

Янин Е.П. Осадок железосодержащих подземных питьевых вод (образование, особенности, проблемы утилизации) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2008, № 4, с. 26–57.

В России использование подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения составляет 32% от общего объема водопотребления [15]. Примерно треть городов страны с населением свыше 250 тыс. человек обеспечивается подземными водами; в городах с населением до 100 тыс. человек подземные воды являются преобладающим источником водоснабжения (табл. 1). В странах ЕС из подземных источников получают около 36% питьевой воды.

Таблица 1. Распределение городов быв. СССР по источникам водоснабжения, % от общего числа городов [17].

Численность населения, тыс. чел.	Воды		
	подземные	поверхностные	смешанные
До 50	74	15	11
51-100	57	21	22
101-250	46	24	30
251-500	39	34	27
501-1000	34	28	38
Более 1000	5	41	54

Как правило, используемые в России для централизованного водоснабжения подземные воды имеют (по сравнению с поверхностными водами) лучшее качество и в основном отвечают требованиям ГОСТ`а «Вода питьевая» [24]. В то же время они нередко отличаются высокой минерализацией, увеличенной жесткостью, повышенными содержаниями некоторых химических элементов, особенно железа, что в большинстве случаев обусловлено естественными (природными) причинами. В последние годы состояние подземных вод заметно ухудшается также из-за техногенного загрязнения. В существенной мере это обусловлено тем, что многие водозаборы подземных вод характеризуются слабой защищенностью от техногенного воздействия [2]. По данным [15], в пределах территории России учтено около 1000 участков загрязнения подземных вод, в том числе 412 крупных с устойчивым характером загрязнения. По сведениям [6], в стране зарегистрировано около 1200 очагов загрязнения подземных вод, из них 80% в Европейской части страны (Московская, Смоленская, Орловская, Оренбургская, Нижегородская, Тульская области). Согласно [44, 45], в России выявлено 1800 очагов загрязнения подземных вод, 78% которых расположено в европейской части страны, а применяемые технологии водоподготовки нередко не адаптированы к составу исходной воды. Безусловно, обеспечение населения качественной питьевой водой, получаемых из подземных источников, является для многих регионов России одной из приоритетных проблем [30]. Необходимость обработки подземных вод в будущем приобретет еще большее значение, поскольку Концепция федеральной целевой программы «Обеспечение населения России питьевой водой» предполагает к 2010 г. расширение их использования для питьевого водоснабжения [24].

Обычно используемые схемы обработки подземных вод для питьевых водопроводов включают лишь сооружения для обеззараживания воды, умягчения или (чаще всего) обезжелезивания воды. В редких случаях осуществляют дегазацию подземных вод, направленную на устранение растворенных в них газов (например, H_2S), а также проводят обессоливание и очистку воды от химических элементов и их соединений (обескремнивание, обесфторивание и др.). В настоящее время в России порядка 30% подземной воды, используемой в питьевом водоснабжении, подвергается обработке с удалением избыточных примесей и обеззараживанием [7, 15].

Железо является элементом, чрезвычайно осложняющим решение проблем водоснабжения во многих регионах мира. Необходимость очистки питьевой воды от железа вызвана прежде всего рядом нежелательных последствий эстетического, технического, экономического и органолептического характера: привкусы и цветность воды; следы на белье, посуде, кухонном и санитарном оборудовании; коррозия и забивание трубопроводов; вывод из строя бытовых умягчительных систем; проблемы в пищевой, текстильной, целлюлозно-бумажной, химической и других отраслях промышленности; загрязнение продукции и материалов промышленного применения [36]. При значениях рН, характерных для систем питьевого водоснабжения, соли двухвалентного Fe нестабильны и выпадают в осадок в форме нерастворимого гидроксида Fe, которые оседают в виде налета ржавого цвета. Уже при концентрациях железа выше 0,3 мг/л водопроводная вода способна вызвать появление ржавых потеков на санитарно-техническом оборудовании и пятен на белье при стирке. При содержании железа выше 1 мг/л вода становится мутной, окрашивается в желто-бурый цвет, у нее ощущается характерный металлический привкус. Железо, оседающее в распределительной системе, постепенно снижает ток воды; оно также ускоряет рост железобактерий. Эти микроорганизмы получают энергию при окислении двухвалентного железа в трехвалентное и в ходе этого процесса откладывают осадок, покрывающий трубопроводы. Кроме того, несмотря на то, что железо является необходимым элементом в питании человека, его поступление в организм в больших количествах нежелательно, поскольку может приводить к различным негативным явлениям [48]. В частности, поступление в организм большого количества железа вызывает состояние, известное как гемохроматоз (обычные регуляторные механизмы работают неэффективно), когда в результате накопления железа развивается поражение тканей.

По органолептическим признакам предел содержания железа в воде в России установлен на уровне 0,3 мг/л (в странах ЕС – 0,2 мг/л). Необходимо отметить, что Fe-содержащие подземные воды, широко используемые в хозяйственно-питьевом водоснабжении, далеко не везде подвергаются технологическому очищению от железа до указанного уровня. В существенной мере это обусловлено тем, что для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки (для подземных вод очень часто (по постановлению главного государственного санитарного врача по соответствующей территории) устанавливается ПДК в 1 мг/л (вместо 0,3 мг/л) [49]. По данным ряда отечественных станций обезжелезивания [33], содержания железа в исходной воде колеблются в значительных пределах – от 2 до 15 мг/л. В середине 1970 г. в России около 50% централизованных систем водоснабжения из подземных вод снабжали население водой, в которой концентрации железа составляли 1-5 мг/л [14].

В ходе обезжелезивания (деферризации) подземных вод образуется осадок, обладающий специфическими свойствами и нередко являющийся источником загрязнения окружающей среды. До недавнего времени обработке железосодержащего осадка и его безопасной утилизации не уделялось достаточного внимания. В то же время своевременная и главное эффективная обработка осадка Fe-содержащих подземных вод, образующегося в ходе водоподготовки, является актуальной природоохранной и хозяйственно-технической проблемой.

Железо в подземных водах

Железо – типичный переходный элемент-комплексобразователь с переменной валентностью, что в существенной мере определяет значительные сложности его геохимии в подземных водах [27]. Следующие качества железа как химического элемента определяют особенности его поведения в подземных водах: 1) малая растворимость гидроксида Fe и высокая его оксиды; 2)

окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ с последующим гидролизом $\text{Fe}^{3+} + n\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и образование малорастворимого соединения $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$; 3) образование малорастворимых соединений с сульфидным ионом; 4) образование малорастворимых соединений со многими анионами подземных вод; 5) способность к образованию комплексных соединений с OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HS^- , F^- и органическими веществами, особенно с фульво- и гуминовыми кислотами.

Считается, что в подземных водах преобладающей формой существования двухвалентного (закисного) железа является его бикарбонат, устойчивый лишь в отсутствии растворенного кислорода [18, 27]. Реже встречаются сульфиды, карбонаты и сульфаты двухвалентного железа. Двухвалентное железо Fe^{II} присутствует в природной воде в интервале обычных значений pH в ионной форме Fe^{2+} (рис. 1). При $\text{pH} > 8,3$ присутствие в воде иона Fe^{3+} становится преобладающим [36].

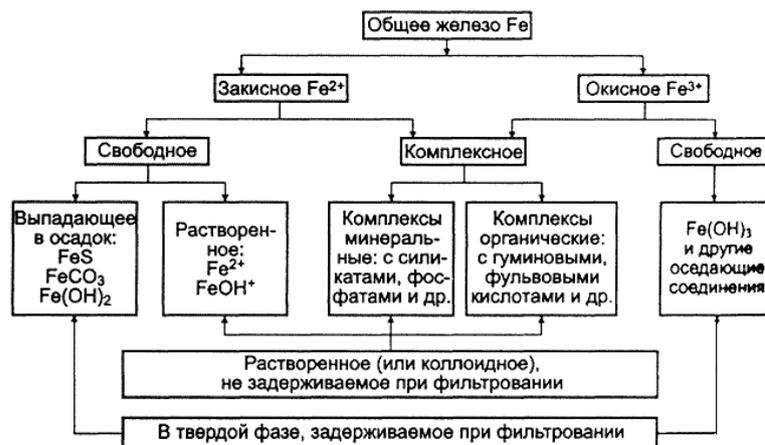


Рис. 1. Общие формы железа в воде [58].

Согласно [26], в подземных водах железо находится в растворенных (неорганических и органических) и коллоидных (неорганических и органических) формах. Между растворенными и коллоидными формами железа существует непрерывный переход, точную границу которого провести невозможно. В результате расчетных и экспериментальных исследований установлено, что миграционные формы железа в подземных водах трансформируются в зависимости от окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных состояний последних, концентраций органических веществ и анионов-комплексобразователей (сульфатов, хлоридов и др.) [25]. В кислородсодержащих подземных водах при отсутствии органических веществ при $\text{pH} > 5$ резко (на 99-99,9%) преобладает соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. В бескислородных и бессульфидных водах среди преобладает Fe^{2+} ; меньшее значение имеют комплексные соединения FeHCO_3^+ , FeSO_4^0 , FeCO_3^0 . В присутствии H_2S и HS^- растворенные состояния железа по своей значимости располагаются в следующий ряд: $\text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n} > \text{Fe}(\text{OH})^+ > \text{Fe}^{2+}$. Среди органических веществ подземных вод важнейшее влияние на физико-химические состояния железа оказывают фульвокислоты и низкомолекулярные карбоновые кислоты. Фульвокислоты могут удерживать в водах высокие концентрации Fe^{3+} , при этом его уровни увеличиваются с ростом содержания фульвокислот и снижением pH среды [27].

Прямой зависимости между содержаниями железа в горных (водовмещающих) породах и в подземных водах нет [27]. Например, кислородсодержащие подземные воды с высокими Eh, формирующиеся в породах с повышенными уровнями железа, чаще всего содержат его минимальные концентрации. Бескислородные подземные воды с низкими положительными значениями Eh, формирующиеся в породах с кларковыми уровнями железа, всегда содержат его высокие концен-

трации. Это обусловлено тем, что растворимость большинства соединений двухвалентного железа больше растворимости трехвалентного железа. Как отмечают [27], на границе «порода – подземная вода» всегда существует основательное преломление концентраций железа, зависящее от геохимических свойств подземных вод (особенно Eh) и вероятных форм железа в этих водах. Тем не менее известны случаи, когда присутствие Fe-содержащих минералов определяет содержание железа в подземных водах. Например, греческие исследователи установили, что в Восточной Фессалии (Греция) уровни содержания железа в подземных (питьевых) водах, изменяющиеся в пределах 10-352 мкг/л (среднее по 26 пробам – 93 мкг/л), контролировались интенсивностью разрушения оливина ультраосновных пород [64]. Наблюдалась также слабая корреляция между распределением в водах Fe и Mn, Fe и Cr.

Под железосодержащими подземными водами (обычно маломинерализованными), используемыми для хозяйственно-питьевых целей, понимают воды, имеющие концентрации железа больше ПДК (т. е. > 0,3 мг/л) [26]. В общем случае среди таких вод, вынужденно используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении, выделяют следующие основные геохимические типы: грунтовые воды с высоким содержанием органических веществ; бескислородные и бессульфидные; сульфидные воды (табл. 2) [25-27].

