

**Ю.И. Тарасевич, А.Е. Кулишенко, В.Е. Поляков,
Р.В. Остапенко, В.Т. Остапенко, Т.Б. Кравченко**

УПРОЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ И ДЕМАНГАНАЦИИ ВОДЫ НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОЙ ЗАГРУЗКЕ ФИЛЬТРОВ

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

Приведена упрощенная модель обезжелезивания воды на фильтрующей загрузке из природного клиноптилолита, основанная на результатах опытных исследований и промышленных испытаний. Обсуждены достоинства и недостатки модели. Показана возможность ее использования при оптимизации процесса деманганации воды на природном модифицированном клиноптилолите.

Ключевые слова: автокаталитический процесс, деманганация, клиноптилолитовый туф, обезжелезивание, сорбция, фильтрование.

Введение. Как правило, в специальной литературе [1, 2] технологические методы удаления из подземных вод соединений железа и марганца рассматриваются отдельно для каждого из компонентов. Однако в настоящее время сформировался подход к обезжелезиванию и деманганации воды как к единому процессу, что обусловлено общим происхождением и химическим родством данных элементов [3, 4]. Этот подход подкреплен сходством физико-химических свойств железа и марганца, которые входят в категорию тяжелых металлов, имея удельный вес соответственно 7,86 и 7,43 г/см³, атомный вес – 55,847 и 54,938. В периодической системе Менделеева оба элемента располагаются в четвертом периоде в соседних группах.

Железо и марганец входят в состав земной коры в минералах, которые особенно распространены в кремнистых породах. При соприкосновении грунтовой воды с этими минералами в определенных условиях происходит образование молекулярного или коллоидного раствора и отвод соединений железа и марганца. На эти процессы влияют температура, концентрации кислорода и диоксида углерода, окислительно-восстановительный потенциал, жизнедеятельность бактерий и другие факторы.

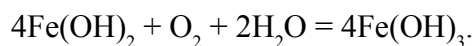
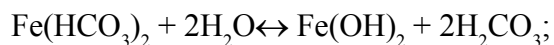
Общность происхождения вод, содержащих железо и марганец, предопределяет и сходство методов их удаления. Поэтому как при обезже-

лезивании, так и при демангании подземной воды применяют фактически одни и те же процессы:

- окисление (восстановление) соединений железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и марганца (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} и Mn^{6+});
- насыщение воды кислородом, удаление из нее свободной углекислоты (CO_2) и сероводорода (H_2S);
- фильтрацию, включая каталитическое (автокаталитическое) окисление, механическое и сорбционное задержание.

Отличия проявляются в интенсивности протекания этих процессов, определяемой составом применяемых реагентов-окислителей или фильтрующих сорбентов. Например, если для окисления железа, как правило, достаточно насыщения воды кислородом воздуха при упрощенной аэрации, то для марганца в воду необходимо вводить более сильные окислители. Автокаталитическая пленка из окислов железа, получаемая на зернах загрузки фильтров обезжелезивания природным путем, в случае демангации заменяется предварительно нанесенной на зерна пленкой из диоксида марганца. Воспользуемся этой аналогией для прогнозирования направлений оптимизации обоих процессов.

Обезжелезивание воды в условиях Украины. Опыт показывает, что в условиях Украины очистить подземную воду от железа не составляет особых трудностей [5]. В большинстве случаев железо в подземной воде пребывает в форме бикарбоната Fe(II) , который является нестойким соединением, легко окисляется и гидролизует с образованием хлопьев гидроксида железа Fe(III) :



После глубокой или упрощенной аэрации гидроксид железа выпадает в осадок и задерживается на поверхности и в порах загрузки фильтров. При использовании инертных фильтрующих материалов (кварцевого песка, гранитного щебня и др.) требуется их начальная "зарядка", которая заключается в формировании на поверхности зерен автокаталитической пленки из оксидов и гидроксида железа, других сопутствующих элементов (например, оксидов марганца).

