УДК 628.16

КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ОКИСНЕННЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА (Fe^{2+}) В АЕРАЦІЙНИХ ПРИСТРОЯХ

О. М. Ободович, доктор технічних наук, головний науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

В. В. Сидоренко, кандидат технічних наук, науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

E-mail: tdsittf@ukr.net

Анотація. *Розглянуто проблему очищення підземних вод від іонів заліза (Fe^{2+}) методом вимушеної аерації. Зроблено припущення про те, що домогтися інтенсифікації процесу окиснення іонів двовалентного заліза можна за рахунок значного збільшення площі контакту фаз вода-повітря, використовуючи метод дискретного-імпульсного введення енергії. Метою роботи є визначення кінетичних параметрів окиснення іонів заліза (Fe^{2+}) в різних аераційних пристроях та порівняння їх з відповідними параметрами аераційно-окиснювальної установки з дискретно-імпульсним введенням енергії (АОРТ). Наведено конструкцію та принцип дії установки. В якості параметрів для порівняння були використані: швидкість окиснення [моль/л·с], та ефективну константу окиснення [$с^{-1}$]. Крім того, оцінювалась енергетична ефективність процесу знезалізнення, а саме питомі енерговитрати, [кВт год/$м^3$]. Визначено, що швидкість окиснення іонів Fe^{2+} в АОРТ перевищує швидкість окиснення у водоповітряному ежекторі на 13-15 %, в вентиляторній градирні – більш ніж в 2 рази. Питомі енерговитрати на обробку 1$м^3$ води в АОРТ на 40% менші, ніж в водоповітряному ежекторі і в 2,5 рази, ніж в вентиляторній градирні.*

Ключові слова: ***знезалізнення, швидкість окиснення, аератор, енергоефективність***

Актуальність. Вода є природнім надбанням людства, необхідною умовою його життєдіяльності. Забезпечення населення якісною питною водою сприяє поліпшенню і збереженню здоров'я населення та в цілому безпеки нації.

За прогнозами ООН, до середини третього десятиріччя XXI ст. більш ніж 4 млрд. чоловік будуть відчувати нестачу води питної якості, що пов'язано як зі змінами клімату, так і з діяльністю людини. В даний час близько 90%

поверхневих і 30% підземних вод, що забираються для потреб водопостачання, піддаються додатковому очищенню.

Райони з підвищеним навантаженням значних забруднень поверхневих джерел водопостачання населення є суттєвою проблемою і вирішуються за рахунок підземних вод.

Підземні води менше схильні до сезонних коливань, краще захищені від небезпеки забруднення і зараження, більш рівномірно поширені по території, на відміну від поверхневих вод. Підземні води - складні багатокомпонентні системи, що включають цілий комплекс неорганічних і органічних речовин, газів, мікрофлори. Від умов їх формування залежить концентрація мінеральних солей в цих водах. Не дивлячись на те, що якість підземних вод, на відміну від поверхневих, вище і вони можуть не відповідати нормативним вимогам за змістом окремих елементів. Застосування таких вод для питних цілей без попереднього очищення неможливо. Залізо є важливим елементом в організмі людини і тварин. Згідно СанПіН зміст загального заліза в питній воді повинен бути не більше 0,3 мг/л. Тривале вживання води з підвищеним вмістом заліза негативно впливає на стан шкірних покривів людини, печінки, нирок і системи травлення, а також може призвести до серйозних проблем зі здоров'ям.

Поріг токсичності заліза для людини становить 200 мг / добу. Летальна доза для людини: 7-35 г.

Забруднені води, що містять значні кількості сполук заліза, шкідливі не тільки для людини, але і для інших живих організмів, а також для техніки: залізобактерії харчуються залізом, роз'їдаючи його, що призводить до зниження ефективності роботи систем теплопостачання і водопостачання. Самі по собі ці бактерії для людини не становлять небезпеки, проте, продукти їх життєдіяльності є канцерогенами.

Проблема наявності в підземній воді розчиненого заліза останнім часом загострюється. Все це підтверджує важливість подальшого розвитку і широкого застосування технологій видалення заліза з підземних вод в нашій країні.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Нині в більшості випадків підготовка води для питного водопостачання передбачає очищення її від заліза.

До існуючих методів видалення заліза можна віднести: окиснення, каталітичне окиснення, іонний обмін, мембранні методи, дистиляція.

