

УДК 628.16.081

## ДЕМАНГАНАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА ОБНОВЛЯЮЩЕМСЯ КАТАЛИТИЧЕСКОМ СЛОЕ

© 2015 г. Г.Б. Браяловский, Е.В. Мигалатий, А.Ф. Никифоров

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург

**Ключевые слова:** деманганация, модификация загрузки, подземные воды.

Представлены результаты очистки подземных вод с высоким содержанием марганца и повышенной окисляемости. Предложена новая технология деманганации на основе окисления с постоянным вводом катализатора реакции.

Обезжелезивание и деманганация подземных вод с высоким содержанием железа и марганца в условиях нецентрализованного водоснабжения может решаться путем разработки, исследования и внедрения современной высокоэффективной технологии водоподготовки с применением малогабаритных и надежных водоочистных установок и устройств. Актуальными направлениями являются: разработка и применение дополнительных технологических приемов для интенсификации процесса удаления железа и марганца; поиск оптимальных доз и комбинаций реагентов; исследование свойств современных каталитических материалов.

Содержание растворимого марганца в бедных кислородом подземных и поверхностных водах Свердловской области достигает нескольких мг/л. Российские санитарные нормы ограничивают уровень предельно допустимого содержания марганца в воде хозяйственно-питьевого назначения до 0,1 мг/л, а в некоторых странах Европы эта величина ниже 0,05 мг/л. Превышение содержания марганца ухудшает органолептические свойства воды. При уровне выше 0,1 мг/л марганец оставляет пятна на санитарно-технических изделиях, на трубопроводах образуется пленка, которая отслаивается в виде черного осадка [1].

В подземных водах марганец находится в виде хорошо растворимых солей в двухвалентном состоянии. Для удаления марганца из воды его необходимо перевести в нерастворимое состояние окислением  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Окисленные формы марганца гидролизуются с образованием практически нерастворимых гидроксидов  $Mn(OH)_3$  и  $Mn(OH)_4$ . Последний при осаждении на зернистой загрузке фильтра проявляет каталитические свойства, т. е. ускоряет процесс окисления двухвалентного марганца растворенным кислородом.

Марганец окисляется в зоне более высоких значений рН и окислительно-восстановительного потенциалов. В отличие от бикарбоната железа, окисление которого кислородом воздуха происходит удовлетворительно уже при рН = 7, оптимальной величиной для окисления бикарбоната марганца является рН = 10. Более низкие значения рН могут поддерживаться только при применении более сильных окислителей (хлора, озона и др.) с большим избытком их в реакции [2].

Железо и марганец в подземных водах обычно присутствуют совместно, но на действующих станциях обезжелезивания, использующих технологию аэрации с последующим фильтрованием, из воды удаляется только железо. При применении сильных окислителей марганец окисляется и сорбируется только после железа, так как железо является более легко окисляемым элементом. Поэтому совместная очистка железа и марганца на одной ступени фильтрационных сооружений возможна только при их малой концентрации, до 2–5 мг/л, и применении сильных окислителей.

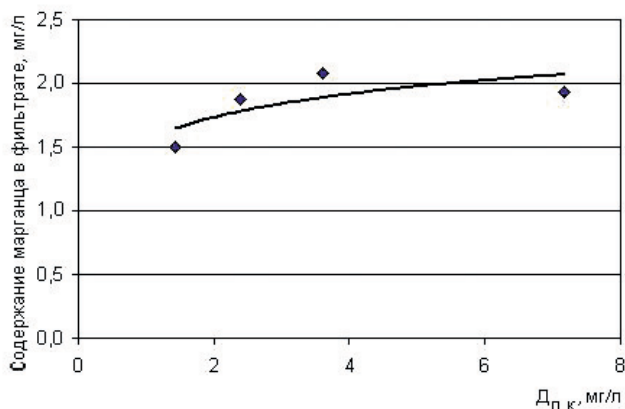
Рекомендации норм [3] по удалению марганца непосредственно в процессе обезжелезивания без дополнительного применения реагентов устарели и не отвечают современным представлениям о технологии описываемых процессов. В зависимости от концентрации загрязняющих веществ, производительности станции и местных условий возможно применение различных схем очистки воды от марганца или от железа и марганца совместно.

Подземные воды Свердловской области часто загрязнены марганцем. В некоторых случаях это носит нетипичный характер, когда марганца во много раз больше, чем железа.

На кафедре водного хозяйства и технологии воды Уральского федерального университета проведены исследования по демангации подземных вод г. Верхней Пышмы. Содержание марганца 4,5 мг/л, железа 0,6 мг/л, окисляемость 5,5 мгО<sub>2</sub>/л, кремния 17 мг/л, рН = 6,8. Принята реагентная схема очистки, при которой в воду вводили соответствующие реагенты, а далее ее сразу фильтровали на легкой зернистой загрузке из дробленых диатомитовых пород со скоростью 10–12 м/ч. Предварительные исследования показали, что смещение данной воды с кислородом или хлором даже при подщелачивании не приводили к задержке марганца независимо от дозы.

Далее были проведены опыты по окислению марганца перманганатом калия с последующей фильтрацией. Результаты представлены на рис. 1. Введение даже небольших доз перманганата калия снизило содержание марганца в фильтрате до 1,5–2 мг/л. Однако увеличение дозы не привело к повышению эффекта очистки. Это можно объяснить тем, что перманганат расходуется на окисление органических веществ. Если увеличивать концентрацию перманганата калия значительно, свыше 20 мг/л, то может

наблюдаться резкое повышение содержания марганца в фильтрате из-за проскока перманганата в фильтрат. Получить воду питьевого качества данным методом возможно, если увеличить время контакта высокой дозы реагента с водой при последующей фильтрации, что означает появление дополнительной технологической операции, необходимости монтировать реактор перед скорыми фильтрами.



