

УДК 628.16.067.1

Щукин И. С., Заболотных А. В.

Shchukin I. S., Zabolotnykh A. V.

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Россия

ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ И ДЕМАНГАНАЦИЯ ВОДЫ НА ФИЛЬТРАХ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАГРУЗКОЙ

WATER DEFERRIZATION AND DEMANGASETION ON FILTERS WITH A CATALYST FILTRATION MEDIA

Аннотация: В статье приведены механизмы работы и характеристики наиболее распространенных каталитических загрузок, применяемых для обезжелезивания и деманганации воды.

Abstract: In this paper mechanisms of work and the characteristic of the most widespread catalytic filtration media applied to an deferrization and a demangasation of water are given.

Ключевые слова: обезжелезивание, деманганация, фильтрование, каталитические фильтрующие загрузки,

Keywords: deferrization, demangasation, water filtrationcatalyst filtration media

Железо и марганец могут в значительном количестве содержаться в природной воде, особенно в подземных источниках, где их концентрация может достигать нескольких миллиграмм, и даже десятков миллиграмм в литре. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01, содержание железа в питьевой воде не должна превышать 0,3 мг/л, марганца - 0,1 мг/л. Повышенное количество этих веществ вызывает появление неприятного вкуса и характерной окраски воды. Присутствие Fe и Mn в воде, используемой для производственных процессов, приводит к появлению характерного налета и даже осадка на технологическом оборудовании, а также может значительно снизить качество выпускаемой продукции.

Железо в природных водах находится в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии в различных формах: двухвалентное железо (Fe^{2+}), трехвалентное (Fe^{3+}), органическое и бактериальное железо. В подземных (артезианских) водах, забираемых с большой глубины, присутствуют, в основном, ионы двухвалентного железа, обычно в виде растворенного бикарбоната - $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. В поверхностных водах вследствие наличия избытка кислорода железо находится в окисленном, трехвалентном состоянии.

Подход к очистке вод от железа определяется формой его существования в данной воде, концентрацией, производительностью и требованиями произ-

водства. Очистка включает целый ряд физико - химических процессов и сводится, прежде всего, к переводу соединений железа в нерастворимые или слаборастворимые формы с последующим извлечением их из воды .

В простейшем случае, если железо в воде присутствует только в трехвалентной форме, оно может быть удалено простым механическим фильтрованием на традиционных фильтрующих загрузках (кварцевый песок, антрацит и т.д.), а также более современных, обладающих рядом технологических преимуществ, например Filter-Ag

Filter-Ag (Filter Aggregate, Фильтр-Агрегат)(Clack Corporation, США) по составу безводный алюмосиликат с большой поверхностью фильтрования, гранулированный, вспененный. Вследствие меньшей плотности – по сравнению с песком и антрацитом – этот материал требует меньше расхода воды для обратной промывки. Свойства материала Filter-Ag приводят к снижению потерь напора в процессе фильтрования, что позволяет увеличить скорость фильтрования.

Однако для удаления растворенного железа такие загрузки оказываются недостаточно эффективны.

Наиболее распространенный способ извлечения растворенных двухвалентного железа и марганца сочетает в себе химические и физические методы и заключается в их окислении и переводе в нерастворимую форму гидроокисей с последующим механическим фильтрованием на традиционных загрузках. Для окисления используют кислород воздуха, хлор, озон, перманганат калия.

В настоящее время наиболее перспективны принципиально новые продукты - каталитические фильтрующие материалы, представляющие собой относительно легкую матрицу, которая либо покрыта пленкой оксидов марганца или железа, либо указанные оксиды введены в ее структуру [1]. К ним относятся Бирм (Birm), пиролюзит, магнетит, Гринсенд (Manganese Greensand, MZ-10), МТМ, Quantum и их аналоги выпускаемые под различными торговыми марками (таблица 1). При пропускании воды, содержащей двухвалентное железо и поливалентный марганец, через слой таких наполнителей происходит их окисление и перевод в нерастворимую гидроокись, задерживаемую загрузкой. При этом окисление железа и марганца может осуществляться двумя механизмами: растворенным в воде окислителем на катализаторе и расходуемым регенерируемым твердым окислителем. В первом способе для эффективного протекания процесса каталитического окисления, кроме катализатора обязательно необходим собственно окислитель, которым может являться растворенный в воде кислород, озон, активный хлор, перманганат калия и пр. Во втором варианте сам материал является источником окисляющего агента.

