

# ОЗОНИРОВАНИЕ при обезжелезивании-деманганации **ПОДЗЕМНЫХ ВОД** В СИБИРСКОМ РЕГИОНЕ

**В статье приведены результаты экспериментальных исследований эффективности удаления растворенных форм железа и марганца из подземных вод посредством озонирования. Приведены результаты исследований по определению оптимальных доз озона для удаления железа и марганца в процессе водоподготовки для питьевых целей.**

## Введение

Эффективность процесса озонирования воды как технологического приема зависит не только от эффективности параметров его синтеза (затраты электроэнергии, стоимость и т.п.), но и во многом определяется эффективностью его перемешивания и растворения в обрабатываемой воде.

От того, насколько эффективно используется подаваемый в воду озон, во многом зависит требуемая производительность оборудования для его генерации – чем полнее (эффективнее) он смешивается и растворяется в обрабатываемой воде, тем меньше требуется его вырабатывать для решения поставленной технологической задачи. При этом, наибольшего внимания заслуживает конечная стадия смешивания озонородной смеси с обрабатываемой водой – растворение озона.

## Материалы и методы исследования

Поскольку озон встречается лишь в виде раствора в воздухе или кислороде, справедливо будет допустить, что при пропуске озонородной смеси через воду он будет перераспределяться между двумя растворителями – воздухом (или кислородом) и водой. В таком случае эксперимен-

**В.В. Дзюбо\***,  
доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой водоснабжения и водоотведения, Томский государственный архитектурно-строительный университет

**Л.И. Алферова**,  
аспирант кафедры водоснабжения и водоотведения, Томский государственный архитектурно-строительный университет



тально можно определить коэффициент распределения озона  $K_r(T)$ , под которым можно понимать отношение концентрации озона в воде  $C_w$ , мг/л, при фиксированной (данной) температуре и концентрации озона в озонородной (газовой) смеси  $C_g$ , мг/л, при той же температуре и давлении:

$$K_{r(T)} = \frac{C_w}{C_g}$$

Исследованию процесса растворения озона в воде посвящены работы многих исследователей, которые установили основные параметры растворения озона в зависимости от температуры, давления и качества обрабатываемой воды. Следует заметить, что исследования проводились, как правило, на «чистой воде». Характерно, что озон лучше растворяется при более низких температурах воды, но при этом быстрее распадается при повы-

\* Адрес для корреспонденции: dzv1956@mail.ru

шении температуры воды. Увеличение давления насыщения способствует его растворению (рис. 1).

По сравнению с кислородом озон обладает растворимостью примерно в 10 раз большей при данной температуре. Например, при температуре воды 20 °С, коэффициент  $K_{r(T)}$  для кислорода равен 0,0333, в то время как для озона он лежит в пределах 0,21–0,38. Следовательно, в технологиях обработки воды, где необходимо озонирование и насыщение ее кислородом атмосферного воздуха, эффективность последнего приема значительно ниже и требует подачи большего количества кислородсодержащего агента, нежели озонсодержащего.

Анализ отечественных и зарубежных исследований в области озонирования воды показал, что степень насыщения воды озоном (теоретически возможные максимальные концентрации) зависит от соотношения количества подаваемой озоновоздушной смеси  $Q_{oz}$ , м<sup>3</sup>, и количества обрабатываемой воды  $Q_w$ , м<sup>3</sup>, концентрации озона в озоновоздушной смеси, коэффициента  $K_{r(T)}$ , который в свою очередь зависит от качества воды, ее температуры, давления насыщения и продолжительности насыщения.

Учитывая, что качественные характеристики природных подземных вод подвержены сезонным колебаниям [1], а также значи-

**Ключевые слова:**

озонирование,  
доза озона,  
удаление железа,  
удаление марганца

тельно отличаются от «чистой» воды, фактически достигаемая концентрация озона в обрабатываемой воде всегда будет отличаться от теоретически возможной. Поэтому для реальных условий необходимо проведение детальных исследований с целью определения основных параметров процесса озонирования.

В соответствии с общим уравнением массопередачи газа в жидкость

$$-dG = k_1 f (C - C_0) dt,$$

где:  $G$  – количество передаваемого газа (озона);

$k_1$  – константа скорости процесса;

$f$  – площадь поверхности пузырька газа;

$C$  – объемная концентрация озона в газе;

