

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ УДАЛЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2014 г. Н.В. Кончакова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Ключевые слова: подземные воды, марганец, электрический разряд, водоподготовка.



Н.В. Кончакова

Представлены результаты исследований по определению содержания марганца в пресных подземных водах Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа, используемых для питьевых целей. Составлены схемы по распределению марганца в пределах исследуемой территории. Установлено, что подземные воды нуждаются в снижении концентраций марганца до нормативных требований. Проведена оценка возможности удаления марганца из вод с помощью электроразрядных методов и показана их эффективность.

Содержание марганца в питьевой воде на территории Российской Федерации нормируется санитарно-эпидемиологическими нормами и составляет 0,1 мг/л [1], что в два раза больше, чем в Европе [2].

Последние исследования показывают, что употребление воды с чрезмерным содержанием марганца приводит к ряду проблем со здоровьем, например, снижению интеллектуальных способностей у детей, возникновению серьезных заболеваний костной системы, заболеваниям печени, а также отравлениям [3, 4].

Подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна содержат повышенные концентрации марганца, что препятствует их безопасному использованию в питьевых целях.

Цель исследований – изучение распространенности марганца в подземных водах, используемых для питьевых целей, и разработка современных способов его удаления из воды.

Характеристика распределения марганца в подземных водах Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа

Подземные воды на территории Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа являются основным источником питьевого водо-

снабжения населения. В ходе исследования изучено содержание марганца в водах неоген-четвертичных и палеогеновых отложений, используемых в питьевых целях. Отобрано и проанализировано более 200 проб, на основании которых были построены схемы по распределению марганца в водах на территории Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа.

Встречаемость марганца в водах неоген-четвертичных отложений в концентрациях выше 0,1 мг/л составляет 95 % (рис. 1), при наиболее характерных концентрациях 0,1–0,5 мг/л, что зарегистрировано в 58 % проб (рис. 2). Марганец повсеместно мигрирует в водах в двухвалентной форме (рис. 3).

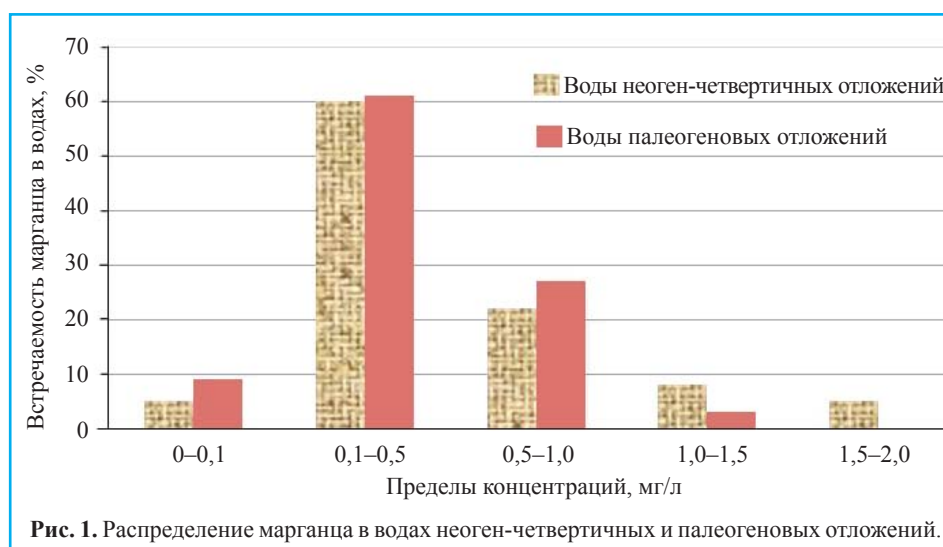


Рис. 1. Распределение марганца в водах неоген-четвертичных и палеогеновых отложений.

