

Ю.И.Тарасевич, А.Е.Кулишенко, Р.В.Остапенко, Т.Б.Кравченко**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕМАНГАЦИИ ВОДЫ В ПИЛОТНЫХ УСЛОВИЯХ**

Получен модифицированный MnO_2 -клиноптилолит для очистки артезианской воды от ионов Mn^{2+} непосредственно в пилотной установке на промышленной станции водоочистки. Рассмотрен химизм этого процесса и применение данного сорбента для удаления растворенных ионов Mn^{2+} из артезианской воды. Показано, что качество модифицированного клиноптилолита практически то же, что и у сорбента-катализатора, полученного статическим способом. Пилотные исследования, проведенные на протяжении года, показали, что модифицированный диоксидом марганца сорбент может работать без промывки и регенерации в течение месяца. Отмечено, что при длительной эксплуатации сорбента существенно повышается содержание активной пленки MnO_2 на поверхности зерен клиноптилолита.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы в мировой практике появилась тенденция повышения требований к содержанию марганца в питьевой воде. В настоящее время в Украине ДСанПіН 2.2.4-171-10 ужесточил действующий норматив по концентрации марганца с 0.1 до 0.05 мг/дм³. Это обусловлено тем, что санитарно-токсикологическая оценка соединений марганца выявила отрицательное воздействие их на организм человека.

Важным преимуществом подземных вод по сравнению с поверхностными являются их лучшие физико-химические и бактериологические показатели. Однако часто качество воды подземных источников не соответствует необходимым требованиям по содержанию железа и марганца. Обычно концентрация железа в артезианских водах составляет 2—7 мг/дм³, марганца — от 0.5 до 2—3 мг/дм³. И железо, и марганец находятся в подземной воде, как правило, в виде бикарбонатов $Me(HCO_3)_2$.

Анализ существующих методов обезжелезивания подземных вод [1—5] показывает, что при относительно невысоких концентрациях Fe (II) в подземной воде ($C < 10$ мг/дм³) наиболее простым и экономичным методом является упрощенная аэрация воды для окисления Fe(II) → Fe(III) и последующая ее очистка на фильтрах с зернистой загрузкой для задержания образующихся труднорастворимых соединений железа.

В отличие от Fe(II) двухвалентный марганец, содержащийся в подземных водах, чрезвычайно медленно окисляется кислородом воздуха до малорастворимых соединений трех- и че-

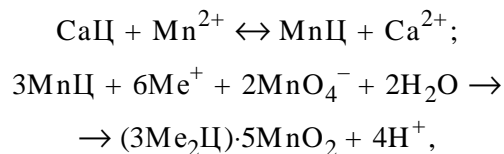
тырехвалентного марганца при pH < 8. Только после повышения pH до 9.5 можно добиться заметного увеличения скорости окисления Mn(II) → Mn(III) → Mn(IV). Лишь озон и перманганат калия эффективно переводят содержащийся в воде Mn(II) в нерастворимый гидроксид марганца (IV). Однако при повышенных концентрациях двухвалентного марганца в воде (≥ 1 мг/дм³) или в присутствии Fe(II) расход озона возрастает настолько, что его использование становится экономически нецелесообразным.

Наиболее рациональным является путь окисления Mn(II) в Mn(IV) в присутствии катализаторов. В качестве последнего чаще всего используется диоксид марганца, нанесенный на внешнюю поверхность кварцевого песка или глауконита, так называемый черный песок [6, 7]. Пленку диоксида марганца наносят из водной суспензии MnO_2 или пропитывая зерна фильтрующих материалов $Mn(NO_3)_2$ с последующим их обезвоживанием и прокаливанием при 200—300 °C. Известен также способ приготовления фильтрующего материала путем добавления водного раствора $KMnO_4$ к раствору $MnCl_2$ для образования слоя $MnO_2 \cdot H_2O$ на поверхности носителя [8]. Для закрепления слоя на носителе добавляют связующий реагент — силикат натрия. Все названные методы являются достаточно дорогостоящими и технологически сложными, а главное, не обеспечивают прочной адгезии диоксида марганца к поверхности зернистого материала. В результате диоксид марганца смыывается с поверхности зерен потоком очищае-

мой воды. Кроме того, образование пленки происходит в виде агломератов, малая дисперсность адгезированных кластеров MnO_2 уменьшает каталитическую поверхность, и материал требует частой регенерации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В данной работе в качестве фильтрующего материала для деманганизации подземных вод использовался природный цеолит — клиноптилолит фракции 1–3 мм, модифицированный диоксидом марганца бестермическим методом. В основу метода положены катионообменные свойства клиноптилолита, которые позволяют получить на его поверхности высокодисперсную хемосорбированную пленку из диоксида марганца.