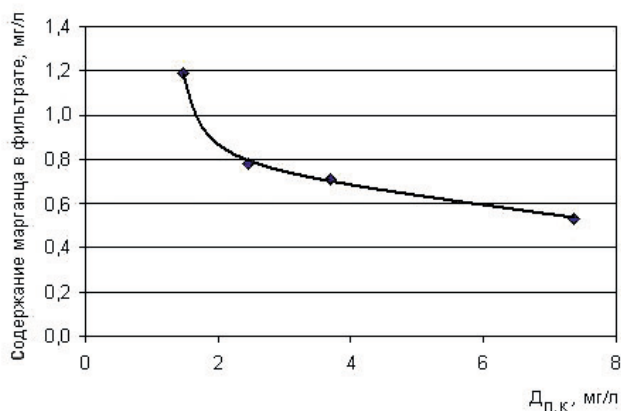
**Рис. 1.** Зависимость концентрации марганца в фильтрате от дозы перманганата калия (рН=6,8).

Для эффективного окисления марганца необходимо, чтобы величина рН очищаемой воды была на уровне 8,0–8,5 [2]. Предыдущий эксперимент был повторен, но воду дополнительно подщелачивали едким натром до рН=8,5. Результаты опыта представлены на рис. 2.

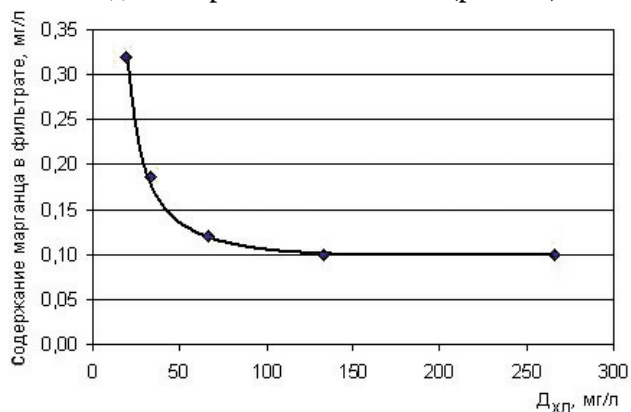
Как следует из рис. 2, увеличение дозы перманганата калия ведет к снижению содержания марганца в фильтрате. Однако зависимость не линейная и эффективность очистки с увеличением дозы растет медленно.

В процессе фильтрации смешанной с перманганатом калия воды используемая загрузка модифицировалась: ее гранулы покрылись слоем гидроксида марганца, который выполняет сразу несколько функций – выступает в роли катализатора реакции окисления, окисляет марганец и сорбирует органические вещества. На такой модифицированной загрузке была проведена очистка воды, при этом в воду вводили окислитель (гипохлорит натрия) и подщелачивающий реагент (едкий натрий). Результаты эксперимента приведены на рис. 3.

Как отражено на графике, на модифицированной загрузке при дозе хлора свыше 100 мг/л происходит удаление марганца до питьевых норм. Остаточный хлор при этом составляет порядка 80 мг/л, что требует дополнительной



**Рис. 2.** Зависимость концентрации марганца в фильтрате от дозы перманганата калия (рН=8,5).



**Рис. 3.** Зависимость концентрации марганца в фильтрате от дозы активного хлора (рН=8,5).

технологической операции по его удалению. Также необходимо помнить, что каталитический слой (слой гидроксида марганца на поверхности гранул) постепенно загрязняется органическими веществами и соединениями кремния, при этом эффективность очистки будет постоянно падать.

Чтобы избавиться от недостатков вышеперечисленных методов, разработана технология деманганации на зернистой загрузке с обновляющимся каталитическим слоем. Суть технологии состоит в следующем: в исходную воду вводят щелочной реагент и окислитель (гипохлорит натрия). Кроме того, в исходную воду постоянно вводят перманганат калия в дозе 2–5 мг/л. Перманганат мгновенно реагирует с марганцем и органическими

веществами с образованием нерастворимой взвеси гидроксида марганца – катализатора реакции окисления марганца. Загрузка фильтра постоянно модифицируется свежими порциями катализатора. На такой загрузке загрязненный катализатор непрерывно покрывается новой пленкой гидроксида марганца, что позволяет окислять растворимый марганец даже при небольших дозах хлора. Загрузку необходимо регенерировать каждые 6 ч обратной промывкой, поскольку нарастающий каталитический слой начинает выдавливаться в фильтрат.

На основе данной технологии создана установка по деманганации подземной воды в г. Верхней Пышме производительность 300 м<sup>3</sup>/сут. Доза перманганата калия составила 3 мг/л, доза хлора 5 мг/л. Концентрация марганца после очистки – менее 0,05 мг/л. Годовой опыт эксплуатации показал надежность и эффективность данного технологического решения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по контролю качества питьевой воды. Т. 1. Женева. ВОЗ. 1994. 257 с.
2. Кулаков В.В., Сошников Е.В., Чайковский Г.П. Обезжелезивание и деманганация подземных вод. Хабаровск: Изд. ДВГУПС, 1998. 100 с.
3. СНиП 2.04.02–84\*. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. М.: ГП ЦПП, 1996. 128 с.

#### Сведения об авторах:

Браяловский Георгий Борисович, канд. техн. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 17; e-mail: bgb@rambler.ru

Мигалатий Евгений Васильевич, д-р техн. наук, профессор, кафедра водного хозяйства и технологии воды, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 17; e-mail: emigalatij@yandex.ru

Никифоров Александр Федорович, д-р хим. наук, профессор, кафедра водного хозяйства и технологии воды, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 17; e-mail: vyyper@rambler.ru