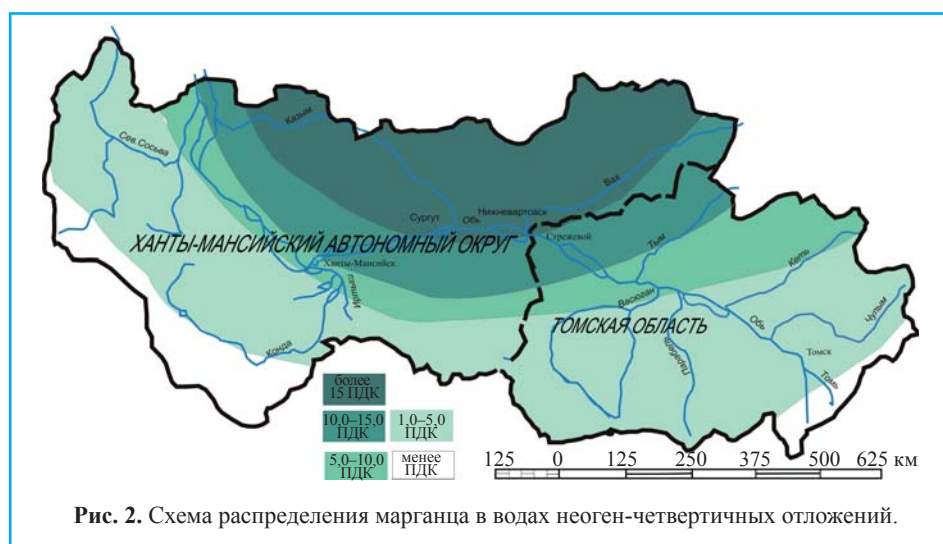


Рис. 2. Схема распределения марганца в водах неоген-четвертичных отложений.

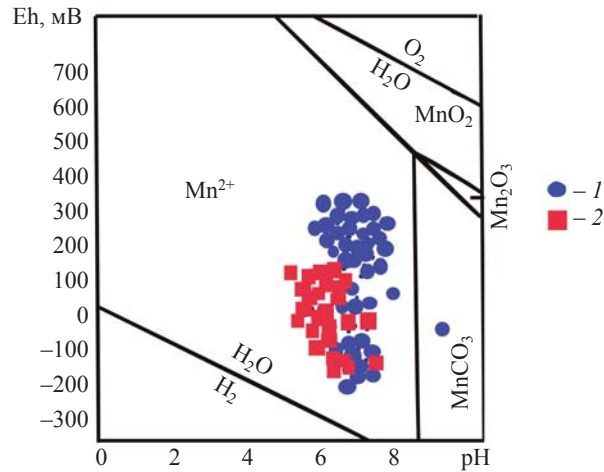


Рис. 3. Положение отложений исследуемых подземных вод на Eh–pH-диаграмме в системе Mn–H₂O: 1 – неоген-четвертичных отложений; 2 – палеогеновых отложений.

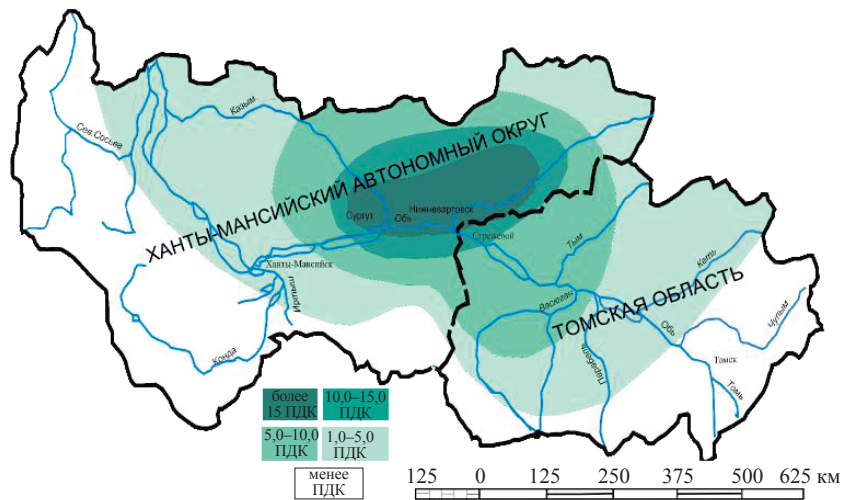


Рис. 4. Схема распределения марганца в водах палеогеновых отложений.

