

658  
С 95

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

628.16.0

На правах рукописи

Сырбу Василий Константинович

ОЧИСТКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД МОЛДАВИИ ОТ  
СЕРОВОДОРОДА И ФТОРА

05.17.08 - процессы и аппараты химической  
технологии

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1985

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова и Институте прикладной физики Академии наук Молдавской ССР.

Научный руководитель -

профессор, доктор технических наук ЕРШОВ А.И.

Научный консультант -

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
РОМАНОВ А.М.

Официальные оппоненты -

профессор, доктор технических наук АСТАХОВ В.А.

доцент, кандидат технических наук СТРОКАЧ П.П.

Ведущее предприятие:

Институт коллоидной химии и химии воды  
им.А.В.Думанского АН УССР

Защита состоится "10" декабря 1985 г. на заседании специализированного совета К 056.01.03 по процессам и аппаратам химической технологии Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова (г.Минск, ул.Свердлова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им.С.М.Кирова (г.Минск, ул.Свердлова, 13а).

Автореферат разослан "6" ноября 1985 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат химических наук

ДЗЮБА Е.Д.

Актуальность работы. В современных условиях социально-экономического развития общества важное значение приобретает снабжение населения и промышленности водой. Возрастающий спрос на воду при одновременном сокращении ее запасов требует применения совершенных способов очистки в том числе подземных вод. Последние содержат обычно растворенные химические вещества, например, фтор в ионном и молекулярном виде, различные формы сероводорода и др., что препятствует их непосредственному использованию для питьевого и промышленного водоснабжения.

На XXIV съезде КПСС и в дальнейших постановлениях Партии и Правительства перед учеными и специалистами поставлена актуальная задача: создание и освоение прогрессивных систем использования воды для питьевых и технических целей, а также предотвращение загрязнения водных бассейнов.

Разработка прогрессивных (современных с экологической точки зрения) способов очистки позволит вовлечь в хозяйственную деятельность обширные ресурсы подземных вод с повышенным содержанием фтора и сероводорода.

Среди известных в последнее время методов удаления токсичных примесей из вод наиболее эффективными признаны электрохимические, включающие в себя стадии электрокоагуляции, электрофлотации и др. Вместе с тем их широкое применение сдерживается рядом технико-экономических причин, вызываемых большими затратами сорбента для извлечения ионов фтора (до 14 массовых частей алюминия на 1 массовую часть фтора) и несовершенством завершающей стадии процесса, связанной с отделением гидратных взвесей.

В связи с этим дальнейшее изучение и совершенствование электрохимических методов очистки подземных вод от токсичных примесей представляет самостоятельный научный интерес и важно с практической точки зрения, поскольку позволит сократить удельный расход сорбента, снизить энергоемкость процесса, расширить его возможности и области применения.

Целью работы является исследование и совершенствование комбинированных электрохимических процессов и аппаратов для очистки подземных вод Молдавии от сероводорода, фтора и бикарбонатов.

Научная новизна. Теоретически обоснована целесообразность очистки подземных вод от токсичных примесей комбиниро-

1606587

БИЛЕТ  
10. 2

ся в электрофлотаторе.

Результаты испытаний позволили рекомендовать вышеописанную аппаратно-технологическую схему для очистки подземных вод.

Эта схема была внедрена в совхоз-заводе "Ульма" для очистки воды от сероводорода и фтора. Ожидаемый годовой экономический эффект 23 тыс. руб. Внедрение данной работы имеет также социальный эффект.

### В ы в о д ы

1. На модельных и реальных растворах изучен процесс очистки воды от токсичных примесей и найдены оптимальные режимы извлечения фтора (до 1,2 мг/дм<sup>3</sup>) и сероводорода (0,05 мг/дм<sup>3</sup>) при плотности тока в электроподкислителе 4, электрофлотаторе 0,5-1,2 А/дм<sup>2</sup>, соотношении  $L/G = 4,0$  кг/кг и расходе алюминия на единицу веса ионов фтора 6-10 кг/м<sup>3</sup>.

2. Разработана математическая модель, показывающая принципиальную возможность извлечения гидратных взвешенных веществ из природной воды электрофлотацией.

3. Доказана возможность интенсификации процесса электрокоагуляционного обезфторивания природных вод применением декarbonизации, как стадии водоподготовки (а.с. 952749).

4. Разработан способ совершенствования адсорбционно-структурных характеристик гидроксида алюминия, получаемого анодным растворением металла по отношению к фтор-ионам, сокращающий до 30% удельный расход металла (а.с. 1085941).

5. Изучен процесс десорбции различных форм сероводорода в массообменном аппарате со сменными контактными устройствами.