Наши многолетние исследования, проведенные на крупнозернистых щебеночных загрузках, позволили переосмыслить роль гидроксида железа при обезжелезивании. Если раньше основной акцент в автокаталитическом механизме этого процесса придавался оксидам железа и марганца, то при использовании крупнозернистых щебеночных загрузок

фракции 1 – 3 мм и более в него активно включался гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$, являющийся и катализатором, и сорбентом. Гидроксид адсорбирует растворенный в воде кислород и активизирует его превращение в атомарный (активированный) кислород, что значительно ускоряет процесс обезжелезивания. Осадок гидроксида адсорбирует ионы железа $\text{Fe}(\text{II})$ из воды с последующим окислением их кислородом до $\text{Fe}(\text{III})$.

Приведенное описание широко изложено в литературе [6, 7] и перешло в разряд "классических". Тем не менее норматив [1] в п. 6.176 рекомендует осуществлять выбор метода и расчетные параметры обезжелезивания на основании результатов пробной очистки воды, проведенной непосредственно у источника водоснабжения. Это предохраняет от неожиданных ситуаций, связанных с наличием в воде трудноокисляемых соединений железа и неблагоприятными окислительно-восстановительными условиями водной среды. Но за внешней логикой такого подхода скрывается ряд "подводных камней".

Во-первых, нет четких методик пробного обезжелезивания, учитывающих масштабный переход при интерпретации результатов. Экспериментальные данные свидетельствуют о сильном влиянии пристеночных эффектов на результаты опытов. Например, изменение диаметра опытного фильтра от 65 до 150 мм позволяет в два раза увеличить циклы фильтрования при прочих равных условиях. В работе [8] вообще использованы фильтровальные колонны высотой 3 м и диаметром не менее 100 мм или сечением 100 x 100 мм. Что же тогда говорить о лабораторных опытах, проведенных "в пробирках"? Может случиться, что позитивный результат подобных исследований просто не будет замечен.

Во-вторых, как указано ранее, на начальной стадии процесса происходит зарядка зерен фильтрующего материала, которая может длиться несколько недель. В этот период исследования подвержены так называемому "дрейфу данных" (их неконтролируемому изменению), что также усложняет интерпретацию результатов.

Особенности обезжелезивания воды на клиноптилолитовом туфе. Отчасти стремление избежать этапа зарядки привлекло наше внимание к относительно новому фильтрующему материалу – клиноптилолитовому туфу, добываемому в карьерах Закарпатья (Сокирницкое месторождение). Его подробная характеристика изложена во многих работах, например в [9]. По минералогическому составу до 75 % цеолитового туфа составляет природный алюмосиликат – клиноптилолит, сорбент с развитой удельной поверхностью и ионообменными свойствами. В состав туфа также входит до 10 % кварца, 5 – 10 % полевого шпата, 5 – 10 % монтмориллонита, 3 % карбоната и 1 – 3 % слюды. Этот материал заявлен [10] как базовый для реализации модели, приведенной ниже.

Именно при обезжелезивании наглядно проявились некоторые особенности применения клиноптилолита. Так, зарядка его зерен принципиально отличалась от зарядки инертных фильтрующих загрузок. На рис. 1 приведен характерный пример такой зарядки.