Таблица 2. Геохимическая характеристика железосодержащих подземных вод, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении (минерализация < 0,5 г/л)

Геохимические типы	Общая гидро-геологическая характеристика	Порядок максимальных концентраций Fe	Химический состав	pH	Eh, мВ	Преобладающие формы Fe
Грунтовые воды с высоким содержанием ОВ	Грунтовые, грунтово-трещинные воды гумидной зоны	$n - n \times 10$	HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Na SO ₄ -Ca	<5-6	+300–(-200)	Соединения с фульво-кислотами
Бескислородные и бессульфидные воды с малым содержанием ОВ	Напорные пластовые воды артезианских бассейнов и трещинно-жильных систем	$n - n \times 10$	HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Na HCO ₃ -SO ₄ -Ca HCO ₃ -SO ₄ -Na	6-7,5	+100–(+200)	Fe ²⁺ FeSO ₄ ⁰ Fe(OH) _n ²⁻ⁿ
Сульфидные воды	Напорные пластовые воды артезианских бассейнов	n	HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Na-Ca HCO ₃ -Na HCO ₃ -Cl-Na	6-8	До -200	Fe(HS) _n ²⁻ⁿ FeOH ⁺ Соединения с ОВ

Маломинерализованные Fe-содержащие воды достаточно широко распространены в природе. Например, на большей части территории России значительная доля ресурсов подземных вод представлена Fe-содержащими водами [26, 27]. Наличие железа (часто вместе с марганцем) характерно для подземных вод южных и центральных областей России, а также для многих регионов Сибири и Дальнего Востока, где концентрации этого элемента достигают 5-10 мг/л и более [11, 20, 30, 32, 58]. В подземных водах северо-востока Кемеровской области, используемых для водоснабжения, уровни железа составляют 4,5 мг/л [12]. В подземных водах, используемых для водоснабжения городов Тюменской области, – 22 мг/л [3]. В подземных водах Вост. Сибири и Забайкалья они изменяются от 0,1 до 30 мг/л (при содержании Mn до 2 мг/л) [10]. Высокими концентрациями железа характеризуются подземные воды Карелии, Донбасса, Украинского кристаллического щита, белорусского Полесья [27]. Железосодержащие воды достаточно широко распространены также в Центр. и Сев. Европе, на юге Африки, в Сев. Америке, в южной и юго-восточной

Азии. Например, в индийском штате Бихар природные воды различных водоисточников отличаются высокими концентрациями железа [70]. Так, из 209 проб, отобранных из различных источников в сельских населенных пунктах, около 63% характеризовались уровнями металла, существенно превышающими норматив, равный 0,3 мг/л. Среднее содержание железа составляло 1 мг/л, максимальные уровни достигали 60 мг/л. Многие водоисточники характеризовались также высокими концентрациями хлоридов, сульфатов, фтора, марганца, нитратов. В восточном Китае (район г. Ханчжоу), где для водоснабжения небольших поселений используются грунтовые воды, вмещающие породы содержат 30790 мг/кг железа и 602 мг/кг марганца [72]. Воды залегают на глубине 1-3 м, воды в основном гидрокарбонатного кальциевого и реже гидрокарбонатно-натриевого состава. Среднее содержание железа в водах колодцев 0,9 мг/л (интервал 0-8 мг/л), буровых скважин – 4,2 мг/л (0-12 мг/л). В водах, вскрытых буровыми скважинами, преобладало двухвалентное Fe, в глубоких колодцах – трехвалентное Fe (табл. 3).

Таблица 3. Вертикальное распределение железа, марганца и pH в подземных водах, мг/л [72]

	Глубина, м	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	pH
Буровая скважина	0-3,5	3,10	1,11	0,95	6,75
	3,5-15,0	3,99	2,55	1,36	6,78
Колодец	0,0	0,50	0,70	2,15	6,60
	3,5	1,20	1,00	2,13	6,70
	8,0	2,50	4,00	2,93	6,75

Существует горизонтальная и вертикальная зональности распределения железа в подземных водах [27]. Горизонтальная зональность наиболее резко проявляется в водах первых от поверхности водоносных горизонтах (особенно грунтовых). Она тесно связана с климатической и почвенной зональностями и определяется изменениями в подземных водах концентраций органических (гумусовых) веществ (ОВ). Зональное распределение ОВ в грунтовых водах проявляется в уменьшении концентраций фульво- и гуминовых кислот при переходе от северных влажных ландшафтов гумидной зоны к засушливым ландшафтам аридной зоны. Так, концентрации фульвокислот при таком переходе изменяются от примерно 100 мг/л до первых единиц миллиграммов на литр. В полном соответствии с изменением концентраций фульвокислот происходит и изменение содержания железа, т. е. его наименьшие уровни наблюдаются в грунтовых водах аридных районов. Вертикальная зональность проявляется в закономерных изменениях концентраций железа в подземных водах с глубиной их формирования. Обычно выделяют три вертикальные зоны подземных вод, различающиеся условиями миграции и концентрирования железа. Первая зона характеризуется относительно высокими (>300 мВ) значениями Eh при обычном наличии в них кислорода. Уровни содержания железа здесь невелики и, как правило, не превышают 1 мг/л. С увеличением содержания ОВ концентрации железа в водах могут возрасти. Вторая зона объединяет подземные воды с низкими (100-200 мВ) положительными значениями Eh, благоприятными для существования в них железа в виде Fe²⁺ (уровни железа могут достигать 100 мг/л). Третья зона соответствует распространению сульфидных вод с Eh < 0. Здесь содержания железа могут достигать 5 мг/л.

Практически во всех районах для распределения железа в подземных водах характерна пространственно-временная неоднородность, обусловленная как природными, так (в меньшей степени) и техногенными факторами. Например, в береговой зоне южного Китая (близ г. Zhanjiang), где подземные воды эксплуатируются с 1950-х гг., для распределения в них железа характерна временная (годовая) неоднородность распределения [73]. Содержания общего железа в водах изменялись в существенных пределах – от 0,01 до 20 мг/л.

В последние годы во многих регионах мира особенности распределения и поведения железа в подземных водах (включая артезианские) в существенной мере определяются техногенными факторами. Например, в районе г. Перта (Зап. Австралия) уровни железа в подземных водах, используемых для питьевых целей, варьировались от 0,5 до 10 мг/л, причем более высокие содержания были обусловлены влиянием мест размещения жидких отходов [63]. В одном из районов Андхра Прадеш (Индия) исследовано 50 проб подземной воды, концентрации железа в которых составили от 400 до 780 мкг/л [71]. Во всех пробах уровни железа были выше стандарта для питьевой воды (=300 мкг/л), при этом содержания железа в неглубоких (до 2-8,6 м) скважинах изменялись от 500 до 780 мкг/л, в глубоких (11,3-16 м) – от 400 до 530 мкг/л. Установлено, что концентрации его в 400-530 мкг/л обусловлены природными процессами (влиянием горных пород и почв). Более высокие уровни (540-550 мкг/л) наблюдались в некоторых колодцах (скважинах), расположенных вблизи сброса муниципальных стоков. Максимальные уровни железа (610-780 мкг/л) отмечались в загрязненных зонах и в районах динамического воздействия техногенеза на подземные системы. Авторы делают вывод, что как природные, так и техногенные факторы приводят к деградации качества подземных вод.

В г. Саранске (Республика Мордовия) для питьевого и промышленного водоснабжения используются (с 1930-х гг.) подземные воды каменноугольных отложений Мордовского (Саранского) месторождения, которое относится к Инсаро-Мокшинскому гидрогеологическому району Сурско-Хоперского артезианского бассейна. По ретроспективным данным для вод каменноугольных отложений были характерны преимущественно гидрокарбонатный кальциевый состав, минерализация около 400-800 мг/л и несколько повышенные содержания сульфатов, магния, иногда натрия; в целом воды отличались неплохим качеством. В настоящее время водоснабжение Саранска осуществляется одновременным функционированием пяти водозаборных сооружений (водозаборов): Центральный, Резинотехника, Октябрьский, Пензятский и Руднянский. Первые два водозабора расположены непосредственно в пределах городской территории («городские водозаборы»); Октябрьский находится на окраине города («пригородный»); последние два («загородные») – за его пределами (8 и 27 км соответственно). Водопроводная сеть в городе закольцована. На указанных пяти водозаборах в летний (июль) и осенний (октябрь) периоды были выполнены ежедневные (8 дней подряд в каждый период) наблюдения за химическим составом подземных вод (т.е. в общей сложности было исследовано 80 проб воды) [21, 61]. Интенсивный водоотбор привел к срезке уровня подземных вод, который понизился примерно на 80-90 м и достигнул горизонта вод с повышенной минерализацией и высоким содержанием фтора. Понижение пьезометрического уровня и формирование депрессионной воронки (с центром в г. Саранске) обусловили значительное изменение химического состава подземных вод, интенсивность которого коррелирует с продолжительностью эксплуатации водозаборов: чем ближе к центру депрессионной воронки расположен эксплуатируемый водоносный горизонт, тем более сильно проявлены изменения в составе вод (табл. 4). В частности, наиболее длительно эксплуатируемые городские водозаборы (Центральный и Резинотехника) отличаются более высокой минерализацией подземных вод, высокими содержаниями в них хлоридов, сульфатов, натрия, аммонийного азота и нитратов, а также фтора и железа. Минимальные значения указанных показателей характерны для вод водозаборов Руднянский и Пензятский (вскрытые ими воды по своему составу, видимо, близки к «естественным» водам). Воды, эксплуатируемые водозабором Октябрьский, занимают промежуточное положение. Увеличение минерализации подземных вод и соответственно рост содержания главных ионов (исключение – гидрокарбонаты) сопровождаются изменением соотношения эквивалентов последних. Фиксируется типичный для условий депрессионных воронок направленный переход естественных гидрокарбонатных кальциевых вод в смешанные сульфатные натриевые (пригородный водозабор), а

затем в метаморфизованные хлоридные натриевые (городские водозаборы) воды. В настоящее время в центральных районах Мордовии формируется гидрогеохимическая аномалия, в пределах которой наиболее резко изменения химического состава подземных вод проявлены для ее центральной части (в пределах городской территории), где длительно эксплуатируемые воды из пресных перешли в солоноватые (сухой остаток более 1 г/л) с высокими концентрациями железа и фтора, превышающими существующие нормативы.

Таблица 4. Химический состав подземных (питьевых) вод Саранского месторождения, мг/л [21, 61]

Водозабор	Сезон	Сухой остаток	Железо	Фтор	Классификация воды, класс, группа
Руднянский	Лето	543	0,093	2,21	Гидрокарбонатный, магниевая
	Осень	513	0,106	1,55	Гидрокарбонатный, кальциевая
Пензятский	Лето	551	0,173	2,14	Гидрокарбонатный, магниевая
	Осень	495	0,390	1,60	Гидрокарбонатный, кальциевая
Октябрьский	Лето	910	0,182	2,81	Сульфатный, натриевая
	Осень	1011	0,127	1,383	Хлоридный, натриевая
Центральный	Лето	933	0,185	2,44	Хлоридный, натриевая
	Осень	1041	0,104	2,25	Хлоридный, натриевая
Резинотехника	Лето	1279	0,344	2,64	Хлоридный, натриевая
	Осень	1288	0,882	2,45	Хлоридный, натриевая

Уровень содержания железа в питьевых водах может заметно увеличиваться в результате коррозионных и иных процессов, протекающих уже непосредственно в водораспределительных системах [66-68]. Изучение распределения железа в пробах воды из скважин и муниципальных запасов воды в г. Бейруте показало, что уровни этого элемента в скважинах в среднем составили 0,74 (0,02-20,65) мг/л, в муниципальной воде – 0,45 (0,02-2,15) мг/л [65]. Расчеты свидетельствуют о том, что в воде на долю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ приходилось 80-92%, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ – 7,2-14%, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ – 2,8-5,5%, Fe^{3+} – < 1%. Показательно, что высокий уровень железа в водах является результатом внутренней коррозии чугуна и(или) необлицованных железных труб, из которых изготовлена водопроводная сеть. Наивысшие количества железа в колодезных водах были обусловлены коррозией наносов.

Основные способы обезжелезивания подземных вод

Процессы обезжелезивания (деферризации) преследуют цель удаления из природных вод избыточного количества соединений железа (прежде всего, двухвалентного железа, присутствующего в подземных водах в основном в виде ионов Fe^{2+}). Сущность процессов обезжелезивания воды заключается в коагулировании коллоидных или тонкодисперсных взвешенных частиц гидроксида железа и в последующем их удалении аналогично обычным процессам осветления воды. Для этих целей обычно проводят окисление двухвалентного железа, т. е. переводят его в трехвалентное состояние, или же разрушают (также путем окисления) его стойкие комплексные соединения с образованием нерастворимых форм трехвалентного железа. Окисление железа достигается в результате применения реагентной или безреагентной технологии водоподготовки. Обезжелезивание поверхностных вод можно осуществлять лишь реагентными методами, а для удаления железа из подземных вод наибольшее распространение получили безреагентные методы. Эффективность обезжелезивания зависит от pH, щелочности, содержания Mn, H_2S и окисляемости исходной воды. Безреагентные способы применяются в тех случаях, когда исходная вода характеризуется значениями pH не менее 6,7; щелочностью не менее 1 мг-экв/л; перманганатной окисляемостью не более 7 мг O_2 /л. При реагентных способах удаления железа в воду вводятся сильные окислители – перманганат калия; вещества, содержащие активный хлор; озono-воздушную смесь.

