

УДК 66.081+544.47+628.161

ОЧИСТКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТА-КАТАЛИЗАТОРА

**А.В. Мамченко, О.А. Савченко,
Н.Н. Чернова, И.В. Якупова**

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

Поступила 27. 02. 2012 г.

Природные подземные воды часто содержат ионы марганца в таком количестве, что вода становится опасной для здоровья человека. Разработана технология получения сорбента-катализатора на основе оксидно-карбонатной марганцевой руды Никопольского месторождения (Украина). Определены условия применения данного материала для очистки подземной воды с высоким содержанием марганца.

Ключевые слова: водоочистка, влияние рН, деманганация, сорбент, удаление марганца.

Введение. В Украине централизованным водоснабжением обеспечено около 80 % населения. В питьевой воде, наравне с другими показателями ее качества (органолептическими, микробиологическими), регламентируется содержание химических загрязняющих веществ, цветных и тяжелых металлов, в частности таких, как железо и марганец, ионы которых способны образовывать с гуминовыми кислотами водорастворимые комплексные соединения, повышающие миграционную способность этих ионов в системе вода – донные отложения. Их содержание в воде р. Днепр, который является основным источником водоснабжения в Украине, превышает предельно-допустимые концентрации ($[Fe] < 0,3$, $[Mn] < 0,1$ мг/дм³), установленные санитарно-гигиеническими нормативами в летне-весенний период, характеризующийся бурным цветением водорослей, в несколько раз [1, 2].

Большинство существующих станций водоподготовки работают по упрощенной технологии обработки питьевой воды: коагуляция – механическое фильтрование (фильтры грубой очистки, фильтры тонкой очистки насыпные или барабанные) – обеззараживание (чаще всего хлори-

© А.В. МАМЧЕНКО, О.А. САВЧЕНКО, Н.Н. ЧЕРНОВА, И.В. ЯКУПОВА, 2012

рование). Однако ни одна из этих стадий водоподготовки не обеспечивает полного удаления ионов марганца из исходной воды.

В подземных водах, которые используются в децентрализованном и централизованном водоснабжении, концентрация ионов марганца зачастую превышает нормативы в несколько раз.

Несмотря на то, что наличие марганца необходимо для жизнедеятельности человека [3], его повышенное содержание в воде существенно влияет на здоровье человека. Так, марганец неблагоприятно воздействует на высшую нервную систему человека. Его накопление в организме приводит к состоянию, известному как манганизм, который во многом подобен болезни Паркинсона [3 – 5].

Одним из наиболее перспективных методов очистки воды от соединений марганца в настоящее время считается метод, совмещающий химические и физические составляющие процессов очистки воды, а именно фильтрование через зернистые загрузки, имеющие каталитические свойства [6 – 10]. Химическая сущность процесса заключается в том, что ионы двухвалентного марганца, которые содержатся в исходной воде, окисляются растворенным кислородом воздуха в присутствии катализатора, переходят в нерастворимые соединения марганца и удаляются слоем загрузки. Катализаторами окисления Mn(II) являются, как известно [11, 12], высшие оксиды марганца Mn_3O_4 , MnO_2 . Такие материалы, получившие название модифицированных загрузок (Birm, Greensand, Filox, Rurolox и др), находят широкое применение при очистке воды в фильтрах разного типа. Существующий в Украине рынок сорбентов-катализаторов представлен импортными марками и характеризуется довольно высокой ценой, которая усложняет их применение в процессах водоподготовки. Таким образом, рынок материалов априори заполнен, при этом де-факто недоступен, более того, блокирует продвижение отечественной продукции. Поэтому задача по разработке материалов на основе природного отечественного сырья является актуальной.

