

Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», м. Київ, Україна
Представництво Польської академії наук у м. Києві, Україна
Національна академія наук України, м. Київ, Україна
Державний університет «Люблінська політехніка», м. Люблін, Польща
Товариство екологічної хімії та інженерії, м. Ополе, Польща
Кафедра ЮНЕСКО «Вища технічна освіта, прикладний
системний аналіз та інформатика», м. Київ, Україна
Науковий парк «Київська політехніка», м. Київ, Україна
Україно-Польський центр НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна
ТОВ «Технології природи», Україна

**ЧИСТА ВОДА.
ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ
ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ**

Матеріали III Міжнародної
науково-практичної конференції

28–30 жовтня 2015 р.,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Київ
НТУУ «КПІ»
2015

**ОПЫТ ИСПЫТАНИЙ СОРБЕНТА-КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ
МАРГАНЦА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ДЕЙСТВУЮЩИХ СКВАЖИН ПИТЬЕВОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

Якупова И.В., Чернова Н.Н., Савченко О.А., Мамченко А.В.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины

ira_misochka@mail.ru

Известно, что содержащиеся в природной воде железо и марганец, оказывают негативное влияние на здоровье человека, поэтому оба элемента внесены в ДСТУ 4808:2007

Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (28-30 жовтня 2015 р., м. Київ, Україна)

«Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання». ПДК заліза в питтєвй воді становить 0,3 мг/л, марганця 0,05 мг/л. Очищення води від заліза в нинішнє час успішно рiшається. Проблема деманганізації води из-за специфічних властивостей сполучень марганця залишається актуальною до нинішнього часу.

Одним из наиболее перспективных методов очистки воды от соединений марганца на локальных установках небольшой производительности в настоящее время считается метод, который совмещает химические и физические составляющие процесса, а именно фильтрование через зернистые загрузки, имеющие каталитические свойства. Существующий в Украине рынок сорбентов-катализаторов представлен импортными марками (Вітм, Greensand, Filox, Pyglox, Ecosoft и др.) разной эффективности, требующими особых условий эксплуатации и реагентной регенерации, которые усложняют их применение в процессах водоподготовки.

В ИКХХВ НАН Украины разработана загрузка, обладающая деманганирующими свойствами, а именно сорбент-катализатор. Сорбент-катализатор синтезирован на основе марганцевой оксидно-карбонатной руды Никопольского месторождения (Днепропетровская область). Получение сорбента-катализатора осуществлялось в две стадии – обжиг и модификация поверхности солями марганца [1,2]. Сорбент-катализатор защищен патентами, ТУ и разрешен к использованию для подготовки питьевой воды на объектах водоподготовки государственной санитарно-эпидемиологической службой [3-6]. Физико-химические характеристики материала приведены в табл. 1.

При проведении лабораторных испытаний по деманганции модельных вод различного состава были подобраны такие условия, при которых сорбент-катализатор работал в автокаталитическом режиме, без регенерации в течение 1,5 и 2 лет.

Задача исследования при проведении опытно-промышленных испытаний сорбента-катализатора по подготовке питьевой воды из подземных вод, содержащих повышенные концентрации железа и марганца, заключалась в определении технологических условий применения сорбента-катализатора в локальных установках очистки воды.

Таблица 1. Характеристики сорбента-катализатора.

$d_{\text{гранул}}$, мм	$d_{\text{экв}}$, мм	Коэффициент неоднородности	Измельчаемость, %	Истираемость, %	Химическая стойкость
1 – 2,5	1,27	2,4	0,195	0,022	6 – 9

В ранних испытаниях проводили исследование процесса деманганции с послойным отбором проб. Концентрация марганца в исходной воде $1,77 \pm 0,7$ мг/дм³, рН 6,9. Результаты испытаний показали, что даже небольшой слой сорбента-катализатора (высотой 0,32 м) способен обеспечить высокую эффективность очистки воды от марганца до ПДК на протяжении длительного времени в условиях высокоскоростного фильтрования. При этом происходило поэтапное включение в работу нижележащих слоев загрузки. Проскок оксидов марганца в нижележащие слои загрузки обусловлен низкой гряземкостью сорбента-катализатора, так как общая площадь поверхности гранул сорбента-катализатора не превышает 20 м²/г. Следующие испытания проводились на пяти скважинах, расположенных в Киевской области. Анализ воды скважин приведен в табл. 2.