В свое время в разных странах были разработаны теоретические основы и предложены для практического использования ряд безреагентных и реагентных методов, технологических схем и конструкций установок для обезжелезивания подземных вод различного состава [19, 39-42, 56-58]. Среди безреагентных методов практическое применение получили: 1) упрощенная аэрация с последующим одно- или двухступенным фильтрованием, 2) глубокая аэрация (с последующим отстаиванием с использованием тонкослойных модулей и фильтрованием), 3) «сухая» фильтрация, 4) фильтрование на каркасных фильтрах, 5) электрокоагуляция, 6) двойная аэрация, обработка в слое взвешенного осадка и фильтрование, 7) фильтрование в подземных условиях с предварительной подачей в пласт окисленной воды, 8) аэрация и двухступенное фильтрование; среди реагентных методов: 1) упрощенная аэрация, окисление, фильтрование, 2) напорная флотация с известкованием (вариант) и последующим фильтрованием, 3) известкование, отстаивание в тонкослойном отстойнике и фильтрование, 4) аэрация, окисление, известкование (вариант), коагулирование, флокулирование (вариант) с последующим отстаиванием или обработкой в слое взвешенного осадка с фильтрованием, 5) фильтрование через модифицированную загрузку, 6) катионирование.

В общем случае выбор способа, технологической схемы и водоочистных сооружений обезжелезивания воды определяется формами железа в воде и производительностью установки [57]. Среди методов, получивших наибольшее распространение – аэрационные, а также реагентные способы и технологии с применением каталитических и модифицированных фильтрующих загрузок (пиролюзит, «черный песок» и др.). Аэрация, совмещенная с подщелачиванием воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или Na_2CO_3 и фильтрованием, – универсальный метод, позволяющий удалять железо во всех формах из подземных вод. Добавление раствора щелочных реагентов в воду осуществляется непосредственно после аэратора. При этом методе из воды может выделяться $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или FeCO_3 . В ряде случаев для комплексной очистки воды от Fe^{2+} и других восстановителей (например, H_2S) в нее перед подачей в фильтры вводят окислители – Cl_2 и KMnO_4 . При соответствующем качестве исходной воды наиболее дешевыми и надежными методами обезжелезивания являются аэрационные (безреагентные) методы, получившие особенно широкое применение. Согласно СНиП 2.04.02-84 [54], для обезжелезивания подземных вод следует предусматривать фильтрование в сочетании с одним из способов предварительной обработки воды упрощенной аэрацией, аэрацией на специальных устройствах, введением реагентов-окислителей. Выбор системы аэрации и ее конструктивное оформление зависят также от требуемого уровня насыщения воды кислородом, необходимости удаления растворенных газов (H_2S , CO_2 и др.) и конструкции фильтров (напорные или открытые) (рис. 2, 3).

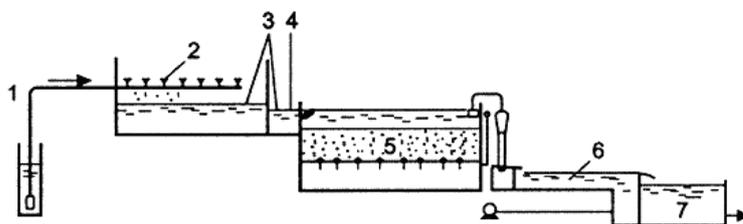


Рис. 2. Открытая гравитационная установка деферризации воды [37, 58]

1 – откачивание воды с возможным хлорированием; 2 – аэрирование и извлечением CO_2 разбрызгиванием; 3 – возможная корректировка pH до или после полного (в зависимости от случая) окисления (точка введения реагента определяется в процессе эксплуатации); 4 – возможное введение коагулянта или флокулянта (при обязательном полном окислении с помощью KMnO_4 , если в воде присутствует Mn); 5 – открытый песчаный (или двухслойный) фильтр; 6 – обеззараживание хлором; 7 – накопитель обработанной воды; в случае обработки воды, содержащей Mn, аэрирование (2) и дополнительное окисление (4) могут быть заменены озонированием

В отдельных случаях обезжелезивание подземных вод может быть осуществлено непосредственно в подземном водоносном горизонте. Для этого туда необходимо направить поток воды, содержащей растворенный кислород или воздух, за счет которых достигается окисление двухвалентного железа или марганца, их осаждение и задержание в порах водовмещающих пород. Впервые метод очистки подземных вод от железа в водоносном пласте нашел практическое применение в Германии в 1940-х гг. Затем технология стала применяться в Финляндии (где была запатентована в 1967 г.), Швеции и других странах, в том числе, в России [19, 29, 35, 39, 56, 58].

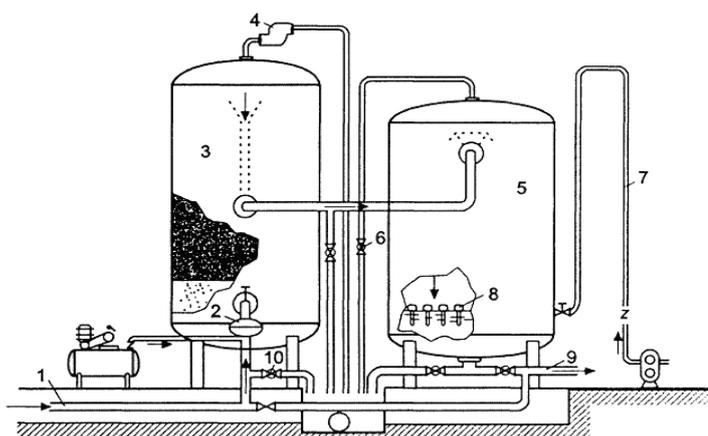


Рис. 3. Напорная установка деферризации воды [37, 58]

1 – подача исходной воды; 2 – щелевой смеситель; 3 – окислительный реактор; 4 – клапан сброса воздуха; 5 – песчаный фильтр; 6 – вентиль отвода воздуха; 7 – подача сжатого воздуха; 8 – несущий пол с колпачками; 9 – отвод обработанной воды; 10 – вентиль опорожнения

В практике строительства станций обезжелезивания наиболее широкое распространение получил метод упрощенной аэрации с последующим фильтрованием, сущность которого заключается в изливе воды с высоты на менее 0,5 м непосредственно на фильтрующую загрузку [54]. При аэрировании воды двухвалентное Fe переводится в трехвалентное, которое легко гидролизуется с образованием малорастворимой и выпадающей в осадок гидроокиси Fe [23, 31, 33]. Сначала наблюдается гидролиз присутствующих в воде бикарбонатов $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ с образованием двухвалентного гидрата закиси $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который затем легко окисляется до трехвалентного гидрата оксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Метод аэрирования обычно используют при общем содержании Fe до 10 мг/л (в т. ч. Fe^{2+} не менее 70%), H_2S – до 0,5 мг/л и pH не менее 6,8 [57]. Ограничениями для применения данного метода являются наличие в воде железа в органических формах, трудно окисляемых кислородом воздуха, и низкое значение pH некоторых артезианских вод. При наличии в воде агрессивного CO_2 применяют аэрацию с помощью специальных аэраторов-градирен и фильтрование через слой зернистого материала. При значительном содержании Fe перед фильтрами иногда устанавливают отстойник, где происходят окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} и коагуляция образующегося $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который задерживается на фильтрах.

В СНиП [54] отмечается, что выбор метода обезжелезивания и расчетные параметры процесса надлежит принимать на основе результатов технологических изысканий, выполненных непосредственно у источников водоснабжения. Этим подчеркивается уникальность каждого водозабора и определяющее влияние качественного состава воды на выбор технологической и конструктивной схемы станции обезжелезивания. Очевидно, что на это большое влияние оказывают и местные условия (производительность, существующая схема водоснабжения, наличие резервуаров, водонапорных башен и т. п.) [51]. В связи с тем, что основное количество подземных источников

по качеству воды соответствует требованиям упрощенной аэрации, именно этот метод был положен в основу разработки ряда типовых станций обезжелезивания различной производительности. При более сложном составе исходной воды проектированию всегда предшествовали детальные исследования, на основе которых разрабатывался регламент на проектирование, включающий выбор и обоснование метода, расчетные технологические и конструктивные параметры станции обезжелезивания.

Метод окисления железа путем упрощенной аэрации основан на способности воды, содержащей двухвалентное железо и растворенный кислород, при фильтровании через зернистый слой выделять железо на поверхности зерен, образуя каталитическую пленку из ионов и оксидов двух- и трехвалентного железа [19, 39, 42]. Эта пленка, активно интенсифицирует процесс окисления и выделения железа из воды. В самом начале процесса обезжелезивания при поступлении на фильтр первых порций воды, когда загрузка еще чистая, адсорбция соединений железа на ее поверхности происходит в мономолекулярном слое, т. е. имеет место физическая адсорбция. После образования мономолекулярного слоя процесс выделения соединений железа на зернах песка не прекращается, а наоборот, усиливается, вследствие того, что образовавшийся монослой химически более активен, чем чистая поверхность загрузки (песка). Адсорбционные свойства пленки из соединений железа на зернах фильтрующей загрузки, высокая ее удельная поверхность и наличие большого количества связанной воды позволяют сделать вывод, что пленка представляет собой очень сильный адсорбент губчатой структуры. Одновременно, пленка является катализатором окисления поступающего в загрузку железа (II). В связи с этим эффект очистки воды зернистым слоем несравненно выше, чем это могло бы быть в гомогенном слое. Обезжелезивание воды в загрузке, покрытой пленкой, является гетерогенным автокаталитическим процессом, в результате чего обеспечивается непрерывное обновление пленки как катализатора непосредственно при работе фильтра.

При использовании метода глубокой аэрации в состав установки обезжелезивания входят аэрационное устройство (градирия, брызгальный бассейн и др.), контактный резервуар-отстойник (или контактный фильтр) и осветлительный фильтр [40]. В аэрационном устройстве происходит насыщение воды кислородом, удаление части углекислоты и частичное окисление железа (II) в трехвалентное. В контактном резервуаре (или контактном фильтре) завершается процесс окисления железа (II) и образуется хлопьевидный осадок гидрата окиси железа в результате гидролиза трехвалентного железа. Фильтры служат для извлечения из воды гидроксида железа. При pH более 6,8, небольшом содержании сероводорода (до 0,5 мг/л) и углекислоты, щелочности более $(1+Fe^{2+}/28)$, окисляемости до $0,15 (Fe^{3+})+5 \text{ мгO}_2/\text{л}$ и содержании железа в воде до 10 мг/л обезжелезивание можно производить методом упрощенной аэрации, при этом обогащение воды воздухом обеспечивает путем излива ее с высоты 0,5-1 м в карман открытого фильтра или путем нагнетания воздуха в трубопровод перед напорными фильтрами. Загрузку фильтра лучше всего устраивать двухслойную: первый слой толщиной 0,5 м из кварцевого песка крупностью 0,5-1,2 мм и второй слой (поверх первого) толщиной 0,5 м из дробленого антрацита крупностью 0,8-1,8 мм. При соблюдении указанных выше лимитов и содержании железа в воде 10-20 мг/л применяют двухступенное фильтрование с предварительной аэрацией. Чем больше pH воды, тем быстрее происходит окисление железа (II) (при pH > 8,3 на это требуется 3-5 мин). При pH < 5,5 для ускорения окисления используют катализаторы – оксиды марганца. В качестве катализаторов могут быть применены пиролюзит или так называемая модифицированная загрузка, представляющая собой кварцевый песок с крупностью зерен 0,7-1,5 мм, обработанный перманганатом калия и сернокислым железом. Основными технологическими параметрами фильтров с зернистыми загрузками, используемых в технологиях обезжелезивания подземных вод, являются скорость фильтрования, высота

слоя фильтрующего материала, крупность фракций материала и др. В качестве фильтрующих материалов чаще всего применяют кварцевый песок, шлак, керамзит.

В последние годы осуществляются разработки по использованию для этих целей различных природных материалов, например, альбитофира (порфиры с полевошпатовыми вкрапленниками, принадлежащими исключительно или преимущественно альбиту) – горной породы, промышленно добываемая в Зап. Сибири для нужд строительного комплекса [12], или Криворожских и Костомукшских магнетитовых кварцитов, обладающих высокой эффективностью в обезжелезивании подземных вод [22]. О.Д. Лукашевич [32] изучены фильтрующие свойства некоторых материалов с целью оценки возможности их применения для очистки воды от железа. При выборе материалов учитывались их высокая механическая прочность, химическая инертность в воде, постоянство состава, низкая стоимость, доступность. Ниже представлены результаты проведенных лабораторных исследований, показывающие эффективность обезжелезивания с помощью местных заменителей кварцевого песка (табл. 5), которые показывают, что фильтрующая способность изученных материалов не уступает альбитофиру, применяемому с 1985 г. на Томском водозаборе.

