

А. О. ШКОП, С. С. КУЛІНІЧ, А. С. БОСЮК, О. В. ШЕСТОПАЛОВ, Д. І. НЕЧИПОРЕНКО

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ. ПЕРСПЕКТИВИ ТА ПРАКТИЧНИЙ АСПЕКТ

У статті розглянуто дослідження способів знезалізнення води, що є актуальним завданням у галузі водопідготовки, оскільки підвищена концентрація заліза у воді призводить до її непридатності для пиття та використання в промисловості. Актуальність теми обумовлена необхідністю покращення якості води, що використовується у виробничих процесах, та зменшення її негативного впливу на навколишнє середовище. Одним із основних етапів процесу очищення води є аерація, що сприяє окисленню двовалентного заліза (Fe^{2+}) до тривалентного (Fe^{3+}), що в свою чергу змінює колір води на більш виражений жовтий. Вода після аерації набуває специфічних характеристик, таких як зміна рН, що є важливим фактором для подальших стадій очищення. Зокрема, рН змінюється з 5,92 до 7,72, що є свідченням утворення гідроксиду заліза тривалентного та часткової декарбонізації води. У роботі проаналізовано декілька варіантів застосування різних реагентів. Один з варіантів включає використання гашеного вапна ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) і сірчанокислого алюмінію ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) для коагуляції, що забезпечує утворення осаду і освітлення води, а також підвищення швидкості осадження (до 2,7 мм/с). Інший варіант передбачає використання хлориду заліза (FeCl_3), який ефективно утворює пластівці, що агрегуються за допомогою неіоногенного біофлокулянту. Дослідження показали, що поєднання коагулянтів та флокулянтів забезпечує більш ефективне очищення води, проте можуть виникати проблеми з неповним видаленням іонів заліза та необхідністю додаткових фільтраційних процесів. У разі перевитрати флокулянтів може виникнути ризик підвищення залишкових концентрацій реагентів у воді, що небезпечно для здоров'я людини. Для усунення цих проблем було запропоновано використання вапна після коагулянтів для підвищення рН до оптимальних значень для флокуляції та зменшення концентрації сульфат-іонів. З огляду на практичні аспекти застосування методів очищення води, запропоновано використання безперервної схеми знезалізнення, що включає тонкошаровий відстійник для ефективного відділення агрегатів пластівців від очищеної води. Тонкошарові відстійники показали високу ефективність очищення завдяки інтенсифікації процесу відстоювання. Використання таких відстійників в реконструкції існуючих очистних споруд дозволяє значно покращити якісно-кількісні показники їх роботи.

Ключові слова: знезалізнення води, тонкошаровий відстійник, згущений осад, касетна конструкція, флокуляція, коагуляція, очищення води, екологія.

A. O. SHKOP, S. S. KULINICH, A. S. BOSIUK, O. V. SHESTOPALOV, D. I. NECHYPORENKO

RESEARCH OF WATER DEIRONING METHODS. PROSPECTS AND PRACTICAL ASPECTS

The article discusses the study of water deironing methods, which is an urgent task in the field of water treatment, since the increased concentration of iron in water makes it unsuitable for drinking and industrial use. The relevance of the topic is due to the need to improve the quality of water used in production processes and reduce its negative impact on the environment. One of the main stages of the water treatment process is aeration, which promotes the oxidation of ferrous iron (Fe^{2+}) to trivalent iron (Fe^{3+}), which in turn changes the color of the water to a more pronounced yellow. After aeration, water acquires specific characteristics, such as a change in pH, which is an important factor for further purification stages. In particular, the pH changes from 5.92 to 7.72, which is evidence of the formation of trivalent iron hydroxide and partial decarbonization of water. The paper analyzes several options for using different reagents. One of the options includes the use of slaked lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) for coagulation, which ensures the formation of sediment and clarification of water, as well as an increase in the sedimentation rate (up to 2.7 mm/s). Another option involves the use of ferric chloride (FeCl_3), which effectively forms flakes that aggregate with the help of a non-ionic bioflocculant. Studies have shown that the combination of coagulants and flocculants provides more effective water treatment, but there may be problems with incomplete removal of iron ions and the need for additional filtration processes. If flocculants are overused, there may be a risk of increased residual concentrations of reagents in the water, which is dangerous to human health. To eliminate these problems, it was proposed to use lime after coagulants to increase the pH to optimal values for flocculation and reduce the concentration of sulfate ions. Taking into account the practical aspects of the application of water treatment methods, it is proposed to use a continuous deferrization scheme, including a thin-layer settler for the effective separation of flake aggregates from treated water. Thin-layer sedimentation tanks have shown high treatment efficiency due to the intensification of the sedimentation process. The use of such settling tanks in the reconstruction of existing treatment facilities can significantly improve the qualitative and quantitative indicators of their operation.

Keywords: water deferrization, thin-layer settler, thickened sludge, cassette design, flocculation, coagulation, water treatment, ecology.

Вступ. У глибинних свердловинних водах концентрація заліза часом буває найвищою. У підземних водах з малими значеннями рН і з низьким вмістом розчиненого кисню може спостерігатися концентрація заліза до кількох десятків міліграмів в 1 л. В районах же залягання сульфатних руд і зонах молодого вулканізму концентрації заліза може досягати сотень міліграмів на літр.

Залізо переважно присутнє у двовалентному стані, зазвичай у вигляді розчиненого бікарбонату – $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Зустрічаються також карбонатна (FeCO_3), сульфатна (FeSO_4) і сульфідна (FeS) форми розчинених сполук двовалентного заліза. У тривалентному стані розчинене залізо зустрічається

вкрай рідко у вигляді сульфатів ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) або розчинних органічних комплексів.

Окислення двовалентного заліза (Fe^{2+}) киснем, що міститься у воді, відбувається повільно. Його швидкість залежить від величини рН середовища і досягає прийнятної для практичних цілей при значенні рН > 8. Для прикладу, в замкнутій системі (без доступу повітря) двовалентне залізо (Fe^{2+}) повністю окислюється близько 24 годин, а у відкритій системі протягом 4-6 годин. Тому для інтенсифікації процесу окислення заліза вдаються до підлужування води, її перемішування, аерації, обробки хлором або будь-яким іншим окислювачем. Цю стадію можна назвати стадією попередньої підготовки води для знезалізнення.