Содержание марганца в водах палеогеновых отложений достигает 1,2 мг/л (в пос. Приобье) при средней величине 0,3–0,4 мг/л. На значительной части территории его количество превышает ПДК, лишь в западных и южных районах концентрации марганца находятся в пределах нормы (рис. 4). В водах палеогеновых отложений он мигрирует только в двухвалентной форме (см. рис. 3).

Используемые в питьевом водоснабжении в Томской области и Ханты-Мансийском автономном округе воды в подавляющем большинстве содержат марганец в концентрациях, превышающих предельно-допустимые, что требует разработки эффективных способов водоподготовки.

Анализ существующих методов водоподготовки

Двухвалентный марганец, содержащийся в водах, для перевода в труднорастворимое соединение необходимо окислить. В отличие от железа он окисляется в зоне более высоких значений рН и окислительно-восстановительных потенциалов. В отличие от бикарбоната железа [5], 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 энергичных окислителей (хлора, озона и др.) с большим избытком их в реакции, что негативно влияет на качество обработанных питьевых вод.

Существует ряд способов удаления из воды марганца: окисление кислородом воздуха с подщелачиванием; применение активных углей; применение перманганата калия; фильтрование через загрузки, обладающие каталитическими свойствами к окислению марганца; хлорирование; катионирование; сухая фильтрация; использование микроорганизмов; окисление в водоносном пласте [5]. Однако перечисленные методы в практике водоподготовки не находят широкого использования из-за высокой стоимости, низкой эффективности, сложности организации процесса.

В настоящее время большое внимание уделяется электроразрядным способам водоподготовки. В Национальном исследовательском Томском политехническом университете на основе электрического разряда создаются водоочистные устройства. Основными узлами установки являются аэрационная колонна, электроразрядный блок с источником питания, бак-реактор и фильтр.

В аэраторе происходит удаление из воды растворенных газов: углекислого, сероводорода, окисление Fe^{2+} и т. д. Обработку воды осуществляют в электроразрядном блоке при помощи барьерного разряда в водовоздушном потоке, который создается благодаря разбрызгиванию воды через эжектор. Под водовоздушным потоком понимают двухфазные системы, в которых контакт плазмы разряда с поверхностью обрабатываемой воды обеспечивается не только по площади одного из электродов, но и во всем объеме промежутка. В установке «Импульс» вода диспергируется в воздухе на капли размером несколько миллиметров. Схема установки представлена на рис. 5.