Предлагаемый способ нанесения окислителя-катализатора MnO_2 на поверхность клиноптилолита заключается в обработке последнего раствором соли двухвалентного марганца с последующим окислением введенного в обменный комплекс цеолита Mn(II) перманганатом калия в соответствии с реакциями:

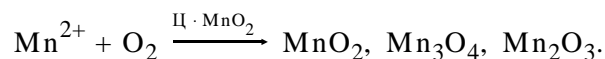


где Me^+ — катионы K^+ или Na^+ , а природный клиноптилолит (Ц) для простоты приведен в виде кальциевой формы. Во втором уравнении образовавшийся диоксид марганца и клиноптилолит представлены в виде одного продукта реакции, чтобы подчеркнуть прочную связь кластеров MnO_2 с поверхностью клиноптилолита. Нанесение кластеров оксида металла на поверхность цеолита через стадию ионного обмена обеспечивает высокую дисперсность MnO_2 и, как следствие, его высокую каталитическую активность [9].

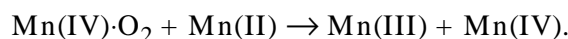
Поскольку при измельчении клиноптилолита образуются разорванные связи типа $\equiv \text{SiO}^-$, то не исключено, что при окислении $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$ в структуру образовавшихся микрокристаллов диоксида марганца входят поверхностные атомы кислорода структуры клиноптилолита, тем самым обеспечивается сильное взаимодействие оксид—оксид, так называемый СВОО-эффект, в рассматриваемом случае оксид (MnO_2) —алюмосиликат. Это, как известно [10], приводит к стабилизации высших форм окисления

марганца (Mn^{4+}) и тем самым к увеличению времени работы катализатора без регенерации.

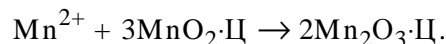
Клиноптилолит, модифицированный MnO_2 - (Ц· MnO_2), при окислении ионов Mn^{2+} , растворенных в воде, действует, прежде всего, как катализатор по схеме:



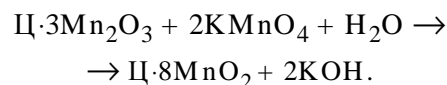
Механизм реакции в работе не исследовали, но можно предположить, что высокоактивный диоксид марганца, нанесенный на поверхность клиноптилолита, образует с растворенным в воде кислородом промежуточный комплекс $\text{MnO}_2 \cdot \text{O}_2$, подобный пероксокомплексу $\text{Mn(III)} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ в гомогенном катализе [11]. Тогда схематически реакцию окисления двухвалентного марганца можно представить следующим образом:



Окислительные свойства кислорода проявляются в результате разрыва связи $\text{O}=\text{O}$ в промежуточном комплексе. Нанесенный диоксид марганца и сам действует как окислитель, переводя Mn^{2+} в нерастворимый оксид марганца:



После очистки определенного объема воды от Mn^{2+} каталитическая активность и окислительная способность модифицированного клиноптилолита падают. После появления в фильтрате ионов Mn^{2+} в количестве 0.05—0.1 мг-экв/дм³ модифицирующий слой клиноптилолита требует регенерации перманганатом калия в соответствии с реакцией [12]:



Исследования проводили на водозаборе “Мечникова” в Мукачево. Вода после скважин попадает на станцию обезжелезивания, которая работает в режиме упрощенной аэрации со скоростями фильтрования 3—6 м/ч. Станция обезжелезивания позволяет снизить концентрацию ионов железа практически до нуля, при этом концентрация марганца снижается более чем в 2–3 раза. Последнее вызывает значительный интерес, поскольку безреагентное удаление ионов марганца с помощью природной загрузки извест-

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа качества воды до и после фильтров обезжелезивания

Показатель	Концентрация, мг/дм ³	
	в исходной воде	после фильтров обезжелезивания
pH	7.4–7.9	
Минерализация	610	
Растворенный кислород	0.8	6.3–6.8
Железо общее	0.4–0.5	0
Марганец	1.0–1.1	0.2–0.4