Наиболее известным и распространенным каталитическим материалом является **Birm («Бирм»)** (Clack Corporation, США) (аналоги Techlite BW, Magnofilt BW), который представляет собой природный алюмосиликат, на поверхность которого нанесены оксиды железа и марганца. При незначительном содержании железа в воде (до 2 мг/л) содержащегося в воде кислорода оказывается достаточно для окисления железа. При отсутствии в воде кислорода окисление железа происходит за счет восстановления оксидов железа и марганца с поверхности частиц. При этом они смываются с частиц и эффективность катализатора падает. В случае повышенной концентрация

железа и марганца, необходима предварительная аэрация воды, которая может осуществляться в буферной емкости с разбрызгивающей головкой, установленной перед механическим засыпным фильтром (рис. 1а), либо подачей воздуха в поток очищаемой воды с помощью эжектора или компрессора - т. н. напорная аэрация. Во втором случае воздух вводится прямо в питающий трубопровод перед фильтром-обезжелезивателем (рис. 1б) с помощью эжектора, расположенного на подающем трубопроводе очищаемой воды.

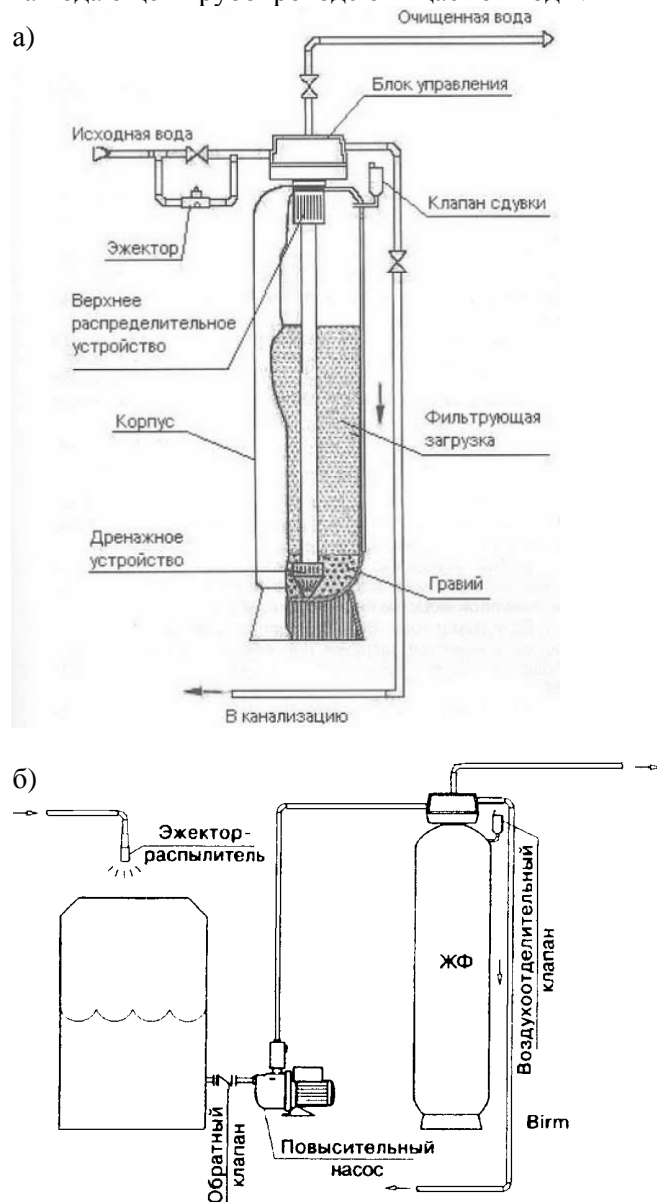


Рис. 1. Технологическая схема обезжелезивания воды: а - с предварительной аэрацией в буферной емкости, б - с аэрацией эжектированием воздуха

Окисленные железо и марганец задерживаются в толще фильтрующей загрузки. Регенерация каталитической зернистой загрузки (взрыхление) заклю-

чается в ее промывке восходящим током воды, что вызывает ее расширение на 30-50%. В таком режиме частицы как бы кипят; из межпорового пространства удаляются задержанные взвеси, а при соударении частиц с их поверхности удаляются налипшие загрязнения. Промывные воды сбрасываются в канализацию.

