

О.М. КВАРТЕНКО, кандидат технічних наук
Національний університет водного господарства і природокористування
(м. Рівне)

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД НА ФІЛЬТРАХ З РІЗНИМИ ТИПАМИ НАПОВНЮВАЧІВ

Наведено результати порівняльних досліджень знезалізнення агресивних слабокислих гідрокарбонатнокальцієвих підземних вод на засипках різних типів. Розглядаються інертні (кварцовий пісок) і каталітичні (Manganese Greensand (MGS), Birm) засипки. Отримані оптимальні параметри проведення процесу знезалізнення за різними технологічними схемами.

Ключові слова: каталітичні наповнювачі (MGS), Birm; сатуратор; фільтр з піщаною засипкою; індекси стабільності Ланжельє, Різнера; знезалізнення води.

Приведены результаты сравнительных исследований обезжелезивания агрессивных слабокислых гидрокарбонатнокальциевых подземных вод на загрузках различных типов. Рассматриваются инертные (кварцевый песок) и каталитические (Manganese Greensand (MGS), Birm) наполнители. Получены оптимальные параметры проведения процесса обезжелезивания по различным технологическим схемам.

Ключевые слова: каталитические наполнители (MGS), Birm; сатуратор; фильтр с песчаной загрузкой; индексы стабильности Ланжельє, Ризнера; обезжелезивание воды.

The results of studies on the processes of iron removal plants pilot ground water filters with different types of fillers: Catalytic – types of MGS and Birm and inert filter media – quartz sand. The changes in the Rizner index during the filtration cycle with different parameters of the filtration rate, water air relations pH leachate.

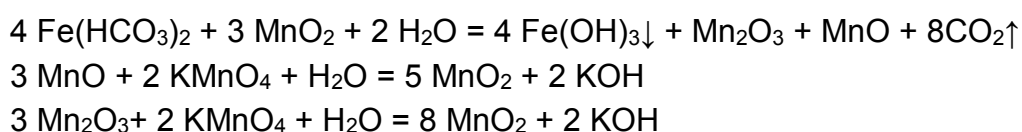
Keywords: catalytic fillers Manganese Greensand (MGS), Birm; saturator; filter sand filling; dex and stability Lanzhelye, Rizner; iron removal of water.

Останнім часом для проведення процесу знезалізнення на об'єктах з невеликою продуктивністю знайшли застосування напірні фільтри з каталітичними наповнювачами різних видів:

– подрібнений піролюзит, «чорний пісок», сульфовугілля і МЖФ (вітчизняні засипки);

– *Manganese Greensand (MGS), Birm, MTM* (закордонного виробництва).

Каталітичні наповнювачі, такі як подрібнений піролюзит $MnO_2 \cdot H_2O$, «чорний пісок» і сульфовугілля, вкриті оксидами марганцю, дозволяють вести процес фільтрування зі швидкістю 10 м/год при висоті шару наповнювача 1 м [1]. Механізм дії каталізатора заснований на здатності сполук марганцю порівняно легко змінювати валентний стан. Двовалентне залізо у вихідній воді окислюється вищими оксидами марганцю. Останні відновлюються до нижчих ступенів окислення, а далі знову окислюються до вищих оксидів розчиненим киснем і перманганатом калію:



«Чорний пісок» отримують шляхом обробки кварцового піску з розмірами частинок 0,5...1,2 мм 1% розчином перманганату калію та підлуженням до рН 8,5...9 розчином аміаку. Для обробки сульфовугілля використовують 10% розчин хлориду марганцю $MnCl_2$. Далі через нього фільтрують 1% розчин перманганату калію. Марганець витісняється зі структури наповнювача і осідає на поверхні вугілля у вигляді плівки.

Manganese Greensand («зелений пісок») – фільтруючий матеріал з мінералу глауконіту, який є продуктом вулканічного походження крейдового періоду. До складу глауконіту входять залізо, калій і алюмосилікати. Зерна наповнювача покриті оксидами марганцю. Розчинені у воді сполуки двовалентних заліза та марганцю окислюються при контакті з вищими оксидами марганцю на поверхні зерен *MGS*. Паралельно окислюється і сірководень до вільної сірки. Окислене залізо і марганець випадають в осад і разом із сіркою затримуються зернистою структурою *MGS*. Для відновлення окислювальної здатності каталізатора використовують періодичну або безперервну регенерацію розчином перманганату калію.

Вимоги до вихідної води: сумарний вміст заліза – до 15 мг/л; марганець – не більше 0,5 мг/л; розчинений сірководень – не більше 0,5 мг/л; водневий показник рН – не менше 6,8; тверді абразивні частки – відсутність; окисність перманганат на (ПО) – не більше 6,0 mgO_2/l .

Тиск води: мінімальний на вході у фільтр – 0,25 МПа; максимальний – 0,8 МПа.

Витрата перманганату калію (у перерахунку на суху речовину) на регенерацію 1 л наповнювача *MGS* становить 2...4 г.

Загальна тривалість процесу регенерації – 75...120 хвилин. Термін служби наповнювача MGS середовища 5-7 років, після чого потрібно перевантаження фільтра.