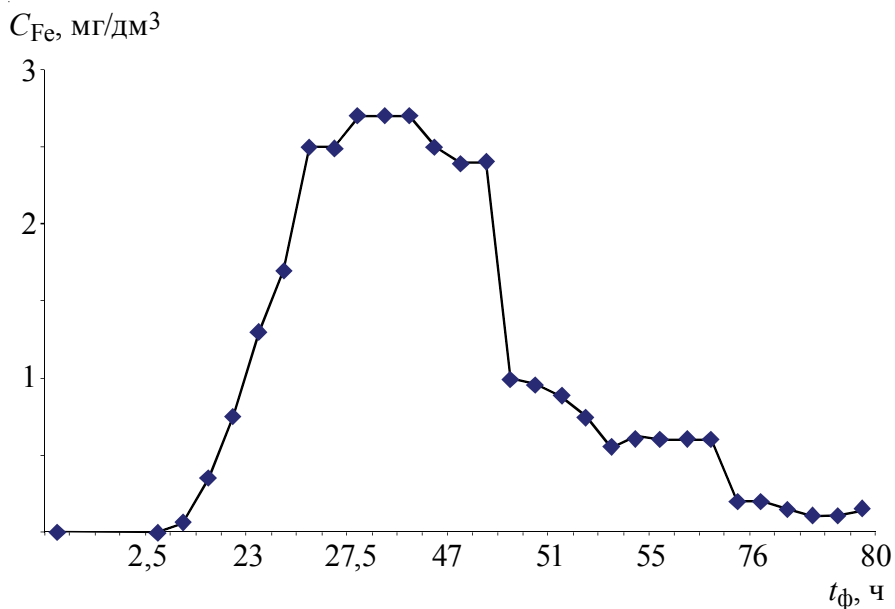


Рис. 1. Начальное возрастание концентрации железа C_{Fe} в фильтрате крупнозернистого клиноптилолита в зависимости от продолжительности фильтрования t_{ϕ} (фракция загрузки – 3 – 10 мм, исходная концентрация железа – 8,4 мг/дм³, скорость фильтрования – 10 м/ч).

В начале первых циклов фильтрования (после промывок) отмечают пики повышения концентраций железа в очищенной воде. Эти пики бывают значительно "отодвинутыми" от начала координат, "сжатыми" или "растянутыми" во времени. В принципе, начальное ухудшение качества фильтрата после промывок – явление известное. Но в данном случае "проскоки" происходят за счет Fe (II), т.е. исходного закисного железа, транзитом проходящего в фильтрат.

Пути устранения этих пиков различны. Так, в [11] предлагается предварительно "дозаряжать" клиноптилолитовую загрузку солями железа, что позволяет частично избежать начального ухудшения качества фильтрата. Однако для реализации такого способа необходимо применение реагентной установки, что существенно усложняет относительно простой процесс обезжелезивания. Кроме того, искусственное введение в слой загрузки солей железа может приводить к ухудшению качества фильтрата.

Упрощенная модель процесса обезжелезивания. Для объяснения причин появления пиков ухудшения качества фильтрата рассмотрим ме-

ханизм обезжелезивания воды на клиноптилолите. Упрощенно он может быть проиллюстрирован моделью, показанной на рис. 2, которая представляет собой графическую интерпретацию происходящих процессов.

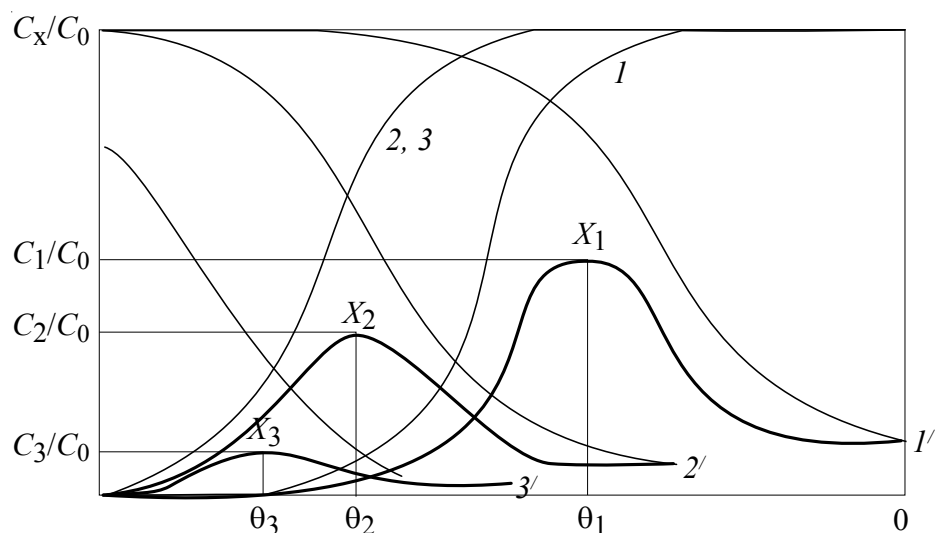


Рис. 2. Упрощенная модель обезжелезивания воды на природном клиноптилолите (θ – безразмерное время фильтрации (число обменов воды), C/C_0 – безразмерные концентрации железа, X_n – условные пики кривых обезжелезивания). 1 – 3 – кривые сорбции, 1' – 3' – автокаталитические кривые.