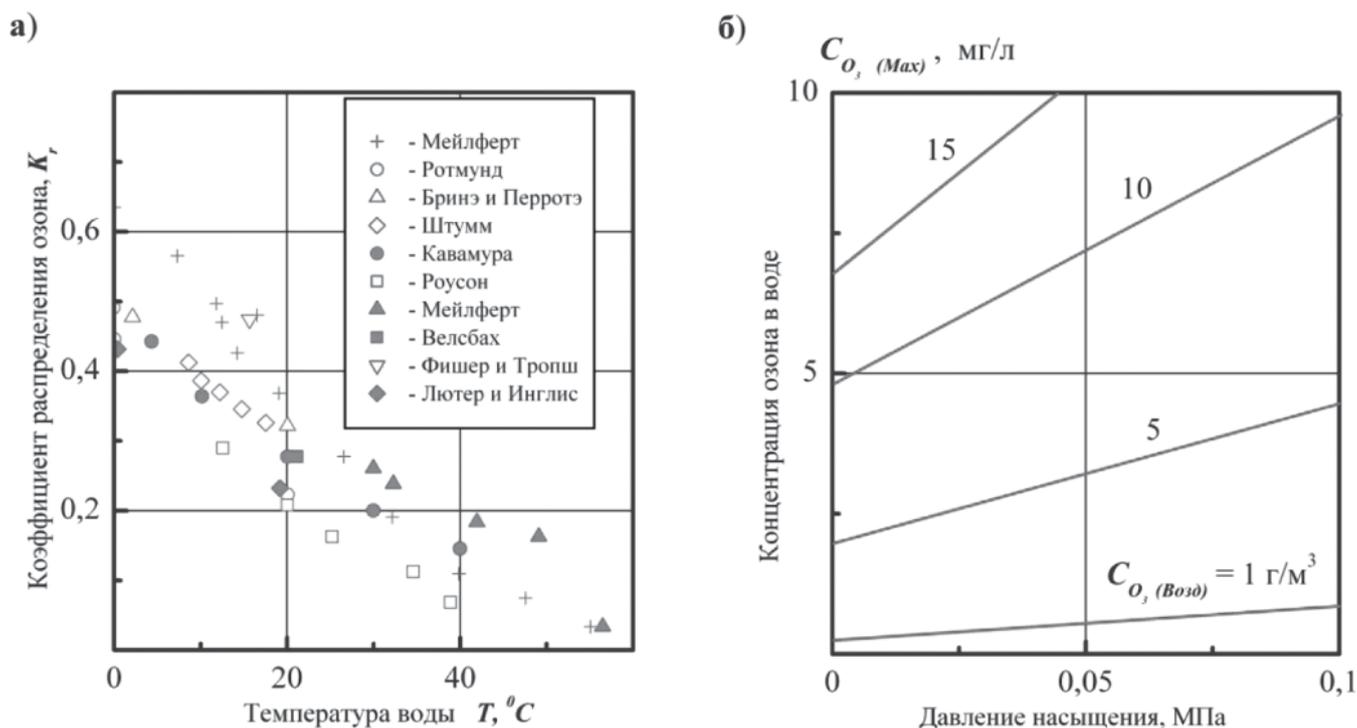
$C_0$  – концентрация озона в обрабатываемой воде;

$t$  – время перехода озона из газовой смеси в воду.

следует, что количество адсорбированного озона прямо пропорционально поверхности и продолжительности контакта фаз вводимой озоновоздушной смеси и обрабатываемой воды.

Анализ данного уравнения применительно к барботажно-аэрационным камерам, как наиболее распространенным в практике водоподготовки, показывает, что массопередача озона в воду тем выше, чем большее количество газовых пузырьков находится в объеме аэрационной камеры и чем меньше их размер. Снижение степени диспергирования озоновоздушной смеси, подаваемой в контактную камеру, а, следовательно, и уве-

**Рис. 1.** Растворимость озона в воде в зависимости от температуры воды (а), максимальная степень насыщения (б) в зависимости от давления насыщения и концентрации озоновоздушной смеси при  $T = 10$  °С. ↓



лишение размеров образующихся газовых пузырьков, приводит к уменьшению поверхности контакта газовой смеси и обрабатываемой воды и к снижению количества передаваемого озона. Например, увеличение размера газовых пузырьков с 2 мм до 5 мм приводит к снижению их удельной поверхности (отношение площади поверхности пузырька к его объему) в 2,5 раза.

С другой стороны, стремление получить газовые пузырьки более мелкого размера неизбежно приводит к повышенным энергозатратам, т.к. требуется установка мелкопористых диффузоров, отличающихся повышенным сопротивлением, либо увеличение числа оборотов механических эмульгаторов. Решение задачи обеспечения максимальной эффективности процесса озонирования сводится к оптимизации процесса диспергирования вводимого озона и передачи его в обрабатываемую воду при заданном качестве воды, ее температуре и требуемой степени насыщения для достижения необходимой степени очистки воды.

Установлено [2], что в контактных камерах эффективность поглощения озона тем выше, чем выше степень диспергирования озоно-воздушной смеси и больше высота слоя воды в контактной камере, при этом наибольшая эффективность достигается при высоте слоя воды 4,3–6 м и диаметре газовых пузырьков 2 мм. Здесь же установлено, что указанная высота слоя воды необходима для того, чтобы при движении пузырьков газа данного размера весь содержащийся в них озон успел перейти в обрабатываемую воду.

