

ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И СЕРОВОДОРОДА

В.Ч. Гончиков*, Т.А. Губайдулина, О.В. Каминская, А.С. Апкарьян

*Томский политехнический университет

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: karel@ispms.tsc.ru

Получен новый фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода, который содержит в качестве основы местный зернистый материал природного происхождения – горелую породу Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» Кемеровской области. Проведены лабораторные исследования и эксплуатационные испытания фильтрующего материала на различных типах вод. Сделан вывод о том, что комплекс оксидов и гидроксидов, полученный на поверхности горелой породы, позволяет удалять из воды не только железо и марганец, но и сероводород.

Ключевые слова:

Вода, железо, марганец, сероводород, оксиды, гидроксиды.

Key words:

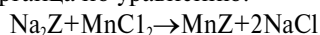
Water, iron, manganese, oxide, hydroxide.

В современных условиях актуальным является создание новых материалов, обеспечивающих качественную очистку воды. В России нет закона «О воде», но разработана «Водная стратегия Российской Федерации на период до 2020 г.». Этот документ определяет основные направления деятельности по развитию водохозяйственного комплекса России, обеспечивающего устойчивое водопользование, охрану водных объектов, защиту от негативного воздействия вод, а также по формированию и реализации конкурентных преимуществ Российской Федерации в водной сфере.

В северных районах России, где интенсивно ведутся добыча нефти и газа, содержание в воде железа, марганца и сероводорода превышает предельно допустимые нормы в 10...20 раз. В соответствии с требованиями СанПин 2.1.4.1074-01, ГН 2.2.5.1315-03, ГН 2.1.5.2280-07 концентрация железа в воде не должна превышать 0,3 мг/дм³, марганца 0,1 мг/дм³, сероводорода 0,05 мг/дм³ [1–3]. Используемые в европейской части России фильтрующие материалы в районах Западной и Восточной Сибири не очищают воду до нормативных требований. Кроме того, импортные материалы дороги, не всегда имеются в наличии и не в полной мере соответствуют решениям поставленных задач.

В Германии в качестве фильтрующего материала для очистки воды от железа и марганца применяется *Birm*, в Австралии – *QUANTUM DMI-65*, в США – *Manganese Greensand*.

Самое широкое применение имеет фильтрующая среда *Manganese Greensand* – глауконитовый зелёный песок, являющийся природным материалом, на поверхность которого нанесены соединения марганца. Его используют как катализатор в процессе удаления растворённых в воде соединений марганца и железа. Технология изготовления *Manganese Greensand*, включает предварительную обработку натриевого глауконита (Na₂Z) раствором хлорида марганца по уравнению:



Основным недостатком использования *Manganese Greensand* является то, что в процессе эксплуатации требуется предварительная обработка раствором перманганата калия, т. е. перед началом эксплуатации для получения на поверхности фильтрующего материала *Manganese Greensand* слоя высших оксидов марганца загрузка предварительно обрабатывается раствором перманганата калия, или его постоянно дозируют в воду с помощью системы пропорционального дозирования.

Для и очистки воды от марганца и железа разработан и применяется фильтрующий материал МФО-47, содержащий в качестве основы зернистый материал природного происхождения. На поверхности горелой породы образован каталитически активный слой, состоящий из смеси оксидов MnO, Mn₂O₃ и MnO₂. В качестве основы используется местный зернистый материал природного происхождения – горелая порода Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» Кемеровской области. При получении МФО-47 зернистый материал природного происхождения подвергают обработке раствором модифицирующего реагента, содержащего соли марганца [4]. Фильтрующий материал МФО-47 очищает воду от растворённых в ней солей марганца железа, но не удаляет сероводород.

Целью настоящей работы являлась разработка фильтрующего сорбента на основе горелой породы Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» Кемеровской области.

Решение поставленной цели достигается тем, что зернистый материал, горелую породу, подвергают обработке растворами модифицирующих реагентов.