Украина обладает значительными запасами природного минерального сырья, подходящего для производства фильтрующих загрузок. Среди них можно выделить доломит, клиноптилолит и др. В ИКХХВ НАН Украины разработан способ очистки воды от ионов марганца с использованием модифицированного клиноптилолита [9, 10], который является природным сырьем, что предопределяет его низкую стоимость. Однако для его эффективного использования требуется периодическая регенерация раствором перманганата калия. Для устранения этого недостатка в [13, 14] предложен способ получения сорбента-катализатора, который, по предварительным данным, для восстановления своей емкости по соединениям марганца не требует применения химических реагентов. В качестве сырья

использована обогащенная марганцевая оксидно-карбонатная руда (ОМОКР) Никопольского месторождения (Днепропетровская область).

В связи с изложенным осуществлены опытно-технологические испытания применения сорбента-катализатора для очистки природной воды действующей скважины от соединений марганца. Кроме того, для интерпретации технологических данных необходимо было провести всесторонние физико-химические исследования такого материала.

Методика эксперимента. Сорбент-катализатор представляет собой ОМОКР, обожженную и модифицированную солями марганца. Исследование морфологии поверхности образцов этой руды, а также сорбентов известных торговых марок проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6060LA. Структурные характеристики материалов исследовали методом адсорбционной порометрии по сорбции азота при температуре его кипения 77К.

Технологические характеристики использования сорбента-катализатора для удаления соединений марганца из воды изучали на действующей скважине частного предприятия в с. Русанов Киевской области.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показана поверхность образцов ОМОКР разных стадий модификации. Из рис. 1, б видно, что стадия обжига способствует активации поверхности ОМОКР за счет разложения карбонатов марганца до оксидов, растрескивания существовавших и образования новых пор.

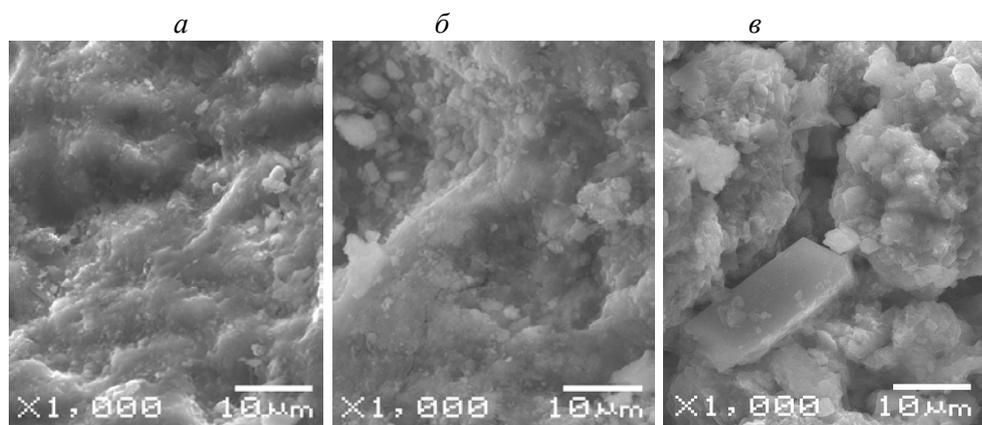


Рис. 1. Поверхность оксидно-карбонатной марганцевой руды после стадий модификации: а – сырая, б – обожжённая руда; в – сорбент-катализатор.

Оксиды марганца, находящиеся в структуре подложки, в процессе химического взаимодействия с раствором перманганата калия окисля-

ются до MnO_2 и являются центрами зародышеобразования, обеспечивая прочную адгезию растущего кристалла с минеральной подложкой. Наличие развитой поверхности и центров кристаллизации в насыщенных растворах создает условия для роста крупных агрегатов. На рис. 1, *в* показаны крупные друзы с развитой поверхностью, являющиеся трехмерными кристаллами.

Морфология поверхности образцов сорбентов-катализаторов (торговых марок), полученных методом сканирующей микроскопии, представлена на рис. 2. Согласно данным, полученным указанным методом, а также лабораторных испытаний механической прочности и химической стойкости сорбентов-катализаторов наиболее вероятны два механизма связи подложка – кристалл – среда. Для подложек на основе оксидно-карбонатной марганцевой руды наиболее вероятным является механизм Странского-Крастанова, который характеризуется хорошей адгезией первого монослоя с подложкой и слабой адгезией с ней трехмерных агрегатов типа друз.