Анализ исследований в области озонирования воды показал, что для достижения максимального эффекта озонирования в контактных камерах аэрационно-барботажного типа соблюдение указанных конструктивных размеров является необходимым. По всей видимости, для станций водоподготовки, на которых габаритные размеры сооружений водоподготовки соизмеримы с требуемой высотой контактных камер, соблюдение последней является оправданным. Для станций небольшой производительности, когда требуемая площадь контактной камеры несоизмеримо меньше ее строительной высоты, использование камер такого типа вряд ли является оправданным по конструктивным соображениям.

Для станций очистки подземных вод небольшой производительности разработана конструкция вихревого аэратора-дегазатора, предназначенного для удаления из подземных вод  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , а также насыщения обрабатываемой воды атмосферным кислородом или озоном, необходимыми в про-



цессе ее очистки [3]. Экспериментальные исследования работы вихревого аэратора-дегазатора позволили определить граничные условия, в пределах которых наблюдается устойчивая и эффективная его работа по дегазации и аэрации обрабатываемой воды. Для оценки массообменных характеристик вихревого аэратора-дегазатора при насыщении обрабатываемой воды озоном введено допущение, что характер массообмена между потоком обрабатываемой жидкости (сплошная среда) и потоком газовой смеси в виде потока пузырьков газа (диспергируемая среда) аналогичен массообмену между газовым потоком (сплошная среда) и потоком обрабатываемой воды в виде потока капель (диспергируемая среда). Сделав такое допущение и используя выражение для определения скорости передачи газа (озона), можно утверждать, что определяющей характеристикой процесса массообмена является величина размера капель, образующихся при диспергировании обрабатываемой воды в аэраторе-дегазаторе, при этом под величиной  $f$  в данном случае следует понимать площадь поверхности капли жидкости.

## Результаты и их обсуждение

**П**роведенные исследования (рис. 2) эффективности озонирования подземных вод в вихревом аэраторе-дегазаторе, работающем в пределах граничных условий, показали, что при соотношении  $Q_{\text{O}_2} / Q_w$  в пределах 6–15, когда расчетный размер образующихся капель обрабатываемой воды равен  $d_k = 5–1,5$  мм, при озонировании подземных вод с  $T = 5–10$  °С (температура подземных вод региона 1–8 °С [1]) и при подаче озоновооздушной смеси с концентрациями

озона 2,4–15 г/м<sup>3</sup>, в обрабатываемой воде при установившемся режиме работы аэратора-дегазатора обеспечиваются концентрации озона 1,2–6 мг/л, что является вполне приемлемым для решения практических задач очистки подземных вод.

Проведенные исследования работы вихревого аэратора-дегазатора в различных режимах обработки подземных вод позволили сделать вывод о том, что подобные аппараты позволяют устойчиво и достаточно эффективно обеспечивать озонирование (перемешивание и растворение) подземных вод при атмосферном давлении. При этом требуемая производительность озонаторного оборудования, рассчитанная на станции водоподготовки небольшой производительности, не превышает 20 г О<sub>3</sub>/ч.

Характерной особенностью подземных вод источников Западно-Сибирского региона являются повышенные концентрации железа и, реже, марганца. Широко применяемые безреагентные методы очистки подземных вод от соединений железа и марганца, заключающиеся в фильтровании через зернистые материалы с предварительной аэрацией воды, позволяют удалить избыточные концентрации железа при исходной величине до 20 мг/л и марганца в количестве не более

0,3 мг/л; при этом скорость фильтрования не должна превышать 5–6 м/ч.

Предварительная принудительная интенсивная аэрация воды позволяет существенно повысить скорость окисления растворенного двухвалентного железа в трехвалентное. Интенсификация первой стадии очистки подземных вод (аэрация или озонирование с целью окисления) позволяет вести процесс последующего фильтрования воды с повышенными скоростями без ущерба для качества получаемого фильтрата [4].

В подземных водах некоторых территориальных районов региона (в основном, заболоченные территории) наряду с высокими концентрациями железа и марганца отмечается повышенное содержание природных органических загрязнений – гуминовых веществ, обуславливающих цветность воды. Железо и марганец в таких водах частично находятся в виде комплексных органических соединений, которые очень трудно или практически не удаляются безреагентными методами очистки воды. В некоторых территориальных районах региона (северо-западная часть Томской обл., Тюменская обл., Ханты-Мансийский АО) встречаются подземные воды, где присутствуют нефтепродукты, фенолы, азотистые соединения и др. Для очистки таких вод необходимо применять комплексные методы обработки, включающие методы интенсивного окисления (озонирования) загрязнений и обеспечивающие их очистку как от природных, так и от антропогенных органических и неорганических загрязнений.