Т а б л и ц а 2

Сравнение Manganese Greensand и цеолитового (клиноптилолитового) туфа

Показатель	Manganese Greensand	Клиноптилолит
Параметры материала		
Эффективный (эквивалентный) диаметр, мм	0.30–0.35	1–3 (1.2–1.6)
Коэффициент неоднородности	1.6	2.3
Плотность зерен, т/м ³	2.1–2.9	2.2
Насыпная плотность, т/м ³	1.4	1.1
Параметры фильтрования		
Скорость фильтрования, м/ч	12.4	5–7
Интенсивность промывки, л/(с·м ²)	8.8	8–13

тно при использовании медленных фильтров, скорости фильтрования на которых не превышают 0.1–0.3 м/ч [13, 14]. Результаты анализа качества воды до и после фильтров обезжелезивания приведены в табл. 1.

Среди факторов, важных для успешного протекания процессов обезжелезивания и деманганации, отметим величину pH воды, а также концентрацию растворенного кислорода, которая при упрощенной аэрации существенно возрастает и при фильтровании практически не изменяется.

Для исследований в камере управления станции обезжелезивания была смонтирована пилотная установка деманганации, подключенная к трубопроводу общего фильтрата станции, схема которой приведена на рисунке. В состав установки входят напорный фильтр $D=250$ мм, головка ручного управления и эжектор. Для

сбора фильтрованной воды с целью обеспечения промывки и регенерации установка укомплектована вертикальной емкостью, соединенной с насосом.

В качестве фильтрующей загрузки использован цеолитовый (клиноптилолитовый) туф фракции 1–3 мм. В табл. 2 приведено сравнение параметров этого материала с его ближайшим аналогом — загрузкой Manganese Greensand, также применяемой для обезжелезивания и деманганации воды.

Клиноптилолит имеет зерна на порядок крупнее, чем Manganese Greensand, и, скорее, относится к категории щебней, чем песков, но в то же время он существенно легче многих традиционных загрузок. Для реализации методов обезжелезивания [15] и деманганации [16] важно, чтобы клиноптилолит при промывке и регенерации взвешивался потоком воды или раствора. Расчеты показывают, что интенсивности потока воды, необходимые для его псевдооживления, варьируются от 8 до 13 л/(с·м²) в зависимости от температуры воды, что хорошо согласуется с нашим опытом. Интенсивность подачи воды, необходимая для минимального псевдо-

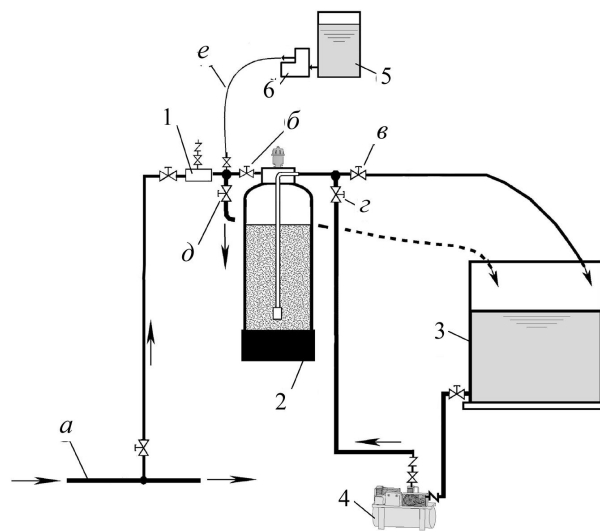


Схема пилотной установки деманганации: 1 — эжектор; 2 — фильтр деманганации; 3 — сборная емкость; 4 — насосная станция, $Q = 0.5\text{--}3$ м³/ч; 5 — реактный бак; 6 — насос-дозатор; а — подача исходной воды; б — подача воды на фильтрование; в — отвод фильтрованной воды; г — подача промывочной воды или реагента; д — сброс промывочной воды или реагента; е — подача реагента.

Т а б л и ц а 3

Результаты модифицирования клиноптилолита различными способами

Метод модифицирования	Емкость клиноптилолита, мг-экв/г	Содержание клиноптилолита в породе, %	Массовая доля пленки MnO ₂ , %
Статический	1.21–1.22	60	0.194–0.201
Динамический в начале пилотных исследований	1.33	67	0.25
Динамический после 1 года пилотных исследований	1.33	67	0.61

ожижения загрузки, $W_{мп}$ в л/с·м², с достаточной точностью может определяться по формуле:

$$W_{мп} = \frac{1000 \cdot Ar \cdot \mu_B}{(1400 + 5.22) \cdot \sqrt{Ar} \cdot \rho_B \cdot d_{эkv}}$$

где $Ar = [d_{эkv}^3 \cdot \rho_B \cdot (\rho_T - \rho_B) \cdot g] / \mu^2$ — число Архимеда; $d_{эkv}$ — эквивалентный диаметр зерен, м; ρ_T и ρ_B — плотность зерен и воды соответственно, кг/м³ (для клиноптилолита $\rho_T = 2200$ кг/м³); μ_B — вязкость воды, Па·с; $g = 9.81$ — гравитационная постоянная, м·с⁻².