Таблица 2. Показатели качества воды, подаваемой на фильтр, загруженный сорбентом-катализатором.

Показатель	№ скважины				
	1	2	3	4	5
C_{Mn} , мг/ дм ³	2,1 – 2,25	1,0 – 1,28	0,84 – 0,88	0,65 – 0,9	0,47 – 0,6
C_{Fe} , мг/ дм ³	5,9 – 6,2	3,2 – 3,5	0,18 – 1,13	0,2 – 0,5	0,23 –
рН	7,0 ± 0,1.	6,9 – 7,2	6,95 – 7,1	7,17 – 7,20	7,34 – 7,45

При проведении испытаний использовали фильтрующую колонну стандартного типа без специфических конструктивных особенностей. Вода из скважин 1 и 2 проходила совместную очистку от железа и марганца в одной фильтровальной колонне. Для насыщения воды кислородом очищаемую воду подавали через разбрызгивающее устройство, при этом высота организованного разлива воды составляла 0,5 м. При проведении очистки воды из скважин 3 – 5 использовали отдельную очистку от железа и марганца на фильтрах I и II ступеней. Аэрацию воды, подаваемой на очистку, осуществляли с помощью эжекторов, избыток воздуха отводили через воздушный вантуз.

Испытания совместной очистки воды от марганца и железа из скважины 1 проводили в течение 9 дней без проведения промывки и без взрыхления слоя в безнапорном режиме при скорости фильтрования 5 м/ч. Конструкция фильтрующей колонны, загруженной сорбентом-катализатором, позволяла отбирать пробы воды послойно в трёх точках – на расстоянии 0,225 м, 0,525 м и 0,975 м. Анализ полученных результатов показал, что процесс обезжелезивания идёт эффективнее, чем одновременно протекающий процесс деманганации. Слой загрузки, высотой 0,525 м обеспечивал удаление железа до значения ПДК на протяжении 3х дней. Эффективность работы I и II слоёв сорбента-катализатора закономерно снижалась и оба слоя вместе стабильно удаляли железо на 50%. Весь слой сорбента-катализатора обеспечил полное извлечение железа на весь срок испытаний. Результаты испытаний по деманганации показывают, что степень удаления из воды марганца на одинаковых высотах слоя сорбента-катализатора и времени очистки меньше по сравнению с удалением железа. Слои I и II вместе (0,525 м) лишь в течение первых 5 часов работы установки удаляли марганец до ПДК. Весь слой загрузки высотой 0,975 м обеспечивал полную очистку воды от марганца в течение 5 дней. С течением времени эффективность процесса деманганации закономерно снижалась.

Отсутствие промывки и взрыхления фильтрующего материала в процессе очистки воды, содержащей соединения железа, негативно отразилось на производительности установки в целом. Продукты окисления железа накапливались на гранулах загрузки, блокируя модифицированный слой сорбента-катализатора, уменьшая степень деманганации воды. К тому же накопление соединений железа привело к коагуляции и частичной цементации фильтрующего материала, что отразилось на потере рабочего объёма фильтра и на снижении эффективности деманганации.

Испытания совместной очистки воды от марганца и железа из скважины 2 провели с учётом предварительного опыта эксплуатации колонны в безнапорном режиме при скорости фильтрования 4,5 м/ч. Высота рабочего слоя сорбента-катализатора составила 0,8 м, взрыхление и промывку слоя загрузки проводили исходной водой, поступающей на очистку. За время испытаний через колонку было пропущено более 600 объёмов воды относительно объёма загрузки. Содержание марганца в очищенной воде в условиях эксперимента не превышало 0,03 мг/дм³, железа 0,18 мг/дм³, что значительно ниже требований ПДК.