Таблица 5. Показатели очистки аэрированной воды, содержащей растворенные соединения железа, фильтрованием через различные виды загрузок [32]

Fe _{общ.} (мг/дм ³)	Вид фильтрующей загрузки									
	Альбитофир		Керамическая крошка		Стеклоанная крошка		Фарфоровая крошка		Цеолит (клиноптилолит)	
в исходной воде	1,50	4,20	1,50	4,20	1,55	4,50	1,55	4,50	1,55	4,50
в фильтрате	0,22	0,30	0,15	0,24	0,26	0,29	0,17	0,22	0,10	0,19

Обезжелезивание подземных вод методами аэрации в свое время было широко внедрено в процессах водоподготовки во многих крупнейших городах мира [60].

Относительно широким распространением для очистки подземных вод от железа пользуются также установки, состоящие только из фильтров [56]. При фильтрации воды, содержащей двухвалентное железо и определенное количество кислорода, на поверхности зерен загрузки, независимо от типа фильтрующего материала, образуется прочная пленка из осадка железа, которая способствует удалению железа из воды. Пленка состоит из 2-30% двухвалентного и 70-90% трехвалентного железа и представляет собой аморфное образование с наличием гидроксильных групп (ОН) в связанном состоянии. Обезжелезивание подземных вод хлорированием, основанным на окислении Fe(II) до Fe(III), растворимого марганца (II) до оксида Mn (IV), обычно применяется для очистки воды с содержанием железа и марганца в виде комплексных органических соединений. Важно отметить, что в результате окислительного действия хлорагентов (гипохлорита кальция или натрия, диоксида хлора) в дозах, не превышающих эквивалентные количества, не образуются канцерогенные соединения (тригалометаны и хлорфенолы) [10].

В отдельных случаях для обезжелезивания подземных вод применяются другие, менее распространенные способы, но практически во всех случаях основным компонентом образующегося при этом осадка является гидроксид железа Fe(OH)₃ [33]. Так, катионирование используется при необходимости одновременного обезжелезивания и умягчения воды (чаще всего поверхностной) при условии, что по пути на катионные фильтры не происходит обогащение воды кислородом [40]. В качестве реагентов применяются сернокислый алюминий, известь и хлор. Авторами [53] разработана технология обезжелезивания подземных вод с использованием перекиси водорода, испытанная на подземных водах Уренгойского газоконденсатного месторождения, в которых концентрации общего Fe составляют 5,5-6,2 мг/л, двухвалентного Fe – 4,7-5,5 мг/л. Установка для реагентного обезжелезивания воды состоит из устройства для растворения и дозирования реаген-

та, аэратора-смесителя, осветлителя и фильтра. В другой работе [38] обоснован короткоциклового безреагентный физический вакуумно-эжекторный способ массообмена, который обеспечивает перевод Fe^{2+} в Fe^{3+} и последующий гидролиз с образованием гидрата оксида железа, который при фильтрации легко удаляется из воды. Способ находит применение в системах, использующих на хозяйственно-бытовые нужды питьевую воду с высоким исходным содержанием железа (например, в Волгоградской области). Для одновременного удаления Fe и Mn из обогащенных растворимой органикой вод предлагается использование сорбентов (полиоксихлорид алюминия, летучая зола, $FeCl_3$, H_2O_2) и мембранной нанофильтрации [69].

В табл. 6 приведена краткая характеристика основных методов обезжелезивания природных вод, применяющихся в настоящее время в жилищно-коммунальном хозяйстве и промышленности России. Необходимый технический и химико-аналитический контроль функционирования сооружений по обезжелезиванию воды осуществляется в соответствии с Правилами [47].

Таблица 6. Основные методы обезжелезивания подземных вод [43]

Метод	Максимальный уровень Fe^{2+} , мг/л	pH	Преимущества	Недостатки
Озонирование (интенсивное окисление двухвалентного Fe с помощью добавления в воду газообразного озона и ее фильтрации)	10	6,8-8,5	Высокая эффективность, возможность удаления Mn и органического Fe	Высокие стоимость и энергозатраты, коррозионная активность, токсичность
Хлорирование (окисление и последующая фильтрация двухвалентного Fe путем добавления в воду продуктов хлора и его соединений – диоксида хлора, гипохлорита натрия, гипохлорита кальция и др.)	5	6,8-8,5	Одновременная дезинфекция воды	Сложность технологии, токсичность
Каталитическое окисление с последующей фильтрацией (основано на пропускании предварительно аэрированной воды через резервуар со специальной фильтрующей засыпкой с каталитическими свойствами)	10	6,2-8,55	Эффективность, экономичность	Необходимость предварительной аэрации, истирание засыпки, низкая эффективность удаления органического Fe
Промышленное осаждение коллоидного железа (удаление коллоидных частиц гидроксида трехвалентного Fe путем отстаивания с добавлением флокулянтов и коагулянтов и последующей фильтрацией)	5	6,8-8,0	Большая производительность, экономичность	Медленная скорость процесса, необходимость применения коагулянтов, низкая эффективность удаления органического Fe
Ионный обмен (использование катионитов для удаления растворенного двухвалентного Fe)	50	5,0-7,0	Высокая степень очистки, одновременное умягчение воды	Заращение катионата, невозможность удаления Fe^{3+}
Мембранная фильтрация (для удаления растворенного двухвалентного Fe, коллоидных частиц, гидроксида Fe^{3+} , коллоидного и бактериального органического Fe)	0,5	6,8-7,5	Высокая степень очистки, возможность удаления коллоидального и бактериального Fe	Невысокая исходная сорбционная емкость Fe, высокая стоимость, быстрое зарастание и засорение мембран
Биологическая деферризация (использование железобактерий, окисляющих двухвалентное растворенное Fe и трехвалентное и последующее удаление коллоидов и бактериальной пленки в отстойнике и на фильтрах)	50	6,0-7,5	Одновременное удаление сероводорода	Требуется дальнейшая сорбционная очистка и обеззараживание
Упрощенная аэрация (отфильтровывание нерастворимых соединений Fe^{3+} после контакта воды с воздухом, осуществляемом в результате свободного излива с высоты либо разбрызгивания в аэрационном бассейне)	5	6,0-9,0	Большая производительность, экономичность	Низкая эффективность удаления органического Fe
Принудительная аэрация (фильтрация воды после введения в нее расчетного количества воздуха с помощью эжектора или компрессора)	10	6,8-8,5	Большая производительность, экономичность	Низкая эффективность удаления органического Fe
Усиленная аэрация в обезжелезивателе «Кварк»	100	4,00-9,0	Большая производительность, экономичность, высокая исходная концентрация Fe, широкий диапазон pH, одновременное удаление избыточного CO_2	Низкая эффективность удаления органического Fe

В настоящее время на российском рынке предлагается достаточно широкий выбор различных технологий и разнообразного оборудования для обезжелезивания подземных вод. Анализ недостатков предлагаемых для обезжелезивания подземных вод технологий и оборудования (особенно для небольших станций) позволили авторам [51] сделать следующие выводы [51]: 1) выбор технологической схемы и оборудования производится как правило без учета качества обрабатываемой воды (предлагается оборудование, а не технология); 2) с целью установления демпинговых цен на поставляемое оборудование принимаются ничем не обоснованные завышенные технологические параметры работы фильтров (скорости фильтрования, продолжительность фильтроцикла и др.); 3) без всякого обоснования применяются дорогостоящие каталитические или модифицированные фильтрующие загрузки, работоспособность которых в предлагаемых режимах сомнительна; 4) как правило, весьма неквалифицированно решаются вопросы регенерации (промывки) фильтрующей загрузки фильтров; 5) рекламируемая автоматизация технологических процессов чаще всего является мнимой, так как сами эти процессы разработаны на крайне низком уровне.

Биологические способы деферризации подземных вод

Традиционный подход к извлечению из подземных вод растворенного Fe^{II} , как отмечалось выше, предусматривает известное технологическое решение, реализуемое в две стадии: 1) окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} в нерастворенной форме (обычно присутствующее в атмосферном воздухе количество кислорода оказывается достаточным для решения этой задачи, по крайней мере, в определенном интервале значений pH, поэтому простое аэрирование воды в качестве первой стадии обработки также оказывается достаточным); 2) извлечение нерастворимого в воде Fe^{3+} в виде осадка флоккул гидроксидов $Fe(OH)_3$ (поэтому в качестве второй стадии обработки воды обычно используется фильтрование через песок или двухслойную загрузку). При исходном содержании железа более 5-10 мг/л и в зависимости от типа применяемого фильтра может потребоваться предварительное (перед фильтрованием) отстаивание. Опыт 1960-70-х гг. показал, что кажущаяся простота реализации такой технологии скрывает вполне реальные эксплуатационные проблемы [36]. Например, исследованиями в США установлено, что лишь 50% обследованных сооружений поставляют питьевую воду с предельно допустимой концентрацией железа. Во Франции аналогичные исследования показали, что более 30% сооружений не обеспечивают постоянное соответствие производимой питьевой воды установленной норме по содержанию железа.

Анализ причин неудовлетворительной работы сооружений классической деферризации показал следующее возможное их распределение (на одном сооружении возможно наличие нескольких факторов) [36]: 1) образование комплексных соединений железа – 75% (в качестве комплексообразователя в 75% случаев оказывался кремний, в 25% - гуминовые вещества); 2) слишком низкая величина pH окисления – 65%; 3) негативное влияние хлорирования, особенно если оно реализуется с дозами ниже критической точки, что приводит к образованию остаточной концентрации окислителя в форме хлораминов, которые не могут эффективно окислять железо и препятствуют протеканию биологических процессов, способствующих деферризации, - 25%; 4) проблемы с флокуляцией гидроксидов железа – 20%; 5) излишне высокая гранулометрия песчаной загрузки – 20%; 6) неблагоприятное изменение характеристик исходной воды во времени – 15%; 7) слишком малое время окисления – 10%; 8) неоптимальный выбор точек введения реагентов – 10%.

Авторы [36] считают, что традиционные способы обезжелезивания всегда будут иметь ограниченные качественные характеристики, такие, например, как скорость фильтрования не более 10-15 м/ч, обязательность применения различных реагентов, необходимость промежуточного отстаивания при исходных концентрациях железа более 5-10 мг/л, невысокая удельная задерживающая

способность фильтрующих загрузок за один фильтроцикл в отношении массы аморфных флоккул гидроксидов железа (0,2-1,2 кг/м²). Это, в сущности, и определяет необходимость разработки более эффективных технологий обезжелезивания природных вод. С этой точки зрения, по мнению [36], очень перспективна биологическая деферризация, которая уже сегодня достигла необходимого уровня своего теоретического развития и практического подтверждения. В частности, микроскопический анализ осадка, выделенного из промывных вод фильтров, показал, что в нем происходит интенсивное развитие железобактерий (ферробактерий), главным образом, стебельковых типа *Gallionella ferruginea* и нитчатых типа *Leptothrix ochracea*. Это свидетельствует о том, что процесс извлечения железа происходит и биологическим путем, при котором образование комплексных соединений железа кремнием практически исчезает, а длительность фильтроциклов заметно превосходит обычные значения.

Хорошо известно, что подземные воды, в которых железо содержится в органических формах, представляют собой специфическую среду обитания микроорганизмов. Специфика ее заключается в том, что в процессе их жизнедеятельности происходит деструкция органических соединений не только путем непосредственного разрушения их железобактериями (ферробактериями), но и за счет выделяющейся ими каталазы и пероксида водорода. Механизм накопления соединений железа может значительно различаться в каждом конкретном случае в зависимости от форм нахождения металла в воде. Как правило, уровни содержания железа в природных водах в существенной степени определяются физико-химическими и(или) микробиологическими факторами, независимо от того, идет ли речь о его растворении в минеральную восстановленную форму Fe²⁺ либо в комплексную органическую или, наоборот, о его переходе в различные нерастворимые соединения (оксиды, гидроксиды, карбонаты). Для деферризации наиболее важен второй момент, поскольку он является одним из способов извлечения железа [36]. Особенность бактерий, участвующих в процессах деферризации, состоит в том, что их окислительное действие на Fe²⁺ с переводом его в нерастворимую форму реализуется в интервале значений pH и окислительно-восстановительного потенциала, которые занимают промежуточное положение между величинами, характерными для природных подземных вод, с одной стороны, и величинами, необходимыми для осуществления физико-химической деферризации, с другой стороны. При этом ферробактерии весьма разнообразны не только по своей природе, но и по механизму действия (табл. 7). Железобактерии широко распространены в окружающей среде: в подземных водах, на станциях водоподготовки, в трубопроводах исходной и питьевой воды (в последних они вызывают коррозию), в ключевых, озерных водах, в донных отложениях водоемов, в рудничных и шахтных водах, в загрязненных водах. Они встречаются как в водах зоны окисления, так и в глубоких горизонтах; некоторые из них активно участвуют в формировании химического состава подземных вод [28, 58].