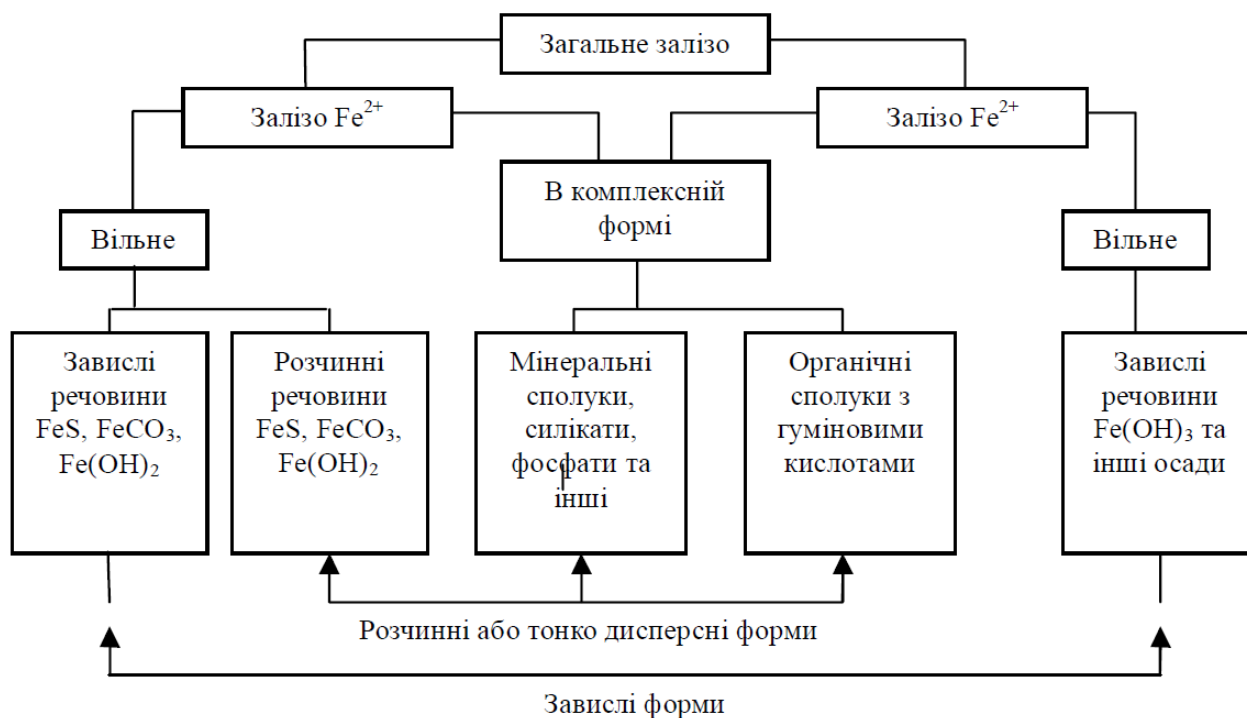


Рис. 1 – Різновиди заліза у поверхневих і підземних водах

Аналіз літератури. Автори [1] досліджували проблему охорони водних ресурсів та впливу забруднюючих речовин, що потрапляють у поверхневі та підземні води внаслідок господарської діяльності. Зокрема, унаслідок видобутку залізної руди відкритим і закритим способами утворюється значна кількість кар'єрних вод, збагачених сполуками заліза, нафтопродуктами, сульфатами, хлоридами та завислими частками, що потребують ефективних методів очищення. У роботі [2] розглянуто підходи до знезалізнання високомінералізованих вод із одночасним зменшенням жорсткості. Більше половини експлуатаційних запасів підземних вод в Україні містять підвищену концентрацію заліза. Надлишковий вміст заліза у воді викликає ряд негативних наслідків, зокрема, надає їй металевий присмак, спричиняє каламутність, зміну кольору, появу неприємного запаху, а також призводить до заростання водорозподільних мереж. У промисловості така вода є непридатною для використання, що створює проблеми в паперовій, текстильній, харчовій, хімічній та інших галузях. Крім того, залізовмісні колоїдні сполуки можуть сорбувати важкі метали та радіонукліди, що становить загрозу для здоров'я людини. Норма вмісту заліза у воді, згідно ДСанПіН 2.2.4-171.10 «Гігієнічні вимоги до води питної призначеної для споживання людиною» – для водопровідної питної води не більше 0,2-1,0 мг/л, з колодязів та каптажів не більше 1,0 мг/л та для фасованої, з пунктів розливу та бюветів – не більше 0,2 мг/л [3].

Залізо існує у воді як у розчиненому, так і в колоїдному або завислому станах (рис. 1). Джерелом заліза в артезіанських водах є природні процеси розчинення залізовмісних мінералів. У підземних водах, де вміст кисню обмежений, залізо здебільшого присутнє у вигляді двовалентних сполук, таких як гідрокарбонат заліза (II) та сульфат заліза (II). За наявності кисню Fe^{2+} поступово окислюється до Fe^{3+} , який утворює нерозчинні гідроксиди заліза, що випадають в осад. Цей процес відіграє ключову роль у природному самоочищенні вод, а також є основою багатьох методів знезалізнання [4].

У підземних водах залізо переважно міститься у формі бікарбонату двовалентного заліза. Якщо водоносний горизонт отримує підживлення від річкових або болотних вод, можливе утворення органічних комплексів заліза. При значеннях $\text{pH} > 4,5$ залізо (II) поступово окислюється до залізо (III) і осаджується у вигляді гідроксиду заліза, причому ефективність цього процесу зростає зі збільшенням рівня pH . Осадження є найпростішим і найпоширенішим способом виділення грубих домішок зі стічних вод, які під дією сили тяжіння осідають на дно відстійника або спливають на його поверхню [5].

Досвід експлуатації більшості станцій знезалізнання вод свідчить, що залишкова концентрація заліза у воді після чотирьох годин відстоювання становить 20-50 мг/л [6].

Для видалення заліза з води використовують як реагентні, так і безреагентні методи [7]. Вибір

конкретного методу знезалізнення залежить від кількості та форми існування заліза, складу води та потужності водоочисної станції.

До існуючих методів знезалізнення води відносяться: окислення за допомогою хімічних реагентів (сполуки озону, хлору, перманганату калію, перекису водню) [8, 9], каталітичне окислення з використанням фільтрувальних матеріалів [10, 11], мембранні методи та іонний обмін.

У процесі знезалізнення води гідроліз іонів заліза є небажаним, оскільки нерозчинні у воді гідроксиди заліза (II) та заліза (III) можуть спричиняти отруєння іоніту та блокування його пор [12]. Присутність нерозчинних сполук заліза у воді може спричинити шлунково-кишкові розлади та зміну органолептичних властивостей води, що впливає на її санітарно-гігієнічну якість. Також, може спричинити розвиток різних захворювань, оскільки залізо накопичується в органах і тканинах, таких як суглоби, печінка, ендокринні залози та серце, досягаючи токсичних концентрацій.

Тому, для ефективного знезалізнення води необхідно враховувати не лише технологічні аспекти процесу, а також його вплив на здоров'я людини. Високий вміст нерозчинних сполук заліза може спричинити шлунково-кишкові розлади та накопичення металу в органах, що зумовлює необхідність застосування ефективних методів очищення. У промислових підприємствах ця проблема вирішується шляхом використання таких технологій знезалізнення:

1. *При вмісту заліза до 3 мг/л і продуктивності до 1000 м³/добу* застосовується метод фільтрування на каркасних фільтрах. Суть методу полягає в тому, що б перевести залізо (II) в залізо (III), яке осідає на намівному патроні. В процесі фільтрування на самому початку вирішальну роль відіграє відмінність у зарядах керамічного патрона, іонів заліза (II) і пластівців заліза (III).

На початку процесу йде наростання шару гідроксиду заліза на патроні фільтра, при цьому відбуваються як хімічні, так і фізичні процеси. Поступове закупорювання пор фільтрувальної перегородки характеризується досягненням певного співвідношення об'єму твердих частинок, затриманих у порах, до об'єму самих пор. При повному закупорюванні закінчується перша стадія процесу і починається друга – утворення початкового шару осаду. На цьому етапі завершується процес зарядки фільтра і починається фільтрування з метою знезалізнення води.

2. *При вмісту заліза до 5 мг/л* можна застосовувати метод «сухої фільтрації». Суть методу полягає в тому, щоб фільтрувати повітряно-водяну емульсію через незатоплене зернисте завантаження шляхом утворення в ньому вакууму або шляхом нагнітання великих кількостей повітря з подальшим відсмоктуванням з піддонного простору.