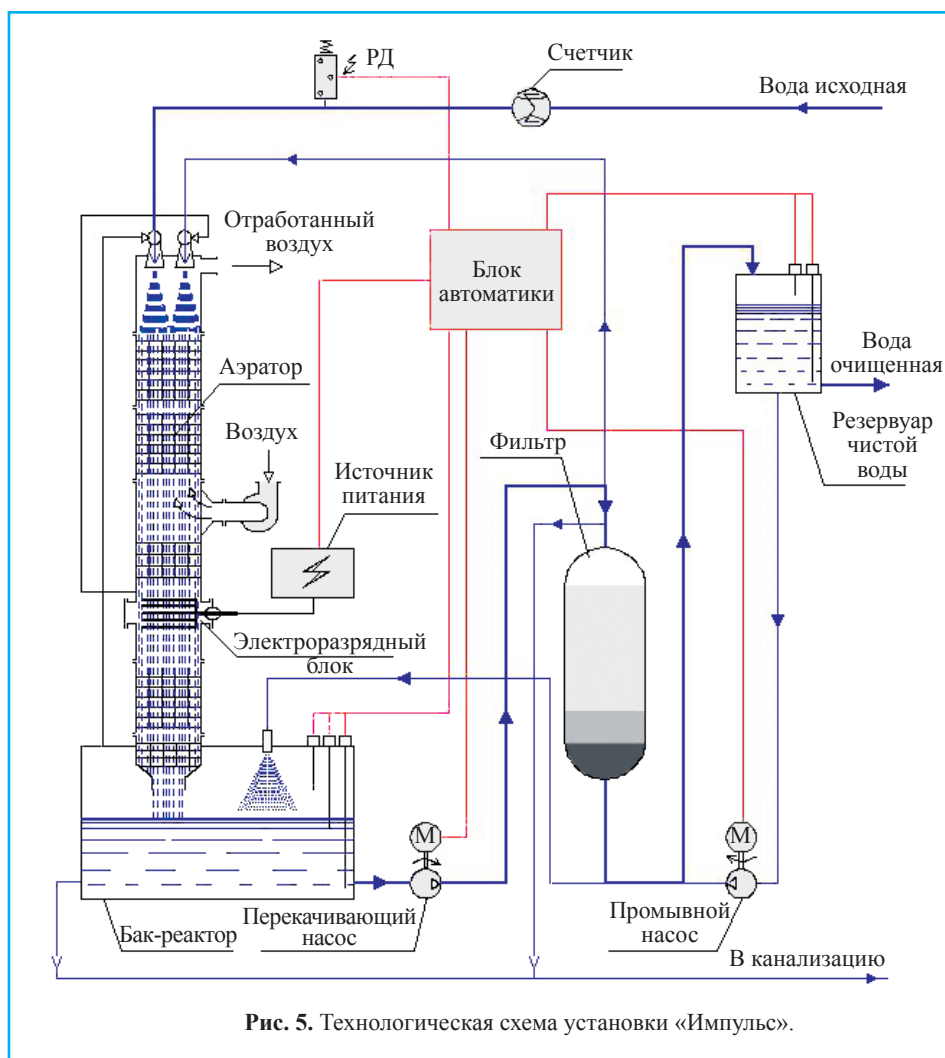
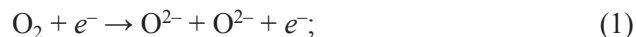


Рис. 5. Технологическая схема установки «Импульс».

Электроразрядный блок представляет собой систему изолированных диэлектрическими барьерами электродов. Расстояние между электродами составляет 1–10 мм и определяется амплитудой импульсов напряжения (6–30 кВ). Для формирования импульсов напряжения используют магнито-тиристорный источник питания с выходной мощностью от 250 до 2000 Вт в зависимости от производительности комплекса. Благодаря такой электродной системе в водовоздушном потоке формируется разряд, равномерно распределенный по объему межэлектродного промежутка. Барьеры в свою очередь ограничивают разрядный ток и затрудняют образование искровых каналов. Благодаря этому в электроразрядном блоке происходит генерация

озона, гидроксильных радикалов, активных частиц и УФ-излучения, которые позволяют проводить обеззараживание воды, окисление переменновалентных элементов и органических веществ до труднорастворимых и газообразных продуктов.

Образование озона происходит из кислорода по следующим реакциям [6–8]:

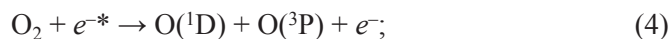


где в реакции (2) принимает участие третья частица М – молекула, ион, электрон или атом в нейтральном или в возбужденном состоянии.

Образование ОН-радикалов может идти за счет прямых электронных процессов возбуждения воды [6]

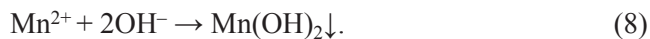
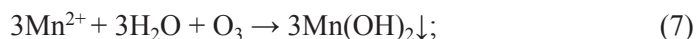
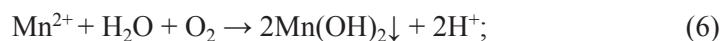


и/или посредством передачи возбуждения от возбужденного атома кислорода $\text{O}(^1\text{D})$ воде:



Основным механизмом генерации радикалов OH^- по данным работы [6] является реакция (3).