В начальный период эксплуатации клиноптилолит очищает воду в основном за счет сорбции. Концентрация железа в очищенной воде близка к нулю, пока фронт сорбции железа по высоте загрузки ("сорбционная волна") не приблизится к выходу установки. После этого кривая изменения качества фильтрата стремится принять типичную форму выходной кривой 1 (см. рис. 2). Однако на процесс накладывается эффект, связанный с зарядкой загрузки (кривая 1'). Поэтому результирующее качество фильтрата описывается интегральной кривой:

$$C_x/C_0 = f(\theta)_1 + f(\theta)_2 - 1, \quad (1)$$

где $f(\theta)_1$ – сорбционная, $f(\theta)_2$ – автокаталитическая составляющие процесса; θ – безразмерное время протекания процесса (число обменов воды).

Окисление Fe (II) с образованием пленки из оксидов железа, очевидно, начинается одновременно с началом работы фильтра на поверхности инертных включений в составе цеолитового туфа. Кроме того, в межпоровом пространстве загрузки начинают накапливаться хлопья гидроксидов

да железа. Происходит так называемая автокаталитическая зарядка загрузки (см. рис. 2, кривая 1'). Постепенно оксиды и гидроксид железа перекрывают доступ воды к пустотам кристаллического каркаса клиноптилолита, ограничивая возможности сорбции. Автокаталитическая зарядка начинает превалировать над сорбцией. В точке X_1 формируется пик, после которого интегральная кривая $C_x/C_0 = f(\theta)$ становится нисходящей.

Промывка фильтра частично освобождает межпоровое пространство. Процесс сорбции возобновляется, но возможности его постепенно, от фильтроцикла к фильтроциклу, исчерпываются. Кривая сорбции 2 (см. рис. 2) смещается к началу координат. Автокаталитический процесс усиливается, большую роль начинает играть гидроксид железа, который "обволакивает" зерна материала и частично сохраняется в фильтрующем слое. Соответственно, смещается кривая автокаталитической зарядки загрузки 2', а пик в точке X_2 снижается.

И наконец, наступает момент, когда автокаталитический процесс полностью подавляет сорбционный, а клиноптилолитовая загрузка начинает действовать как инертный фильтрующий материал. Кривая 3' (см. рис. 2) смещается вниз по оси ординат; результирующая интегральная кривая качества фильтрованной воды $C_x/C_0 = f(\theta)$ сглаживается и снижается. Качество фильтрата существенно улучшается (точка X_3).

Частные случаи интерпретации модели. Признавая упрощенный и формализованный характер предложенной модели, можно отметить, что она хорошо объясняет случаи кривых изменения качества фильтрата, которые мы получаем на практике. Так, на рис. 1 показана кривая зарядки загрузки крупной фракции, когда механизм сорбции исчерпал себя, а фильтрующий слой недостаточно зарядился. В таких случаях основную роль в процессе очистки берет на себя гидроксид железа. Поэтому чрезмерная отмывка фильтра снова приводит к длительным проскокам железа (II) в фильтрат. Из-за таких неблагоприятных эффектов целесообразно отказаться от применения загрузок фракции $> 3 - 4$ мм.

При менее крупных загрузках пики ухудшения качества воды сдвигаются к началу координат и снижаются по высоте. Однако при относительно небольших концентрациях исходного железа могут возникать проблемы с накоплением гидроксида, достаточного для нейтрализации начального ухудшения фильтрата. При этом кривые изменения качества воды приобретают вид, показанный на рис. 3.