Особливістю процесу є утворення дегідратованої

плівки на зернах завантаження (пісок, керамзит, антрацит, вініпласт, полістирол, поліметилметакрилат та ін.), яка складається з магнетиту, сидериту, гетиту і гематиту. Ці сполуки характеризуються щільною структурою і об'ємом у 4-5 рази меншим, ніж об'єм плівки з гідроксиду заліза.

3. *При вмісту заліза від 5 до 10 мг/л* слід застосовувати метод спрощеної аерації з одноступінчастим фільтруванням. При цьому методі передбачається як напірний, так і безнапірний варіант фільтрування, залежно від необхідної продуктивності. Метод ґрунтується на тому самому принципі знезалізнення, що й метод «сухої фільтрації» – на зернистій поверхні утворюється каталітична плівка з іонів та оксидів дво- і тривалентного заліза. Процес знезалізнення з утворенням плівки є гетерогенним автокаталітичним процесом, в результаті якого забезпечується безперервне оновлення плівки як каталізатора безпосередньо під час роботи фільтра.

4. *При вмісту заліза від 10 до 20 мг/л* застосовується метод аерації з двоступеневим фільтруванням. Сутність процесу аналогічна вищеописаній. На поверхні завантаження утворюється мономолекулярний шар, що складається з кульових молекул гідроксиду заліза та інших сполук, як заліза (III), так і заліза (II).

Внаслідок своєї гарної адсорбційної здатності, високої питомої поверхні і наявності великої кількості зв'язаної води (до 20%), така плівка являє собою дуже сильний адсорбент губчастої структури. Одночасно плівка є каталізатором окислення заліза (II), що надходить у завантаження.

В свою чергу, присутність у воді таких речовин, як аміак, сірководень, вільна вуглекислота, колоїдна кремнієва кислота, є «отрутами» для адсорбційної структури. Внаслідок того, що молекули цих речовин мають по парі вільних електронів, вони можуть брати участь в утворенні ковалентних зв'язків із поверхнею каталізатора, що за значних концентрацій цих сполук знижує активність поверхні.

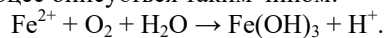
5. *При концентрації від 20 до 30 мг/л* – рекомендується метод із використанням вакуумно-ежекційних апаратів. Проходячи через повітря, залізо (II) окислюється, переходячи в окисне залізо з утворенням колоїду гідроксиду заліза, що коагулюється за pH = 6,8...7 і виділяється в осад у вигляді бурих пластівців.

Таким чином, загалом, традиційні методи знезалізнення води ґрунтуються на окисненні двовалентного заліза киснем повітря (аерація) та сильними окиснювачами (хлор, перманганат калію, перекис водню, озон) до тривалентного стану, з утворенням нерозчинного гідроксиду заліза (III), який згодом видаляється відстоюванням, з додаванням коагулянтів та флокулянтів або фільтрацією.

В процесі аерації кисень повітря окислює двовалентне залізо, при цьому з води видаляється вуглекислота, що прискорює процес окиснення і подальший гідроліз з утворенням гідроксиду заліза.

У процесі окислення на 1 мг Fe^{2+} витрачається 0,143 мг кисню (O_2), збільшується вміст вільної вуглекислоти (CO_2) на 1,6 мг/л, а лужність знижується на 0,036 ммоль/л.

Цей процес описується таким чином:



Швидкість цієї реакції в звичайних умовах невелика – час окислення киснем повітря двовалентного заліза в тривалентний стан буде близько сорока хвилин. У лужному середовищі хімічна рівновага в зазначеній вище реакції ще більше зміщується праворуч, зростає і швидкість реакції окислення завдяки видаленню з реагентного середовища іонів водню під час утворення з гідроксильними іонами молекул води. Тому за високих значень рН ($> 8,0$) основною формою існування заліза у воді є нерозчинний гідроксид заліза (III) – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який перебуває в суспендованій колоїдній формі.

Присутність у воді солей міді, а також контакт води з осадом $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який випав раніше, каталітично прискорюють процес окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Залежно від умов (значення рН, температура, наявність у воді окислювачів або відновників, їхня концентрація) окислення може передувати гідролізу, йти паралельно з ним або окисленню може піддаватися продукт гідролізу двовалентного заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Окислення заліза аерацією може проводитися наступними методами: фонтануванням (так звані бризкальні установки); душуванням, за допомогою інжектора, ежектора або компресора; барботацією (введенням стислого повітря в трубу).

Додавання у воду сильних окислювачів значно інтенсифікує процес окислення двовалентного заліза. Найширше для очищення води від заліза застосовується процес хлорування, що дає змогу також розв'язати проблему дезінфекції води, а найефективнішим виявляється – озонування. Внаслідок того, що, за винятком озону, інші окислювачі виявляються малоефективними щодо органічного заліза. Однак озонування є і найбільш дорогим методом, що вимагає великих витрат електроенергії. Крім того, практично завжди знезалізнення відбувається одночасно з видаленням з води марганцю, який окислюється значно важче, ніж залізо, і за більш високих значень рН. Озон (O_3) – один із найсильніших окислювачів. Одночасно зі знезараженням відбуваються процеси окислення двовалентних заліза і марганцю, знебарвлення води, а також її дезодорація і поліпшення органолептичних властивостей.

Стехіометрично можна визначити дозу озону на окислення двовалентного заліза за таким виразом:

$$\text{Доз} = 0,14 \cdot [\text{Fe}^{2+}],$$

де $[\text{Fe}^{2+}]$ – концентрація двовалентного заліза у вихідній воді, мг/л.

У звичайних умовах процес осадження колоїдних частинок гідроксиду тривалентного заліза (розмір частинок 1-3 мкм) при відстоюванні відбувається повільно. Укрупнення частинок і, отже, прискорення осадження досягають додаванням коагулянтів. Цього ж вимагає використання на очисних спорудах піщаних або антрацитових фільтрів, які не здатні затримувати дрібні частинки. Так само погано ці фільтри затримують органічне залізо.

Для видалення з води заліза, що міститься у вигляді колоїду гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ або у вигляді колоїдальних органічних сполук, наприклад, гуматів заліза, використовують коагулювання сульфатом алюмінію або оксихлоридом алюмінію, або залізним купоросом із додаванням хлору чи гіпохлориту натрію.

Як наповнювачі для фільтрів здебільшого використовують пісок, антрацит, сульфовугілля, керамзит, піролюзит, а також матеріали для фільтрів, оброблені каталізатором, який прискорює процес окиснення двовалентного заліза в тривалентне. Останнім часом дедалі більшого поширення набувають наповнювачі з каталітичними властивостями: Manganese Green Sand (MGS), Birm, MTM, МЖФ, тощо.

Робочий режим і обладнання для освітлення і коагуляції вихідної води обирають з огляду на характер і рівень вмісту забруднень. При цьому якщо необхідно одночасно підвищити лужність води і знизити її солеміст, процеси, що розглядаються, поєднують з вапнуванням.

Процес коагуляції досить складний і немає строгих стехіометричних співвідношень між дозою коагулянту та кількістю розчинених колоїдних речовин у вихідній воді. Тому дозу визначають методом пробного коагулювання.

В якості коагулянтів застосовують:

- сульфат алюмінію (глинозем)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ при рН води 6,5-7,5;

- сульфат заліза (залізний купорос)

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при рН води 4-10;

- хлорне залізо $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для води з рН = 4-10.