Классификация железобактерий была предметом многочисленных и иногда противоречивых публикаций. В общем случае можно говорить о трех основных группах ферробактерий [36]: 1) нитчатые бактерии (в оболочке), например, *Leptothrix ochracea*, *Crenothrix polyspora*; 2) стебельковые бактерии, прежде всего типа *Gallionella ferruginea*; 3) настоящие бактерии, или *Eubacterales* (коконы, палочки, вибрионы). В настоящее время железобактерии не рассматриваются как отдельная таксономическая единица. Это физиологическое, экологическое понятие, которое объединяет микроорганизмы, отлагающие на своих поверхностях оксиды железа и(или) образующие его оформленные осадки [5]. К группе железобактерий относятся организмы, принадлежащие к различным систематическим единицам: нитчатые бактерии, флексибактерии, одноклеточные бактерии из разных таксономических групп, микоплазмы, цианобактерии и др. Можно считать установленным, что все исследованные чистые культуры известных видов железобактерий обладают гетеротрофным типом обмена, и окисление железа не служит источником энергии для ассимиляции

углекислоты. Исключение составляет лишь ряд облигатно-ацидофильных бактерий, характеризующихся автотрофным типом метаболизма. Однако их местообитание ограничено подземными водами сульфидных месторождений, кислыми водами железистых источников (рН мене 4,5) и отношения к питьевым подземным водам не имеют.

Таблица 7. Различные виды железобактерий, участвующие в окислении железа в воде [36]

Класс	Род	Вид (синонимы)	Примечание
<i>Chlamydobactériales</i> (<i>filamenteuses, engainées</i>)	<i>Leptothrix</i>	<i>L. ochracea</i> (<i>L. major</i> , <i>Chlamydothrix ochracea</i>) <i>L. pseudo-ochracea</i>	В обедненной органике среде волокну без ответвлений
		<i>L. lopholea</i>	Короткие волокна, звездчатые скопления
		<i>L. discophora</i> <i>L. cholodnii</i>	Загрязненные воды
	<i>Crenothrix</i>	<i>C. polyspora</i>	Короткие волокна с увеличенным концом и выделением секрета
	<i>Toxothrix</i>	<i>T. trichogenes</i>	Скользкие с выделением слизи
	<i>Clonothrix</i>	<i>Cl. fusca</i> (<i>Sphaerotilus natans</i> <i>forme fusca</i>)	Волокна с утонченными разветв- лениями
	<i>Sphaerotilus</i>	<i>S. natans</i>	В обогащенной органикой среде
	<i>Lieskeella</i>	<i>S. dichotoma</i> (<i>Cladothrix dichotoma</i>)	Двухспиральные ячейки
<i>Caulobactériales</i> (<i>pédoncule spiralé</i>)	<i>Gallionella</i>	<i>G. ferruginea</i> (<i>G. major</i>) <i>G. filamenta</i>	Автотрофные
<i>Eubactériales</i>	<i>Siderocapsa</i>	<i>S. treubii</i> <i>S. major</i> <i>S. botryoides</i>	Семейство <i>Siderocapsacées</i> – бак- терии с грамм-изолированными ячейками, способными формиро- вать цепочки, скопления и т. а. Выделение капсул и желатинооб- разных полимеров. Строгая гете- ротрофность под вопросом.
	<i>Sideromonas</i>	<i>S. confervarium</i>	
	<i>Siderobacter</i>	<i>S. gracilis</i> <i>S. brevis</i> <i>S. latus</i>	
	<i>Siderospaera</i>	<i>S. conglomerata</i>	
	<i>Siderocystis</i>	<i>S. vulgaris</i>	
	<i>Siderococcus</i>	<i>S. limoniticus</i> <i>S. communis</i>	
	<i>Naumaniella</i>	<i>N. pygmaea</i> <i>N. elliptica</i> <i>N. minor</i> <i>N. catenata</i>	
	<i>Ochrobium</i> <i>Thiobacillus</i>	<i>T. ferrooxydans</i>	В кислой среде, автотрофные
	<i>Ferrobacillus</i> <i>Metallogenium</i> <i>Rseudomonas</i>	<i>F. ferrooxydans</i>	
<i>Hyphomicrobiales</i>	<i>Hyphomicrobiu</i> <i>m</i>	<i>H. vulgare</i>	

Состояние железа в водных растворах зависит прежде всего от концентрации водородных ионов и растворенного кислорода, что описывается диаграммами полей устойчивости в координатах Eh – рН. В соответствии с областью устойчивости Fe²⁺ в системе координат Eh – рН железобактерии подразделяются на три большие группы [16, 46]: 1) ацидофильные хемолитотрофы – высокое значение Eh, низкое значение рН (например, *Thiobacillus*); 2) микроаэрофильные хемолитотрофы и органотрофы – умеренные значения Eh, значение рН, близкое к нейтральному (например, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Crenothrix*); 3) хемоорганотрофы, разрушающие железо-органические соединения – высокое значение Eh, нейтральное значение рН (например, *Arthrobacter*). Поскольку подземные воды характеризуются величиной рН, близкой к нейтральной, поэтому в качестве микробиологических агентов систем водоснабжения выступают, как правило, представители двух последних групп [34].

Было установлено, что ферробактерии оказывают каталитическое действие и поэтому способствуют более быстрому окислению железа, позволяя осуществлять стадии окисления и отделения твердой фазы в одном аппарате даже при $\text{pH} < 7$ [36]. При биодеферризации происходит; при образовании минерального железа два типа реакции окисления Fe^{2+} : 1) первичное внутриклеточное энзиматическое окисление автотрфными бактериями, 2) вторичное внеклеточное окисление благодаря каталитическому действию выделяемых ферробактериями полимеров. Различные гетеротрофные ферробактерии используют для своего развития часть органических веществ, что приводит к высвобождению железа и его последующему каталитическому осаждению на их капсулах за счет выделяемых желатиновых секретов. Этот переход железа в минеральную форму позволяет автотрофным бактериям типа *Galionella ferruginea* вступать в действие для его окисления с переводом в нерастворимую форму. Во всех случаях биологической деферризации в результате физико-химического окисления образуются частично гидратированные оксиды трехвалентного железа или оксигидроксидные (ферригидрит, лепидокросит, геотит и др.), более плотные, чем аморфные желатинообразные флокулы. Эти осадки могут формировать комплексы с бактериальными эскудатами. Оксигидроксиды аккумулируются вокруг клеток, оболочек, стебельков, экретированных полимерных волокон, что приводит к образованию более плотного осадка, который обладает способностью забивать фильтры и более легко поддается сгущению и обезвоживанию.

К настоящему времени французская фирма «ДЕГРЕМОН» обосновала две возможности практического использования ферробактерий: 1) улучшение условий функционирования действующих сооружений (перевод сооружений с физико-химического режима на биорежим деферризации воды) и 2) проектирование более эффективных сооружений нового поколения [37].

В табл. 8 приведены два примера перевода сооружений с физико-химического режима на биологический режим деферризации воды. В 1980 г. в Эльзасе (Франция) реализованы первые сооружения, основанные на использовании биодеферризации. Затем был введен в эксплуатацию целый ряд сооружений биологической деферризации воды, число которых (производительностью 20-2200 м³/ч) к 2006 г. составило уже почти 150.

Таблица 8. Характеристика сооружений до и после перевода в биодеферризацию [37]

Показатель	Сооружения			
	Lassay les Châteaux (Франция)		St Claude de Diray (Франция)	
Производительность, м ³ /ч	30		200	
Исходная вода:				
pH	6,2-6,5		7,05	
железо, мг/л	4-7		0,6	
Скорость фильтрования, м ³ /м ² /ч	6		9,5	
Условия функционирования	До перевода	После перевода	До перевода	После перевода
Реагенты и их доза, г/м ³	Хлор – 5 Альгинат – 0,55	Исключены полностью	КМnO ₄ – 0,5 Альгинат – 0,2	Исключены полностью
Результаты эксплуатации:				
продолжительность фильтроцикла, ч	20	85-120	48	260-360
задерживающая способность за 1 цикл, кг/м ²	0,7	3-5	0,27	1,55-2,05
объем промывной воды, %	4	0,7-1	1,1	0,15-0,2
вид промывной воды	фильтрованная	исходная	фильтрованная	исходная

На практике сооружения биодеферризации могут быть спроектированы в виде:

- напорных сооружений по двум технологическим схемам (интенсивное аэрирование+фильтрование; регулируемое аэрирование + фильтрование + дополнительное аэрирование для обеспечения 80-90%-ного насыщения воды кислородом (рис. 4);

- открытых сооружений по двум технологическим схемам (разбрызгивание + фильтрация; каскадное аэрирование (0,1-3 м) + фильтрация + возможное дополнительное аэрирование (рис. 5).

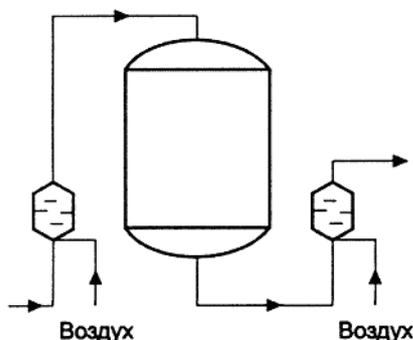


Рис. 4. Базовый принцип напорной биодеферризации [37]

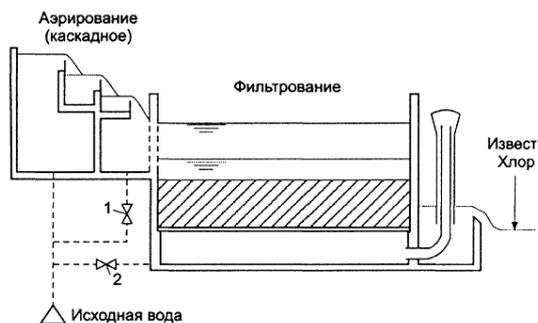


Рис. 5. Принципиальная схема открытых сооружений биодеферризации [37]

1 – подача исходной воды для корректировки pH и концентрации растворенного кислорода на входе в фильтры; 2 – промывка исходной водой

Биологическую деферризацию предпочтительнее осуществлять для обработки кислых, нейтральных и слабощелочных вод с высоким содержанием железа и, возможно, кремния, но при отсутствии токсичных веществ типа H_2S (который легко предварительно извлекается открытым аэрированием), тяжелых металлов, некоторых органических микрополлютантов [37]. С другой стороны одновременное присутствие в исходной воде аммония или марганца усложняет технологическую линию обработки (необходимо применение ряда дополнительных операций). Авторы цитируемой работы к преимуществам биодеферризации относятся: 1) высокие скорости потоков обрабатываемой воды, 2) возможность увеличения эффективного размера частиц песчаной загрузки фильтров, 3) исключение химических реагентов, 4) исключение стадии отстаивания при обработке воды с высоким содержанием железа, 5) компактность сооружений, 6) высокая эффективность фильтрования, 7) гибкость в эксплуатации, 8) простота обработки образующегося осадка, который прекрасно подходит для гравитационного сгущения до концентрации твердой фазы 30-80 г/л и последующего механического обезвоживания, так как их удельное сопротивление составляет примерно 10^{10} см/г.

Способы биодеферризации подземных вод разрабатываются и в России. Так, с учетом особенностей метаболизма железобактерий разработан способ кондиционирования железосодержа-

щих подземных вод с устойчивыми формами железа, в котором на 1-м этапе предусмотрена их обработка в биокатализаторе с иммобилизованными микроорганизмами [8]. При содержании в исходной воде железа в органической и минеральной формах от 5,5 до 10 мг/л обработка её в биокатализаторе позволяет снизить его концентрации до 2-4,2 мг/л, а за счет биотрансформации растворенных в воде железо-органических соединений и отвода избыточной биомассы практически полностью исключить их попадание на фильтр. Оптимальные условия метаболической активности иммобилизованных микроорганизмов в биореакторах-биокатализаторах могут быть созданы в результате применения ершовых или сетчатых носителей с развитой поверхностью. В [55] предложен способ очистки подземных вод от устойчивых растворенных железо-органических соединений. Исходную воду аэрируют и направляют в биореактор в восходящем потоке при скорости не выше 3-4 мм/с. Деструкция железо-органических комплексных соединений происходит за счет метаболизма железooksисляющих микроорганизмов, закрепляющихся на ершовой насадке при самопроизвольном сбросе избыточной биомассы. Плотность микроорганизмов в общем объеме рабочей зоны биореактора составляет не более 10-15%. После биоочистки воду направляют на фильтрование. Технический эффект – упрощение технологии водоподготовки за счет того, что исключается необходимость регенерации биореактора, исключение вероятности загнивания биомассы в биореакторе, исключение попадания органики в разводящую сеть и развития в ней железобактерий, а следовательно, предотвращение вторичного загрязнения очищенной воды за счет биокоррозии и обеззараживания хлором. В работе [52] предложен биологический способ очистки подземных вод от железа. Авторы установили, что окисление железа в условиях биологических процессов значительно выше химического окисления, что позволяет вести процесс при высоких скоростях фильтрования. При наличии в загрузке анаэробных зон в них протекают окислительно-восстановительные процессы, приводящие к восстановлению Fe(III) в Fe(II). При промывке фильтров водой со значительным содержанием хлора биологические процессы подавляются, и эффективность работы железобактерий снижается. Применение напорных фильтров позволяет получать максимальный эффект от биологического метода, особенно при очистке воды с большим содержанием аммонийных солей и высокой окисляемостью. Считается, что перевод существующих станций на биологический способ позволит увеличивать их производительность при одновременном улучшении качества продукции.