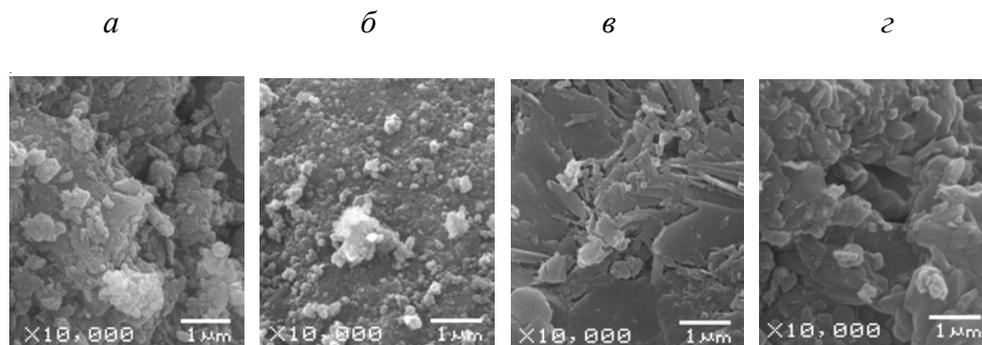


Рис. 2. Поверхность мезопор образцов сорбентов-катализаторов Pyrolox (*а*), Greensand (*б*), MTM (*в*), Birm (*г*).

Результаты исследования структурных характеристик материалов методом адсорбционной порометрии по сорбции азота представлены в табл. 1, рис. 3.

Как видно из рис. 3, все кривые имеют петлю гистерезиса IV типа, которая характерна для минеральных мезопористых сорбентов с щелевидными порами [15, 16]. Такой тип петли гистерезиса позволяет также рассчитать удельную поверхность образца и оценить распределение пор по размерам [15, 17]. Объемные характеристики материалов были измерены двумя методами – ВЖН и DFT, которые дали хорошую сходимость результатов. Для обработки экспериментальных данных использовали метод DFT.

Величину удельной поверхности определяли с использованием уравнения БЭТ для полимолекулярной адсорбции пара. На основе классической теории процессов адсорбции и десорбции по зависимостям $V(P/P_0)$ вычислены дифференциальные распределения объема и площади пор с радиусами R в определенном диапазоне.