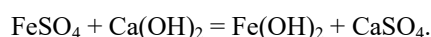
Для інтенсифікації процесу коагуляції у воду додатково вводять флокулянти (найпоширеніший з них поліакриламід). Флокулянти сприяють укрупненню осаду і прискорюють процес злипання колоїдних і зважених часток, що осідають.

Спрощена аерація. Метод заснований на здатності води, що містить двовалентне залізо і розчинений кисень, під час фільтрування через зернистий шар виділяти залізо на поверхні зерен завантаження, утворюючи каталітичну плівку з іонів і гідроксидів дво- і тривалентного заліза. Плівка активно інтенсифікує процес окислення і виділення сполук заліза з води.

Під час надходження у фільтр перших порцій води, що очищається, на початку процесу знезалізнення на поверхні наповнювача формується

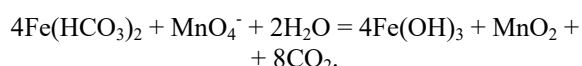
мономолекулярний шар сполук заліза (фізична адсорбція). Поверхневий шар хімічно активніший, ніж чистий наповнювач, що прискорює процес осадження заліза. Значення істинної поверхні плівки сполук заліза понад 200 м²/г, що визначає її властивості як сильного адсорбенту губчастої структури. Ця плівка одночасно служить катализатором окислення двовалентного заліза. Потрібно зазначити: низка домішок в очищуваній воді, таких як сірководень, вільна вуглекислота, колоїдна кремнієва кислота, аміак, помітно погіршують каталітичні властивості плівки.

За наявності заліза у воді у вигляді сульфату FeSO₄ аерація води не дає змоги провести її знезалізнєння: під час гідролізу розчиненої солі заліза утворюється кислота, яка знижує рН води до менш ніж 6,8, при цьому процес гідролізу майже припиняється. Для видалення з води кислоти потрібне її вапнування з осадженням погано розчинного гіпсу CaSO₄:



Після вапнування потрібні відстоювання і фільтрування води.

При обробці води перманганатом калію реакція окислення заліза з подальшим гідролізом протікає за наступним рівнянням:



За даним рівнянням на окислення 1 мг Fe²⁺ витрачається 0,71 мг (практично 1 мг) перманганату калію, а лужність води зменшується на 0,036 ммоль/л. СНіП 2.04.02-84* визначає розрахункову дозу перманганату калію (у перерахунку на 100%, мг/л) для окиснення заліза і марганцю за допомогою такого виразу:

$$\text{ДК}_{\text{MnO}_4} = [\text{Fe}^{2+}] + 2[\text{Mn}^{2+}],$$

де [Fe²⁺] – концентрація двовалентного заліза у вихідній воді, мг/л; [Mn²⁺] – концентрація двовалентного марганцю у вихідній воді, мг/л.

Для приготування робочих розчинів слід керуватися даними щодо розчинності перманганату калію у воді:

- за температури 20°C – 6,34 г KMnO₄ на 100 г води;

- за температури 60°C – 22,2 г KMnO₄ на 100 г води.

При спільному введенні в оброблювану воду перманганату калію і гіпохлориту натрію дози цих реагентів (у перерахунку на 100%, мг/л) можна визначити з рівнянь:

$$\text{ДК}_{\text{MnO}_4} = 0,2[\text{Fe}^{2+}] + 2[\text{Mn}^{2+}];$$

$$\text{Д}_{\text{NaOCl}} = 0,7[\text{Fe}^{2+}].$$

Порівняння рівнянь показує: спільне введення реагентів дає змогу економити до 80% перманганату калію. Введення цього реагенту перед подачею у воду

гіпохлориту натрію руйнує органічні речовини, що вступають у реакцію з хлором. У результаті утворюються продукти з різким запахом, наприклад, феноли. Якщо введення реагентів здійснити в іншій послідовності, то перманганат калію руйнуватиме утворені хлорпродукти.

Метою дослідження була розробка методу очищення води підземного джерела від іонів заліза. Для досягнення зазначеної мети в роботі необхідно було виконати такі завдання:

- проаналізувати особливості методів видалення заліза з води;
- провести лабораторні дослідження впливу коагулянтів і флокулянтів на видалення заліза;
- розробити безперервну схему очищення та знезалізнєння води.

Методика дослідження проби стічної води

Для досліджень було отримано пробу води зі свердловини із вмістом заліза 16,2 мг/л. З метою очищення води від сполук заліза був проведений підбір реагентів (коагулянту і флокулянтів).

На першому етапі досліджень проводилося аерування води атмосферним повітрям протягом 5 хвилин з дозріванням у відкритій ємності протягом 30-40 хв. До і після аерування проби проводили аерацію проби, вимірювання рН і здійснювали підбір реагентів для варіантів очищення.

Як реагенти використовували коагулянти – сульфат алюмінію, хлорид заліза в концентрації 10%. В якості флокулянту використовували неіоногенний флокулянт ТФН, аніонний флокулянт А-19 і катіонний флокулянт К-7.

Результати дослідження проби води

Під час аерування води протягом 5 хвилин з подальшим дозріванням, колір проби набуває більш вираженого жовтого кольору, що свідчить про окислення двовалентного заліза до тривалентного. З плином часу утворення осаду і освітлення води не спостерігається. Це пов'язано з тим, що залізо перебуває в колоїдному стані. До аерування рН проби становить 5,92 і рН = 7,72 після. Зміна рН пов'язана як з утворенням гідроксиду заліза тривалентного під час аерування, так і з частковою декарбонізацією і видаленням розчиненого СО₂, що утворюється під час розпаду гідрокарбонатів.

Додавання флокулянтів без коагулянтів не призводить до коагулювання домішок і утворення осаду. Підбір різних поєднань введення реагентів дав задовільні результати в таких варіантах:

Варіант 1. Додавання гашеного вапна Ca(OH)₂ у кількості 400 мг/л (утворюється суспензія вапна) з подальшою коагуляцією сірчаноокислим алюмінієм Al₂(SO₄)₃ у кількості 400 мг/л та додаванням поєднання неіоногенного й аніонного флокулянтів у кількості 0,2 г/л (4 мл 0,05% розчину флокулянту на 1 літр води) призводить до випадання сфлукуюваного осаду. Середня швидкість осадження флокул $V = 2,7$

мм/с.

Однак, введення сульфату алюмінію може призвести до залишкового вмісту іонів алюмінію у воді, які можуть чинити несприятливий вплив на здоров'я людини при систематичному вживанні води.

Варіант 2. Додавання хлориду заліза в кількості

200 мг/л призводить до утворення скоагульованих пластівців (рис. 2, а), які добре агрегуються неіоногенним біофлокулянтном (рис. 2, б) у кількості 0,1 г/л (2 мл 0,05% розчину флокулянта на 1 літр води). Пластівці перебувають у зваженому стані, потім частина спливає, а частина осідає (рис. 2, в).