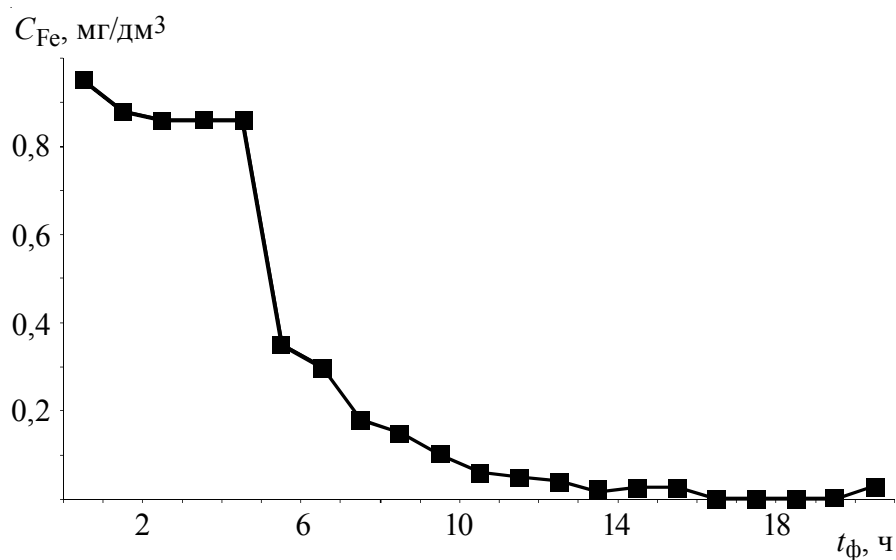


Рис. 3. Начальное возрастание концентрации железа C_{Fe} после клиноптилолитового фильтра в зависимости от продолжительности фильтрации t_{ϕ} (фракция загрузки – 1 – 4 мм, исходная концентрация железа – 1,5 мг/дм³, скорость фильтрования – 6 м/ч).

Можно заметить, что пик ухудшения качества воды в этом случае не сформировался, поскольку в действие, практически с момента начала фильтроцикла, вступил автокаталитический процесс. Кривая изменения качества воды, особенно в правой части, соответствует автокаталитическим кривым 1' – 3' модели (см. рис. 2). Во избежание негативного воздействия такого ухудшения качества фильтрата в составе станции (установки) следует иметь несколько фильтров, которые необходимо промывать со смещением во времени.

Аналитическое определение каждой из составляющих уравнения (1) для натуральных условий практически невозможно, так как нельзя разделить процессы сорбции и автокаталитической зарядки загрузки. Тем более, что при длительной эксплуатации сорбционные свойства клиноптилолита утрачиваются, и на первый план выступает автокаталитический механизм обезжелезивания. С позиции оптимизации процесса важны правые ветви интегральных кривых $C_x / C_0 = f(\theta)$, которые в определенном приближении можно рассматривать как кривые автокаталитической зарядки загрузки.

Установлено, что правые (нисходящие) ветви интегральных кривых (1) достаточно точно описываются степенной функцией:

$$C_x / C_0 = A \cdot \theta^\beta, \quad (2)$$

в которой показатель β характеризует кривизну кривой или ее уклон в логарифмических координатах.

Наибольшее влияние на β оказывает размер фракций фильтрующего материала. В примере, показанном на рис. 3, β составляет 1,57. Комплекс данных свидетельствует, что при $\beta < 1,2$ (крупнозернистые загрузки) процесс зарядки развивается медленно, а качество фильтрата может так и не выйти на нормативный уровень. Но и превышение $\beta > 2,5$ (мелкие загрузки) приводит к негативному результату, поскольку процесс обезжелезивания смещается к верхним слоям фильтра, которые быстро загрязняются.

Таким образом, удаление ионов железа из воды с применением клинотилолитовой загрузки осуществляется при взаимодействии двух механизмов: сорбционного и автокаталитического. Одновременность действия этих механизмов, их практическая нераздельность усложняют выбор оптимальных параметров водоочистки. Но определив на стадии пробного обезжелезивания коэффициенты β для правых ветвей интегральных кривых, можно предварительно выбрать фракционный состав материала, скорость фильтрования и другие показатели, оптимальные для данных условий.