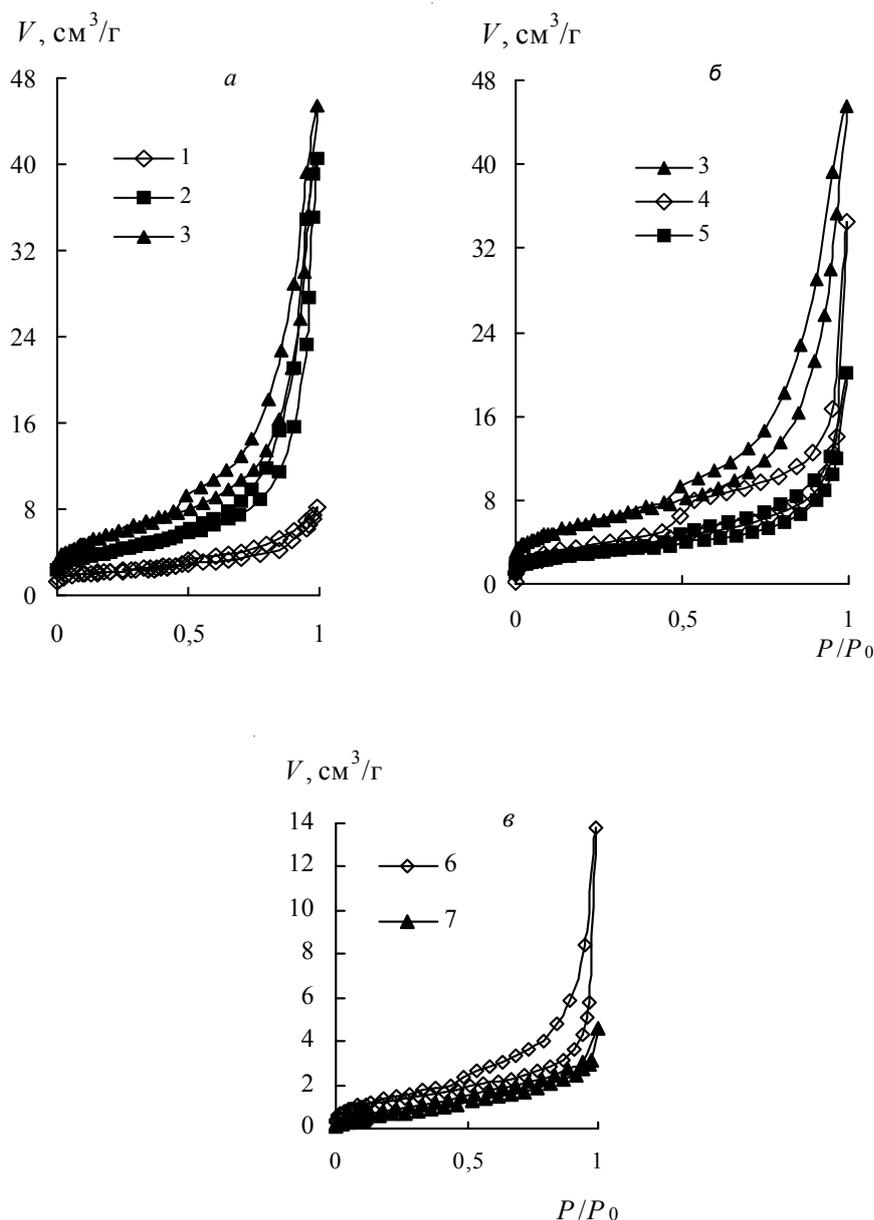


Рис. 3. Изотермы адсорбции – десорбции азота при температуре его кипения 77 К на образцах: а – ОМОКР (1 – сырая; 2 – обожжённая; 3 – модифицированная (сорбент-катализатор)); б, в – сорбенты-катализаторы Birm (4), Pyrolox(5), MTM (6), Greensand (7).

Таблица 1. Удельная поверхность, общий объем и радиус пор сорбентов, измеренных методом эталонной порометрии по сорбции азота

Материал	Общий объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Радиус пор, на которые приходится максимальный объем порового пространства, нм
Оксидно-карбонатная марганцевая руда	12,78·10 ⁻³	8,03	2,65
То же (обожженная)	62,96·10 ⁻³	13,92	5,45 – 8,95; 13,2 – 13,6
Сорбент-катализатор на основе оксидно-карбонатной марганцевой руды	70,32·10 ⁻³	19,74	2,65
Birm	53,37·10 ⁻³	10,96	2,74
Purolox	31,14·10 ⁻³	9,99	2,65
MTM	21,32·10 ⁻³	4,42	2,55 – 2,65
Greensand	7,18·10 ⁻³	2,76	2,45

Как видно из рис. 3, для исследуемых образцов оксидно-карбонатной марганцевой руды при стадийной модификации наблюдается эволюция петли гистерезиса. Известно, что термическая обработка руды способствует активации поверхности [18, 19]. Для марганцевых карбонатных руд это объясняется разложением $MnCO_3$ до оксидов металла и CO_2 , а также растрескиванием породы при выделении адсорбционной воды [20] и резкого охлаждения материала после обжига.

После химической модификации обожженной оксидно-карбонатной марганцевой руды раствором солей марганца оксиды Mn^{2+} и Mn^{3+} окислились до Mn^{4+} . При этом каталитическая пленка оказалась тесно связана со структурой подложки, а новообразованный MnO_2 способствовал увеличению площади поверхности и объема мезопор. Эффект образования новой структуры заметен по смещению начала петли гистерезиса из области 0,45 – 0,50 P/P_0 в область 0,1 P/P_0 . Кроме того, это смещение характеризует появление узких пор.