Продукты воздействия импульсного барьерного электрического разряда с водовоздушной средой могут участвовать в протекании ряда окислительных химических реакций с компонентами воды. Для марганца характерно протекание следующих реакций:



После электроразрядной обработки предусмотрено отстаивание воды и фильтрование.

Для каждого источника питьевой подземной воды выполняли предварительные опытные работы по улучшению качества воды и выбору оптимальных параметров электроразрядной обработки. Это позволило обеспечить население более 30 населенных пунктов исследуемого региона более качественной питьевой водой.

Методика и результаты исследований

Исследование проводили на подземной воде, которая из скважины непосредственно подавалась на установку. Соблюдалась следующая методика.

1. Проверяли скорость прихода воды на входе комплекса «Импульс». Контролировали установку баланса между скоростью прихода и расхода воды: поплавков указателя уровня в баке-реакторе должен опускаться со скоростью не более 0,3–0,4 м/ч. Объемная скорость потока воды через реактор составляла 0,6–12 м³/ч, что соответствует средней скорости потока воды $\omega_B = 5–100$ м³/(ч·м²). В условиях эксперимента длительность одного цикла обработки составляла 3–30 мин. Объемная скорость потока воздуха через реактор 1–3 м³/ч. Энергопотребление системой обработки воды 0,05 кВт·ч/м³ воды, общий расход электроэнергии 0,2–0,4 кВт·ч/м³ воды. После прохождения блока электроразрядной обработки вода поступала в бак-реактор и оставалась там 15 мин, исходя из времени жизни озона.

2. Далее вода поступала на зернистые фильтры, в качестве которых использовали природные минералы – кварц, альбитофир и т. д.

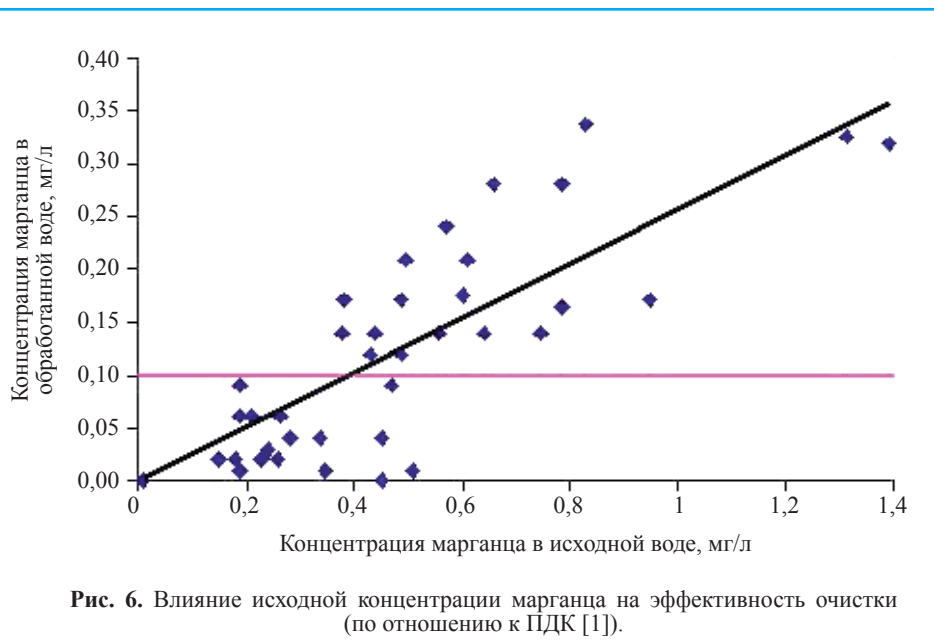
3. Перед отбором проб на химический анализ комплекс находился в работе в безостановочном режиме 2–3 часа, а перекачивающий насос – не менее часа. Пробы отбирали после 5–10 мин из резервуара чистой воды.