Расчеты по данным табл. 2 и приведенной выше формуле показывают, что для Manganese Greensand соотношение расходов воды, подаваемой в обратном (промывка) и прямом (фильтрование) направлениях, составляет 2.5. Аналогичный показатель для клиноптилолитового песка (щебня) равен 6.3. Поэтому в установке применена специальная распределительная головка с различными диаметрами подводных патрубков и коммуникаций в линиях фильтрования и промывки. Ее конструкция также позволяет производить засыпку загрузки в фильтр без демонтажа установки, а наличие камеры смешения обеспечивает контакт исходной воды с реагентами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В исследованиях по деманганаии воды в качестве загрузки использовали клиноптилолитовый туф, модифицированный согласно [16] “статическим” и “динамическим” способами. В обоих случаях применяли разные партии исходного материала с содержанием клиноптилолита, соответственно, 60 и 67 %. Массовую долю MnO₂, хемосорбированного в результате модификации, определяли по методикам, изложенным в работе [17]. В первом случае клиноптилолит в отдельной емкости

последовательно обрабатывали раствором MnCl₂·4H₂O и смесью растворов KMnO₄ и NaCl, а затем отмывали днепровской водопроводной водой. Время контакта — 2 ч. Во втором случае, имеющем непосредственное отношение к пилотным исследованиям, модифицированный клиноптилолит получили непосредственно в фильтре, изображенном на рисунке. Для этого такие же рабочие растворы солей заливали в емкость и прокачивали насосом снизу вверх через слой загрузки в режиме псевдоожижения с переливом в емкость в следующих режимах: циркуляция — 10 мин, контакт — 20 мин. Общее время обработки — 2 ч.

Из результатов модифицирования, представленных в табл. 3, видно, что существует определенная зависимость между качеством исходной породы (содержанием клиноптилолита) и показателями модификации. Загрузка, полученная в динамических условиях, больше соответствовала рекомендациям, заявленным в работе [16] по массовой доле пленки из MnO₂ (0.25—0.33 %).

Пилотная установка эксплуатировалась на протяжении года. В табл. 4 приведены данные по усредненным концентрациям марганца и железа на входе и выходе установки, полученные за один из фильтроциклов продолжительностью месяц. Заметим, что качество фильтрата на 5–6-е сутки работы установки прошло период временного ухудшения, однако впоследствии работа фильтра стабилизировалась. Конец фильтроцикла определился проскоком марганца в фильтрат.

Во время проведения эксперимента в работу было последовательно включено от двух до четырех производственных фильтров ФOU. Соответственно, рабочая скорость фильтрования уменьшилась с 6 до 3 м/ч. Это привело к снижению концентрации марганца после ступени обезжелезивания, которая посередине опыта была в 8

Т а б л и ц а 4

Результаты водоочистки на обеих ступенях фильтрования

Время от начала, сут	Концентрация Mn, мг/дм ³			Концентрация Fe, мг/дм ³		
	в исходной воде	после I ступени	после II ступени	в исходной воде	после I ступени	после II ступени
1	0.93	0.50	0.004	0.48	0.16	0.09
4	0.97	0.60	0.00	0.40	0.09	0.08
6	1.19	0.32	0.12	0.42	0.10	0.04
9	0.76	0.11	0.00	0.22	0.01	0.00
13	0.63	0.08	0.03	0.18	0.00	0.00
18	0.71	0.17	0.03	0.21	0.02	0.01
22	0.66	0.18	0.05	0.19	0.01	0.00
26	0.63	0.27	0.13	0.20	0.00	0.00

Примечания. I ступень — фильтры обезжелезивания ФОУ; II ступень — пилотный фильтр деманганации.

раз меньше исходной величины. В сочетании с оптимальными значениями pH и концентрации кислорода это, несомненно, улучшило исходные условия работы пилотного фильтра деманганации, работавшего с постоянной скоростью 5 м/ч. В итоге на протяжении всего фильтроцикла было задержано 0.72 г Mn²⁺ на 1 кг загрузочного материала. Этот результат практически совпал с показателем, ранее полученным в лабораторных условиях — 0.77 г Mn²⁺ на 1 кг загрузки [12].