Экспериментальные исследования проводились в лабораторных и промышленных условиях, при этом для аэрации подземных вод использовался воздух и озон, а для фильтрования использовались напорные фильтры, загруженные альбитофиром. В процессе исследований изменялось время аэрирования и озонирования (контакта), дозы озона от 0 до 6 мг/л и скорость фильтрования от 5 до 16 м/ч. Поскольку исследования проводились в разных территориальных районах региона и в разное время года, дополнительно изучалось влияние температуры и pH обрабатываемых подземных вод на процесс озонирования.

Установлено, что при озонировании воды эффективность удаления железа в первую очередь зависит от дозы озона, при этом чем выше доза озона, тем меньше остаточная концентрация железа в очищенной воде (рис. 3). Требуемое качество очищенной воды во многих случаях достигалось даже при небольших дозах озона, а при дозах озона 1,5 мг/л и более достигалось достаточ-

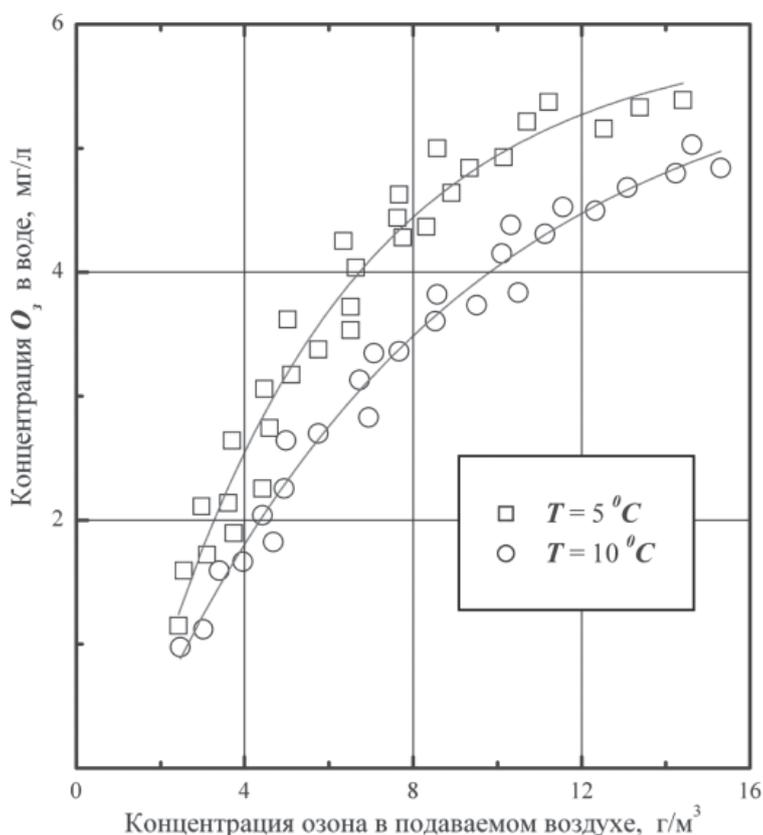
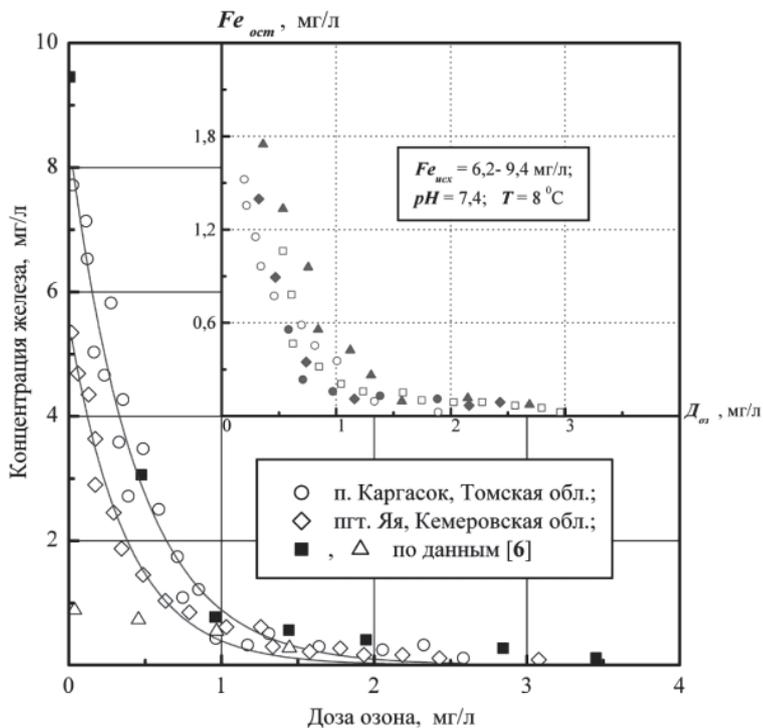


Рис. 2. Насыщение воды озонем в вихревом аэраторе-дегазаторе ( $Q_g / Q_w = 10$ ).