Особенности деманганации воды на модифицированном клинотилолите. При деманганации воды загрузка из природного клинотилолита предварительно покрывается диоксидом марганца, т. е. модифицируется [12]. В идеальном случае отработка сорбционного ресурса загрузки происходит так, как показано на рис. 4. По мере исчерпания сорбционной способности загрузки фронт концентраций марганца смещается по высоте установки, пока в фильтрате не появляется марганец, концентрация которого возрастает с ускорением, достигая исходного уровня.

Однако данные рис. 4 свидетельствуют, что еще до исчерпания сорбционного ресурса (через четыре часа) концентрация марганца на выходе установки не соответствует нулю и устанавливается на некотором уровне. "Послойный" анализ концентраций марганца в ходе фильтроцикла, показанный на рис. 5, позволяет отметить, что при внешнем "благополучии" на выходе установки в глубине слоя загрузки наблюдаются значительные колебания концентраций, свидетельствующие о послойном переносе марганца, возможно, вследствие нестабильности локальных скоростей фильтрования.

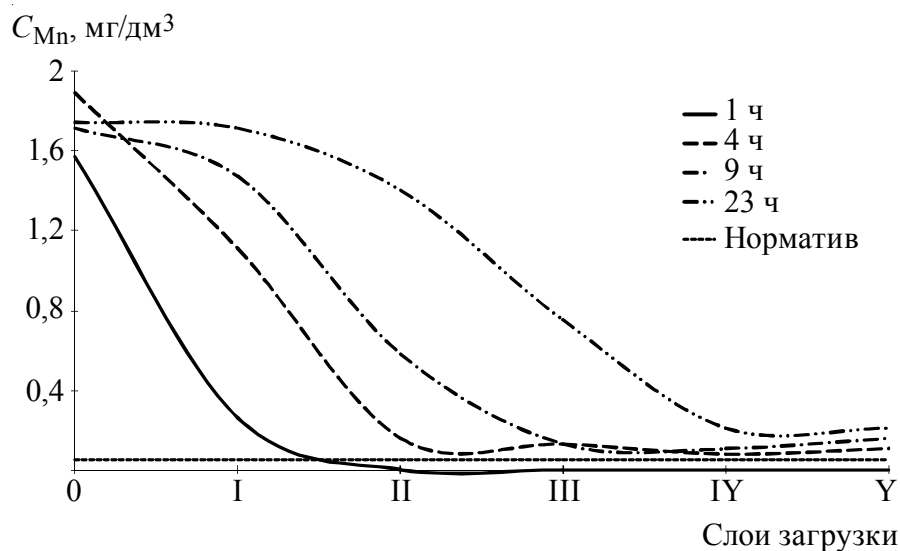


Рис. 4. Движение фронта сорбции по высоте модифицированного клиноптилолита (фракция загрузки – 1 – 2 мм, исходная концентрация марганца – 1,6 – 1,7 мг/дм³, скорость фильтрования – 5 м/ч).

Подобные исследования, проведенные на напорной пилотной установке, загруженной модифицированным клиноптилолитом фракции 1 – 4 мм, позволили получить в течение пяти суток нулевую концентрацию марганца на выходе (рис. 6). Остальные 24 сут график качества фильтрата имел нестабильный характер, зависящий от качества исходной воды. Концентрация марганца в исходной воде также была крайне нестабильной, поскольку зависела от режима работы действующей станции обезжелезивания, после которой подключена установка, а также от графика включения действующих скважин и других факторов, связанных с эксплуатацией промышленного водозабора. Но концентрация марганца в фильтрате в течение всего месяца соответствовала нормативу с тенденцией к возрастанию.

То есть и в этом случае фактически проявлялась кривая сорбции типа I (см. рис. 2), сильно "растянутая" во времени. Но при этом отсутствовал автокаталитический элемент процесса, столь важный для обезжелезивания.