В качестве основы использовали зернистый материал местного происхождения, горелую породу, применяемую ранее для очистки воды в фильтровальных сооружениях Сибири. Химический состав горелой породы по данным предприятия-изготовителя (ООО «Артеллит», г. Киселевск, Кемеровская обл.), мас. %:

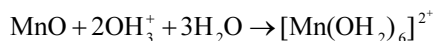
SiO_2 – 68,7; Al_2O_3 – 21,5; Fe_2O_3 – 4,7; MgO , MnO и остальное – 5,6. ООО «Аргеллит» на «горелую породу» Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» получило санитарно-эпидемиологическое заключение № 42.21.02.030.П.000040.02.04 от 24 февраля 2004 г. Этим заключением удостоверяется, что производство, применение и реализация горелой породы соответствует государственным санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам. Горелую породу используют на водопроводных сооружениях городов Кемеровской области, Омска, Братска, Нижнего Тагила, Барнаула, Тюмени, Нижневартовска и др.

Природный материал, – горелая порода фракцией 0,8...2,0 мм, промывали для удаления пыли и мелкодисперсных частиц. Затем зернистый материал обрабатывали раствором щелочи NaOH или KOH концентрации 0,5...2,0 %. После этого следовала обработка растворами солей двухвалентного марганца и натрия серноокислого, затем 0,5...1,5 % раствором перманганата калия. Восстановление перманганата калия осуществляли обработкой материала в растворе 0,1...2,0 % восстановителя (сульфит натрия). В течение всего процесса формирования каталитического слоя поддерживали pH 8...12. Во время обработки осуществляли поддув воздуха и перемешивание. Окончательно зернистый материал обрабатывали 0,2...0,4 % раствором восстановителя. Процесс вели при температуре 15...30 °C.

При обработке фильтрующей зернистой загрузки (природный дисперсный материал) модифицирующими реагентами, содержащими соединения марганца разной валентности, получен на ее поверхности комплекс не только оксидных соединений марганца, но и гидроксидных. На поверхности основы, горелой породы, получали смесь, состоящую из гидроксида марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и оксидов марганца Mn_2O_3 , MnO_2 , что подтверждено рентгеноструктурными исследованиями, проведенными с помощью дифрактометра ДРОН-УМ1 с использованием фильтрованного медного излучения [5].

Появление в смеси гидроксида марганца способствует эффективному разложению сероводорода. В воде сероводород образует сероводородную двухосновную слабую кислоту.

Оксид MnO и гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ легко взаимодействуют с кислотами [5]:



Это является следствием более интенсивного удаления сероводорода из воды, т. е. увеличивается эффективность очистки воды.

На рисунке отражено уменьшение эффективности очистки воды от сероводорода при уменьшении содержания на поверхности фильтрующего материала гидроксида марганца.

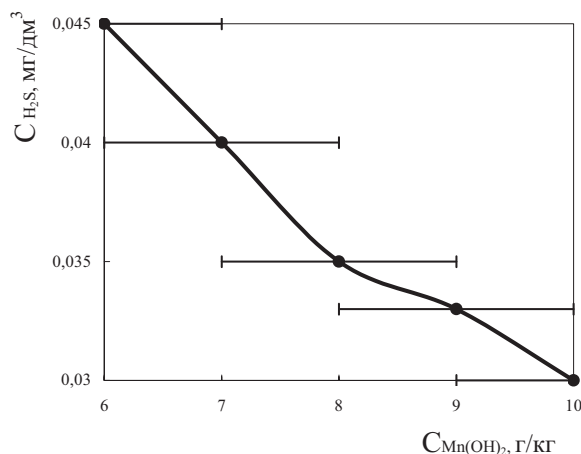


Рисунок. Зависимость эффективности очистки воды от сероводорода при уменьшении содержания на поверхности фильтрующего материала гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$ г/кг при концентрации H_2S в исходной воде 0,1 мг/дм³, температура 20 °C