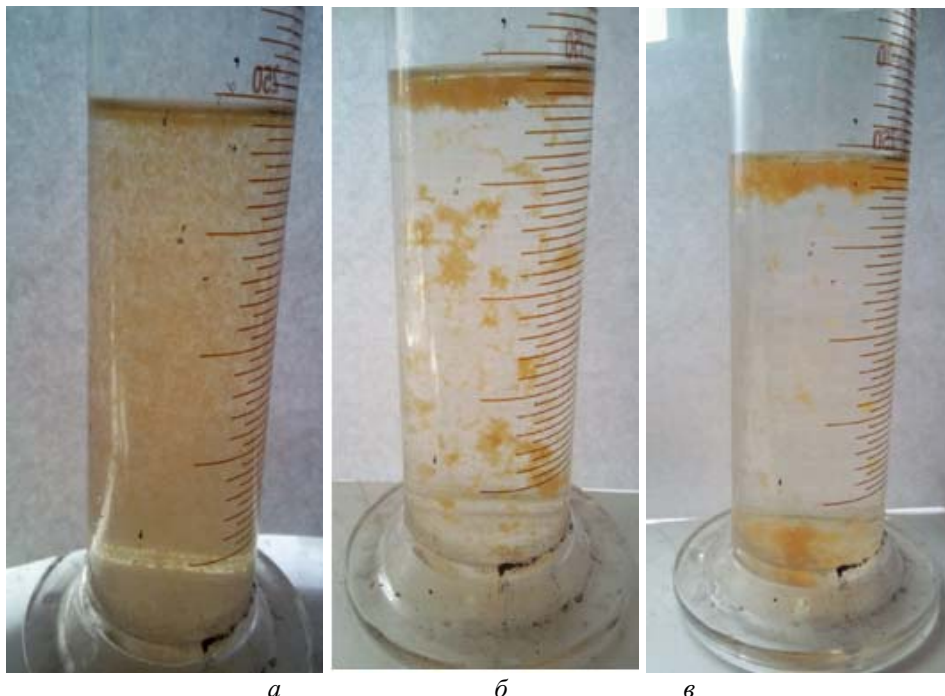


Рис. 2 – Фотографії процесу коагуляції та флокуляції аерованої проби води:

а – коагуляція в об'ємі води при введенні хлориду заліза; б – флокуляція утворених пластівців; в – результати відстоювання проби протягом години

Недоліком методу може бути неповне видалення іонів заліза за наявності сульфатів, а також він не дає змоги визначити оптимальну дозу флокулянтів. При перевитраті флокулянтів виникає ризик підвищення його залишкового вмісту вище нормативних показників для питної води. Крім того, реалізація цього способу вимагає використання фільтрувального обладнання для видалення гідроксидів заліза. У практиці знезалізнення широко використовують піщані фільтри, що пов'язано зі складністю процесу: фільтри працюють у періодичному режимі; потребують продування фільтрувального матеріалу повітрям для розпушення осаду і промивання та регенерації фільтра; додаткових відстійних споруд для осадження промивних вод з осадом і піском.

Процес повного осадження утворених агрегатів і подолання зазначених труднощів можливий у разі поєднання хлориду заліза з вапном за наступним варіантом.

Варіант 3. Після введення хлориду заліза за варіантом 2 до суміші додавали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у кількості 300 мг/л, перемішували з біофлокулянтном у кількості

0,05 г/л (1 мл 0,05% розчину флокулянта на 1 літр води). Середня швидкість осадження флокул становила $V = 5,6$ мм/с.

Фотографії скоагульованих флокул під мікроскопом представлені на рис. 3. Після аерації починають формуватися комплекси тривалентного заліза у вигляді первинних агрегатів – дрібних завислих пластівців (рис. 3, а, б), ріст яких візуально інтенсифікується введенням коагулянту (хлорид заліза). Утворюються вторинні агрегативні структури – збільшується кількість і розмір пластівців, проте їх розшарування і відділення від води вкрай повільне (рис. 2, а, рис. 3 в, г). Введення флокулянтів утворює згустки (агрегати третього порядку – оформлені флокули) гідроксиду заліза (рис. 2, б, рис. 3 г, д) внаслідок утворення місткового зв'язку між утвореними в процесі коагуляції пластівцями.

Введення додатково частинок вапна формує досить об'ємні флокули до 10-20 мм (рис. 3, е), які повністю з'єднуються з флокулами та зв'язують тонкодисперсні частинки суспензії (рис. 3 є, ж).

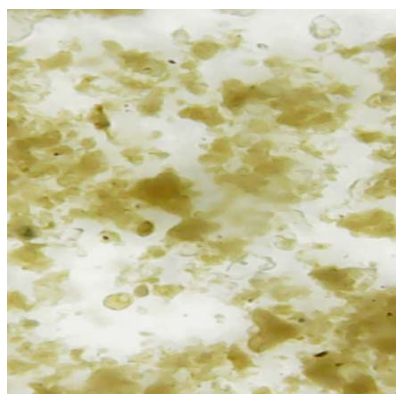
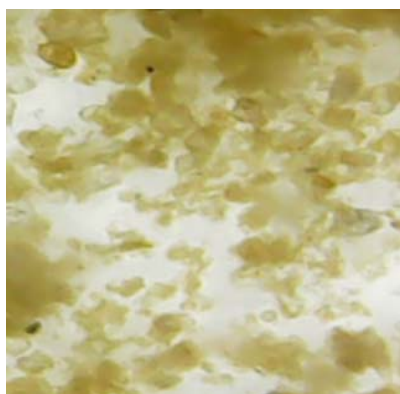
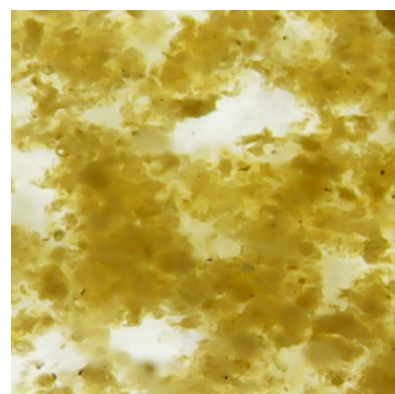
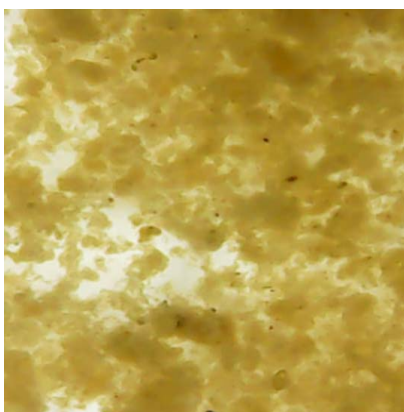
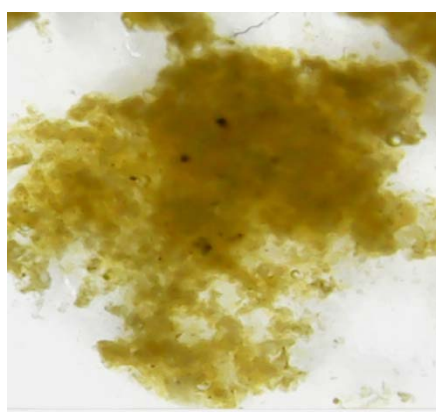
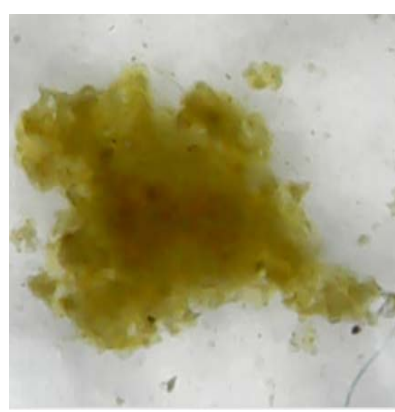
*a**б**в**г**д**е**ж**з**и*

Рис. 3 – Мікрофотографії агрегатів у разі використання коагуляції та флокуляції для знезалізнення води:
a, б – суспензія й осад після аерації; *в, г* – після введення хлориду заліза (рис. 2, *a*); *д, е* – введення флокулянту (рис. 2, *б*); *ж, з* – фотографії флокул за варіантом 3