Оценка эффективности массопереноса по комплексной величине  $m = \frac{\Delta p}{K_v \cdot V}$  показала целесообразность использования в качестве контактного устройства ситчатой тарелки ( $m = 386$ ) совместно с насадкой, выполненной в виде гладких и зигзагообразных лент ( $m = 318$ ), при оптимальном соотношении фаз ( $L/G$ ) равном 0,5.

Установлено, что процесс целесообразно применять в качестве водоподготовки с дальнейшей доочисткой до ПДК электрокоагуляцией.

6. Установлены оптимальные электрические и физико-химические параметры проведения процесса электрофлотации, как

стадии отделения взвешенных веществ систем  $Al(OH)_3 - AlF_n$  и  $Fe_3S_4 - \gamma - Fe_2O_3 \cdot H_2O$ , полученных электрокоагуляцией.

7. Разработаны и созданы новые конструкции аппаратов: барботажный (а.с. 1018703), барботажно-коагуляционный (пол. решение по заявке № 3569574/26) и электрофлококоагуляционный (а.с. 859317).

8. Разработаны комбинированные аппаратно-технологические схемы безреагентной очистки подземных вод в локальной системе водоснабжения, позволяющие проводить эффективную очистку вод до ПДК по фтору и сероводороду.

9. Опытно-промышленные испытания и внедрение аппаратно-технологической схемы в совхоз-заводе "Ульма" показали устойчивую работу аппаратов и позволяют их рекомендовать для внедрения на других производствах со следующими показателями: остаточные концентрации по алюминию  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ , фтору  $1,2 \text{ мг/дм}^3$  и сероводороду  $0,05 \text{ мг/дм}^3$  при расходе электроэнергии  $7 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ .

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Окопная Н.Т., Индричан Л.Л., Сырбу В.К. и др. Электрохимическое обезфторивание природных вод. - Химия и технология воды, 1980, т.2, № 3, с.259-262.

2. Романов А.М., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А., Сырбу В.К. Электрокоагуляционный метод очистки вод от фтора и сероводорода. - В кн.: Применение прогрессивных методов и оборудования для очистки сточных вод и бессточной технологии в производстве. Тез.докл. на республиканском научно-техн.семинаре (Кишинев, 5-6 октября 1982 г.). Кишинев, 1982, с.124-125.

3. Сырбу В.К. Комбинированный электрохимический аппарат для очистки подземных вод. - В кн.: Молодежь и научно-технический прогресс: Тез.докл.конф.молодых ученых АН МССР (Кишинев, 3-4 ноября 1982 г.). Кишинев, с.199-200.

4. Ершов А.И., Сырбу В.К. Очистка природной воды от сероводорода и фтора. - В кн.: Абсорбция газов: Тез.докл. 2-го Всесоюзного совещания (Гродно, 17-21 октября 1983 г.). Гродно, 1983, с.72-74.

5. Сырбу В.К. Электрофлококоагуляционная очистка воды от сероводорода. - В кн.: Молодежь, наука, производство.: Тез.докл.конф. молодых ученых АН МССР (Кишинев, 18-19 декабря 1984 г.). Кишинев, 1984, с.241-242.

цессов очистки воды от сероводорода и фтора, связанное с повышенными расходами металла и энергии, а также с отделением гидратных осадков, диктует необходимость теоретического анализа и новых экспериментальных исследований, направленных на установление оптимальных режимов ведения процессов и на создание совершенных аппаратов.

Вторая глава посвящена исследованию процессов обесфторивания и декарбонизации природной воды и созданию аппаратов для их проведения.

На эффективность, глубину и течение процесса очистки природных вод от фтора существенное влияние оказывают природа, концентрация и соотношение основных анионов, встречающихся в них. В частности, нами подтверждено, что при концентрации бикарбонат-ионов 1500-1700 мг/дм<sup>3</sup>, практически невозможно провести обесфторивание воды. Поэтому, как стадию водоподготовки, при электрокоагуляционном обесфторивании рекомендуется применять декарбонизацию.

Нами установлена возможность интенсификации процесса декарбонизации путем применения магнитоожигенного слоя. На основе чего разработан способ, реализуемый в аппарате, представленном на рис. I, состоящем из суспензионного реактора с подводом и отводом фаз и аэрационного устройства в его нижней части. На дне суспензионного реактора помещается насадка из магнитотвердых гранул.

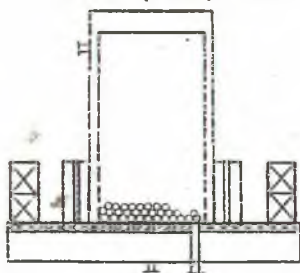


Рис. I. Аппарат для декарбонизации воды.

Над аэрационным устройством расположена камера для электроподкисления, содержащая концентрически расположенные катоды и катионообменную мембрану, представляющую собой часть стенки реактора, а также анод, погруженный в электролит. На уровне камеры электроподкисления с внешней ее стороны установлены электромагниты.