Характеристики созданного материала указаны в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики нового фильтрующего материала

Наименование показателя	Свойства материала	Метод определения
Внешний вид	Зернистый пескообразный материал	ГОСТ Р 51641-2000
Цвет	От светло-бежевого до темно-коричневого	
Запах	Без запаха	
Плотность, т/м³	2,4...2,5	ГОСТ 8735-88
Насыпная объёмная масса (насыпная плотность), т/м³	1,2...1,3	ГОСТ 8735-88

Сравнительное исследование процессов сорбции сульфид-ионов на фильтрующем материале МФО-47 и на вновь полученном материале проводили в статических условиях. Модельные растворы готовили разбавлением основного раствора S^{2-} концентрации 100 мг/дм³, приготовленного из ГСО состава сульфид-ионов 1000 мг/дм³. Сорбент массой 0,2 г помещали в сухую коническую колбу со шлифом объемом 250 см³, добавляли 100,0 см³ модельного раствора (соотношение сорбент: раствор=1:500), перемешивали на универсальной вибрационной машине *THYS 2* (Германия) в течение 60 мин, затем отделяли раствор декантацией и определяли массовую концентрацию S^{2-} по РД 52.24.450-95 экстракционно-фотометрическим методом с *N,N*-диметил-*p*-фенилендиаминном с помощью спектрофотометра ПЭ-5400в (НПО «Экрос», Россия). При этом проводили два параллельных измерения. Равновесную концентрацию сульфид-ионов определяли по результатам «холостого» опыта – модельного раствора той же кон-

Таблица 2. Сорбция сульфид-ионов на фильтрующих материалах

$C_{S^{2-}}^{\text{исх.}}, \text{ мг/дм}^3$	$C_{S^{2-}}^{\text{равн.}}, \text{ мг/дм}^3$	МФО-47		Новый фильтрующий материал	
		$C_{S^{2-}}^{\text{кон.}}, \text{ мг/дм}^3$	СОЕ, мг/г	$C_{S^{2-}}^{\text{кон.}}, \text{ мг/дм}^3$	СОЕ, мг/г
0,10	0,015±0,002	0,011±0,002	0,002	0,007±0,001	0,004
0,30	0,20±0,02	0,13±0,02	0,035	0,011±0,002	0,095
0,40	0,37±0,02	0,22±0,02	0,078	0,012±0,002	0,178
0,80	0,69±0,04	0,38±0,02	0,154	0,024±0,003	0,333
1,0	0,90±0,05	0,57±0,03	0,164	0,036±0,003	0,431
1,2	1,17±0,06	0,78±0,04	0,195	0,097±0,010	0,536

центрации, но без сорбента для учета потерь S^{2-} за счет улетучивания сероводорода. Статическую обменную емкость рассчитывали по уравнению:

$$\text{СОЕ} = V_{\text{раств.}} (C_{\text{равн.}} - C_{\text{кон.}}) / m_{\text{сорб.}}$$

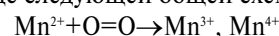
где СОЕ – статическая обменная ёмкость; $V_{\text{раств.}}$ – объём раствора, дм³; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация S^{2-} , мг/дм³; $C_{\text{кон.}}$ – концентрация S^{2-} в растворе после проведения сорбции, мг/дм³; $m_{\text{сорб.}}$ – масса сорбента, г.

Из табл. 2 следует, что концентрация сероводорода в воде после сорбции Mn^{2+} на новом фильтрующем материале меньше, чем после сорбции на материале МФО-47 в 10...20 раз. Статическая обменная емкость нового фильтрующего материала больше соответствующего показателя, чем у материала МФО-47 в 2,0...2,7 раза.

Экспериментально было установлено, что смесь соединений марганца – Mn_2O_3 , MnO_2 обуславливает высокую каталитическую активность загрузки по отношению к различным солям железа, марганца и сероводороду, растворенным в воде.