Обговорення результатів

Результати експериментів показали, що використання тільки флокулянтів або коагулянтів неефективне для видалення сполук заліза, а спільне використання коагулянтів і флокулянтів не призводить до ефективного освітлення води при відстоюванні. Додавання коагулянтів підкислюють воду, що знижує ефективність біофлокулянтів. Тому використання гашеного вапна після введення коагулянту дає змогу підвищити рН до оптимальних для флокуляції умов, видалити сульфат-іони,

перевівши їх у гіпс, а також обтяжити флокули мінеральною складовою, підвищити швидкість осадження флокул, створити каркас для зневоднення осаду в центрифугах. Таким чином, запропонований метод дає змогу більш повно видалити іони заліза, а також сформувати важкі флокули, що істотно знижує витрату флокулянта. Додаткове вапнування також може мати ефекти знезараження, видалення сульфатів і солей жорсткості. Однак, слід враховувати, що процес агрегатоутворення багатofакторний і залежить від вмісту у воді катіонів та аніонів, а отже

вид, кількість та дозування реагентів має підбиратися для кожного конкретного типу води.

Аналіз методів знезалізнення і результатів експериментів, описаний вище, дає змогу рекомендувати безперервну схему знезалізнення,

очищення води і зневоднення осаду, з використання тонкошарового відстійника Ecomash VT-LS, яка наведена на рис. 4.

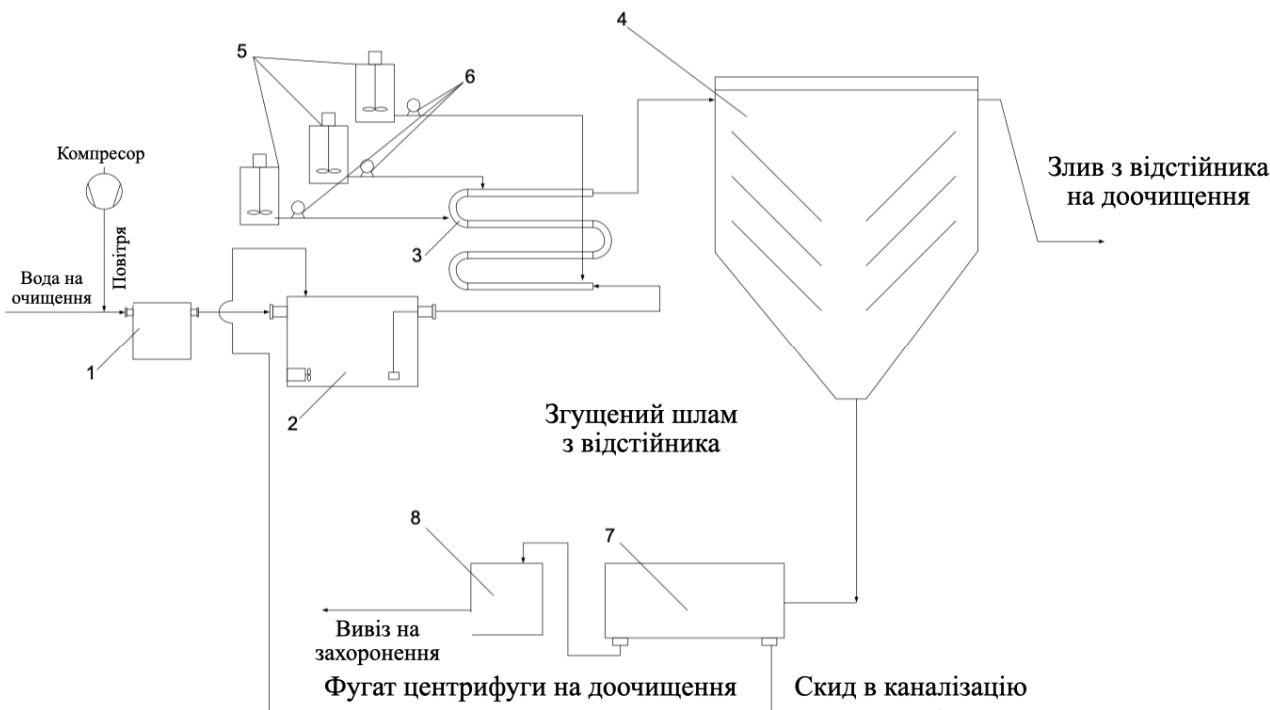


Рис. 4 – Варіант схеми очищення та знезалізнення води:

1 – контактний резервуар (змішувач); 2 – камера дозрівання; 3 – флокулятор; 4 – тонкошаровий відстійник; 5 – витратні ємності для вапна, коагулянту і флокулянта; 6 – насоси-дозатори реагентів; 7 – декантерна центрифуга; 8 – резервуар для осаду

Ця схема включає такі елементи очищення:

1. Блок напірного насичення повітрям (компресор).

2. Контактний резервуар (поз. 1), призначений для ефективного насичення води киснем повітря (абсорбцію кисню), в якості якого може бути статичний змішувач.

3. Камера дозрівання (поз. 2), призначена для забезпечення часу, необхідного для протікання реакції окиснення двовалентного заліза до тривалентного (30-40 хв.), оснащена пристроєм для перемішування. За необхідності інтенсифікації процесу з метою скорочення об'єму камери і часу дозрівання необхідно використовувати окислювач (наприклад, озон, перманганат калію або гіпохлорит натрію).

4. Станція приготування (поз. 5) і дозування (поз. 6) реагентів (флокулянтів, коагулянтів, вапна).

5. Флокулятор (поз. 3), що забезпечує необхідний час і умови змішування води з реагентами.

6. Тонкошаровий відстійник (поз. 4) для відділення утворених агрегатів пластівців від

освітленої води.

7. Згущений осад відстійника збирається в резервуарі-накопичувачі (або накопичувальній ємності відстійника) для шламу і періодично (у міру накопичення) направляється на зневоднення в центрифугу (поз. 7). Фугат центрифуги спрямовується на повторне очищення або на скидання в каналізацію, а осад накопичується в ємності (поз. 8) і вивозиться на захоронення.

8. У разі необхідності зниження концентрації заліза в освітленій воді відстійника до нормативних показників (0,3 мг/л) злив відстійника підлягає доочищенню (фільтрування на зернистих швидких фільтрах).

За рН менше ніж 6,8, процес гідролізу майже припиняється, тому під час окислення потрібно коригувати рН води додаванням вапна.

Високою ефективністю очищення в процесі відстоювання сфлукуюваних агрегатів володіє конструкція тонкошарового відстійника.

Тонкошарові відстійники характеризуються високою ефективністю очищення завдяки процесу відстоювання сфлукуюваних агрегатів.

Використання касет з тонкошаровими елементами інтенсифікує розділення неоднорідних систем до 10 разів, що при реконструкції існуючих потужностей дозволяє значно покращити якісно-кількісні показники їх роботи [13]. Високопродуктивні відстійники та згущувачі з тонкошаровими касетами мають компактні розміри, що дає змогу виготовляти

їх у заводських умовах і транспортувати на об'єкт у вигляді готових вузлів для швидкого монтажу на місці.

Пристрій вертикального тонкошарового відстійника (згущувача) для розділення води від завислих часток, попередньо обробленої флокулянтном наведено на рис. 5.