Образование и свойства осадка железосодержащих вод

Необходимой операцией в технологиях обезжелезивания подземных вод, использующих в качестве основной ступени очистки фильтровальные сооружения (фильтры) различных типов, является регенерация последних путем отмывки чистой водой (иногда в сочетании с воздухом). По нормам [54], количество резервируемой для этих целей воды составляет 10-14% от производительности станции без системы повторного использования воды и 3-4% при повторном использовании промывной воды. В результате промывки фильтров образуются загрязненные (сточные) воды, количество которых составляет от 3-5 до 10% от объема пропущенной через фильтр воды [14, 3, 33, 39, 40, 58]. Промывные воды (и воды отстойников), содержащие гидроксиды железа, запрещено сбрасывать в открытые водные объекты без очистки, а действующие правила приема сточных вод ограничивают их сброс в сети водоотведения. СНиП 2.04.02-84 [54] определяет обязательность обработки и повторного использования таких вод, поэтому их необходимо подвергать осветлению или усреднению (в зависимости от принятой технологии очистки воды) и возвращать в технологический цикл водоочистного комплекса [39]. Для обработки промывных вод и образующегося осадка на станциях обезжелезивания создаются специальные сооружения.

Промывные воды представляют собой своеобразную тонкодисперсную смесь, содержащую нерастворимые частицы различных размеров, в основном окисленного и гидратированного железа (Дзубо, Алферова, 2004). Анализ состава промывных вод показал, что содержащиеся в них загрязнения весьма разнообразны по своим размерам и геометрической форме. Установлено, что в начальный период промывки фильтровальных сооружений в промывной воде наблюдаются наиболее крупные и плотные агрегаты, а по мере отмытки фильтров их размеры уменьшаются. Например, гранулометрический анализ частиц загрязнений микроскопированием на световом микроскопе в промывных водах фильтровальных сооружений Томского подземного водозабора показал присутствие шарообразных включений размером до 2 мкм, игловидных – длиной до 15 мкм, равноосных – размером до 50 мкм, а также нитевидных длиной 20-300 мкм и толщиной до 3 мкм.

Опыт эксплуатации большинства действующих станций обезжелезивания показывает, что системы повторного использования промывных вод либо работают не эффективно, либо отсутствуют вовсе, особенно на небольших станциях, где этому вопросу, как правило, не уделяется должного внимания [4, 13]. Типовые решения, предусматривающие очистку загрязненных промывных вод с целью их повторного использования для промывки фильтровальных сооружений обычно в качестве основного приема их очистки включают различные варианты метода гравитационного отстаивания. Качество воды, подаваемой на промывку фильтровальных сооружений, должно практически соответствовать качеству питьевой воды, поэтому системы повторного использования промывных вод, включающие сооружения их очистки, должны удовлетворять этим требованиям [54]. В противном случае (это, как правило, самый распространенный вариант) загрязненные промывные воды сбрасываются станциями в различные приемники (сети водоотведения, водоемы и т. д.) безвозвратно. Таким образом, 10-14% непрерывно очищаемой и резервируемой станциями воды питьевого качества в настоящее время в большинстве случаев расходуется неэффективно, повышая в конечном итоге себестоимость производства питьевой воды [4]. Значения основных показателей качественного состава, характеризующих загрязненность промывных вод, отводимых от фильтровальных сооружений станций, вполне сопоставимы и не соответствуют качеству воды для ее повторного использования, но по некоторым второстепенным (сопутствующим) ингредиентам промывные воды удовлетворяют требуемому качеству (табл. 9). Важно отметить, что практически во всех случаях уровни содержания изученных компонентов в промывных водах заметно превышают типичные их содержания в речных водах.

Таблица 9. Состав промывных вод, сбрасываемых на станциях обезжелезивания подземных вод г. Томска и г. Стрежевого (Томская обл.) в близлежащие водные протоки, мг/л [4] *

Показатели	г. Стрежевой	г. Томск	Средний состав природных вод
Мутность	46	49,5	10 - 25 **
Сухой остаток	240	344,96	127,2 ***
Хлориды	5,5	12,87	10,35 ***
Нитраты	0,81	2,38	2,13 ****
Нитриты	0,017	0,063	0,10 ****
Аммиак+ионы аммония	10,1	0,98	0,52 ****
Железо (общ)	10,9	13,8	0,41 *****
Марганец	0,024	0,0598	0,01 *****
Свинец	0,004	0,031	0,001 *****
Медь	0,018	0,088	0,007 *****

* Приведены усредненные результаты.

** Типичная мутность воды малых рек в меженные периоды [62].

*** Реки быв. СССР [1].

**** Подземные воды зоны гипергенеза [59]

***** Реки мира [9].

Задача выделения из сточных (промывных) вод Fe-содержащего осадка и его утилизация является одной из самых сложных в техническом отношении и потому наименее технологически разработанной. Обычно промывные воды водоочистных комплексов с двухступенчатой очисткой поступают самотеком в песколовку и затем в резервуар-усреднитель, откуда практически без отстаивания перекачиваются в смеситель, где происходит их смешение с исходной водой. Размер сооружений для осветления промывных вод и уплотнения осадка зависит от влажности последнего [19]. Обычно объем резервуара-усреднителя принимают равным двойному объему промывных вод от 10-минутной промывки одного фильтра. Промывные воды одноступенчатого водоочистного комплекса поступают в отстойник периодического действия для гравитационного осветления, объем которого должен обеспечивать отстаивание воды, предварительно обработанной полиакриламидом дозой 0,1-0,2 мг/л, в течение 1-2 ч. Остаточная концентрация железа в осветленной воде может достигать 25-35 мг/л, причем дальнейшее снижение ее существенно замедляется. Осветленная вода возвращается в смеситель, а осадок отводится на обезвоживание. Сбросные регенерационные растворы и промывные воды катионитовых установок следует обрабатывать едким натром и содой или известью для осаждения кальция и магния повторно использовать. Промывные воды установок обезжелезивания после осветления отстаиванием возвращают в технологический цикл. Осадок из отстойников откачивают насосами или он удаляется самотеком удаляется в специальный резервуар с вертикально расположенными мешалками [40]. Медленное механическое перемешивание в течение 6 ч и последующее отстаивание в течение 2 ч способствуют лучшей дегитратации осадка и уменьшению его объема. Резервуар устраивают с двумя отделениями и коническим днищем. Мешалки вращаются с линейной скоростью конца лопасти 25-30 мм/с. Уплотненный осадок отводится из нижней точки конического днища резервуара. Объем осадка после обработки уменьшается в 2 раза, а его влажность снижается с 98-99 до 96-97%.

Железосодержащий осадок имеет однородную структуру; основным компонентом его является трехвалентное железо в виде хлопьевидного (аморфного) гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [23, 31, 33]. По данным [32], Fe-содержащий осадок состоит из минералов, в состав которых входит около 20 химических элементов. Основная часть осадка промывных вод представлена оксидами железа в виде лепидокрокита, гидрогетита, гидрогематита, окислами марганца в виде манганита, биксбиита, а также карбонатами и сульфатами железа, марганца, кальция и магния. В Fe-содержащем осадке присутствуют также оксиды кремния, алюминия, фосфаты железа (штрэнгит $\text{FePO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$); часть $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется при биохимическом окислении двухвалентного железа железобактерий. Марганец, сопутствующий железу в осадке промывных вод, присутствует в виде Мп-кальцита $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$, манганита MnOOH , елизаветинскита $(\text{Mn}, \text{Co})\text{O}[\text{OH}]$, биксбиита $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$, вада $\text{MnO}_2 \times (0-1)\text{MnO} \times n\text{H}_2\text{O}$. Соединения марганца, как и гидратные формы железа, весьма прочно удерживают воду.

В гранулометрическом отношении осадок Fe-содержащих вод характеризуется значительным содержанием мелких фракций (частиц $< 0,002$ мм) [33]. По данным [32], размер частиц осадка лежит в широком диапазоне, при этом большая доля приходится на фракцию, которую можно отнести к микро- и наночастицам. Этим объясняется тот факт, что после отстаивания даже в течение 9 ч концентрация железа в промывной воде составляет 60-70 мг/л. Еще одной причиной, по которой не удается достичь быстрого осаждения осадка промывных вод, является наличие в осадке органических веществ природного происхождения (частично связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов). Органические вещества играют роль ПАВ, стабилизирующих коллоидное состояние мелких частиц осадка. Таким образом, для отделения осадка от промывной воды необходимо нарушение агрегативной и седиментационной устойчивости суспензии. Для этого предложено использовать электрохимическое воздействие. Автором [32] показано, что благодаря электро-

обработке воды удается нейтрализовать поверхностный заряд частиц и создать благоприятные условия для окисления и коагулирования поллютантов, содержащихся в промывной воде. Установлено, что охристые отложения на загрузке фильтров характеризуются значительным присутствием бактерий [34]. Внешний вид охристых отложений различается в зависимости от присутствия в них железобактерий и наличия минеральных компонентов. В одном случае (минеральные компоненты – обильно, железобактерии – единичные клетки) охристые отложения представляют собой мелкую порошкообразную взвесь, плотно оседающую на дно колбы. В другом (железобактерии – массовое развитие, минеральные компоненты – единично) – охристые отложения имеют хлопьевидную, кустиковидную структуру или представляют собой рыхло крошковатый осадок, легко сдвигающийся при покачивании воды в колбе. Очевидно, что Fe-содержащий осадок, образующийся при очистке промывных вод, также характеризуется присутствием определенных количеств бактерий, хотя, судя по всему, общее содержание органических веществ в обезвоженном осадке относительно невелико.

4. Основные направления утилизации осадка подземных железосодержащих вод

Железосодержащий осадок (до обезвоживания) является своеобразной концентрированной водной суспензией, содержащей грубодисперсные примеси. Из-за высокой гидрофильности и непостоянства состава осадка отсутствуют универсальные способы его обезвоживания, что необходимо для дальнейшей переработки этого материала. Объемы образующегося на станциях обезжелезивания подземных вод осадка достаточно велики. Например, в г. Томске на станции обезжелезивания в год образуется более 605 т осадка в пересчете на сухое вещество [32].

До 1970-х гг. в отечественной практике осадок Fe-содержащих вод (а также необработанные промывные воды) в основном сбрасывали в поверхностные водоемы или в канализационные сети; в последующие годы сброс осадка и необработанных промывных вод в водные объекты был запрещен [33]. Необходимо отметить, что сброс Fe-содержащих промывных вод и осадка в канализационные сети вызывает необходимость увеличения пропускной способности канализационных очистных сооружений и увеличивает вероятность засорения сетей [33]. Кроме того, в канализационную сеть не рекомендуется отводить сточные воды, содержащие только минеральные поллютанты. До сих пор во многих регионах страны проблемы хранения и утилизации Fe-содержащего осадка все еще не решены удовлетворительно. Считается, что такой осадок является малоопасным веществом 4-го класса опасности, поэтому его можно складировать на полигонах или в накопителях [30]. В России основным приемом обработки осадка Fe-содержащих подземных вод является его обезвоживание на фильтрующих (иловых) площадках (с промораживанием в зимний период) [33, 40] (рис. 6). Необходимо отметить, что химический состав и геохимические особенности такого осадка изучены недостаточно полно, поэтому не исключено, что в каждом конкретном случае его опасность для окружающей среды должна устанавливаться специальными исследованиями.