В табл. 1 приведены результаты исследований по улучшению качества питьевой воды. Согласно полученным данным, содержание марганца в процессе электроразрядной обработки уменьшалась на 65–100 %. Концентрация озона в воде, прошедшей весь цикл обработки, не превышала ПДК.

Таблица 1. Результаты исследований по улучшению качества питьевых подземных вод исследуемого региона методом, основанном на барьерном электрическом разряде

Населенный пункт	Показатели					
	вода	pH	Fe _{общ} , мг/л	Mn ²⁺ , мг/л	ПО, мгО/л	O ₃ ост, мг/л
с. Нарым, Томская обл.	1	6,90	1,53	0,25	4,70	0
	2	6,95	0,19	0,1	3,80	0,22
пос. Бакчар, Томская обл.	1	7,15	1,39	0,13	3,70	0
	2	7,25	0,02	0,09	2,40	0,15
пос. Басандайка, Томская обл.	1	6,95	4,32	0,17	1,25	0
	2	7,15	0,12	0,03	0,80	0,24
с. Береговое, ХМАО	1	6,20	6,60	1,39	7,30	0
	2	7,50	0,65	0,32	4,67	0,19
с. Барсово, ХМАО	1	6,90	2,09	0,06	6,19	0
	2	6,95	0,60	0,06	5,93	0,05
пос. Игол, Томская обл.	1	6,90	3,80	0,15	2,80	0
	2	7,30	0,30	0,03	2,63	0,17

Примечание: 1 – исходная вода; 2 – обработанная вода.



На рис. 6 приведена зависимость между концентрациями марганца в воде, подаваемой на установку «Импульс», и в воде, прошедшей очистку.

Согласно данным табл.1 и рис. 6, в процессе электроразрядной обработки воды на установке «Импульс» не всегда удается снизить содержание марганца в подземных водах до нормы, как это наблюдается для подземных вод пос. Береговое и других поселков, минерализация вод которых составляет менее 200 мг/л. Это связано с тем, что окисленный марганец в виде $Mn(OH)_4$ начинает осаждаться при $pH = 7,8-8,8$, а его полное осаждение происходит при $pH = 10,4$ [9]. Такие значения водородного показателя практически не достигаются при обработке воды на установке «Импульс».

Из литературы известно, что осажденное железо влияет каталитически на извлечение марганца. По данным Г.И. Николадзе [10], при окислении воды соотношение Fe/Mn должно быть не менее 5–7. В связи с этим были проведены исследования по удалению марганца после его окисления озоном в присутствии в воде железа в водах с невысокой минерализацией до 200 мг/л. На основании анализа полученных результатов построена зависимость между соотношением Fe/Mn и содержанием марганца в обработанной воде (рис. 7).

Анализ полученных результатов показал, что для осаждения марганца из вод, которые характеризуются невысокой минерализацией, содержащих железо и марганец, соотношение содержания Fe/Mn должно составлять более 7. В случае невыполнения этого условия необходимо проводить