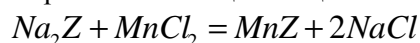
Современные фильтры снабжаются блоком автоматического управления, который представляет собой электронный или механический таймер, который через определенное время включает программу регенерации.

Обезжелезивание с помощью Бирма возможно в интервале pH от 6,8 до 8,5, а для эффективной деманганации значение pH должно быть в пределах 8.0-9.0. Причем, если одновременно с марганцем в воде присутствует и железо, то уровень pH не должен превышать 8.5. Бирма мало подвержен физическому истиранию и остается эффективным в широком диапазоне температур исходной воды. Данная технология обезжелезивания воды имеет самые низкие эксплуатационные расходы.

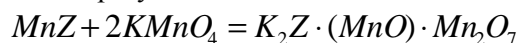
Quantum DMI-65 (Quantum Filtration (Австралия) не участвует в реакциях окисления, он только инициирует и ускоряет их. Благодаря микропористой структуре DMI-65 позволяет максимально снижать содержание железа до значения 0,005 мг/л, марганца – до 0,001 мг/л. DMI-65 эффективно функционирует при высокой скорости прохождения воды через толщу загрузки, что позволяет существенно повысить производительность системы водоподготовки. Свойства DMI-65 позволяют использовать его совместно с аналогичными средами в многослойных фильтрах или проводить замену среды без изменения состава оборудования.

К группе материалов, в которых сам материал является регенерируемым источником окисляющего агента (расходуемыми твердыми окислителем) относится широко известный Гринсенд, Manganese Greensand, MZ -10, (химический аналог МТМ). Применение этих загрузок дает возможность удалять до 20 мг/л железа и до 5 мг/л марганца. Материал работает в диапазоне pH от 6,2 до 8,8. Суммарная концентрация железа и марганца в исходной воде не должна превышать 15 мг/л, сероводорода до 5 мг/л.

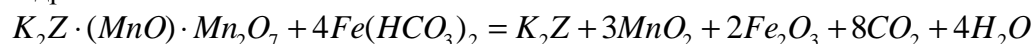
Гринсенд (Manganese Greensand, MZ-10) в переводе с английского – зеленый песок – это минерал глауконит. Manganese Greensand является натриевым глауконитом (NaZ), предварительно обработанным раствором хлорида марганца, который необратимо поглощается цеолитом.



При последующем контактировании с раствором перманганата калия на поверхности частиц образуется слой высших окислов марганца:



В такой форме марганцевый цеолит служит источником кислорода, который окисляет ионы двухвалентных железа и марганца до трехвалентных. В окисленном состоянии железо и марганец осаждаются в виде нерастворимых гидроокисей:



Пленка высших окислов марганца расходуется на окисление железа и марганца, и поэтому необходимо ее постоянное или периодическое восста-

новление. Во первом случае в трубопровод перед фильтром обезжелезивателем воды, дозируется раствор перманганата калия. С его помощью происходит окисление растворенной формы железа, с образованием осадка, который хорошо задерживается в толще фильтрующего материала. Для дозирования перманганата калия используется автоматический комплекс пропорционального дозирования.

Во втором варианте обработка перманганатом калия производится при каждой регенерации загрузки. Регенерация включает в себя взрыхление загрузки подачей воды снизу, при этом из слоя удаляются задержанные гидроокиси металлов и механические загрязнения. Затем в фильтр сверху подается раствор перманганата калия, после чего загрузка отмывается водой до отсутствия в ней следов марганцовки. Для регенерации используется 0.2-0.3% раствор перманганата калия.

Сравнивая эти два способа, можно отметить, что при непрерывном дозировании перманганат калия используется в стехиометрическом количестве. Однако при изменении состава воды, например, сезонном, возможно либо недоокисление железа и марганца, либо попадание не прореагировавшего избытка перманганата в очищенную воду. Последнее приводит к превышению ПДК по марганцу и появлению на сантехнике трудноудаляемых загрязнений.