На рис. 3, б, г представлены изотермы образцов сорбентов Purolox, Birm, MTM и Greensand, содержащих в качестве каталитического агента кристаллическую пленку MnO_2 . Начало петли гистерезиса в сравниваемых материалах колеблется в небольших пределах и находится в области 0,1 P/P_0 . При модификации поверхности в условиях роста кристаллов

важную роль играют объем и радиус пор. В порах небольшого размера (микро- и граничных с ними мезопорах) рост кристаллов ограничен пространственным фактором; приоритет имеет процесс, протекающий на поверхности крупных мезопор [20]. Это подтверждается тем, что у всех представленных для сравнения образцов можно наблюдать наличие узких длинных пор в диапазоне значений давления от 0,1 до 0,45 P/P_0 .

Анализ изотерм адсорбции – десорбции на различных сорбентах, а также результатов, полученных методом сканирующей микроскопии, показывает, что нанесенная в процессе модификации каталитическая пленка прочно удерживается на поверхности оксидно-карбонатной марганцевой руды за счет наличия центров кристаллообразования. Существование свободного пространства мезопор с радиусом 2,45 – 2,75 нм, которое необходимо для эффективного роста кристаллов оксидов марганца, объясняется теорией массовой кристаллизации.

Подтверждена зависимость эффективности катализа от параметров структурного преобразования поверхности. Образец сорбента-катализатора на основе ОМОКР, на поверхности которого локализованы крупные друзы кристаллов, обладает наибольшей эффективностью. Гомологический ряд активности (при деманганаии в водных средах исследованных образцов сорбентов-катализаторов) следующий: сорбент-катализатор > Pyrolax > Greensand > Birm > МТМ. Таким образом, активность зависит от типа, размерности, формы и плотности упаковки зерен кристаллов, и не зависит от удельной поверхности и удельного объема пор фильтрующих материалов (см. табл. 1) [19].

Применение сорбента-катализатора на основе оксидно-карбонатной марганцевой руды для очистки воды от соединений марганца было проверено на действующей скважине, глубина которой составляет 17 м (табл. 2).

Таблица 2. Результаты анализа воды из скважины

Вода	рН	Fe _{общ}	Mn	SO ₄ ⁻	Нитраты	Т, °С
		мг/ дм ³				
Скважина (с. Русанов, Киевская обл.)	7,60±0,2	9,5±0,5	0,66±0,06	≤ 4	0,4±0,1	11±2

Система очистки воды из скважины представляла собой следующую технологическую схему: скважина – насос I – фильтр – резервуар – насос II. Подачу воды из скважины на фильтр (безнапорная фильтрующая колонна, загруженная гравием) осуществляли насосом I, после

чего вода самотеком поступала в резервуар (объемом 1 м³). Затем насосом II воду подавали в водораспределительную сеть. Однако данная система обеспечивала полное удаление только железа. Методология проверки эффективности изучаемого фильтрующего материала для удаления марганца базировалась на технологической возможности его внедрения в существующую систему очистки воды. Установка для удаления марганца (рис. 4), загруженная сорбентом-катализатором, была смонтирована после насоса II. Воду из резервуара насосом II подавали на фильтр через эжектор, в котором происходило насыщение воды кислородом воздуха, и сепарационную колонну, в которой вода перемешивалась с кислородом. Линейная скорость фильтрации ограничивалась пропускной способностью эжектора и составляла 2,83 м/ч. Объемная скорость фильтрования – 110 ± 10 дм³/ч. Высота фильтрационной колонны – 0,8, диаметр – 0,18, высота слоя сорбента-катализатора – 0,56 м.