Найбільш широко застосовується хлорування, так як паралельно дозволяє вирішувати проблему з дезінфекцією. Найбільш передовим і сильним окиснювачем на сьогоднішній день є озон. Однак установки для його виробництва досить складні, дороги і вимагають значних витрат електроенергії, що обмежує їх застосування. Частинки окисненого заліза мають досить малий розмір (1-3 мкм), осідають досить довго, тому застосовують спеціальні хімічні речовини-коагулянти, що сприяють укрупнення частинок і їх прискореному осадженню.

Найдешевшим, технологічно простим і екологічно раціональним способом очищення можна вважати окиснення киснем повітря з подальшою фільтрацією.

Основним недоліком даного способу є необхідність тривалого витримуваня води, що обробляється, в контакті з повітрям, який насичує її киснем. Швидкість процесу окиснення розчиненого у воді двовалентного заліза залежить від концентрації розчиненого у воді кисню і площі поверхні розділу фаз вода-повітря.

Зроблено припущення про те, що домогтися інтенсифікації процесу окиснення іонів двовалентного заліза можна за рахунок значного збільшення площі контакту фаз вода-повітря, використовуючи метод дискретного-імпульсного введення енергії (ДІВЕ) [1].

Теоретичні основи метода ДІВЕ були закладені вченими Інституту технічної теплофізики НАН України під керівництвом академіка Долінського А.А. у 80-х роках минулого сторіччя [2].

Метою роботи всього проекту є розробка надійного і довговічного енергоощадного тепломасобмінного обладнання та ресурсозберігаючої технології для підготовки води і очищення стоків.

Мета дослідження – визначення кінетичних параметрів окиснення іонів заліза (Fe^{2+}) в різних аераційних пристроях.

Матеріали і методи дослідження. Серед різноманітних пристроїв було обрано такі: вентиляторна градирня, водоповітряний ежектор [3] та аераційно-окиснювальна установка (АОРТ) з дискретно-імпульсним введенням енергії [4].

Схему запропонованої аераційно-окиснювальної установки наведено на рис.1.

Рис.1. Аераційно-окиснювальна установка (АОРТ):

1 – реактор; 2 – аератор-окиснювач; 3 – триходовий кран; 4 – контур рециркуляції; 5 – окиснювально-фільтраційна колона ; 6 – розпилювальна голівка; 7 - блок управління і контролю.

Установка АОРТ складається з таких блоків: реактора, аератора-окиснювача, контуру рециркуляції, сорочки охолодження, блоку управління і контролю, вимірювальної апаратури, окиснювально-фільтраційної колони.

Реактор є резервуаром з внутрішнім діаметром циліндричної частини 0,42 м, висотою 0,48 м, нижньої конічної частини з висотою 0,2 м, верхнім діаметром 0,42 і нижнім - 0,05 м, корисним об'ємом 60 л і служить для проведення процесу обробки рідини.

З метою підтримки постійної температури процесу, в реакторі передбачена сорочка охолодження (нагрівання), що містить вхідний і вихідний патрубки для під'єднання до водопровідної мережі.. Для визначення рівня заповнення реактора служить винесений рівнемір.

У верхню частину реактора уварений патрубок для під'єднання рециркуляційного трубопроводу. У кришці реактора передбачені технологічні патрубки для введення в робочий об’єм рідини. Кришка оснащена оглядовим люком. Матеріалом корпусу реактора служить сталь марки 12Х18Н10Т. Матеріал ущільнень - харчова гума. У донній частини реактора передбачена заслінка для зміни величини об'ємної витрати.

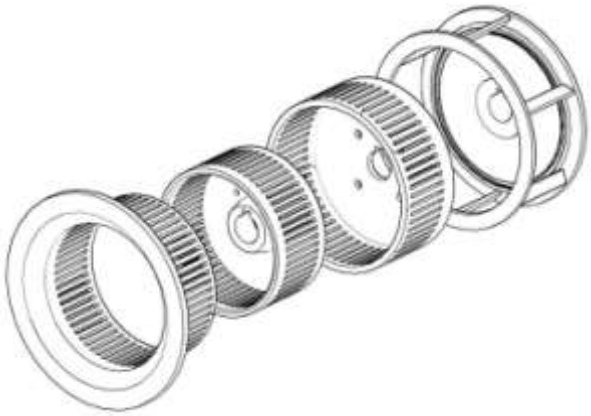

Рис.2. Робочі органи аератора-окиснювача:

1 - робоче колесо відцентрового насоса; 2 - роторно - пульсаційний вузол.