Вышеописанный аппарат принципиально отличается от известных (насадочных колонн, десорберов "кипящего слоя" и др.) и позволяет увеличить эффективность декарбонизации на 14-18% по сравнению с ними. Последнее достигается проведением процесса декарбонизации при следующих оптимальных условиях:

время 60 с,  $\beta = 0,06$  Тл, диаметр магнитотвердых гранул  $6 \cdot 10^{-3}$  м, высота слоя загрузки 0,08 м, плотность тока на электродах 2 А/дм<sup>2</sup>. При таких режимах достигается снижение бикарбонат-ионов от 1600 до 120 мг/дм<sup>3</sup>.

Нами также установлено, что интенсифицировать процесс обесфторивания воды можно за счет увеличения удельной поверхности гидроксида алюминия, образующегося в процессе электрокоагуляции. Достигнуть этого удастся диспергированием хлопьев гидроксида алюминия на более мелкие фракции, например, барботажем воздуха.

Попутно изучено влияние барботажа на процесс растворения алюминия в электрокоагуляторе и на изменение при этом вольтамперных характеристик (напряжение и ток). Установлено, что осуществление барботажа воздухом непосредственно в электрокоагуляторе приводит к увеличению вольтамперных характеристик. С целью исключения такого нежелательного явления целесообразно разделить процессы электрокоагуляции и барботажа и проводить диспергирование гидроксида алюминия барботажем в массообменном аппарате. Выполнены сравнительные исследования степени диспергирования сорбента в опытном аппарате со сменными контактными устройствами. Сравнение проводили путем сорбции на исходном и обработанном гидроксиде красителя метиленового голубого. Экспериментально установлено, что наибольшее увеличение сорбционной емкости на 30% наблюдается при использовании в качестве контактного устройства ситчатой тарелки, применение которой позволяет сократить расход алюминия до  $6-10$  кг на единицу массы фтора.

О повышении адсорбционной активности гидроксида алюминия при его диспергировании воздухом можно судить по данным удельной поверхности, определенным адсорбционно-структурным методом (см. табл. I).

Исследована стадия флотационного отделения взвешенных веществ, получаемых при электрокоагуляционном обесфторивании воды. При флотации взвешенных веществ в виде хлопьев, обладающих рыхлой структурой, пузырьки электролитных газов заходят во внутрь хлопьев, захватывают их и транспортируют на поверхность.

Потоки взвешенных веществ и газовых пузырьков через единичную площадку в плоскости  $Z = Z_0$ , можно выразить зависимостями:

$$\Gamma_1 = \left( n_1 + z \frac{dn_1}{dz} \right) \bar{C}_a ; \quad \Gamma_2 = \left( n_2 - z \frac{dn_2}{dz} \right) \bar{W}_0 \quad (1)$$

Закон Фика для взвешенных веществ и газовых пузырьков записывается в виде:

$$\Gamma_1 = D_{12} \frac{dn_1}{dz} ; \quad \Gamma_2 = -D_{12} \frac{dn_2}{dz} \quad (2)$$

Таблица I

Влияние барботаж воздуха на текстурные характеристики гидроксида алюминия

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Текстурные характеристики			
	удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		диаметр фракций, Å	
	без барботажа	при барботаже	без барботажа	при барботаже
0,3	162	204	152	120
0,5	165	211	155	119
0,8	172	229	155	110
1,0	1722	223	155	112

Для нашего случая  $n_2 l_1 \bar{C}_a \ll n_1 l_2 W_0$ , поэтому

$$D_{12} = \frac{1}{z} \frac{n_1 l_2 W_0 + n_2 l_1 C_a}{n_1 + n_2}$$

При введении обозначений

$$\gamma = \frac{C_a}{W_0} ; \quad u = \frac{l_2}{z l_{сн}}$$

$\bar{n}_1 = \frac{n_1 - n_1^0}{n_1^0} ; \quad \bar{n}_2 = \frac{n_2}{n_1^0} ; \quad \bar{z} = \frac{z}{l_{сн}}$  получим систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{d\bar{n}_1}{d\bar{z}} = \frac{\gamma(1-\bar{n}_1)(1-\bar{n}_1+\bar{n}_2)}{\gamma\bar{z}(1-\bar{n}_1+\bar{n}_2) - u(1-\bar{n}_1)} \\ \frac{d\bar{n}_2}{d\bar{z}} = \frac{\bar{n}_2(1-\bar{n}_1+\bar{n}_2)}{\bar{z}(1-\bar{n}_1+\bar{n}_2) - u(1-\bar{n}_1)} \end{cases} \quad (3)$$

После решения системы (3) численным методом, полученные результаты графически интерпретированы на рис.2 (кривая 5), которые показывают и подтверждают принципиальную возможность извлечения гидратных взвешенных веществ методом электрической флотации.