**Рис. 3.** Остаточное содержание железа при озонировании (одноступенчатое фильтрование на альбитофире:  $H_3 = 1,2$  м;  $v_{\phi} = 10-12$  м/ч;  $d_{\text{экв}} = 1,6-1,8$  мм).

но глубокое (в отдельных случаях полное) обезжелезивание подземных вод.

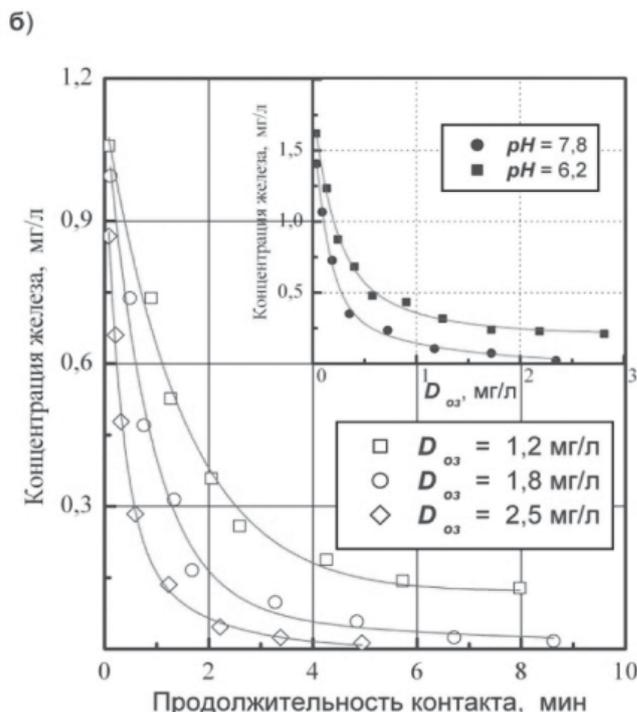
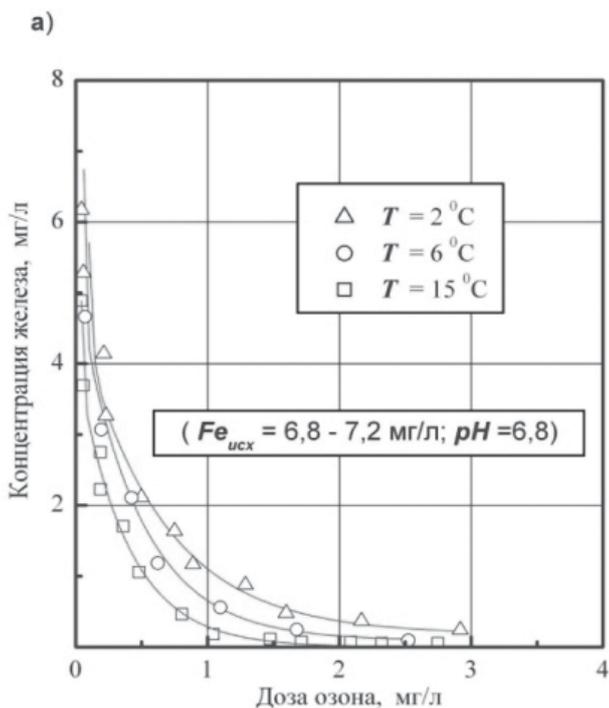
На глубину очистки воды от железа также влияет продолжительность озонирования, точнее время контакта воды с озоном, температура воды и величина pH (рис. 4).

Анализ полученных результатов показал, что влияние температуры на эффективность удаления железа при озонировании осо-

бенно сказывается при дозах озона до 1,5–1,8 мг/л, при высоких дозах озона влияние температуры воды незначительно. Более существенно влияние продолжительности контакта различных доз озона с обрабатываемой водой (рис. 4, б). Так, в исследованном интервале продолжительности контакта от 2 до 8 мин и дозы озона от 2,5 до 1,2 мг/л эффективность удаления железа составляет 86,4–99,8 %, соответственно. Следует отметить, что требуемое удаление железа озонированием при исходных его концентрациях не более 3–3,5 мг/л достигается в исследованном интервале доз озона при продолжительности контакта 0,5–2,5 мин, что свидетельствует о высокой окислительной способности озона по отношению к железу.

Проведенные исследования и полученные результаты показали, что железо удаляется практически во всех случаях, зачастую при использовании различных приемов аэрации с последующим фильтрованием. После фильтра, загруженного альбитофиром, содержание железа уменьшается до необходимого уровня. Что же касается марганца, то требуемая эффективность его удаления достигалась не во всех случаях. Это объясняется, по всей видимости, тем, что в воде содержатся устойчивые соединения марганца, которые не окисляются кислородом атмосферного воздуха.