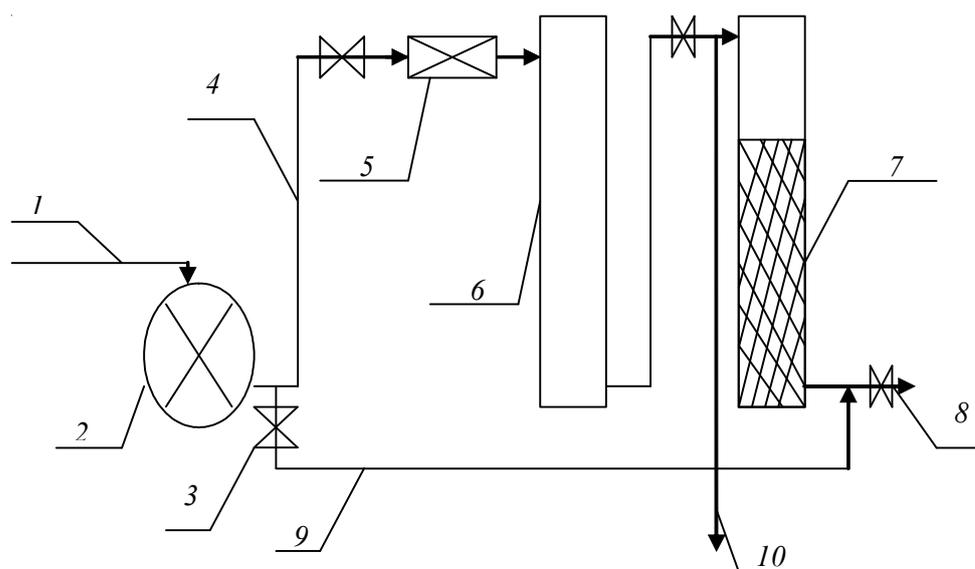


Рис. 4. Схема установки деманганации воды: 1 – подача воды из резервуара; 2 – насос II; 3 – вентили; 4 – трубопровод подачи воды на эжектор и сепаратор; 5 – эжектор; 6 – сепаратор; 7 – фильтр, загруженный сорбентом-катализатором; 8 – выход очищенной воды; 9 – трубопровод подачи воды на обратную промывку фильтра; 10 – слив воды после промывки.

Результаты очистки исходной воды на фильтре, загруженном сорбентом-катализатором (рис. 5), свидетельствуют об изменении концентрации марганца в очищенной воде в зависимости от объема очищенной воды ($V_{об}$)

(рис. 5, а) и от отношения $V_{об} / V_c$ (рис. 5, б). Пунктиром обозначена ПДК марганца ($0,1 \text{ мг/дм}^3$) в питьевой воде. На кривой, описывающей изменение концентрации марганца в очищенной воде, присутствуют два пика, соответствующие концентрации марганца $\sim 0,078 \text{ мг/дм}^3$ при объемах очищенной воды 7000 и 14000 дм^3 .