Для определения оптимальных условий электрофлотации взвешенных веществ системы  $Al(OH)_3 - AlF_3$  экспериментально изучен интервал значений pH воды, в котором электрокинетический потенциал имеет минимальное значение. Установлено, что в интервале pH 6,3-7,1 (в котором  $\zeta$ -потенциал проходит через минимум, равный 17В), величина комплексобразования максимальна и данный режим является оптимальным для электрофлота-



ции взвешенных веществ.

В этом же интервале рН (6,3-7,1) проводились опыты по определению оптимальной плотности тока для различных концентраций взвешенных веществ. Из рис.2 видно, что максимальная

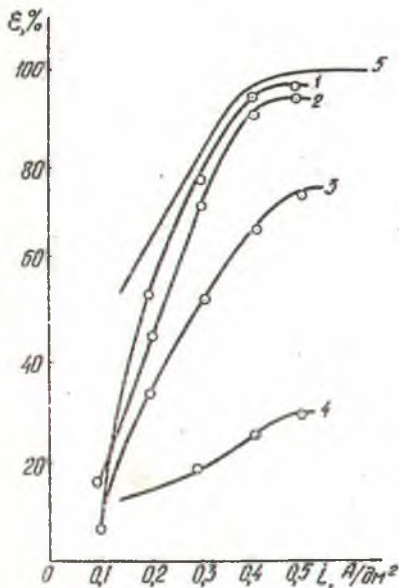


Рис.2. Электрофлотационное извлечение взвешенных веществ системы  $Al(OH)_3 - AlF_3$  при различных токах (исходные концентрации: 1,5 - 74; 2 - 160; 3 - 203; 4 - 253 мг/дм<sup>3</sup>). 1,2,3,4 - эксперимент; 5-расчет.

и различных исходных концентрациях алюминия в растворе.

Согласно расчетам, минимальные энергозатраты достигаются при электрофлотации взвешенных веществ в интервале концентраций по алюминию 140-200 мг/дм<sup>3</sup> (рис.3).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что барботаж воздухом при электрохимических процессах обесфторивания вод позволяет сократить расход алюминия до 6-10 г на грамм извлекаемого фтора, увеличить степень извлечения взвешенных веществ на 30% по сравнению с обычными электрохимическими процессами и достигнуть ПДК по алюминию с меньшими энергозатратами.

степень извлечения 90-95% (при концентрации взвешенных веществ 74 и 160 мг/дм<sup>3</sup>) наблюдается при плотности тока в интервале 0,4-0,6 А/дм<sup>2</sup>, а при содержании веществ равном 203 мг/дм<sup>3</sup> степень извлечения  $E = 75-78\%$  достигается в более узком интервале плотности тока 0,45-0,55 А/дм<sup>2</sup>. Поэтому за оптимальную плотность тока процесса электрофлотации нами приняты значения в интервале  $i = 0,45 - 0,55$  А/дм<sup>2</sup> при концентрации взвешенных веществ в диапазоне 70-120 мг/дм<sup>3</sup>.

Для более полной оценки рассчитывалось количество электроэнергии, необходимое для извлечения 1 мг алюминия при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup>

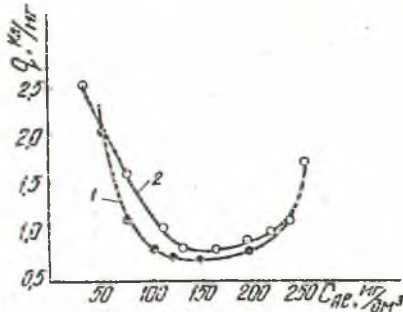


Рис.3. Удельные затраты электричества при электрофлотационном извлечении ионов алюминия в зависимости от их исходной концентрации: 1 - при предварительной барботажке; 2 - без него.

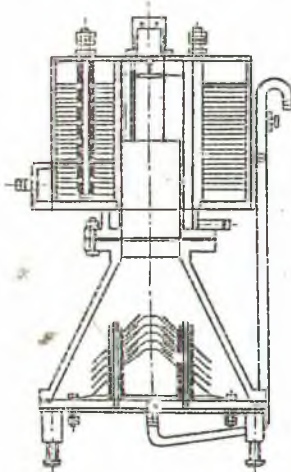


Рис.4. Электрокоагуляционно-электрофлотационный аппарат.

стие подземных вод от фтора, приведенным в табл.2.

Третья глава посвящена исследованию процесса очистки воды от сероводорода и разработке аппарата для его проведения.

На основании полученных результатов нами разработан аппарат для очистки воды от фтора, совмещающий в себе два процесса - электрокоагуляцию и электрофлотацию (рис.4). Он состоит из двух, выполненных в виде многогранных призм, камер - электрокоагуляционной и электрофлотационной. При этом камера электрофлотации расположена коаксиально внутри камеры электрокоагуляции и соединяется с ней посредством кармана.