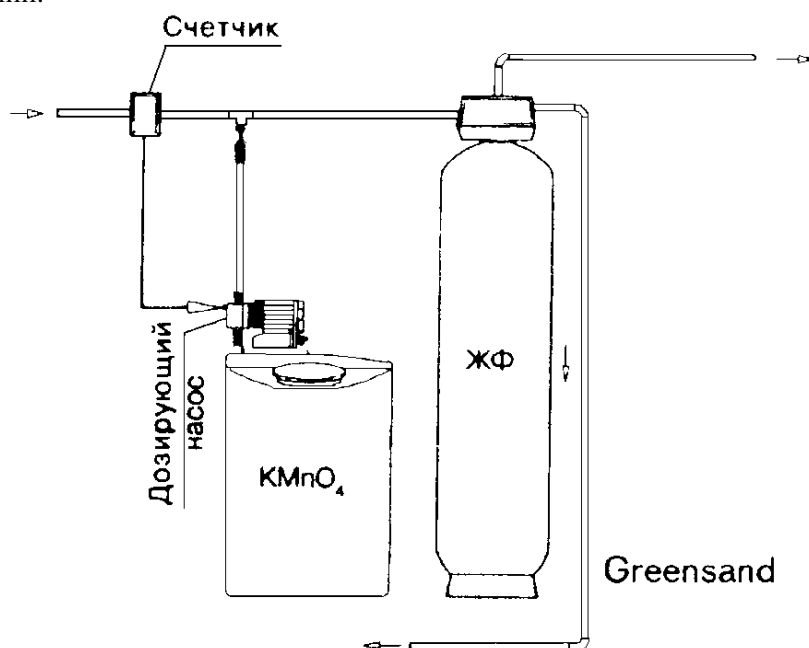


Рис.2. Схема обезжелезивания с применением загрузки GreenSand и регенерацией перманганатом калия

Clack MTM химический аналог **Manganese Greensand**. Представляет собой пористые вещества (цеолиты), в структуру которых введен марганец. Является гранулированным фильтрующим материалом, состоящим из легких гранулированных ядер с нанесенным на их поверхность диоксидом марганца. Это покрытие обеспечивает осуществление контактной фильтра-

ции, когда среда сама по себе обладает окислительным потенциалом.

Таблица 1

Характеристики наиболее распространенных фильтрующих загрузок

Загрузка	Насыпная плотность г/куб.см	Коэффициент неоднородности	Размер гранул, мм	Скорость фильтрования, м/ч	Скорость пото- ка при обратной промывке м/ч	Высота фильт- рующего слоя, см	Регенерация	Цена, 20 кг (1 мешок), руб
Квар- цевый песок	1,6	1,6 и менее	0,5-1	7-10	8,5-12	60-90	Промывка водой	300
Дроб- леный антра- тра- цит	0,9	1,5	0,6- 1,4	7-10	8,5-12	60-90	Промывка водой	300
Birm	0,7- 0,8	1,96	0,42- 2	8,5- 12	25-30	75-90	Промывка водой	2700
Filter AG	0,38- 0,42	1,66	0,5- 1,41	12 и более	20-25	60-90	Промывка водой	1000
DMI- 65	1,46	1,34	0,48	5,29	24,49	60	Промывка водой	2300
MTM	0,43	1,9	0,6- 0,7	7,5- 12,5	20-25	61-91	1,5-2 г KMnO ₄ на 1 дм ³	3600
MGS	1,4	1,6	0,25- 1	12-24	20-30	75	2-4 г KMnO ₄ на 1 дм ³	1800

Извлечение железа и марганца при подготовке воды для бытового и промышленного использования является важной задачей. Фильтрация воды через традиционные загрузки оказывается недостаточно эффективным методом удаления растворенного железа и марганца даже при предварительном их окислении. По этой причине широкое распространение получают каталитические загрузки, содержащие в своей структуре (либо нанесенные на поверхность) вещества, ускоряющие протекание процесса обезжелезивания и деманганации. Применение таких загрузок значительно повышает скорость и эффективность процессов обезжелезивания и деманганации.

Библиографический список

1. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования — М.:ДеЛи принт, 2004. — С. 146-148
2. СНиП 2.04.02-84 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.
3. Центр Качества Водных Технологий, фильтрующие среды,
http://www.aquasorbent.ru/Filters_FilterAg.php (дата обращения 10 апреля)

Bibliography

1. Raybchikov B. E. Sovremennye metody podgotovki vody dlya promyshlenogo I bytovogo ispolzovania— М.:DeLi print, 2004. — P. 146-148
2. SNIP 2.04.02-84 Vodosnabgenie. Narugnie seti I soorugenia.
3. Centr kachestva vodnyh tehnologyi, filtryuischie sredy
http://www.aquasorbent.ru/Filters_FilterAg.php (10 april)