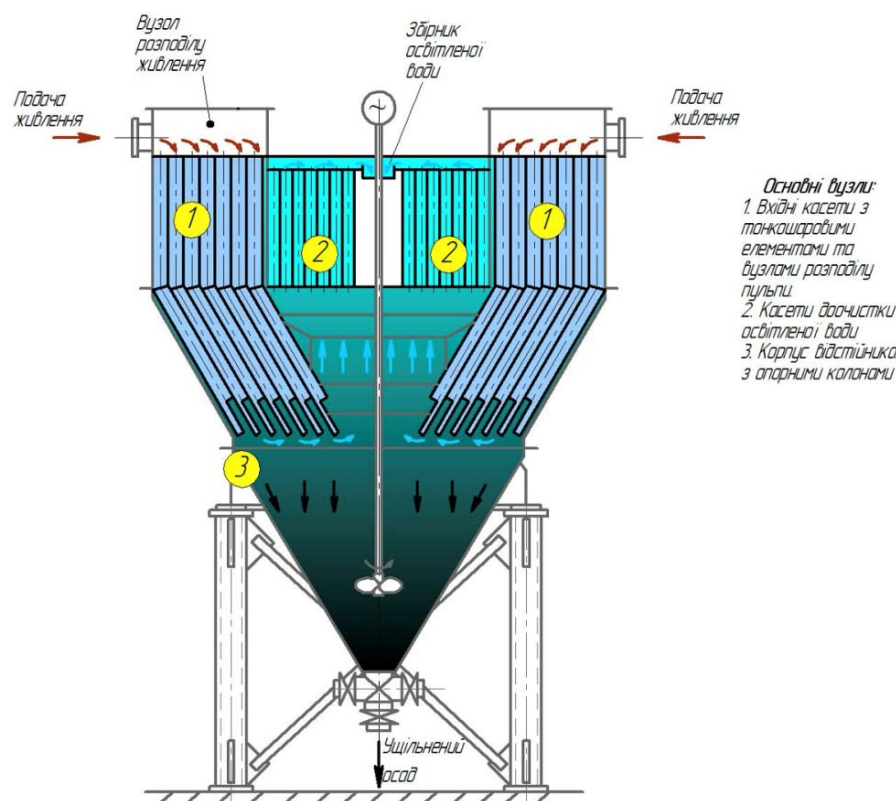


Рис. 5 – Схема прямооточно-противоточного тонкошарового відстійника типу Ecomash VT-LS (Vertical thin-layer sump)

Основним вузлом тонкошарового відстійника є касети з тонкошаровими елементами, утвореними паралельними пластинами або трубчастими каналами, які дозволяють розвинути поверхню осадження та створити оптимальні гідродинамічні умови для розділення неоднорідних систем. При роботі відстійника вода, оброблена агрегатоутворюючими реагентами, надходить у вхідні касети з тонкошаровими елементами. Для забезпечення рівномірної подачі живлення ці касети обладнані вузлами розподілу.

У процесі очищення освітлена вода піднімається через касету доочистки з тонкошаровими елементами, де відбувається протитечійний рух – напрямки освітленої води і згущеного осаду є протилежними (рис. 6). Освітлена вода збирається в лоток і через збірник самотіком відводиться у зовнішню мережу.

Осад, що накопичується у касетах, опускається в пірамідальне днище відстійника, де відбувається його згущення та ущільнення. Вивантаження осаду з відстійника (згущувача) може бути безперервним або періодичним, що визначається технологічними завданнями та матеріальним балансом процесу.

Процес поділу часточок у тонкошаровому відстійнику відбувається завдяки різним траєкторіям руху осаджуваних і спливіних часточок. Спливні часточки рухаються разом з освітленою водою вздовж верхньої стінки каналу вгору, збираються за межами тонкошарового елемента у верхній частині відстійника (флотатора) та відділяються від освітленої рідини. Часточки, що осаджуються, накопичуються на нижній стінці каналу і зісковзують вниз, формуючи згущений осад.

Ефективність тонкошарових елементів визначається їх конструктивними параметрами. Довжина тонкошарового елемента і витрата пульпи через нього підбираються таким чином, щоб процеси поділу були завершені на виході з елемента. Нахил елемента становить $\approx 50 \dots 60^\circ$ і залежить від тертя згущеного осаду об матеріал елемента, що забезпечує його самоочищення. Форма касет може бути квадратною, прямокутною або сегментною для оптимального заповнення внутрішнього простору відстійника.

Підбір конструкції відстійника (згущувача) та конфігурації тонкошарових касет здійснюється на

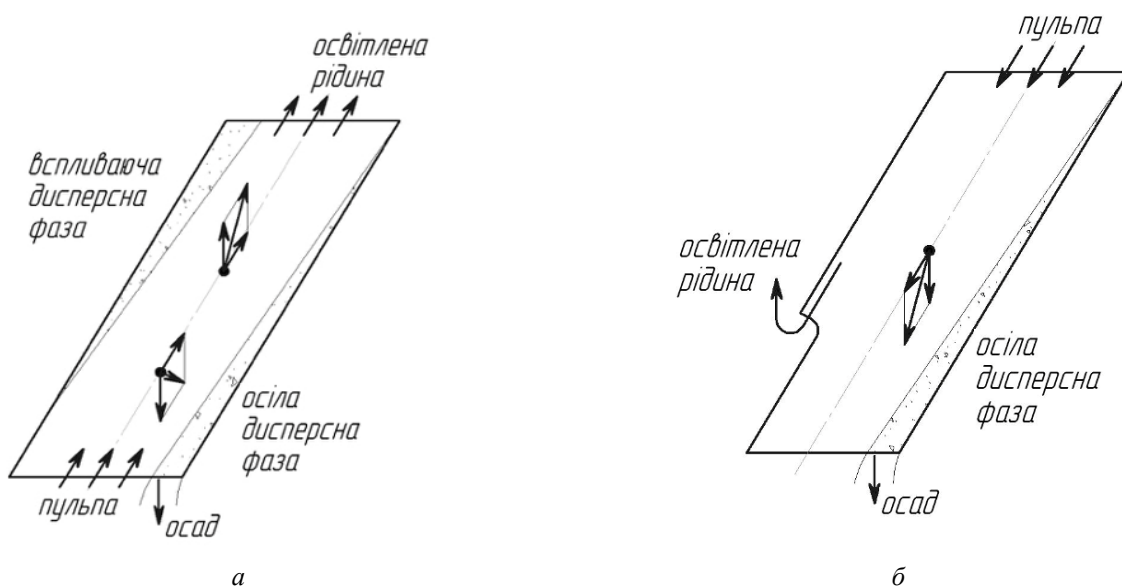


Рис. 6 – Схема розділення неоднорідної системи у тонкошаровому елементі касети:
а – висхідний напрямок потоку води у тонкошаровому елементі; б – спадний напрямок потоку води у тонкошаровому елементі

основі лабораторних досліджень якості освітленої води при використанні агрегатоутворюючих реагентів.

Висновки

1. Під час аерування води спостерігається окислення двовалентного заліза до тривалентного, що зумовлює зміну кольору проби. З часом не спостерігається утворення осаду, оскільки залізо перебуває в колоїдному стані. Зміна рН води пов'язана з утворенням гідроксиду заліза та видаленням CO_2 .

2. Додавання флокулянтів без коагулянтів не забезпечує ефективного коагулювання домішок. Однак комбіноване використання реагентів, зокрема гашеного вапна та сірчаноокислого алюмінію, забезпечує утворення сфлокульованого осаду з хорошою швидкістю осадження (2,7 мм/с).

