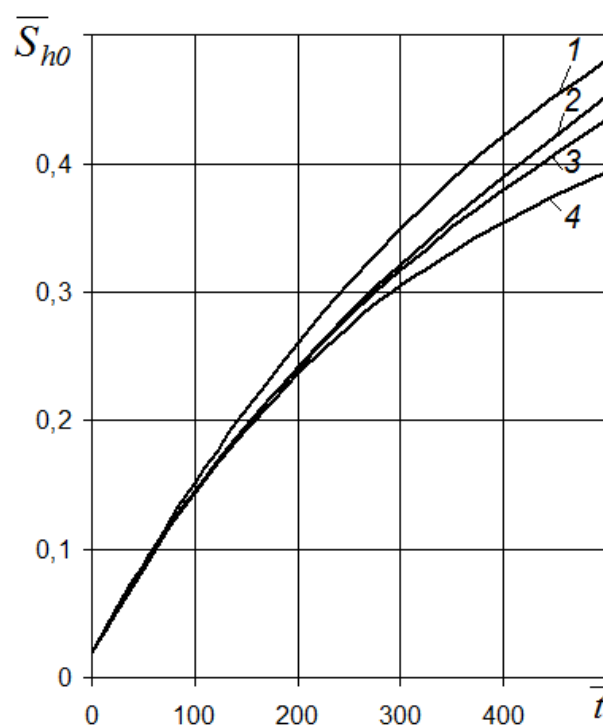


Рис.2. Рост относительной концентрации осажженного железа на входе в загрузку со временем: **1** – $\bar{\beta} = 5 \cdot 10^{-4}$; **2** – $\bar{\beta}(\bar{t})$; **3** – $\bar{\beta}_c$; **4** – $\bar{\beta} = 1.5 \cdot 10^{-3}$

Для выявления позитивной роли старения осадка в обезжелезивании воды рассчитывалось нарастание концентрации \bar{S}_{h0} со временем при разных способах задания коэффициента $\bar{\beta}$. Ввиду отсутствия подходящей экспериментальной информации принято, что в течение расчетного периода

указанный коэффициент вследствие консолидационного процесса уменьшился линейным образом втрое, так что

$$\bar{\beta}(\bar{t}) = 1.5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6} \bar{t} \quad (24)$$

и на конечный момент времени ($\bar{t} = 500$) достиг значения $5 \cdot 10^{-4}$. Естественно, что при этом качество фильтрата улучшится. Вместе с тем следует помнить и о сопутствующих старению осадка его упрочению и повышению потерь напора, что может иметь серьезные негативные последствия для работы водоочистного фильтра. Расчеты \bar{S}_{h0} при переменном $\bar{\beta}$ проводились по формуле (22) с учетом (24). Также использовались и осредненные на каждом расчетном шаге значения $\bar{\beta}$. Кривые роста входной концентрации осажденного железа показаны на рис.2. В целом расхождение расчетных кривых незначительно. Привлечение же осредненных значений $\bar{\beta}_c$ дает возможность достаточно надежно учитывать эффект консолидации осадка при прогнозах содержания железа в разных фазах загрузки без усложнения формализации отрыва осадка.

Важное значение для расчетов технологического процесса физико-химического обезжелезивания имеет соотношение между исходными концентрациями ионного и окисленного железа. Существующие инженерные методики [6-8] дают надежные результаты в случаях, если $C_{i0} \gg C_{h0}$ и $C_{h0} \gg C_{i0}$. Особенно просто выполняются вычисления в первом случае, когда адгезия взвешенных частиц $Fe(OH)_3$ ввиду малости их содержания оказывается несущественной. Выяснить правомочно ли пренебрежение указанным процессом в конкретной ситуации позволяют расчеты параметра G . В данной работе они выполнялись при разных значениях \bar{C}_{h0} (0,1; 0,3; 0,5). Соответствующие им кривые $G(\bar{t})$ изображены на рис.3 и свидетельствуют, что при достаточно длительной работе фильтра значимость адгезионного механизма нивелируется, если в необработанной воде преобладало двухвалентное железо.