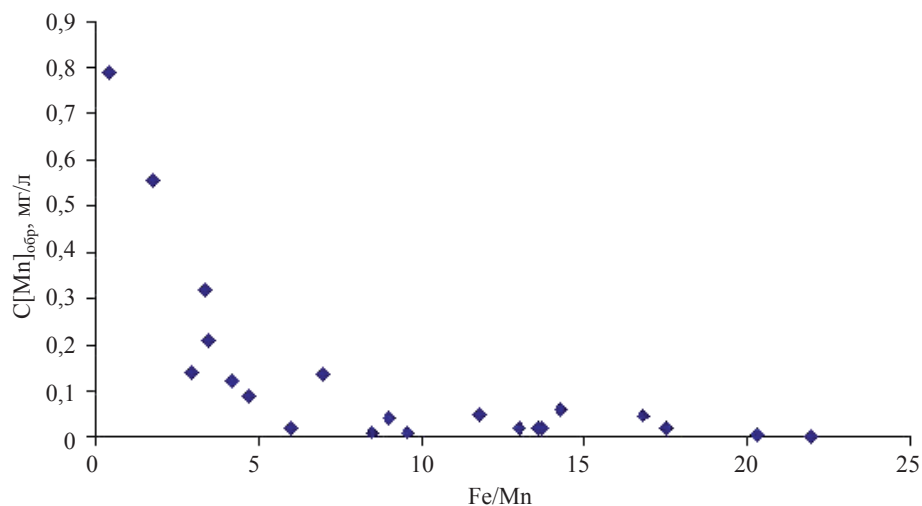


Рис. 7. Зависимость между соотношением содержаний Fe/Mn и содержанием марганца в обработанной воде.

операции по повышению значения pH и добавлению коагулянтов. В связи с этим в Национальном исследовательском Томском политехническом университете разработан экспериментальный электроразрядный реактор, схема которого представлена на рис. 8.

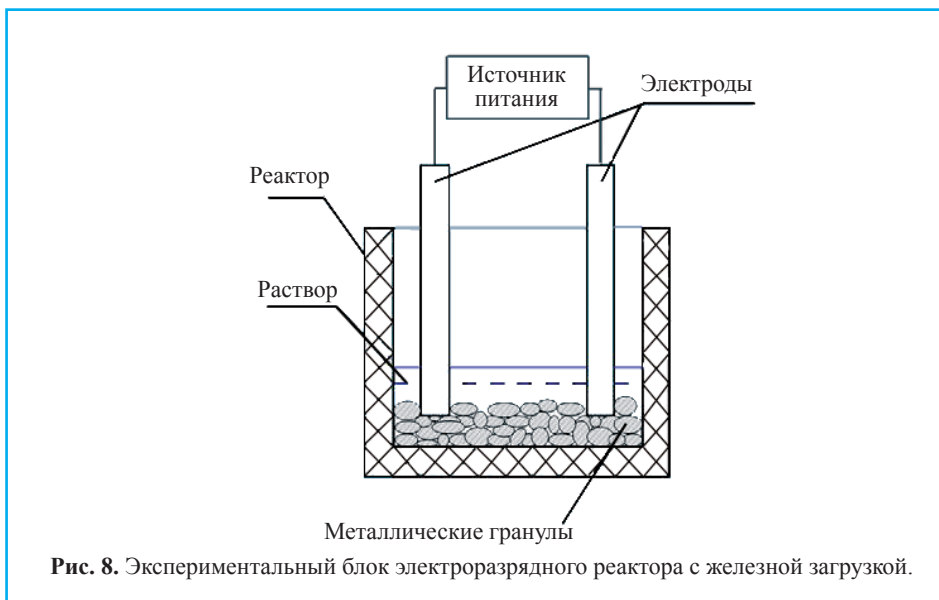


Рис. 8. Экспериментальный блок электроразрядного реактора с железной загрузкой.

Таблица 2. Результаты исследований по улучшению качества питьевых подземных вод исследуемого региона методом, основанном на ИЭР

Населенный пункт	Показатели				
	вода	pH	Fe _{общ} , мг/л	Mn ²⁺ , мг/л	ПО, мгО/л
пос. Бакчар, Томская обл.	1	7,1	1,39	0,13	3,70
	2	7,9	0,12	0,05	1,40
с. Октябрьское, Томская обл.	1	7,5	11,30	0,24	2,94
	2	8,3	0,09	0,07	1,90
пос. Старые Покачи, ХМАО	1	6,4	5,75	0,11	6,67
	2	8,1	0,16	0,05	2,40

Примечание: 1 – исходная вода; 2 – обработанная вода.