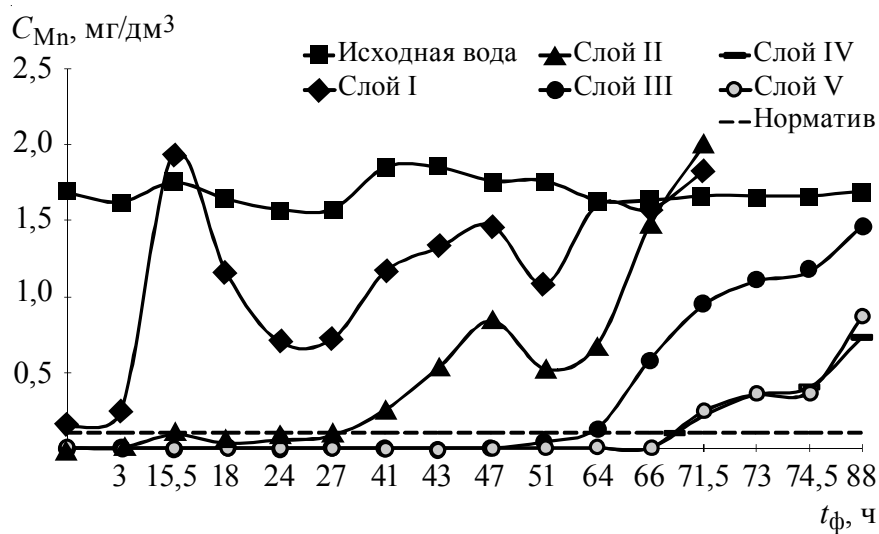


Рис. 5. Послойное изменение концентрации марганца по высоте модифицированного клиноптилолита (исходные параметры – см. рис. 4).

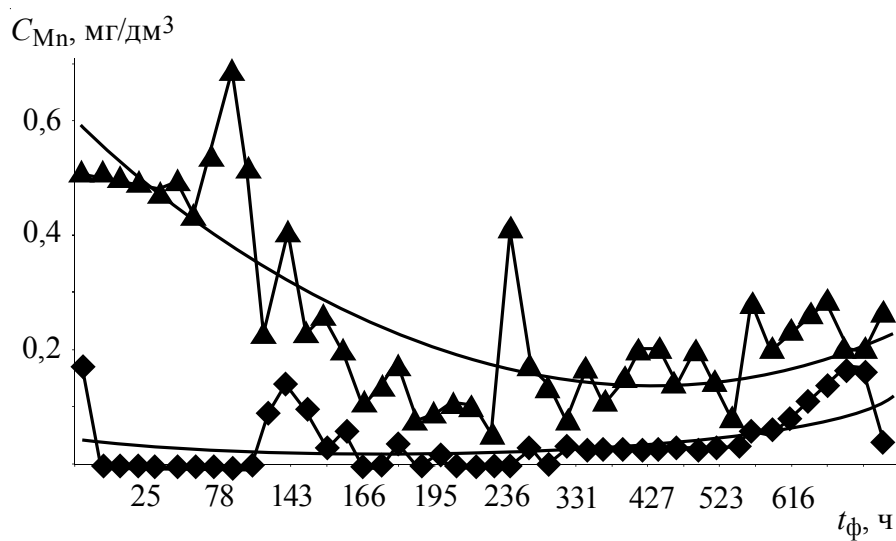


Рис. 6. Изменение концентрации марганца на входе (1) и выходе (2) пилотной напорной установки, загруженной модифицированным клиноптилолитом (фракция – 1 – 4 мм, исходная концентрация марганца – 0,1 – 0,7 мг/дм³, скорость фильтрации 5 – 7 м/ч).

Выводы. Клиноптилолитовый туф широко используется в Украине при обезжелезивании воды. В настоящее время разработан способ применения этого материала, модифицированного окислами марганца, для деманганации воды.