Опыт эксплуатации иловых площадок показывает, что из-за коагуляции дренажного слоя гидроксидом Fe (III) они могут выходить из строя [33]. Размещение осадка на фильтрующих площадках требует постоянного отведения значительных земельных участков, что часто практически невозможно. Это определяет необходимость использования более эффективных приемов обработки осадка. На первом этапе обработки осадка нередко используют его гравитационное уплотнение. Наиболее эффективно уплотнение осадка происходит в первые 6-8 ч, на протяжении которых его влажность снижается с 96,5-97,5 до 90-92% при сокращении объема примерно в 3 раза. Более глубокое обезвоживание осадка может быть достигнуто путем замораживания его в естественных условиях и последующего оттаивания летом. Влажность оттаявшего осадка к концу лета снижается

до 70%. Вода, отделившаяся осадка после его оттаивания, сбрасывается после хлорирования в водоем или возвращается в цикл. Общее количество осадка, образующегося после 2 ч отстаивания, достигает 0,5-1% объема промывных вод при его влажности 96,5-97,5%.

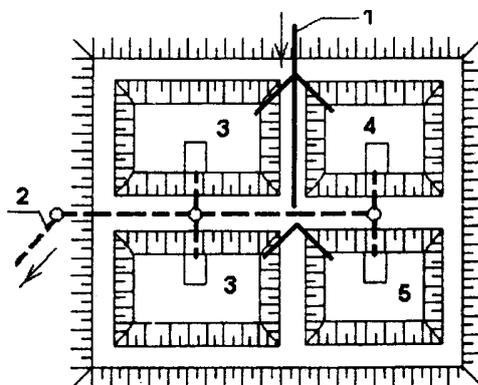


Рис. 6. Площадки обезвоживания осадка [58]

1 – слив осадка на карты; 2 – отвод фильтрата; 3 – карты для зимнего напуска осадка; 4, 5 – карты для летне-осеннего и весеннего напусков

При длительном хранении Fe-содержащего осадка слагающий его гидроксид железа подвергается старению и переходит из аморфного состояния в кристаллическое [19, 33]. Уплотнение осадка происходит вследствие перехода аморфного гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Хлопья осадка при этом укрупняются, что приводит к увеличению пористости осадка и улучшению его водоотдающей способности. Удельное сопротивление фильтрации такого осадка обычно не превышает $40 \times 10^{10} - 60 \times 10^{10}$ м/кг. Процесс старения осадка задерживается адсорбированными ионами двухвалентных металлов, например, Zn, Ni, Co, Mg, но не Ca [19]. Большая часть воды из осадка удаётся отводить через фильтрующее основание из крупнозернистого песка [58]. Обычно площадь поверхности площадок для подсушивания осадка определяется из расчета снижения его влажности с 95-96 до 72-75%. Нагрузка осадка на иловые площадки с фильтрующим основанием зависит от климатических условий местности и составляет $6-10 \text{ м}^3/\text{м}^2$.

Относительно хорошая водоотдающая способность осадка определяет возможность использования для его обезвоживания механических аппаратов (вакуум-фильтров, пресс-фильтров, ленточных пресс-фильтров) [33]. Влажность обезвоженного осадка при такой обработке может снижаться до 50-70%. Эффективность обезвоживания осадка на вакуум-фильтрах или фильтр-прессах заметно возрастает после нарушения его гелеобразной структуры, которое достигается путем замораживания осадка в холодильных машинах.

Использование вакуум-фильтров очень эффективно, поскольку существенно снижает площади необходимых для размещения осадка территорий. Например, в г. Нидерлаузитце (ФРГ) применение установки, состоящей из 64 вакуум-фильтров, было эквивалентно использованию иловых площадок общим размером 23 га [19]. На станции обезжелезивания подземных вод, расположенной в г. Комсомольске-на-Амуре, на фильтр-прессах направляются промывные воды с неотделенным осадком [58]. На заводе, которому принадлежит указанная станция обезжелезивания подземных вод, в свое время были осуществлены успешные эксперименты по утилизации обезвоженного железосодержащего осадка – приготовление из него железного сурика, краски общего применения.

В практике известны различные способы использования Fe-содержащего осадка подземных вод, дающие определенный экономический эффект, например, применение осадка для создания жаростойкого покрытия при изготовлении поддонов и изложниц, в качестве добавок при выпуске портландцемента, для получения охры [4, 40]. Возможно также использование осадка при производстве строительных материалов, например, керамзита. В частности, применение железосодержащего осадка в качестве опудривателя гранул керамзита позволяет повысить качество последнего и увеличить его выпуск при том же расходе сырья взамен дорогостоящих высокоогнеупорных опудривателей (глинозема). Железосодержащий осадок водопроводных станций можно использовать при изготовлении шпатлевок и мастик, заменяя им мел или меловую пасту, а также в качестве вяжущего (до 50%) в кладочных растворах М 4, 10, 25, 50 и бетонах марки 50, 70 (до 30%) [4]. При изготовлении гипсолита или сухой штукатурки допустимо в состав вяжущего вводить Fe-содержащий осадок до 40-45% по сухому веществу. Осадок может использоваться для очистки газов от сероводорода [19].

После обработки Fe-содержащего осадка серной либо соляной кислотой можно получить коагулянт – $Fe_2(SO_4)_3$ или $FeCl_3$, при этом наблюдается изменение структуры осадка и происходит сокращение его объема [4]. Использование образовавшегося хлорида железа уже более разнообразно: в радиотехнической промышленности – для травления печатных плат, в коммунальном хозяйстве – для очистки сточных вод, на станциях обезжелезивания – для повышения эффективности и скорости окисления ионов двухвалентного железа. Проведенные расчеты показывают высокую экономическую эффективность этих направлений переработки осадка.

Особенно перспективно применение Fe-содержащего осадка подземных вод в производстве пигментов для лаков и красок на масляной основе [50]. Так, авторами [4] проведены поисковые исследования и получены положительные результаты для изучения возможности использования Fe-содержащего осадка для получения красящего пигмента – сурика. Технологическая схема включает два основных цикла: 1) очистка грязных промывных вод и извлечение гидроксидного железа в концентрированном влажном виде методом вакуум-фильтрования; 2) обработка влажного Fe-содержащего осадка и получение на его основе красящего пигмента. Технология получения густотертой краски на основе предлагаемого пигмента заключается в его тщательном перемешивании и растирании с олифой в специальных машинах-краскотерках до получения однородной суспензии. Количество олифы, необходимое для достижения малярной консистенции, составляет не более 70 %. Свойства пигмента удовлетворяют основным требованиям ТУ 6-10-1216-72 (табл. 10).

Таблица 10. Свойства сурика на основе Fe-осадка [4]

Показатели	Сурик на основе Fe-осадка	Марки сурика АК, Э, К (ГОСТ 8135-74)
Остаток на сите № 0016, не более, %	отсутствует	отсутствует
То же, № 0063	0,2	0,3
Укрывистость, не более, г/м ²	30-35	20
Массовая доля железа, не менее, %	70-75	65-70
Массовая доля воды, не более, %	0,1	0,1
pH водяной вытяжки	7	6,5-7,5
Цвет	не темнее нормы	не темнее нормы

Хотя некоторые показатели и уступают свойствам пигмента, получаемого по традиционной химической технологии, разработанный авторами способ значительно проще и экономичнее. Более того, как считают [4], предлагаемая технологическая схема получения сурика из Fe-осадка

может быть максимально упрощена при выполнении условия получения пигментов с удовлетворительными характеристиками и краски на их основе (рис. 7).



Рис. 7. Принципиальная схема получения сурикоподобных пигментов на основе Fe-содержащего осадка [4].

В работе [32] рассматривается технология применения осадка промывных вод в производстве керамического фильтрующего материала (содержащего 3-8% осадка). Как известно, керамические материалы занимают ведущее место среди строительных материалов по значимости и объемам производства. Применению керамических материалов в различных отраслях практической деятельности, в том числе для водоподготовки, способствуют доступность сырья, невысокая себестоимость, возможность изготовления материалов с заданными свойствами, простота технологии получения, долговечность, экологическая чистота. При производстве керамических строительных материалов используют оксиды железа для снижения температуры обжига. Поэтому логичным было использовать осадки промывных вод в качестве добавки к сырьевой массе, предназначенной для изготовления керамики. Другой утилизируемой добавкой служил стеклобой, придающий материалу прочность. Автором цитируемой работы была поставлена задача получить из глины (местного сырья) и указанных выше отходов керамический материал, который планировалось применять в качестве зернистой загрузки в фильтрах для обезжелезивания воды. Этот керамический материал был назван КФМ (керамический фильтрующий материал). При разработке технологии получения керамики учитывалась взаимосвязь способа ее получения, структуры и физических свойств. При проектировании состава шихты для производства КФМ необходимо было раскрыть механизм модификационных превращений компонентов сырьевой смеси при получении керамики, установить роль соединений железа в образовании легкоплавкой стеклофазы, обосновать технологические приемы, регулирующие свойства материала в зависимости от состава сырья. Оценка влияния введения Fe-содержащего осадка в сырье показала, что осадок является отошающей добавкой, которая снижает пластичность сырьевой смеси. Присутствие в составе сырья оксидов железа и щелочных и щелочноземельных металлов обеспечивает легкоплавкость глин, способствует образованию красного цвета обожженных образцов керамики. Использование боя листового стекла в качестве плавня, наряду с оксидными соединениями железа, также способствует снижению температуры обжига. Известно, что при производстве кирпича добавки оксидов железа могут составлять около 3-8%. Исходя из этих соображений, добавка Fe-содержащего осадка при получении КФМ составила 4-10% от общей массы исходного материала. Опытным путем была установлена оптимальная концентрация размолотого стекла – 3-4%. Из проб с разным содержанием измельченных глинистых пород, Fe-содержащего осадка и боя листового стекла формовали образцы цилиндрической формы диаметром 5 и высотой 10 мм при удельном давлении 100 МПа. Формование сырьевых гранул размером 10 мм производили на лабораторном прессе; затем их высушивали в

сушильном шкафу при температуре 200°C до постоянной массы. Глубокая термическая обработка проводилась в лабораторной электрической печи с платиновыми нагревателями в интервале от 100 до 1100°C с изотермической выдержкой в течение 1 ч. Полученные образцы КФМ и исходные компоненты сырьевой смеси были исследованы комплексом физико-химических методов. В КФМ были обнаружены такие минералы, как монотермит, гиперстен, гематит, стеатит. Основную часть (до 80%) составляют кварц, гематит, ортоклаз, манганит, гидрогетит, пирофиллит. Была также разработана технологическая схема установки для получения указанного КФМ с добавлением Fe-содержащего осадка подземных питьевых вод [32]. Входящие в установку устройства позволяют осуществить все необходимые технологические операции по изготовлению КФМ: сушку, измельчение, дозирование исходного материала, гранулирование, обжиг. Показана возможность использования этого керамического материала в качестве фильтрующей загрузки при очистке питьевых вод. Выбранные соотношения компонентов и технологические условия позволяют получать материал, отвечающий всем требованиям ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия». Эффективность применения керамического материала в качестве фильтрующей загрузки проверена на пилотной установке на Томском водозаборе.

Железосодержащий осадок подземных вод можно использовать в качестве сорбентов для извлечения тяжелых металлов из сточных вод и локализации отходов на иловых площадках [32]. Гидрогенное происхождение, высокая пористость, химический состав обуславливают адсорбционные свойства осадка, подобные природным минералам-сорбентам. В частности, по мнению автора цитируемой работы, можно ожидать, что осадок способен выполнять роль сорбента для многих металлов, содержащихся в сточных водах. Для проверки этой гипотезы были выполнены эксперименты по адсорбции тяжелых металлов осадком, а также смешиванию и совместному хранению осадков сточных вод гальванических производств и водопроводного осадка. Использовались реальные сточные воды и имитирующие их модельные растворы с заданным содержанием загрязнителей. О степени очистки воды судили по разности между содержанием тяжелых металлов в исходной воде и после контакта с Fe-содержащим осадком. Были установлены катионы, которые имеют предпочтительную адсорбцию на Fe-содержащем осадке: Co^{+2} , Co^{+3} , Ni^{+2} , Ca^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , что связано с их геохимическими характеристиками. Получены следующие ряды, различающиеся для исходных вод, в зависимости от их состава: 1) $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Mn}$; 2) $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$; 3) $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$. Некоторые разногласия в выявленных закономерностях объясняются влиянием внешних факторов: значениями pH, наличием комплексообразователей, конкурентной адсорбцией. Высокая поглощающая способность Fe-содержащего осадка в отношении тяжелых металлов может быть использована, во-первых, для выделения их из сточных вод, во-вторых, для обработки осадков гальванических производств. Например, возможна организация иловых площадок, куда вместе с Fe-содержащим осадком помещаются осадки сточных вод гальванических производств. Для предотвращения миграции металлов за пределы площадки необходимо соблюдение последовательности слоев (снизу вверх): глина, Fe-содержащий осадок, осадки сточных вод, содержащие тяжелые металлы, известь (если $\text{pH} < 7$, то необходимо довести pH до 8).