Основные отличительные особенности аппарата состоят в геометрической форме рабочих камер, обусловленной формой электродов, а также в том, что в нижней части электрокоагуляционной камеры под вводом очищаемой воды размещено устройство для барботажки воздуха, способствующее улучшению сорбционных и электрофлотационных свойств сорбента.

О преимуществах нового аппарата можно судить по результатам лабораторных исследований при очи-

Таблица 2

Результаты очистки воды от фтора в электрокоагуляционно-электрофлотационном аппарате

Тип аппарата	Конечная концентрация, мг/дм <sup>3</sup>		Расходы на единицу массы извлекаемого фтора	
	алюминия	фтора	алюминия, кг/кг	электроэнергии, Кл
Без барботера	100	1,5	15,0	0,9
С барботером	63	1,2	9,0	0,8

Примечание: начальная концентрация фтора 8,2 кг/дм<sup>3</sup>

Поскольку содержание сероводорода в подземных водах Молдавии колеблется в широких пределах, то при высоких концентрациях его целесообразно удалять сначала методом десорбции, а затем остаточное содержание до ПДК электрохимическим путем. В задачу исследований входило определение эффективности контактных устройств при десорбции  $H_2S$  из воды и установлении оптимальных режимов ведения процесса электрохимической очистки.

Для решения первоначальной задачи были испытаны аппараты со следующими контактными устройствами.

1. Дисперсионно-пленочного типа: а) с закрученным восходящим газожидкостным потоком в прямоточно-центробежных элементах; б) с закрученным нисходящим газожидкостным потоком в конических элементах.

2. Барботажного типа: а) ситчатые тарелки; б) барботажно-прямоточное с одним центробежным элементом; в) барботажно-прямоточное с шестью центробежными элементами.

Конструкции первого типа относятся к числу скоростных, для которых определялась минимальная концентрация сероводорода в жидкой фазе, достигаемая на выходе с контактной ступени. Результаты сравнивались с эффективностью конструкций, работающих при более низких скоростях, т.е. с тарелками барботажного типа.

Установлено, что из вышеприведенных вариантов более эффективная десорбция сероводорода (до 0,6 мг/дм<sup>3</sup>) из воды достигается в массообменном аппарате с ситчатой тарелкой при соотношении расхода жидкости к расходу газа  $L/G$  равном 0,5. Однако при этом конечная концентрация превышает предельно-допустимую концентрацию (0,05 мг/дм<sup>3</sup>).

Полученные результаты в свою очередь сопоставлялись с параметрами насадочной колонны, испытанной отдельно. Тип насадок - кольца Рашига, гладкие и зигзагообразные ленты.

В качестве критериев оценки эффективности массопереноса и экономической целесообразности использовался к.п.д. по Мэрфи и комплексная величина удельной эффективности  $m = \frac{\Delta P}{K_V V}$ , (где  $\Delta P$  - потери давления, н/м<sup>2</sup>;  $K_V$  - объемный коэффициент массопередачи,  $K_V = \frac{L}{V} \frac{dP}{dX}$ ,  $V$  - объем зоны контакта, м<sup>3</sup>).

Сравнительный анализ показал, что величина удельной эффективности, при которой достигается минимальная концентрация сероводорода (0,3 мг/дм<sup>3</sup>) в жидкости после десорбции, имеет значение для ситчатых тарелок  $m = 386$ , а для насадки, выполненной в виде гладких и зигзагообразных лент,  $m = 318$  (при соотношении фаз  $L/G = 0,5$ ). Сопоставление позволило установить преимущество контактных устройств с насадкой в виде гладких и зигзагообразных лент, которые и были признаны перспективными для практического применения.

Как показали исследования, такой аппарат может быть успешно использован для предварительной очистки воды от сероводорода с содержанием последнего на выходе до 0,3 мг/дм<sup>3</sup>.

Поскольку массообменные аппараты не в состоянии очистить воду до ПДК по сероводороду и удовлетворить требованиям ГОСТа 2874-82 "Вода питьевая", их необходимо комбинировать в установках с электрокоагуляционными и электрофлотационными процессами и аппаратами, в частности, с применением стальных электродов.

С этой целью нами исследован процесс очистки воды от сероводорода электрохимическим методом. Так как после электрокоагуляционной обработки (при плотности тока 0,4 А/дм<sup>2</sup>) сероводородосодержащей воды рентгенофазовый анализ, проведенный по методу Дебаль-Шерара, подтвердил наличие в осадке оксигидратов и сульфидных соединений железа, наша задача сводилась к изучению закономерностей отделения взвешенных веществ с учетом того, что содержание ионов  $Fe^{+2}$  не должно превышать предельно-допустимой концентрации 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Для отделения ионов железа предпочтительнее применять электрическую флотацию.