Выводы

1. Образующийся в загрузке фильтра обезжелезивания природной воды осадок способен сорбировать значительное количество ионов железа. Поэтому параметр адсорбции K_a в общем случае является переменным. Вместе с тем, есть основания принимать его при моделировании технологического процесса постоянным ввиду быстрого накопления осадка вблизи входного сечения загрузки.

2. «Старение» осадка с одной стороны обеспечивает лучшее качество водоочистки, а с другой – за счет его меньшего отрыва обуславливает ускоренный рост гидравлического сопротивления загрузки и затрудняет ее промывку. В расчетах осветлительного действия фильтра это явление может

быть учтено путем аккуратного осреднения коэффициента скорости отрыва осадка в пределах расчетного периода.

3. Существующие инженерные методы расчета контактного обезжелезивания воды пригодны при существенно различающихся концентрациях ионного и окисленного железа в исходной воде. Предложен специальный параметр, который позволяет оценивать вклад адгезионного процесса в удаление железа и, следовательно, правомерность использования существенно более простой расчетной методики.

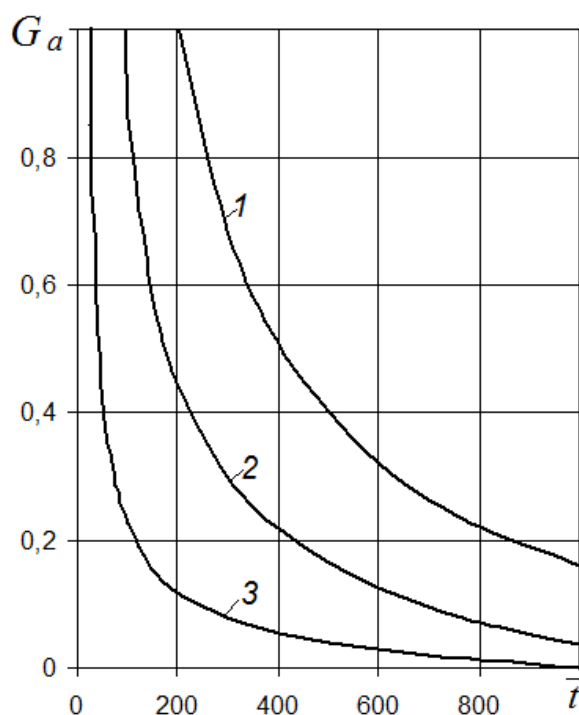


Рис.3. Зависимость $G_a(\bar{t})$:

1 – $\bar{C}_{h0} = 0.5$; **2** – $\bar{C}_{h0} = 0.3$; **3** – $\bar{C}_{h0} = 0.1$

Список литературы

1. *Николадзе Г.И.* Обезжелезивание природных вод. – Москва: Стройиздат, 1978. – 160 с.
2. *Орлов В.О.* Знезалізнення підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням. – Рівне: НУВГП, 2008. – 158 с.
3. *Минц Д.М.* Теоретические основы технологии очистки воды. – Москва: Стройиздат, 1964. – 156 с.
4. *Mc Dowell-Boyer L.M., Hunt I.R., Sitar N.* Particle transport through porous medium // *Water Resour.Res.* – 1986. – 22, № 13. – P.1901-1921.
5. *Dousma J., Bruyn P.L. de.* Hydrolysis-precipitation studies of iron solution. II. Aging studies and the model for precipitation from Fe(III) nitrate solutions // *J.Colloid Interface Sci.* – 1978. – 64, № 1. – P.154-170.

6. *Тугай А.М., Олійник О.Я., Тугай А.А.* Продуктивність водозабірних свердловин в умовах кольматажу. – Харків: ХНАМГ, 2004. – 240 с.

7. *Поляков В.Л.* Расчет контактного обезжелезивания подземных вод // Водочистка, водоподготовка, водоснабжение. – 2014. – 28, №7. – С.41-49.

8. *Поляков В.Л.* К расчету физико-химического обезжелезивания аэрированной природной воды фильтрованием // Доп.НАН України. – 2013. – № 12. – С.53-61.

Надійшло до редакції 10.05.2014