Ранее проведенные нами исследования [11] показали, что действие импульсных электрических разрядов (ИЭР) на металлическую загрузку вызывает ее эрозию, при этом происходит нагревание и отрыв от загрузки наноразмерных частиц металла. Кроме эрозии процесс сопровождается электролизом, за счет чего в воду поступают ионы металла. При протекании таких процессов образуются частицы и ионы металла, вступающие в реакции окисления водой и растворенным кислородом с образованием гидроксидов, оксидов и оксигидроксидов металлов, обладающих высокими адсорбционными свойствами. Кроме того, в процессе обработки за счет протекания реакций взаимодействия ионов и частиц металла с водой происходит повышение pH воды до 8,0–10,0, который по мере стабилизации системы снижается до около нейтральных значений.

В процессе исследований подземная вода подавалась в электроразрядный реактор со стальной загрузкой, где пребывала в течение 2 мин. Для осаждения дисперсной фазы, образуемой в результате действия импульсных разрядов на материал загрузки, ее отстаивали 15 мин (за это время хлопья гидроксида железа успевали сформироваться и образовать осадок), затем фильтровали на бумажных и для сравнения на зернистых фильтрах. Результаты исследований по улучшению качества воды в электроразрядном реакторе с металлическими гранулами представлены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2, в результате электроразрядной обработки воды в реакторе со стальной загрузкой за счет повышения pH и образования труднорастворимых гидроокислов железа происходит коагуляция и осаждение марганца, что приводит к улучшению качества вод во всех исследуемых случаях.

Выводы

Проведенные исследования показали, что подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна характеризуются повышенными относительно ПДК концентрациями марганца, что препятствует их безопасному использованию.

Окислительные методы обработки воды не всегда способны снизить концентрации данного элемента до приемлемых. В связи с этим в схему водоподготовки необходимо встраивать дополнительный блок для активизации коагуляции, например, электроразрядный реактор с металлическими гранулами. Данный блок позволяет окислять двухвалентный марганец до труднорастворимых соединений, способствует их коагуляции и осаждению, что приводит к снижению концентрации марганца до нормативных требований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы.
2. Директива Совета относительно качества воды для человеческих нужд (98/83/ЕЭС) от 03.11.1998, Брюссель, 1998. 28 с.
3. Ревич Б.А., Фвалиани С.Л., Тихонова Г.И. Окружающая среда и здоровье населения: Региональная экологическая политика. М.: ЦЭПР, 2003. 149 с.
4. Коковкин В.В., Сухоруков Ф.В., Шуваева О.В., Белванцев В.И., Малкова В.И., Страховенко В.Д., Щербов Б.Л. Химический состав источников питьевых вод Прибайкалья как фактор риска повышенной заболеваемости местного населения // Сибирский экологический журнал. 2008. № 4. С. 61–63.
5. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. М. 1971. 634 с.
6. Шевченко М.А., Гончарук В.В., Кежнер Б.К. Реакции озонирования в водных растворах // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. № 4. С. 334–345.
7. Пискарев И.М. Модель реакций при коронном разряде в системе $O_2(g)-H_2O$ // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 546–551.
8. Shin D.N., Park C.W., Hahn J.W. Detection of OH^- and $O(^1D)$ emission spectrum generated in a pulsed corona plasma // Bull. Korean Chem. Soc. 2000. Vol. 21. No. 2. P. 228–232.
9. Лепинь Л.К. Вопросы окисления металлов в воде и водных растворах // Изв. АН Латв. ССР: Серия химическая. 1981. № 1. С. 38–43.
10. Николадзе Г.И. Обработка подземных вод хозяйственно-питьевого водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника. 1999. № 5. С. 2–4.
11. Видяйкина Н.В., Хряпов П.А. Удаление кремния в электроразрядном реакторе // Водоснабжение и санитарная техника. 2008. № 12. С. 27–29.

Сведения об авторе:

Кончакова Наталья Викторовна, канд. геол.-минерал. наук, старший преподаватель, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 2а, стр. 5; e-mail: vidaykina@sibmail.com