В предварительных опытах было установлено, что сульфид железа извлекается с использованием только электролитического водорода. Степень извлечения полученного сульфида железа

из воды электролитическим водородом достигает всего лишь 76% в диапазоне исходных концентраций ионов железа 10-125 мг/дм<sup>3</sup>.

Для определения рН, при которой происходит наилучшее извлечение взвешенных веществ сульфида и гидроксидов железа электрофлотацией проведены измерения их электрокинетического потенциала в зависимости от концентрации  $H^+$  ионов в интервале рН 8-12. Установлено, что взвешенные вещества имеют отрицательный заряд и достигают минимального значения  $\xi^*$ -потенциала, равного нулю, при рН = 10. При дальнейшем увеличении рН заряд меняется на положительный. Таким образом, значение рН = 10 принято оптимальным для проведения электрофлотационного процесса.

Проведена серия экспериментов по определению продолжительности процесса электрофлотации взвешенных веществ системы

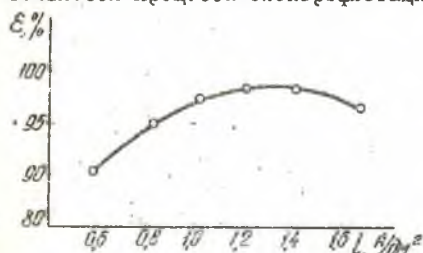


Рис. 5. Влияние значений тока на извлечение при электрофлотации взвешенных веществ системы  $Fe_3S_4 - \gamma - Fe_2O_3 \cdot H_2O$ . Длительность электрофлотации 7 мин.

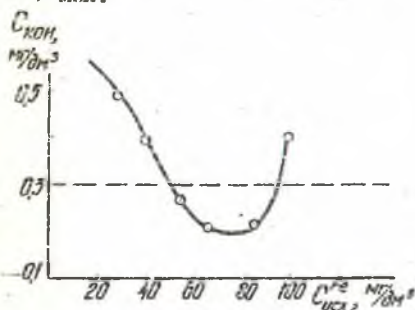


Рис. 6. Зависимость остаточной концентрации ионов железа от его исходной концентрации при электрофлотации взвешенных веществ.

мех  $Fe_3S_4 - \gamma - Fe_2O_3 \cdot H_2O$ . Было найдено, что это время составляет 8 мин., из них 1 мин. затрачивается на подщелачивание раствора (при  $J = 2,2 \text{ А}$ ) и 7 мин. на электрофлотацию при  $i = 1,2 \text{ А/дм}^2$  (рис. 5).

Экспериментально установлено (рис. 6), что с ростом концентрации ионов железа до 50 мг/дм<sup>3</sup> конечное содержание взвешенных веществ снижается, затем при увеличении концентрации Fe до 95 мг/дм<sup>3</sup> остается постоянным, а при дальнейшем их увеличении до 100 мг/дм<sup>3</sup> и более происходит заметный рост содержания взвешенных веществ.

Из изложенного следует, что диапазон концентраций, при котором взвешенные вещества извлекаются

до ПДК, т.е. остаточное содержание ионов  $Fe$  не более  $0,3 \text{ мг/дм}^3$ , составляет  $50-95 \text{ мг/дм}^3$ .

В некоторых подземных водах Молдавии совместно с сероводородом присутствует избыточное количество фтор-ионов, которые эффективно удаляются электрокоагуляцией на алюминиевых электродах. С этой целью были выбраны электроды марки Д16Т, содержащие в своем составе добавки: до 5%  $Cu$  и до 1,5%  $Fe$ , т.к. используемые электроды из алюминия марки АР-99 давали степень извлечения по  $H_2S$  всего лишь на 50%.

Электрокоагуляционную обработку проводили на установке производительностью  $20 \text{ дм}^3/\text{ч}$  и плотности тока на электродах  $0,6 \text{ А/дм}^2$  в соответствии с оптимальными значениями в процессе электрокоагуляционного обесфторивания воды на алюминиевых

электродах. Полученный эффект извлечения сероводорода на дюралюминиевых электродах (равный 91%) послужил основой для разработки барботажно-коагуляционного типа аппарата (рис.7), состоящего из чисто массообменных секций, заполненных насадкой из гладких и зигзагообразных лент, в сочетании с электрокоагуляционной секцией. Лабораторные испытания аппарата при очистке артезианских вод, содержащих совместно сероводород и фтор с соответствующими концентрациями  $6-100$  и  $5-20 \text{ мг/дм}^3$ , показали возможность его применения для очистки воды до предельно-допустимых концентраций и рекомендовать его для контрольных испытаний в производственных условиях.