**Рис. 4.** Влияние температуры воды (а), продолжительности контакта и величины pH (б) на эффективность удаления железа озонированием (одноступенчатое фильтрование на альбитофире:  $H_3 = 1,2$  м;  $v_{\phi} = 10-12$  м/ч;  $d_{\text{экв}} = 1,6-1,8$  мм). ↓





Для эффективного удаления марганца из воды в процессе ее очистки необходимо создать условия, при которых марганец переходит в нерастворенную форму и может выделяться из воды. Суть этих условий сводится, в основном, к следующему:

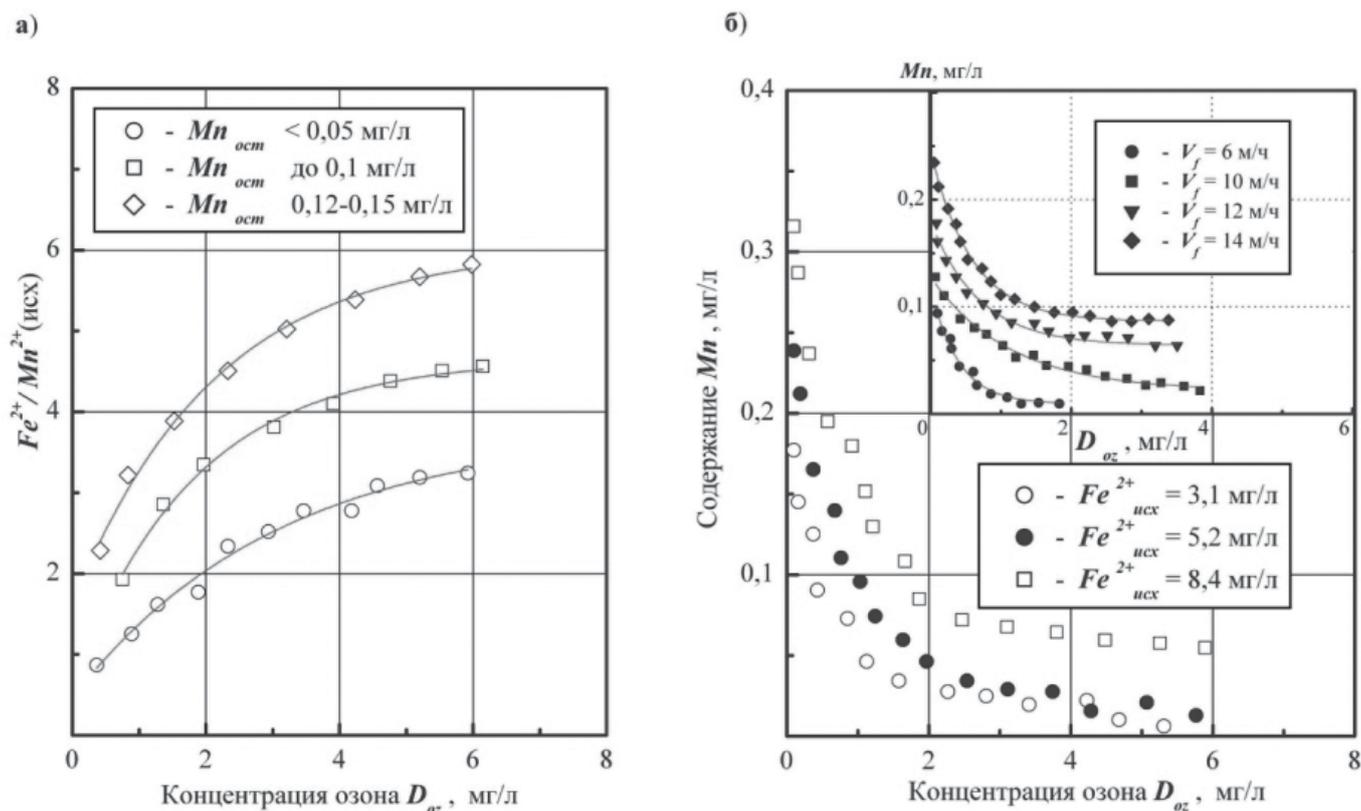
- повышение значения  $pH$  воды при недостаточном окислительно-восстановительном потенциале в случае использования слабых окислителей;
  - увеличение окислительно-восстановительного потенциала среды применением сильных окислителей без корректировки значения  $pH$  воды;
  - совместное применение более сильного окислителя и повышение значения  $pH$  воды.
- В процессе исследований изучалась возможность удаления марганца с использованием в технологии очистки подземных вод

метода предварительной интенсивной (глубокой) аэрации воды с целью корректировки величины  $pH$  путем удаления свободной углекислоты. Полученные результаты исследований методов аэрации-дегазации воды [5] позволили предположить целесообразность данного метода. Кроме этого, определялись эффективные дозы озона при извлечении марганца из воды, в которой он содержался в различных соотношениях с растворенным  $Fe^{2+}$ .