Аератором-окиснювачем (рис. 2) є роторно - пульсаційний апарат, призначений для трансформації методом ДІВЕ електричної енергії, що підводиться, в фізичні, гідродинамічні, акустичні впливи на рідину. Аератор-окиснювач в повній збірці включає в себе встановлені на валу диск з лопатками - робоче колесо відцентрового насоса та роторно-пульсаційний вузел, які розташовані в корпусі. Робочий об'єм аератора-окиснювача - 0,0015 $м^3$.

Основним робочим органом РПА є роторно-пульсаційний вузол (РПВ). РПВ складається з двох роторів, з'єднаних гвинтами і представляють собою єдиний роторний вузол. Ротори мають такі конструкторські характеристики: внутрішній радіус малого ротора $R_{мр}$ = 56 мм, великого $r_{вр}$ = 66 мм, кут між прорізами в обичайках 6о, ширина перерізів а = 3,0 мм, висота прорізів $h_{пр}$ = 5 мм, число прорізів прямокутної форми m = 60. Діапазон зміни зазору між роторами і статором в РПА становить δ = 0,15÷0,3 мм. Конструкторські характеристики статора наступні $R_{ст}$ = 61 мм, ширина перерізів а = 3,0 мм висота прорізів $h_{пр}$ = 5 мм, число прорізів прямокутної форми m = 60.

Блок управління і контролю призначений для управління, контролю і регулювання роботи електрообладнання. Блок складається з магнітного пускача, перетворювача частоти, амперметра, лічильника електроенергії.

Окиснювально-фільтраційною колоною є скляна труба діаметром 260 і висотою 1500 мм. У нижньому і верхньому торцях труби встановлена нержавіюча сітка (Ø 500 мкм). Колона заповняється фільтруючим матеріалом (кульками пенополістеролу, активованим вугіллям, кварцевим піском тощо) і призначена для окиснення і видалення заліза, марганцю, сірководню, які містяться у воді.

Дослідно-промислова установка працює так. У реактор (1) через патрубок подається вода. Потім включають аератор-окиснювач (2), триходовий кран (3) знаходиться в положенні, при якому рідина циркулює через трубопровід рециркуляції (4) по контуру реактор – аератор-окиснювач – реактор.

Під час рециркуляції суміші відкривають двоходовий кран, через який за рахунок розрідження, створеного у всмоктуючому трубопроводі, надходить повітря з атмосфери. Таким чином, рідина насичується повітрям. Отримана суміш направляється в робочу камеру аератора-окиснювача, де піддається обробці методом ДІВЕ. Після аератора-окиснювача суміш диспергованих в рідині бульбашок повітря (газова емульсія) надходить в трубопровід і поступає в нижню частину окиснювально-фільтраційної колони (5). Проходячи через фільтруючий шар, рідина виходить з колони і подається до збірника готової продукції. У разі недостатнього очищення рідина може рециркулювати по замкненому контуру: реактор – аератор-окиснювач – окиснювально-фільтраційна колона – реактор кілька разів, а потім подаватися до збірнику готової продукції. При рециркуляції рідина надходить назад в реактор, проходячи через розпилювальну головку (6). Параметри процесу встановлюються через блок управління і контролю (7).

При окисненні двовалентного заліза киснем в природній воді протікають такі фізико-хімічні процеси:

1) перенесення кисню через прикордонний газовий дифузний шар до кордону фаз вода-повітря;

2) перенесення кисню через прикордонний шар води від кордону фаз вода-повітря;

3) дифузія кисню в об’ємі води;

4) гомогенна реакція окиснення;

5) гідроліз тривалентного заліза.

Знезалізнення води є процесом масообміну, ускладненим хімічними реакціями. Швидкість хімічного перетворення визначається швидкістю транспорту речовини і теплоти до зони реакції і швидкістю реакції. Процеси масо-і теплообміну які супроводжуються хімічною реакцією, можуть протікати в дифузійної, кінетичної або проміжних областях. В дифузійній області процес

лімітується швидкістю транспорту теплоти і речовини в зоні реакції і реалізується при великих швидкостях хімічної реакції. Навпаки, процес, що протікає в кінетичній області, лімітується швидкістю хімічної реакції і реалізується при великих швидкостях транспорту теплоти і речовини до зони реакції.

З вищевикладених матеріалів випливає, що процес знезалізнення води залежить від швидкості реакції окиснення двовалентного заліза киснем повітря у водному розчині.

Процес окиснення двовалентного заліза киснем повітря, в свою чергу, залежить від швидкості масопереносу (розчинення і доставки кисню) в дифузійної області. Дискретно-імпульсне введення енергії інтенсифікує процеси масо-і теплопереносу [4].