Зародышами образования Mn_2O_3 , MnO_2 на поверхности горелой породы служат ионы Mn^{2+} , нейтрализующие центры $\equiv Si-O$. При формировании частиц MnO_2 на поверхности зёрен горелой породы двухзарядные катионы Mn^{2+} служат своеобразными химическими мостиками между алюмосиликатным каркасом и частицами диоксида марганца: $\equiv Si-O-Mn^{2+}-O_2Mn$. Мостиковые катионы Mn^{2+} входят во внешнюю обкладку его двойного электрического слоя. Тем самым через мостиковые катионы Mn^{2+} обеспечивается взаимодействие алюмосиликат – оксид. Это приводит к стабилизации высших форм окисления марганца.

Высокоактивный диоксид марганца, нанесённый на поверхность горелой породы, образует с растворимым в воде кислородом промежуточный комплекс $MnO_2 - O_2$. Реакцию окисления ионов сорбированным диоксидом марганца можно представить в виде следующей общей схемы:



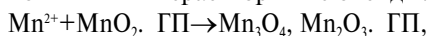
Активным участником в реакции окисления ионов Mn^{2+} нерастворимыми оксидами марганца являются анион-радикалы кислорода O^{2-} , образу-

Таблица 3. Пробы скважинных вод с использованием созданного фильтрующего материала

Определяемый показатель	Результат анализа до/после очистки	ПДК, СанПин 2.1.4.1074-01	Погрешность анализа, %	Нормативная документация
Вода предприятия ООО «Мажор+», г. Томск				
pH	6,65/6,65	6...9	±0,2	ПНДФ 14.1:2.4.121-97
Жёсткость общая, °Ж	9,07/0,10	7,0	±0,05	ГОСТ Р 52407-2005
Железо общее, мг/дм³	67,12/0,05	0,3	±17,5	ГОСТ 4011-72
Марганец (II), мг/дм³	2,35/0,04	0,1	±17,5	ГОСТ 4974-72
Перманганатная окисляемость, мг O/дм³	8,5/0,6	5,0	±30,0	ПНДФ 14.1:4.154-99
Сероводород, мг/дм³	0,52/0,02	0,05	±25	РД 52.24.45-95
Вода пос. Кисловка, Томский район				
pH	7,65/7,67	6...9	±0,2	ПНДФ 14.1:2.4.121-97
Железо общее, мг/дм³	1,5/0,1	0,3	±17,5	ГОСТ 4011-72
Марганец (II), мг/дм³	0,04/0,04	0,1	±17,5	ГОСТ 4974-72
Перманганатная окисляемость, мг O/дм³	3,6/0,6	5,0	±30,0	ПНДФ 14.1:4.154-99
Сероводород, мг/дм³	2,10/0,04	0,05	±25,0	РД 52.24.45-95
Вода с ул. Нижне-Луговая, г. Томск				
pH	6,45/7,10	6...9	±0,2	ПНДФ 14.1:2.4.121-97
Железо общее, мг/дм³	16,54/0,18	0,3	±17,5	ГОСТ 4011-72
Марганец (II), мг/дм³	9,59/0,03	0,1	±17,5	ГОСТ 4974-72
Перманганатная окисляемость, мг O/дм³	3,63/1,02	5,0	±30,0	ПНДФ 14.1:4.154-99
Сероводород, мг/дм³	0,23/0,03	0,05	±25,0	РД 52.24.45-95

щиеся на поверхности катализатора при сорбции молекул кислорода.

В работе [12] указывалось, что сорбированный на поверхности зёрен загрузки диоксид марганца и сам действует как окислитель, переводя растворимые ионы Mn^{2+} в нерастворимые оксиды:



где GP – горелая порода.

Оксид Mn_2O_3 также обладает окислительными свойствами, и не исключено, что его роль весома при окислении Mn^{2+} .

Ниже, в табл. 3, приведены результаты эксплуатационных испытаний нового фильтрующего материала.