Экспериментальные исследования показали, что марганец достаточно легко удаляется озонированием невысокими дозами с последующим фильтрованием, если его концентрации не превышают 0,3 мг/л (рис. 5) практически при любых концентрациях растворенного  $Fe^{2+}$ . В данном случае достаточно важным становится вопрос об эффективном использовании растворенного в воде озона, поскольку при высоких концентрациях железа значительная доля озона расходуется, в первую очередь, на его окисление и поэтому для достижения требуемой степени очистки воды от марганца требуются повышенные концентрации озона.

Проведенные исследования в различных территориальных районах региона, где

**Рис. 5.** Удаление  $Mn$  озонированием при различных исходных соотношениях  $Fe^{2+}/Mn^{2+}$  (а) концентрации  $Fe^{2+}$  и скорости фильтрования (б) (фильтрование на альбитофире:  $v_f = 6-14$  м/ч;  $H_3 = 1,2$  м;  $d_{эква} = 1,7-1,8$  мм;  $T = 6^\circ C$ ). ↓



качественный состав подземных вод различия, показали, что эффективность удаления марганца из воды разная. К аналогичному выводу пришли авторы [6], выполнившие исследования на различных подземных водоисточниках.

При очистке подземных вод (г. Рубцовск, Алтайский край, пгт. Яя, Кемеровская обл.) показали (рис. 5), что доза озона, необходимая для удаления марганца до требуемых норм, составляла 2,1–2,8 мг/л. При дозах озона 4–6 мг/л и последующем фильтровании со скоростью не выше 12 м/ч остаточная концентрация марганца уменьшалась до «следовой» величины.

Исследования на подземных водах (п. Парабель, п. Ср. Васюган, Томская обл.) показали, что при содержании марганца в воде в небольших концентрациях оптимальные значения доз озона лежали в пределах 1,0–2,2 мг/л. Увеличение дозы озона с целью получения более глубокого извлечения марганца приводило к обратному эффекту – остаточное содержание марганца в очищенной воде возрастало (рис. 6), что объясняется, по всей видимости, переходом его из нерастворимой формы в растворимую, когда он не задерживается при фильтровании, а очищенная вода при этом приобретает достаточно устойчивый красноватый оттенок. Выполненные исследования по аэрации-дегазации подземных вод, а также результаты исследований по очистке подземных вод с использованием озонирования позволили сделать вывод о том, что озонирование, как технологический прием комплексного и эффективного удаления основных загрязнений, содержащихся в подземных водах, а также растворенных газов, влияющих на технологию очистки подземных вод, должно сочетаться в технологических схемах водоподготовки с операциями удаления газов, предварительного окисления (аэрацией) и извлечения (частичного или полного) загрязнений (фильтрованием). При этом озонирование, как интенсивный метод окисления целесообразен на заключительной стадии очистки в технологической схеме. Как показали проведенные исследования, в определенных условиях растворенное в воде железо ( $Fe^{2+}$ ) оказывает конкурирующее действие при озонировании в отношении растворенного марганца ( $Mn^{2+}$ ), который при этом полностью не окисляется и, как следствие, полностью не извлекается из воды при последующем фильтровании.

В связи с этим должны поэтапно решаться следующие задачи в зависимости от качественного состава подземных вод.