Результати досліджень та їх обговорення. Визначення кінетичних параметрів реакції окиснення іонів Fe^{2+} проводили на Червонослобідському спиртовому заводі Київської області Макарівського району. На підприємстві знаходяться дві артезіанські свердловини глибиною 300 м.

Для розрахунку швидкості окиснення використовували формулу

$$V = \frac{\Delta C}{\Delta t}, \qquad (1)$$

де ΔC - зміна концентрації в одиницю часу; Δt – час окиснення, с.

Обробка отриманих кінетичних залежностей в координатах $C = f(t)$ дозволила встановити, що вони є експоненційними і описуються диференційним рівнянням 1-го порядку.

$$C = Co \cdot e^{-kt}, \qquad (2)$$

Де Co – початкова концентрація іонів Fe^{2+} (моль/л); C –поточна концентрації іонів Fe^{2+} (моль/л); k- ефективна константа швидкості (c^{-1}); t – час окиснення, с.

З отриманого рівняння були розраховані ефективні константи швидкості окиснення іонів Fe^{2+} в АОРТ.

Для порівняння кінетичних параметрів реакції окиснення іонів Fe^{2+} були використані дані по швидкості окиснення та ефективній константі швидкості водоповітряного ежектора і вентиляторної градирні.

Дані наведені в табл.1

1. Кінетичні параметри окиснення іонів Fe^{2+} в аераційних пристроях

Тип обладнання	*t*, °C	Швидкість окиснення *V*, · 10^{-8} моль/л с	Ефективна константа швидкості , *k* · 10^{-4} c^{-1}
Водоповітряний ежектор	20	6,1	3,3
Вентиляторна градирня	20	3,0	1,5
АОРТ	20	7,7	4,2

Порівняння результатів, наведених у табл. показує, що швидкість окиснення іонів Fe^{2+} в АОРТ перевищує швидкість окиснення у водоповітряному ежекторі на 13-15%, в вентиляторній градирні – більш ніж в 2 рази.

Приблизно така сама ситуація спостерігається зі зміною ефективної константи швидкості. Більш високі значення параметрів окиснення іонів Fe^{2+} в АОРТ пояснюються впливом механізмів ДІВЕ на процес абсорбції кисню.

Окрім визначення кінетичних характеристик окиснення іонів Fe^{2+} в роботі були досліджені енергетичні показники роботи АОРТ і дано їх порівняння з такими самими показниками для водоповітряного ежектора та вентиляторної градирні. Порівняльні енергетичні показники роботи різних аераційних пристроїв наведені в табл. 2

З таблиці видно, найменш енергозатратним аераційним пристроєм є АОРТ. Його питомі енерговитрати на обробку 1м^3 води на 40% менші, ніж в водоповітряному ежекторі і в 2,5 рази, ніж в вентиляторній градирні. Це пояснюється біль високою швидкістю окиснення іонів Fe^{2+} в АОРТ, ніж в пристроях, з якими відбувалось порівняння.

2. Енергетичні показники роботи аераційних пристроїв

Питомі енерговитрати, кВт год/м^3	Аераційні окиснювальні пристрої		
	Водопорітряний ежектор	Вентиляторна градирня	АОРТ
	0,5	0,8	0,3

Висновки і перспективи. У результаті проведеної роботи визначено та проаналізовано кінетичні параметри окиснення іонів заліза (Fe^{2+}) в різних аераційних пристроях, включаючи інноваційну аераційно-окиснювальну установку з дискретно-імпульсним введенням енергії. Встановлено, що найбільш ефективним з точки зору кінетичних та енергетичних показників окиснення іонів заліза (Fe^{2+}) є аераційно-окиснювальна установка з дискретно-імпульсним введенням енергії. Швидкість окиснення в ній в порівнянні з існуючими установками збільшується в 1,5 – 2 рази, в енерговитрати зменшуються в 2-3 рази. Запропонована установка АОРТ може бути успішно використана для очищення води від іонів заліза.

Список використаних джерел

1. Долінський А. А. Принцип дискретно-імпульсного введення енергії та його використання в технологічних процесах / А.А. Долінський. // Вісник АН УРСР. – 1984. – №1. – С. 39–46.

2. Долинский А. А. Использование принципа дискретно-импульсного ввода энергии для создания эффективных энергосберегающих технологий / А. А. Долинский. // ИФЖ. –1996. – Т. 69, №6. – С. 35–43.