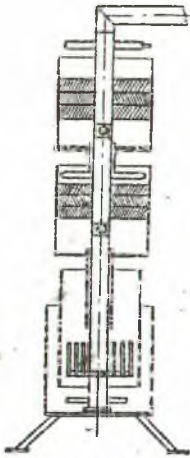


Рис.7. Барботажно-коагуляционный аппарат.

Четвертая глава посвящена опытно-промышленным испытаниям и практической реализации результатов исследований. Для обеспечения возможности использования подземных вод для питьевого и технического водоснабжения были проведены опытно-производственные испытания на артезианских водах Ниспоренского и Кутузовского районов МССР. Результаты испытаний позволили установить последовательность применения электрохимических и массообменных стадий очистки и выбрать наиболее эффективную аппаратно-технологическую схему для внедрения в производство.

Подземные воды обоих районов характеризуются повышенным содержанием сероводорода (до 26 мг/дм<sup>3</sup>), фтора (до 7,5 мг/дм<sup>3</sup>), бикарбонатов (до 1800 мг/дм<sup>3</sup>).

Аппаратурно-технологическая схема для совместной очистки воды от фтора, сероводорода и бикарбонат-ионов состоит из электроподкислителя, барботажно-коагуляционного аппарата, массообменного аппарата и электрофлотатора. Эта схема позволяет полностью исключить применение реагентного хозяйства. Стадии процесса очистки осуществляются в следующей последовательности. Исходная вода поступает в аппарат для электроподкисления, в котором происходит понижение ее водородного показателя до величины  $\text{pH} = 4,8$ . Далее вода проходит через насадку из гладких и зигзагообразных лент барботажно-коагуляционного аппарата, в котором извлекается основная часть сероводорода, а доочистка от последнего проводится в нижней секции барботажно-коагуляционного аппарата. В этой секции 1/10 часть количества анодов изготовлена из железа, остальные из алюминия. Воду, очищенную от сероводорода и частично от фтора, подают в массообменный аппарат, в котором за счет увеличения сорбционной способности продуктов электролиза, полученных в результате растворения электродов, производят доочистку от фтора до ПДК. Воздух в массообменный и барботажно-коагуляционный аппараты подается вентиляторами. В качестве контактного элемента в массообменном аппарате используется ситчатая тарелка. Очищенная вода от токсичных примесей (фтора и сероводорода) переливается в электрофлотатор, где эффективно извлекаются взвешенные вещества, и направляется к потребителям.

Очищаемая вода, проходя межэлектродное пространство электроподкислителя, подкисляется до  $\text{pH} 4,8$  при плотности тока на электродах 4 А/дм<sup>2</sup>. При этом сероводород и углекислый газ десорбируются в насадочной колонне барботажно-коагуляционного аппарата до необходимых концентраций в зависимости от соотношения между расходом жидкости ( $L$ ) и газа ( $G$ ), минимально до 0,8 мг/дм<sup>3</sup> и 200 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Остаточная концентрация сероводорода удаляется из воды до ПДК совместно с ионами фтора в электрокоагуляционной секции, а ионы фтора извлекаются до концентрации 1,7 мг/дм<sup>3</sup>, а дальнейшее доведение до норм достигается в массообменном аппарате с ситчатыми тарелками. Взвешенные вещества извлекают-

ванными электрохимическими методами. Экспериментально установлены основные закономерности электрофлотационного извлечения взвешенных веществ систем  $Al(OH)_3 - AlFe$  и  $Fe_3S_4 - \gamma - Fe_2O_3 - H_2O$ .

Разработаны способы предварительной водоподготовки перед проведением процесса электрокоагуляции.

Созданы новые аппараты для проведения различных процессов комбинированных способов очистки воды.

Практическое значение работы состоит в разработке комбинированных аппаратурно-технологических схем очистки подземных вод Молдавии от токсичных примесей, включающих аппараты, защищенные авторскими свидетельствами на изобретения.

Разработаны рекомендации по сокращению удельного расхода сорбента, необходимого для извлечения фтора, и стабилизации электрических параметров работы электродного блока в течение длительного времени.

Комбинированная аппаратурно-технологическая схема для очистки воды от сероводорода внедрена в совхоз-заводе "Ульма" Кутузовского района МССР. Экономический эффект от ее внедрения составляет 41 тыс. руб. в год.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на республиканском научно-техническом семинаре "Применение прогрессивных методов и оборудования для очистки сточных вод и бессточной технологии в производстве" (Кишинев, 1982 г.), I межреспубликанской конференции "Комплексное изучение, использование и охрана природных богатств бассейнов Черного и Азовского морей" (Ростов-на-Дону, 1982 г.), конференциях молодых ученых АН МССР "Молодежь и научно-технический прогресс" (Кишинев, 1982 г.), "Молодежь, наука, производство" (Кишинев, 1984 г.), на 2-ом Всесоюзном совещании "Абсорбция газов" (Гродно, 1983 г.), а также на научно-технической конференции "Замкнутые технологические системы водопользования и утилизации сточных вод в промышленности" (Кишинев, 1985 г.).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 5 авторских свидетельств на изобретения.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографии из 96 наименований, приложения. Изложена на 170 страницах машинописного текста, включая перечень литературы, приложение, 41 рисунок, 19 таблиц.