3. Використання хлориду заліза разом з біофлокулянтом також ефективно для утворення скоагульованих пластівців, але потребує фільтраційного обладнання для видалення гідроксидів заліза. Недоліком є можливе неповне видалення іонів заліза за наявності сульфатів.

4. Комбінація хлориду заліза та вапна дозволяє отримати більш швидке осадження флокул і покращити очищення води. Підвищення рН оптимізує флокуляцію, що дає можливість ефективно видаляти іони заліза.

5. Рекомендується використовувати безперервну схему знезалізнення з тонкошаровим відстійником для ефективного очищення води та зневоднення осаду. Тонкошарові відстійники характеризуються високою ефективністю, компактними розмірами та можливістю покращення роботи при реконструкції існуючих установок.

Список літератури

1. Трус І.М. Очищення високомінералізованих шахтних вод від сульфатів при використанні вапна та металічного алюмінію / І.М. Трус, В.М. Грабітченко, А.І. Петриченко, М.Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2012. – № 2. – С. 77-79.
2. Бучек І.Ю. Аналіз стану забрудненості кар'єрних вод під час видобування залізної руди відкритим способом / І.Ю. Бучек, А.І. Святенко, В.В. Підлісник // Вісник КНУ імені Михайла Остроградського. – 2011. – № 2 (67). – С. 110-113.
3. ДСанПіН 2.2.4-171.10 «Гігієнічні вимоги до води питної призначеної для споживання людиною».
4. Гомеля М.Д. Вплив аерації та електролізу на зниження вмісту заліза / М.Д. Гомеля, І.М. Трус, В.М. Грабітченко // Екологічна безпека. - 2014. - Вип. 1. - С. 78-82.
5. Rizaev, A. (2023). Study of the sedimentation process of suspended solids in horizontal sedimentation tanks for wastewater. *Universum: Technical Sciences*, 108(3). <https://doi.org/10.32743/unitech.2023.108.3.15138>.
6. Zogo, D., Bawa, L., Soclo, H., Djanéyé-Boundjou, G., & Atchekpe, D. (2011). Effect of pre-chlorination on the efficiency of iron and manganese removal from surface water by coagulation-flocculation using aluminium sulphate: case of the Okpara dam in the Republic of Benin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 4(6). <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v4i6.64983>.
7. Орлов В. О., Мартинов С. Ю. Аераційні методи знезалізнення води. Вода і водоочисні технології. 2011. № 2(4). С. 42–52.
8. Чарний Д.В. Дослідження ефективності застосування різних окислювачів у процесі знезалізнення підземних вод з підвищеним вмістом кремнієвих сполук. Вісник НУВГП: Технічні науки. 2012. № 2 (58). С. 42–48.
9. Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*. 2012. Vol. 303. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.003>.
10. Ellis D., Bouchard C., Lantagne G. Removal of iron

and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. Desalination. 2000. Vol. 130. P. 255–264. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00090-4).

11. Орлов В.О. Знезалізнєння підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням : монографія. Рівне : Національний університет водного господарства та природокористування, 2008. – 158 с.

12. Твердохліб М.М., Гомеля М.Д. Знезалізнєння води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів. Екологічні науки: науково-практичний журнал. 2019. №1 (24). Т1. С. 165–160. <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-1-24-1-29>.

13. Dushkin, S. S., & Galkina, O. P. (2021). Thin-Layer Sedimentation Tanks in Water Clarification at Coke Plants. Coke and Chemistry, 64(8), 380–385. <https://doi.org/10.3103/s1068364x21080020>.

References (transliterated)

1. Trus I.M. Ochyshchennia vysokomineralizovanykh shakhtnykh vod vid sulfatuv pry vykorystanni vapna ta metalichnoho aliuminiu / I.M. Trus, V.M. Hrabitchenko, A.I. Petrychenko, M.D. Homelia // Ekologichna bezpeka. – 2012. – No 2. – S. 77–79.

2. Buchek I.Iu. Analiz stanu zabrudnenosti kariernykh vod pid chas vydobuvannia zaliznoi rudy vidkrytyim sposobom / I.Iu. Buchek, A.I. Sviatenko, V.V. Pidlisnyk // Visnyk KNU imeni Mykhaïla Ostrohradskoho. – 2011. – No 2 (67). – S. 110–113.

3. DSanPiN 2.2.4-171.10 «Hiihienichni vymohy do vody pytnoi pryznachenoï dlia spozhyvannia liudynoiu».

4. Homelia M.D. Vplyv aeratsii ta elektrolizu na znyzhennia vmistu zaliza / M.D. Homelia, I.M. Trus, V.M. Hrabitchenko // Ekologichna bezpeka. - 2014. - Vyp. 1. - S. 78–82.

5. Rizaev, A. (2023). Study of the sedimentation process of suspended solids in horizontal sedimentation tanks for wastewater. Universum: Technical Sciences, 108(3). <https://doi.org/10.32743/unitech.2023.108.3.15138>.

6. Zogo, D., Bawa, L., Soclo, H., Djanéyé-Boundjou, G., & Atchekpe, D. (2011). Effect of pre-chlorination on the efficiency of iron and manganese removal from surface water by coagulation-flocculation using aluminium sulphate: case of the Okpara dam in the Republic of Benin. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 4(6). <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v4i6.64983>.

7. Orlov V. O., Martynov S. Yu. Aeratsiini metody znezalznennia vody. Voda i vodoochysni tekhnolohii. 2011. № 2(4). S. 42–52.

8. Charnyĭ D.V. Doslidzhennia efektyvnosti zastosuvannia riznykh okysliuvachiv u protsesi znezalznennia pidzemnykh vod z pidvyshchenym vmistom kremniievykh spoluk. Visnyk NUVHP: Tekhnichni nauky. 2012. No 2 (58). S. 42–48.

9. Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave. Removal of iron for safe drinking water. Desalination. 2012. Vol. 303. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.003>.

10. Ellis D., Bouchard C., Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. Desalination. 2000. Vol. 130. P. 255–264. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00090-4).

11. Орлов В.О. Знезалізнєння підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням : монографія. Рівне : Національний університет водного господарства та природокористування, 2008. – 158 с.

12. Твердохліб М.М., Гомеля М.Д. Знезалізнєння води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів. Екологічні науки: науково-практичний журнал. 2019. №1 (24). Т1. С. 165–160. <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-1-24-1-29>.

13. Dushkin, S. S., & Galkina, O. P. (2021). Thin-Layer Sedimentation Tanks in Water Clarification at Coke Plants. Coke and Chemistry, 64(8), 380–385. <https://doi.org/10.3103/s1068364x21080020>.

Відомості про авторів / About the Authors

Шкоп Андрій Олександрович (Shkop Andrii) – кандидат технічних наук, докторант кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1974-0290>; e-mail: shkop_ecomass@ukr.net

Кулініч Сергій Сергійович (Kulinich Sergii) – аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-2018-5855>; e-mail: serhii.kulinich@mit.khpi.edu.ua

Босюк Альона Сергіївна (Bosiuk Alona) – доктор філософії, старший викладач кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5254-2272>; e-mail: Alona.Bosiuk@mit.khpi.edu.ua

Шестопалов Олексій Валерійович (Shestopalov Oleksii) – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6268-8638>; e-mail: oleksii.shestopalov@khpi.edu.ua

Нечипоренко Дмитро Ігорович (Nechyporenko Dmytro) – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5570-1061>; e-mail: Dmytro.Nechyporenko@khpi.edu.ua