Общность происхождения вод, содержащих железо и марганец, и подобие железа и марганца как химических элементов позволяют рассматривать процессы их удаления с позиций аналогии. Так, из двух механизмов обезжелезивания (сорбционного и автокаталитического) в процессе деманганации на модифицированном клиноптилолите задействован только первый – сорбционный. Автокаталитический механизм, если и проявляется, то только на уровне пленки, нанесенной на поверхность зерен материала. С другой стороны, относительно большой размер фракций применяемого материала и, соответственно, локальных каналов для протока воды усиливает нестабильность процессов, протекающих при деманганации. При обезжелезивании эти каналы частично заполнены гидроксидом железа, который выполняет роль своего рода буфера, стабилизирующего работу фильтра. Таким образом, деманганацию воды можно усилить и стабилизировать путем дополнительного включения в работу автокаталитического механизма, что, по нашему мнению, может быть достигнуто в присутствии незначительных концентраций Fe (II) (в диапазоне 0,2 – 0,3 мг/дм³).

Резюме. Наведена спрощена модель знезалізнення води на фільтрувальному завантаженні з природного кліноптилоліту, що заснована на результатах досліджень і промислових випробувань. Обговорені переваги і недоліки моделі. Показана можливість її використання при оптимізації процесу деманганції води на природному модифікованому кліноптилоліті.

*Y.I. Tarasevych, O.Y. Kulishenko, V.O. Poliakov,
R.V. Ostapenko, V.T. Ostapenko, T.B. Kravchenko*

SIMPLIFIED MODEL OF REMOVING IRON AND MANGANESE FROM THE WATER USING CLINOPTILOLITE FILTER LOADING

Summary

Article narrates about simplified model of the iron removal with using clinoptilolite filter loading, based on the results of experimental studies and industrial tests. Advantages and disadvantages of the model are discussed. The possibility of its use in the optimization of manganese removal process is showed.

Список использованной литературы

- [1] *СНиП 2.04.02 - 84*. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М.: Стройиздат, 1985. – 136 с.
- [2] *Справочник проектировщика. Водоснабжение населенных мест и промышленных предприятий* / Под ред. И.А.Назарова. – М.: Стройиздат, 1977. – 288 с.
- [3] *Teodorescu M. Optimizarea deferizarii si demanganizarii apei*. – Bucuresti: Tehnica, 1979. – 204 p.
- [4] *Николадзе Г.И.* Улучшение качества подземных вод. – М.: Стройиздат, 1987. – 240 с.
- [5] *Кулішенко О.Ю., Остапенко В.Т., Кравченко Т.Б.* // Отопление, водоснабжение, вентиляция и канализация. – 2009. – № 4/5. – С.44 – 45.
- [6] *Николадзе Г.И.* Обезжелезивание природных и оборотных вод. – М.: Стройиздат, 1978. – 160 с.
- [7] *Tarasevich Yu.I., Goncharuk V.V., Polyakov V.E., Krysenko D.A., Ivanova Z.G., Aksenenko E.V., Trifonova M.Yu.* // J. Ind. and Eng. Chem. – 2012. – **18**. – P. 1438 – 1440.
- [8] *Милиц Д.М.* Теоретические основы технологии очистки воды. – М.: Стройиздат, 1964. – 156 с.
- [9] *Rudenko G.G., Kravchenko V.A., Kulishenko A.E., Tarasevich Yu.I., Kravchenko N.D.* // J. Water Chem. and Technol. – 1988. – **10**, N2. – P. 115 – 118.
- [10] *Пат. 95840 Україна, МПК C02F 1/64, C02F 7/00, B01D 24/02* / О.Ю. Кулішенко, В.Т. Остапенко, В.В. Гончарук та ін. – Опубл. 12.09.2011, Бюл. №17.
- [11] *Пат. 15868 Україна, МПК C02F1/64* / В.А. Кравченко, Н.Д. Кравченко, О.Ю. Кулішенко та ін. – Опубл. 30.06.1977, Бюл. №3.
- [12] *Пат. 23026 Україна, МПК C02F 1/64* / В.О. Поляков, В.Т. Остапенко, І.Г. Полякова та ін. – Опубл. 30.06.1998, Бюл. №3.

Поступила в редакцию 04.07. 2012 г.