1. В зависимости от состава и концентрации,

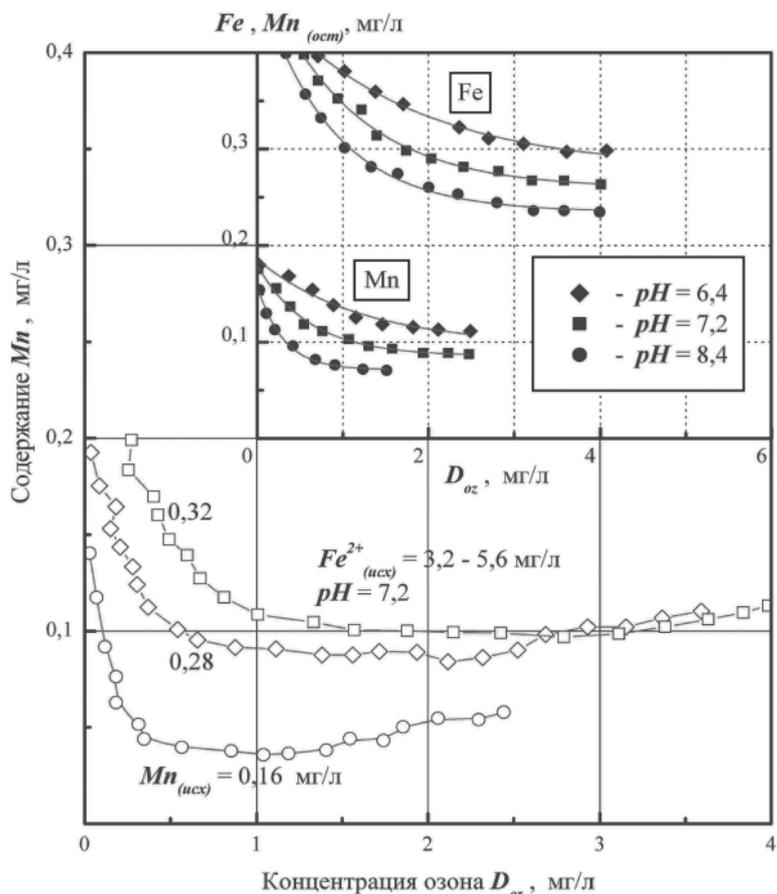


Рис. 6. Влияние  $pH$  воды на степень удаления  $Fe$  и  $Mn$  при озонировании (на примере подземных вод п. Парабель, п. Ср. Васюган, Томская обл.; одноступенчатое фильтрование на альбитофире:  $H_3 = 1,2$  м;  $d_{эква} = 1,6-1,8$  мм;  $v_{\phi} = 12$  м/ч).

растворенных в воде газов исходная вода должна подвергаться: аэрации – усиленной аэрации – глубокой аэрации, в результате которой решаются следующие задачи (по степени важности):

- ◆ удаление взрывоопасного метана (в случае его наличия в воде) с целью создания безопасных условий эксплуатации станций водочистки;
  - ◆ удаление свободного диоксида углерода, которое приводит к повышению величины  $pH$  и способствует увеличению скорости окисления основных загрязнителей –  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ ;
  - ◆ частичное или полное удаление из воды сероводорода;
  - ◆ насыщение воды необходимым количеством кислорода для окисления  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  с целью перевода их в нерастворимые формы;
2. Выделение окисленных загрязнений в виде нерастворимых соединений фильтрованием. В результате данной технологической операции в воде могут оставаться недоокисленные или неокисленные методами аэрации загрязнения, требующие более сильных окислителей.

3. Озонирование предварительно очищенной воды небольшими (оптимальными) дозами с целью доокисления (окисления) оставшихся в воде загрязнений и перевод их в нерастворимую (выделяемую) форму);
4. Дополнительное фильтрование воды для окончательного выделения остаточных загрязнений в нерастворимой форме.

## Заключение

Исследованиями установлено, что озонирование в сочетании с фильтрованием является эффективным методом глубокой очистки подземных вод для целей питьевого водоснабжения в Западно-Сибирском регионе. Аппараты вихревого типа позволяют устойчиво и достаточно эффективно обеспечивать озонирование (перемешивание и растворение) подземных вод при атмосферном давлении; при этом требуемая производительность озонаторного оборудования, рассчитанная на станции водоподготовки небольшой производительности, не превышает 20 г О<sub>3</sub>/ч.

Проведенные исследования по озонированию подземных вод в вихревых аэраторах-дегазаторах показали, что при соотношении  $Q_{oz} / Q_w$  в пределах 6–15 при озонировании подземных вод с  $T = 5–10$  в обрабатываемой воде и при установившемся режиме работы аэраторов-дегазаторов, обеспечиваются концентрации озона 1,2–6 мг/л, что является вполне приемлемым для решения практических задач очистки подземных вод.

## Литература

1. Алексеев М.И. Формирование состава подземных вод Западно-Сибирского региона и особенности их использования для питьевого водоснабжения / М.И. Алексеев, В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Вестник Томского гос. арх.-стр. ун-та. Томск: ТГАСУ. 1999. № 1. С. 183–199.
2. Бо Д. Практика озонирования в обработке питьевых вод / Д. Бо, Г.Н. Герасимов // Водоснабжение и санитарная техника. 2000. № 1. С. 26–29.
3. Дзюбо В.В. Аэрация-дегазация подземных вод в процессе очистки / В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. № 6. С. 21–25.
4. Дзюбо В.В. Изучение кинетических параметров процесса аэрации-дегазации подземных вод / В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Вестник Томского гос. арх. – стр. ун-та. Томск: ТГАСУ. 2002. № 1 (6). С. 171–181.
5. Дзюбо В.В. Исследование возможности и эффективности озонирования подземных вод Западной Сибири для питьевого водоснабжения / В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Известия Вузов. Строительство. 1997. № 6. С. 85–89.
6. Драгинский В.Л. Очистка подземных вод от соединений железа, марганца и органических загрязнений / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. 1997. № 12. С. 16–19.



V.V. Dzyubo, L.I. Alferova

## UNDERGROUND WATER OZONIZATION WHILE IRON AND MANGANESE REMOVAL IN SIBERIAN REGION

Experimental results for iron and manganese removal efficiency from underground waters by ozonization are given. Ozone optimum dose has been

determined for iron and manganese removal in the process of drinking water treatment.

**Key words:** ozonization, ozone dose, iron removal, manganese removal