Литература

1. *Алекин О.А.* Гидрохимия. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 44 с.
2. *Алексеев В.С.* Современные экологические проблемы проектирования и эксплуатации водозаборов подземных вод // Сооружение и эксплуатация водозаборов подземных вод: Мат-лы семинара. – М., 1991, с. 79-84.

3. *Алексеева Л.П., Драгинский В.Л.* Очистка подземных вод городов Тюменского региона // Водоснабжение и санитарная техника, 2004, № 10, с. 9-12.
4. *Алферова Л. И., Курочкин Е. Ю., Дзюбо В. В.* Повторное использование промывных вод и утилизация осадка на станциях очистки подземных вод // http://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=3169.
5. Биологический энциклопедический словарь. – М.: Сов. энциклопедия, 1989. – 864 с.
6. *Выборнова М.С.* О состоянии водоснабжения и задачах по улучшению обеспечения населения доброкачественной питьевой водой // Современные технологии и оборудование для обработки воды на водоочистных станциях. – М.: НИИКВОВ, 1997, с. 12-18.
7. *Гетманцев С.В.* Использование современных коагулянтов в практике российских водоочистных предприятий // Водоснабжение и санитарная техника, 2006, № 4, с. 38-40.
8. *Головин В.Л.* Проблемы очистки подземных вод от устойчивых форм железа // Мелиорация и водное хозяйство, 2003, № 6, с. 39-41.
9. *Гордеев В.В., Лисицын А.П.* Средний химический состав взвесей рек мира и питание океанов речным осадочным материалом // ДАН СССР, 1978, 238, № 1, с. 225-228.
10. *Дашибылова Л.Т., Батоева А.А.* Обезжелезивание и деманганация подземных вод Байкальской природной территории // Водоснабжение и санитарная техника, 2007, № 3, с. 17-21.
11. *Державина Е.Е.* К проблеме охраны подземных и поверхностных вод Бутурлинского района Воронежской области // <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/heologia/2002/01/Derzhavina.pdf>.
12. *Дзюбо В.В., Алферова Л.И.* Технологические характеристики дробленого альбитофира в процессе очистки подземных вод фильтрованием // Питьевая вода, 2006, № 3, с. 12-18.
13. *Дзюбо В.В., Курочкин Е.Н.* Очистка промывных вод на станциях обезжелезивания подземных вод // Вода и экология: проблемы и решения, 2005, № 1, с. 3-8.
14. *Животнев В.С., Сукасян Б.Д.* Обезжелезивание природных вод. – М.: ЦНТИ по гражданскому строительству и архитектуре, 1975. – 43 с.
15. *Жуков Н.Н., Кожин И.В., Драгинский В.Л.* Актуальные задачи в области обеспечения населения России питьевой водой // Современные технологии и оборудование для обработки воды на водоочистных станциях. – М.: НИИКВОВ, 1997, с. 3-12.
16. *Заварзин Г.А.* Литотрофные микроорганизмы. – М.: Наука, 1972. – 323 с.
17. *Зекцер И.С., Язвин Л.С., Боровский Б.В.* Подземные воды на службе городов // Природа, 1993, № 5, с. 3-9.
18. *Зенин А.А., Белоусова Н.В.* Гидрохимический словарь. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 239 с.
19. *Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю.* Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
20. *Зуев В.А., Картавых О.В., Шварцев С.Л.* Химический состав подземных вод Томского водозабора // Обской вестник, 1999, № 3-4, с. 69-77.
21. *Кашина Л.И., Янин Е.П.* Природно-техногенная гиперфторовая биогеохимическая провинция в центральных районах Мордовии (формирование, геохимические особенности, экологические последствия) // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Тр. Биогеохим. лаб., т. 24). – М.: Наука, 2003, с. 157-173.
22. *Клубков В.Б.* Гигиеническая оценка перспективного метода обезжелезивания подземных питьевых вод // Медицина труда и проблемы экологии на железнодорожном транспорте, 1991, № 7, с. 78-86.
23. *Клячко В.А., Апельцин И.Э.* Очистка природных вод. – М.: Стройиздат, 1971. – 579 с.

24. Концепция федеральной целевой программы «Обеспечение населения России питьевой водой». Утв. постановлением Правительства РФ от 6 марта 1998 г. № 292.
25. *Крайнов С.Р., Соломин Г.А., Василькова И.В. и др.* Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонейтральной реакцией // *Геохимия*, 1982, № 3, с. 400-419.
26. *Крайнов С.Р., Соломин Г.А., Закутин В.П.* Железо в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. – М.: ВИЭМС, 1987. – 56 с.
27. *Крайнов С.Р., Швец В.М.* Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
28. *Крамаренко Л.Е.* Геохимическое и поисковое значение микроорганизмов подземных вод. – Л.: Недра, 1983. – 181 с.
29. *Круглик С.И., Середкина Е.В., Тесля В.Г., Фуркайло В.В.* Особенности эксплуатации установок внутрислоевого обезжелезивания воды // <http://www.watergeo.ru.htm>.
30. *Кудрявцева Б.М.* Гигиенические аспекты состояния водных объектов и питьевого водоснабжения населения Российской Федерации // *Здоровье населения и среда обитания*, 2000, № 6, с. 9-13.
31. *Кульский Л.А.* Основы технологии кондиционирования воды. – Киев: Наукова думка, 1963. – 452 с.
32. *Лукашевич О. Д.* Геоэкологическая безопасность хозяйственно-питьевого водопользования в Верхнем и Среднем Приобье: Автореф. дис.... док. техн. н. – Томск, 2007. – 48 с.
33. *Любарский В.М.* Осадки природных вод и методы их обработки. – М.: Стройиздат, 1980. – 128 с.
34. *Менча М.Н.* Железобактерии в системах питьевого водоснабжения из подземных источников // *Водоснабжение и санитарная техника*, 2006, № 7, с. 25-32.
35. Методические рекомендации по опытно-технологическим исследованиям условий обезжелезивания и деманганации подземных вод в водоносном горизонте. – Хабаровск: НТЦ Дальгеоцентр, 1999. – 60 с.
36. *Мушэ П., Герасимов Г.Н.* Биологическая деферризация воды: обоснование и реализация (начало) // *Водоснабжение и санитарная техника*, 2006, № 11, ч. 2, с. 40-47.
37. *Мушэ П., Герасимов Г.Н.* Биологическая деферризация воды: обоснование и реализация (окончание) // *Водоснабжение и санитарная техника*, 2006, № 12, с. 35-39.
38. *Нестеренко Б.М., Гамарник В.Г., Вольская О.Н.* Специальные методы очистки подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения // *Альманах-2004*. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2004, с. 268-270.
39. *Николадзе Г.И.* Обезжелезивание природных и оборотных вод. – М.: Стройиздат, 1978. – 161 с.
40. *Николадзе Г.И.* Водоснабжение. – М.: Стройиздат, 1979. – 238 с.
41. *Николадзе Г.И.* Улучшение качества подземных вод. – М.: Стройиздат, 1987.
42. *Ничипор В.В.* Рациональные методы и режимы обезжелезивания подземных вод. – Минск: БелНИИНТИ, 1991. – 19 с.
43. Обезжелезивание и декарбоназация воды методом усиленной аэрации в струйных декарбонаторах-обезжелезивателях «Кварк» // <http://kwark.ru>.
44. *Онищенко Г.Г.* Состояние питьевого водоснабжения в Российской Федерации: проблемы и пути решения // *Гигиена и санитария*, 2007, № 1, с. 10-14.
45. *Онищенко Г.Г., Пожидаева Т.Я., Роговец А.И.* О состоянии питьевого водоснабжения в Российской Федерации // *Здоровье населения и среда обитания*, 2000, № 6, с. 7-9.
46. *Определитель бактерий Берджи. Т. 2: Пер. с англ.* – М.: Мир, 1997.

47. Правила технической эксплуатации систем и сооружений коммунального водоснабжения и канализации. Утв. Приказом Госстроя России от 30.12.1999 г. № 168. – М., 2000.
48. Руководство по контролю качества питьевой воды. Т. 2: Гигиенические критерии и другая релевантная информация: Пер. с англ. – Женева: ВОЗ, 1987. – 325 с.
49. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. – 103 с.
50. *Саркисов Ю.С., Дзюбо В.В., Алферова Л.И., Курочкин Е.Ю.* Использование железосодержащих осадков водоочистных станций для производства красящих // Проблемы строительного материаловедения. – Томск, 1998.
51. *Седлухо Ю.П., Иванов С.А., Рудак А.В.* Анализ рынка технологий и оборудования для обезжелезивания подземных вод // Вода и экология: проблемы и решения, 2006, № 2, с. 55-63.
52. *Седлухо Ю.П., Софинская О.С.* Биологический метод очистки подземных вод от железа // Вода и экология: проблемы и решения, 2001, № 1, с. 13-21.
53. *Селюков А.В., Чекмарева С.В., Маслий В.Д., Скурлатов Ю.И.* Обезжелезивание подземных вод с использованием перекиси водорода // Водоснабжение и санитарная техника, 2007. № 2, с. 41-43.
54. СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М.: Стройиздат, 1986.
55. Способ очистки подземных вод от устойчивых форм железа: Пат. 2161594 Россия, МПК7 С 02 F 1/64/3/34 Головин В.Л., Марченко А.Ю.; ГП «Дальневосточный НИИ гидротехники и мелиорации». Заявл. 15.02.1999; Оpubл. 10.01.2001.
56. *Станкявичус В.И.* Обезжелезивание воды фильтрованием (основы теории и расчет установок). – Вильнюс: «Мокслас», 1978. – 120 с.
57. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 1. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – 623 с.
58. *Чайковский Г.П., Кулаков В.В., Сошников Е.В.* Обезжелезивание и деманганация подземных вод. – Хабаровск: ДВГУПС, 1998. – 89 с.
59. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
60. *Шевелев Ф.А., Орлов Г.А.* Водоснабжение больших городов зарубежных стран. – М.: Стройиздат, 1987. – 351 с.
61. *Янин Е.П.* Фтор в питьевых водах города Саранска и его гигиеническое значение. – М.: ИМГРЭ, 1996. – 58 с.
62. *Янин Е.П.* Русловые отложения равнинных рек (геохимические особенности условий формирования и состава). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 139 с.
63. *Appleyard S.J.* Impact of liquid waste disposal on potable groundwater resources near Perth, Western Australia // Environ. Geology, 1996, v. 28, September, p. 106-110.
64. *Kelepertis A., Alexakis D., Skordas K.* Arsenic, antimony and other toxic elements in the drinking water of Eastern Thessaly in Greece and its possible effects on human health // Environ. Geology, 2006, v. 50, p. 76-84.
65. *Korfali S.I., Jurdi M.* Assessment of domestic water quality: case study, Beirut, Lebanon // Environ. Monit. Assess., 2007 (online first) //springerlink.metapress.com.
66. *Lehtola M.J., Juhna T., Miettinen I.T. et al.* Formation of biofilms in drinking water distribution networks, a case study in two cities in Finland and Latvia // J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 2004, v. 31, p. 489-494.
67. *McNeill L.S., Edwards M.* The importance of temperature in assessing iron pipe corrosion in water distribution systems // Environ. Monitor. and Assessment, 2002, v. 77, p. 229-242.

68. *Montiel A., Rigal S., Mouchet P.* Degradations physico-chimiques de l'eau dans reseaux de distribution // *Tecn., sci., meth.*, 1992, № 6, p. 299-306.
69. *Potgieter J.H., Potgieter-Vermaak S.S., Modise J., Basson N.* Removal of iron and manganese from water with a high organic carbon loading. Part II: The effect of various adsorbents and nanofiltration membranes // *Water, Air, and Soil Pollur.*, 2005, v. 162, p. 61-60.
70. *Ray D., Ravindar Rao R., Bhoi A.V. et al.* Physico-chemical quality of drinking water in Rontas District of Bihar // *Environ. Monitor. and Assesment*, 2000, v. 61, p. 387-398.
71. *Subba Rao N.* Iron content in groundwater of Visakhapatnam environs, Andhra Pradesh, India // *Environ. Monit. Assess.*, 2007 (online first) // springerlink.metapress.com.
72. *Weng H.-X., Qin Y.-C., Chen X.-H.* Elevated iron and manganese concentrations in groundwater derived from the Holocene transgression in Hang-Jia-Hu Plain, China // *Hydrogeology J.*, 2007, v. 15, p. 715-726.
73. *Xun Z., Xia Y., Juan L. et al.* Evolution of the groundwater environment under a long-term exploration in the coastal area near Zhanjiang, China // *Environ. Geology*, 2007, v. 51, p. 847-856.