Основным преимуществом способа является получение гидроксида марганца и прочно закреплённых оксидных соединений марганца на поверхности фильтрующей среды при комнатной температуре. В качестве основы фильтрующей зернистой загрузки могут быть использованы «горелая порода», кварцевый песок, доломит, керамзит или другие материалы, разрешенные к применению и имеющие гигиеническое заключение о пригодности для питьевых нужд.

Полученные оксидные соединения марганца на поверхности фильтрующей загрузки вступают во взаимодействие с соединениями марганца и железа, растворёнными в воде, с образованием нерастворимых соединений, которые осаждаются на поверхности загрузки. Значительным преимуществом по отношению к известным сорбентам *Manganese Greensand* и МФО-47 является, то, что оксиды Mn_2O_3 , MnO_2 и гидроксид $Mn(OH)_2$, полученные на поверхности зернистого материала, горелой породы, могут без предварительной обработки перманганатом калия эффективно удалять из воды железо, марганец и сероводород, что подтверждено результатами эксплуатационных испытаний, табл. 3–5. Как

видно из результатов эксплуатационных испытаний, оксиды Mn_2O_3 , MnO_2 и гидроксид $Mn(OH)_2$, полученные на поверхности природного материала, позволили снизить содержание растворённых в воде соединений железа, марганца и сероводорода в 10...15 раз.

Выводы

Получен фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода, который содержит в качестве основы местный зернистый материал природного происхождения – горелую породу Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» Кемеровской области.

Установлено, что на поверхности основы образован каталитически активный слой, содержащий смесь гидроксида марганца $Mn(OH)_2$ и оксидов марганца Mn_2O_3 и MnO_2 .

Показано, что концентрация сероводорода после сорбции на новом фильтрующем материале меньше, чем после сорбции на материале МФО-47 в 10...20 раз. Статическая обменная ёмкость больше соответствующего показателя для материала МФО-47 в 2,0...2,7 раза. Оксиды Mn_2O_3 , MnO_2 и гидроксид $Mn(OH)_2$, полученный на поверхности горелой породы, позволяет без предварительной обработки фильтрующего материала раствором перманганата калия удалять из воды не только железо и марганец, но и сероводород, что является преимуществом по отношению к фильтрующему материалу импортного производства *Manganese Greensand*.

Работа проведена в рамках выполнения областной целевой программы «Развитие инновационной деятельности в Томской области на 2009–2010 годы» по проекту «Выполнение прикладных НИР по развитию деятельности офиса коммерциализации ИФПМ СО РАН по подготовке разработок, технологий в области новых материалов и нанотехнологий для передачи в высокотехнологичные секторы экономики».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
2. ГН 2.2.5.1315-03. Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
3. ГН 2.1.5.2280-07. Гигиенические нормативы. Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
4. Фильтрующий материал для очистки воды от марганца и железа, способ его получения и способ очистки воды от марганца и железа: пат. 2275335 Рос. Федерация. № 2004119351/15; заявл. 24.06.2004; опубл. 20.12.2005, Бюл. № 12. – 7 с.
5. Губайдулина Т.А., Мельников А.Г. Зернистый каталитически активный материал для очистки питьевой воды от железа и марганца // Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды IX Междунар. научно-практ. конф. – г. Кемерово, 16–17 мая 2006. – Кемерово, 2006. – С. 204–206.
6. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. – М. Высшая школа, 1975. – 670 с.
7. РД 52.24.450-95. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов в водах фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиаминном.
8. ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97. (Изд. 2004 г.). Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом.
9. ГОСТ Р 51641-2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия.
10. ГОСТ 8735-88. Песок для строительных работ. Методы испытаний.
11. ПНДФ 14.1:4.154-99. (Изд. 2004 г.). Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом.
12. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А. Получение и свойства клиноптилолита // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30. – № 2. – С. 159–170.
13. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: МГУ, 1996. – 681 с.
14. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 301 с.

Поступила 05.05.2011 г.