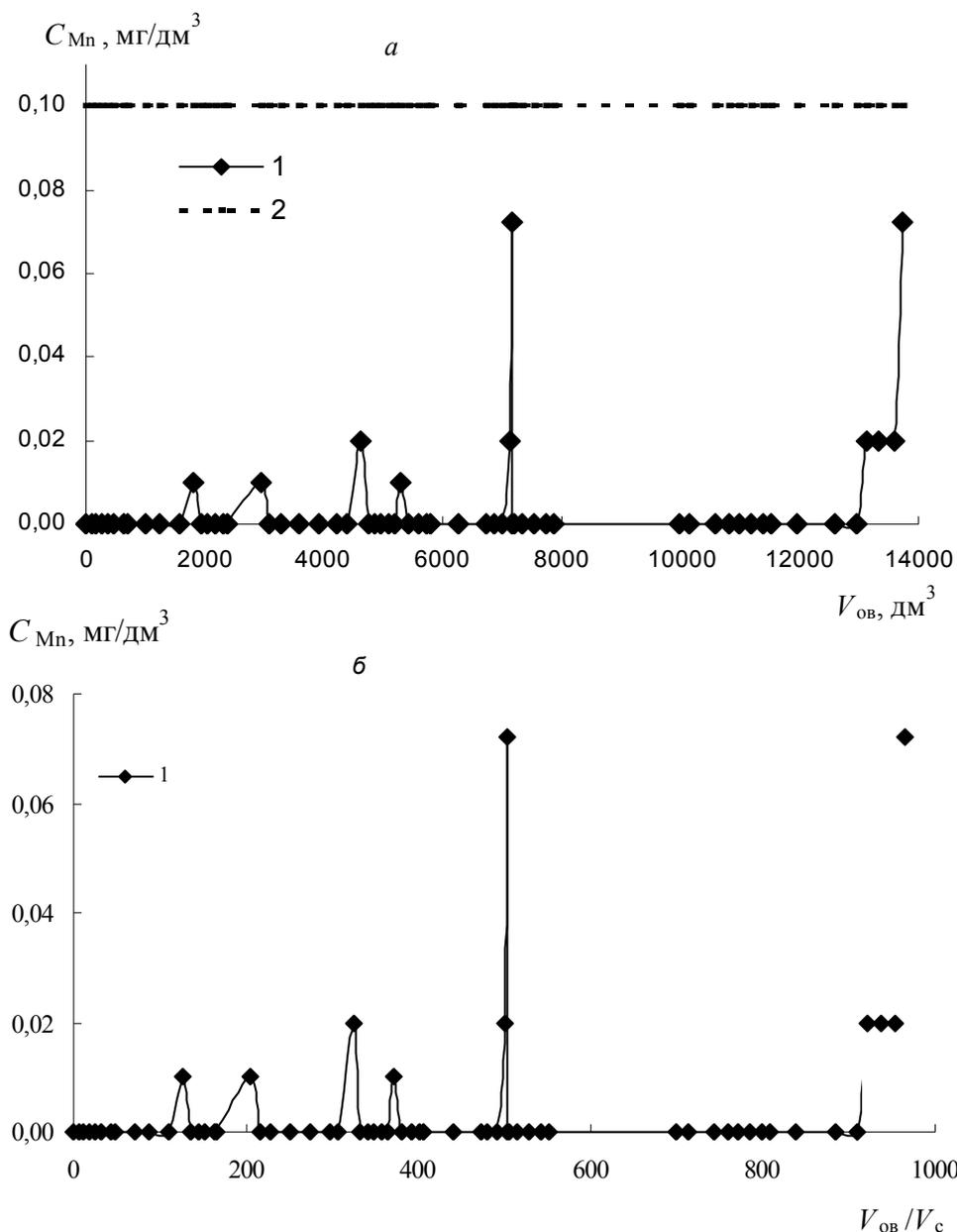


Рис. 5. Изменение концентрации марганца в очищенной воде в зависимости от $V_{об}$ (а), $V_{об}/V_c$ (б). 1 – содержание марганца в очищенной воде; 2 – ПДК марганца в питьевой воде.

Таким образом, объем очищенной воды в течение каждого фильтроцикла составлял 7000 дм³ при его продолжительности 65 ± 3 ч. Концентрация марганца в очищенной воде, составляющая 0,078 мг/дм³, была принята проскоковой и фильтр отключали из режима очистки воды. Восстановление фильтрующей загрузки проводили обратной промывкой исходной водой при скорости потока 300 дм³/ч в течение 30 мин.

В работах [9, 10, 21] представлены результаты исследования очистки воды скважины от марганца сорбентами-катализаторами на основе клиноптилолита (ИКХХВ НАН Украины), Klinoptil-Mn (Словакия), Birm (США), Greensand (США). Показано, что для восстановления рабочей способности этих фильтрующих загрузок требуется регенерация раствором перманганата калия.

Выводы. В реальных условиях проверена возможность использования сорбента-катализатора, синтезированного на основе оксидно-карбонатной марганцевой руды [13, 14], для очистки воды от соединений марганца. Преимуществом данного сорбента является восстановление его рабочей способности без применения химических реагентов.

Авторы выражают глубокую благодарность В.Т. Остапенко и Н.Н. Кию за помощь в наладке оборудования при проведении опытно-технологических испытаний.