Полученные в ходе испытаний данные свидетельствуют об эффективности синтезированного сорбента-катализатора в процессе удаления как соединений железа, так и марганца при совместном их присутствии в подземной воде, с учётом правильно подобранных режимов взрыхления и промывки фильтра. Однако существует следующая проблема. При накоплении соединений железа в слое фильтрующей загрузки происходит потеря гидравлического сопротивления в системе. Чем выше концентрация железа в исходной воде, тем чаще требуется проводить промывку фильтра. Это приводит к неэффективному использованию сорбента-катализатора именно для нужд деманганации, поскольку частые промывки приводят к истиранию модифицированного слоя, ответственного за окисление Mn^{2+} .

Для повышения эффективности работы сорбента-катализатора очистку воды от соединений железа и марганца провели в отдельных колоннах на скважинах 3 – 5 в

безнапорном и напорном режимах при линейных скоростях фильтрования воды от 3,1 до 10 м/ч.

При изучении деманганаии воды из скважины 3 моделировали условия использования загрузки в организации водоснабжения коттеджей и других малых объектов, работающих в периодическом режиме. Для этого использовали напорную систему деманганаии очищаемой воды. Высота рабочего слоя сорбента-катализатора составляла 0,6 м, линейная скорость составляла 3,5 м/ч, объёмная 0,1 м³/ч. За время испытаний через фильтр было пропущено более 685 объёмов воды относительно объёма загрузки в течение 160 часов. Концентрация соединений марганца в очищенной воде в условиях эксперимента находилась ниже чувствительности метода их определения.

На скважине 4 было проведено 5 фильтроциклоов деманганаии воды в безнапорном режиме с рабочими линейными скоростями 3,1 – 5 м/ч, 5 – 10 м/ч, 10 м/ч. Продолжительность фильтроциклоов, полученных при высоте фильтрующего слоя загрузки 1 м определена по промежутку времени в течение которого удавалась поддерживать заданную скорость фильтрования, а не по проскоку соединений марганца в фильтрат. Взрыхление и промывку слоя загрузки проводили исходной водой, поступающей на очистку. За время испытаний через сорбент-катализатор пропущено 15,5 м³ очищаемой воды, содержание марганца в очищенной воде в условиях эксперимента не превышало 0,04 мг/дм³.

Испытания по удалению соединений марганца сорбентом-катализатором на скважине 5 провели в течение 1 года. Деманганаию воды осуществили на установке напорного типа, периодического действия, оборудованного счётчиком холодной воды, режим промывки колонны 1 раз в неделю. Высота слоя загрузки 0,86 м, линейная скорость фильтрования 3,0 – 3,5 м/ч. Общий объём очищенной воды составил 103 м³, соединений марганца в фильтрате не обнаружено.

Анализ полученных результатов свидетельствует о высокой эффективности сорбента-катализатора. Очищенная вода полностью соответствует нормам питьевой воды. Повышение концентрации марганца в очищенной воде после проскока связано с образованием осадка оксида марганца (IV), который полностью удаляется в результате промывки фильтра. Технология деманганаии с применением сорбента-катализатора основывается на контроле грязеемкости и своевременной промывки фильтра. Сорбент-катализатор не требует регенерации химическими реагентами.

1. Мамченко А.В., Кий Н.Н., Чернова Л.Г., Мисочка И.В. // Химия и технология воды. 2008. Т. 30, №3. С. 347.
2. А.В. Мамченко, О.А. Савченко, Н.Н. Чернова, И.В. Якупова // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 4. – С. 285 – 295.
3. Патент України № 84108, МПК В01J 20/02, С02F 1/64. Спосіб одержання завантаження та спосіб його використання для очищення води від марганцю і / або заліза. Гончарук В.В., Мамченко О.В., Кий М.М., Чернова Л.Г., Мисочка І.М.
4. Мамченко О.В., Чернова Н.М., Савченко О.О. Патент на корисну модель № 78890 Спосіб очищення води від сполук марганцю. Дата публ. 10.04.2013, бюл. № 7.
5. Технічні умови ТУ У 24.+05417348-011:2009. Сорбент-катализатор для видалення іонів марганцю та заліза з води.
6. Дозвіл МОЗ України на використання «Висновок державної державної санітарно-епідеміологічної експертизи» від 19.01.2010 № 05.03.02-04/1687.