### Основное содержание работы

В первой главе выполнен системный анализ методов очистки природных вод от сероводорода и фтора, позволивший классифицировать их по группам и определить цель и задачи исследований по разработке комплексной аппаратурно-технологической схемы технологии извлечения фтор-, бикарбонат-ионов и сероводорода из вод (природных) Молдавии.

Согласно литературным данным, протекание электрохимических процессов на металлических электродах при обесфторивании воды позволяет использовать сорбционные свойства образующихся гидроксидов металлов ( $Al, Fe$ ) для извлечения из воды растворенных веществ, а выделяющихся на электродах пузырьков газа (водорода и кислорода) для перемещения взвешенных веществ из объема жидкости на ее свободную поверхность.

Однако известный процесс очистки фторсодержащих вод электрокоагуляцией с использованием алюминиевых анодов, при котором образующийся гидроксид алюминия и ионы  $Al^{3+}$  связываются с ионами фтора в растворимые комплексы типа  $AlF_n$ , где  $n = 1, 2$ , требует высокого удельного расхода алюминия (10–15 кг) на единицу массы извлекаемого фтора. Кроме того, растворимые комплексы и частично ионы фтора активно абсорбируются на поверхности гидроксида алюминия в условиях, когда содержание  $HCO_3^-$ -ионов минимально. Это обусловлено тем, что их присутствие снижает содержание свободных ионов алюминия и уменьшает степень закомплексованности фтора.

Таким образом показано, что интенсификация методов очистки воды от фтора связана, во-первых, со снижением расхода алюминия, ведущим затем к снижению и затрат электроэнергии, и, во-вторых, с уменьшением концентрации бикарбонат-ионов в очищаемой воде.

Сущность процесса электрокоагуляционной очистки воды от сероводорода с применением железных электродов заключается в следующем: ионы железа, полученные растворением анодов, взаимодействуют с ионами  $HS^-$  и сероводородом с образованием сульфида и гидроксида железа. Известно, что с применением электрокоагуляции в очищенной воде различные формы сероводорода присутствуют в ничтожно малых концентрациях, не превышающих предельно-допустимые концентрации (ПДК).

Несовершенство отдельных стадий электрохимических про-

6. А.с. 859317 (СССР). Устройство для очистки природных и сточных вод. /В.К.Сырбу, Р.В.Дрондина, А.М.Романов. - Оpubл. Б.И., № 32.

7. А.с. 952749 (СССР). Способ декарбонизации природных и сточных вод. /М.К.Болога, Ю.Н.Пауков, А.М.Романов, Р.В.Дрондина, С.В.Сюткин, В.А.Матвеевич, Д.Г.Осипова, В.К.Сырбу. - Оpubл. в Б.И., 1982, № 31.

8. А.с. 1018703 (СССР). Аппарат для декарбонизации воды. /М.К.Болога, Ю.Н.Пауков, А.М.Романов, Р.В.Дрондина, Д.Г.Осипов, В.К.Сырбу. - Оpubл. в Б.И., 1983, № 19.

9. А.с. 1085941 (СССР). Способ очистки природных вод от фтора. /Г.И.Новиков, В.А.Матвеевич, Р.В.Дрондина, А.М.Романов, В.К.Сырбу, В.В.Дроздович. - Оpubл. в Б.И., 1984, № 14.

10. Барботажно-коагуляционный аппарат для очистки воды преимущественно от сероводорода и фтора. /А.И.Ершов, В.К.Сырбу, Р.В.Дрондина, А.М.Романов. - Положительное решение № 3569574 от 27.12.84.

11. Романов А.М., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А., Сырбу В.К., Хмельницкая Т.М. Очистка вод от токсичных примесей электрохимическими методами. - В кн.: Замкнутые технологические системы водоиспользования и утилизация осадков сточных вод в промышленности.: Тез. докл. научно-техн. конф. (Кишинев, 18-20 октября 1985 г.). Кишинев, 1985.

Василий Константинович Сырбу

ОЧИСТКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД МОЛДАВИИ ОТ СЕРОВОДОРОДА И ФТОРА

Подписано в печать 21.10.85. АТ № 17830. Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,17. Усл.кр-отт. 1,17,

Уч.-изд.л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 618. Бесплатно

Отпечатано на ротапринтере Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

220630, Минск, Свердлова, 13