Показатель содержания MnO₂, хемосорбированного в виде пленки за год эксплуатации установки (табл. 3), по сравнению с исходной величиной вырос почти в 2.5 раза и составил 0.61 %.

ВЫВОДЫ. Результаты пилотных исследований подтвердили возможность получения в производственных условиях модифицированного клиноптилолита как фильтрующей загрузки для деманганации подземной воды. Показано, что эта загрузка может работать без промывки и регенерации в течение месяца. При этом длительная работа установки существенно повышает содержание активной пленки MnO₂ на зернах клиноптилолита. Значительное влияние на процесс имеет взаимодействие ступеней обезжелезивания и деманганации воды.

РЕЗЮМЕ. Отримано модифікований MnO₂-кліноптилоліт для очищення артезіанської води від іонів Mn²⁺ безпосередньо в пілотній установці на промисловій станції водоочистки. Розглянуто хімізм цього процесу і застосування сорбенту для видалення розчинених іонів Mn²⁺ з артезіанської води. Показано, що якість модифікованого кліноптилоліту практично така сама, як у сорбента-катализатора, отриманого статичним способом. Пілотні дослідження, проведені протягом року, показали, що модифікований діоксидом марганцю сорбент може працювати без промивки і регенерації протягом місяця. Відмічено, що при тривалій експлуатації сорбенту істотно підвищується вміст активної плівки MnO₂ на поверхні зерен кліноптилоліту.

SUMMARY. Obtained MnO₂-modified clinoptilolite for artesian water purification from Mn²⁺ ions directly in the pilot plant at the industrial water treatment plant.

The chemistry of processes of obtaining modified with manganese dioxide sorbent and its application for the removal of dissolved ions Mn²⁺ from the artesian water is examined. It is shown that the quality of the modified clinoptilolite obtained directly in the plant is almost identical as sorbent-catalyst obtained by the static method. Pilot studies were conducted during the year, and showed that the modified with manganese dioxide sorbent can be used without rinsing and regeneration within a month. It is noted that the long-term operation of the sorbent significantly increases the content of active MnO₂ film on the surface of the clinoptilolite grains.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. -М.: Стройиздат, 1978.
2. Станкявичус В.И. Обезжелезивание воды фильтрованием. -Вильнюс: Моклас, 1978.
3. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. -М.: Стройиздат, 1975.
4. Новиков В.Е., Михайлова Э.М. Методы очистки природных вод от соединений марганца, железа и других загрязняющих веществ: Обзор информ. -М.: Ин-т эконом. жил.-ком. хоз-ва АКХ им. К.Д.Памфилова, 1990.
5. Тарасевич Ю.И. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 7. -С. 632—642.

6. *Cartwright P.E.* // Desalination. -1987. -**67**, № 12. -Р. 171—184.
7. *Sayell M., Davis R.R.* // Ind. water Eng. -1975. -**12**, № 5. -Р. 20—23.
8. Пат. №43-30938 Япония, С0 2 В 1/14. -Опубл. 17.08.1974.
9. *Миначев Х.М., Исаков Я.И.* // Химия цеолитов и катализ на цеолитах: В 2-х т. -М.: Мир, 1980. -Т. 2. -С. 154—219.
10. *Иконников И.А., Логинов А.Ю.* // Журн. физ. химии. -1995. -**69**, № 12. -С. 2160—2163.
11. *Калиниченко И.Е., Матвеева Е.Я., Пилипенко А.Т.* // Кинетика и катализ. -1982. -**23**, № 3. -С. 626—629.
12. *Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И.* // Химия и технол. воды. -1997. -**19**, № 5. -С. 493—505.
13. *Teodorescu M.* Optimizarea deferizarii si demanganizarii apei. -Bucuresti: Tehnica, 1979.
14. СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. -М.: Стройиздат, 1985.
15. Пат. 95840 Україна, МПК С02F 1/64, С02F 7/00, В01D 24/02. -Опубл. 12.09.2011; Бюл. № 17.
16. Пат. 23026 Україна, МПК С02F 1/64. -Опубл. 30.06.1998; Бюл. № 3.
17. ТУ У 14.5-00292540.001-2001. Щебінь та пісок з природного цеоліту Сокирницького родовища. -2001.

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

Поступила 01.04.2013