3. Золотова Е. Ф. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода/ Е. Ф. Золотова, Г. Ю. Асс. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.

4. Пат. України №114143 МПК (2016.01) C02F 9/00 C02F 1/64 (2006.01) Установка для аераційного знезалізнення підземних вод/ А.А. Долінський, О.М. Ободович, Т.А. Резакова, А.М. Фіщенко; Заявка u2016 10091; заявл. 04.10.2016, опубл.27.02.2017, бюл. № 4.

Refrences

1. Dolinskyi, A.A. (1984). Pryntsyp dyskretno-impulsnoho vvedennia enerhii ta yoho vykorystannia v tekhnolohichnykh protsesakh [The principle of discrete-pulse energy input and its use in technological processes]. Visnyk AN USSR, 1, 39-46.

2. Dolinskiy, A.A. (1996). Ispolzovanie printsipa diskretno-impulsnogo vvoda energii dlya sozdaniya effektivnyih energosberegayuschih tehnologiy [Application of the principle of discrete-pulse energy input to create efficient energy-saving technologies]. Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal, 1996, 69(6), 35-43.

3. Zolotova, E.F., Ass, G.Yu. (1975). Ochistka vodyi ot zheleza, margantsa, ftora i serovodoroda [Purification of water from iron, manganese, fluorine and hydrogen sulphide]. Stroyizdat, 176.

4. Dolinskyi, A.A., Obodovych, O.M., Rezakova, T.A., Fishchenko, A.M. (2017). Ustanovka dlia aeratsiinoho znezaliznennia pidzemnykh vod [Setup for aeration deferrization of groundwater]. Patent of Ukraine for useful model. (2016.01) C02F 9/00 C02F 1/64 (2006.01). № 114143; declared 04.10.2016; published 27.02.2017, № 4.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (Fe^{2+}) В АЭРАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВАХ

А. Н. Ободович, В. В. Сидоренко

Аннотация. *Рассмотрена проблема очистки подземных вод от ионов железа (Fe^{2+}) методом вынужденной аэрации. Сделано предположение о том, что добиться интенсификации процесса окисления ионов двухвалентного железа можно за счет значительного увеличения площади контакта фаз вода-воздух, используя метод дискретного-импульсного ввода энергии. Целью работы является определение кинетических параметров окисления ионов железа (Fe^{2+}) в различных аэрационных устройств и сравнение их с соответствующими параметрами аэрационно-окислительной установки с дискретно-импульсным введением энергии (аорты). Приведены конструкция и принцип действия установки. В качестве параметров для сравнения были использованы: скорость окисления [моль/л·с], и эффективная константа окисления]. Кроме того, оценивалась энергетическая эффективность процесса обезжелезивания, а именно удельные энергозатраты, [кВт ч/м^3]. Определено, что скорость окисления ионов Fe^{2+} в аорте превышает скорость окисления в водовоздушных эжекторе на 13-15 %, в вентиляторной градирни - более чем в 2 раза. Удельные энергозатраты на обработку 1 м^3 воды в аорте на 40 % меньше, чем в водовоздушных эжекторе, и в 2,5 раза, чем в вентиляторной градирни.*

Ключевые слова: ***обезжелезивание, скорость окисления, аэратор, энергоэффективность***

KINETIC PARAMETERS OF OXIDATION OF IRON IRONS (Fe^{2+}) IN AERIAL DEVICES

O. Obodovich, V. Sidorenko

Abstract. *The problem of the purification of groundwater from iron ions (Fe^{2+}) by forced aeration method is considered. It is assumed that the intensification of the oxidation process of ion divalent iron can be achieved by significantly increasing the*

contact area of the water-air phases using the method of discrete-pulsed energy input. The purpose of the work is to determine the kinetic parameters of iron oxide oxidation (Fe^{2+}) in different aeration devices and compare them with the corresponding parameters of the aeration-oxidation unit with discrete impulse input of energy (AORT). The design and principle of the installation are given. As parameters for comparison were used: oxidation rate [mol/l·c], and effective oxidation constant ю In addition, the energy efficiency of annealing process, namely, specific energy consumption, [kWh/m^3] was estimated. It is determined that the rate of oxidation of Fe^{2+} ions in AORT exceeds the rate of oxidation in a water ejector by 13-15 %, in fan cooler - more than 2 times. Specific energy consumption for treating 1m^3 of water in AORT is 40 % less than in a water-air ejector and 2.5 times than in a fan cooler.

Key words: ***disinfection, oxidation rate, aerator, energy efficiency***