Резюме. Природні підземні води часто містять іони марганцю в такій кількості, що вода є небезпечною для здоров'я людини. Розроблено технологію одержання сорбенту-катализатора на основі оксидно-карбонатної марганцевої руди Нікопольського родовища (Україна). Визначено умови застосування такого матеріалу для очищення підземної води з високим вмістом марганцю.

A.V. Mamchenko, O.A. Savchenko, N.N. Chernova, I.V. Yakupova

MANGANESE REMOVAL FROM GROUNDWATER BY NATURAL SORBENT-CATALYST

Summary

Natural ground water often contain increased concentration of manganese ions in an amount such that the water is dangerous to human health. The technology of producing of filtration medium based on natural manganese ores (Nikopol, Ukraine) was developed. The conditions for the use of such material for the purification of ground water with high content of manganese are investigated.

Список использованной литературы

- [1] *Государственные санитарные правила и нормы "Вода питьевая. Гигиенические требования к качеству воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения"*. – Утв. МОЗ Украины, 23.12.96, № 383.
- [2] *Третьяков О.В., Пономаренко Р.В.* // Проблемы надзвичайних ситуацій. /Зб. наук. праць. – Харків, 2008.– № 8 – С. 207 – 214.
- [3] *Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С.* Микроэлементозы человека. – М.: Медицина, 1991 – 496 с.
- [4] *Sistrunk C., Ross M.K., Filipov N.M.* // Environ. Technol. and Pharmacol.– 2007.– № 23.– P. 286 – 296.
- [5] *Рябчиков Б. Е.* // Энергосбережение и водоподготовка.– 2005.– № 6.– С.5 – 10.
- [6] *Olsen P., Henke L.* // Water Cond. and Purif. – 1995. – **36**, N 5. – P. 40 – 45.
- [7] *Пестриков С.В., Исаева О.Ю., Сапожникова Е.Н.* // Инж. экология. – 2004. – № 4. – С.38– 45.
- [8] *Jodtowski A.* // Zesz. nauk. Bud. Plodz. – 1994. – N 43. – S. 167 – 190.
- [9] *Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И.* // Химия и технология воды. – 1997. – **19**, № 5. – С. 493 – 504.
- [10] *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А.* // Там же. – 2008. – **30**, № 2. – С. 159 – 170.
- [11] *Некрасов Б.В.* Курс общей химии. – М.: Госхимиздат, 1960. – С. 134.
- [12] *Graveland A., Heertjes P.H.* // Trans. Inst. Chem. Eng. – 1975. – N 3. – P. 154 – 164.
- [13] *TU У 24.6 – 05417348 – 011:2009.* Сорбент-катализатор для удаления ионов марганца и железа из воды. – Введ. 14.12.2009, № 05.03.02-07/80567.
- [14] *Пат. 84108 Украина, МПК В 01 J 20/02 С 02F 1/64* / В.В. Гончарук, О.В. Мамченко, М.М. Кий, Л.Г. Чернова, I.B. Мисочка. – Оpubл. 10.09.2008, Бюл. № 17.
- [15] *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – 2-е изд./ Пер.с англ. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
- [16] *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
- [17] *Борисов С. Ф.* Межфазная граница газ – твердое тело: структура, модели, методы исследования /Учеб. пособие. – Екатеринбург, 2001. – 305 с.
- [18] *Технологическая оценка минерального сырья. Нерудное сырье: Справочник* / Под ред. П.Е.Остапенко. – М.: Недра, 1995. – 507 с.
- [19] *Мамченко А.В., Кий Н.Н., Чернова Л.Г., Мисочка И.В.* // Химия и технология воды. – 2008. – **30**, №3. – С. 347 – 357.
- [20] *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. – Киев: Гос. изд-во техн. лит-ры Украины, 1951. – 688 с.
- [21] *Varloikova D., Plansky J.* //Int. Symp. on Water Management and Hydraulic Eng. (Ohrid, Makedonia, 1–5 September, 2009). – Ohrid, 2009. – P. 499 – 507.