Birm – штучний цеоліт, вкритий оксидами марганцю і заліза у вигляді гранул чорного кольору. Він є ефективним і економічним фільтруючим матеріалом з каталітичними властивостями для видалення заліза при низьких і середніх концентраціях. Каталізатори, в основному оксиди марганцю, прискорюють процес окислення двовалентних заліза та марганцю розчиненим у воді киснем повітря. Головна перевага *Birm* в тому, що цей наповнювач не вимагає хімічних реагентів при регенерації. У процесі фільтрування також відбувається зниження каламутності та кольоровості.

Вимоги до вихідної води: сумарний вміст заліза – не більше 3 мг/л; розчинений сірководень – відсутність; рН – не менше 6,8 (при видаленні марганцю вище 8); вміст розчиненого кисню – на 15% більше концентрації заліза; ПО – не більше 3,0 мгО₂/л; вміст гідрокарбонатів – в 2 рази вище сумарного вмісту хлоридів і сульфатів.

Тиск води: мінімальний на вході у фільтр – 0,2 МПа; максимальний – 0,8 МПа.

Тривалість регенерації фільтруючого матеріалу: 40...60 хвилин.

До переваг таких фільтрів прийнято відносити: автоматичність їх виводу в режим регенерації та фільтрування, відсутність промивних насосів (промивка відбувається за рахунок насосного обладнання свердловин), відсутність регулюючих ємностей та насосних станцій другого підйому.

Недоліками можна вважати неможливість застосування фільтрів з каталітичними наповнювачами для знезалізнення слабокислих (рН < 6,8) з низьким лужним резервом підземних вод які містять сірководень, розчинні органічні та залізоорганічні сполуки. Велика вартість регенеруючого агента – перманганату калію; значна його витрата на одиницю обробленої води; складність в експлуатації; необхідність ліцензії на використання реагенту який відноситься до прекурсорів [2]. Значний тиск на вході до фільтрувального обладнання, що призводить до застосування високонапірних насосів першого підйому.

Метою роботи є порівняння роботи фільтрів на засипках різних типів. В якості досліджувальних засипок розглядаються як інертні (кварцовий пісок) так і каталітичні (*Manganese Greensand (MGS)*, *Birm*). Об'єктом дослідження виступали підземні води на яких базується водопостачання м. Корець Рівненської області. Параметри якості води наведені в таблиці 1. За допомогою визначення концентрації у воді агресивної вуглекислоти [4], була проведена оцінка стабільності води. Результати розрахунків наведені в табл.1, з яких можливо зробити висновок, що підземні води даного водозабору відносяться до агресивних.

Для оцінки ступеня агресивності води використовувались такі індекси:

– **«індекс насичення» – індекс Ланжельє** [4]:

$$I_L = \text{pH} - \text{pH}_s, \quad (1)$$

де pH_s – це pH рівноважного розчину, насиченого карбонатом кальцію.

Таблиця 1

Параметри якості води свердловин №1 та №2

Назва параметру	Fe, мг/л	pH	Лужність, мг-екв/л	Жорсткість, мг-екв/л	ПО, мгО ₂ /л	Ca ²⁺ , мг/л	Солевміст, мг/л	I_L	I_R
Свердловина 1	0,95...2,4	6,8...7,05	7,6...7,8	10	1,6...3,96	160	565...845	-0,305	7,41
Свердловина 2	0,53	6,75	6,6	6,2	1,5	128	505	-0,53	7,81

Для розрахунку pH_s І.Е.Апельциним складена номограма [4], за якою pH_s визначається як функція температури $f_1(t)$, вмісту кальцію $f_2(\text{Ca}^{2+})$, величини лужності $f_3(\text{Щ})$ і загального солевмісту $f_4(p)$:

$$\text{pH}_s = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(p) \quad (2)$$

При $I_L \geq 0$ на стінках трубопроводів починається відкладення карбонату кальцію. При $I_L < 0$ відбувається розчинення захисної карбонатної плівки та корозія стінок трубопроводів. Стабільна вода повинна мати $I_L \approx 0$.

– **індекс Різнера** (табл.2) [5,6]:

$$I_R = 2\text{pH}_s - \text{pH}. \quad (3)$$

Таблиця 2

Характеристика води по індексу Різнера [5,6]

Величина індексу Різнера	Характеристика води по відношенню до металу
4–5	Інтенсивне карбонатне відкладення
5–6	Слабке карбонатне відкладення
6–7	Близька до рівноваги
7–7,5	Слабка корозія
7,5–8,5	Інтенсивна корозія
>8,5	Недопустима корозія

Дослідження проводилось на пілотній установці (рис.1) за наступними технологічними схемами: а) сатуратор – піщаний фільтр; б) сатуратор – фільтри з завантаженням типу *Birm*; в) фільтр із завантаженням *Manganese Greensand* без застосування аерації.

Результати лабораторних досліджень

На першому етапі проводилися дослідження щодо можливості існуючого обладнання та завантаження *Manganese Greensand* знезалізнювати природні води свердловин №1 та №2. Пілотна установка працювала за технологічною схемою (рис.1).

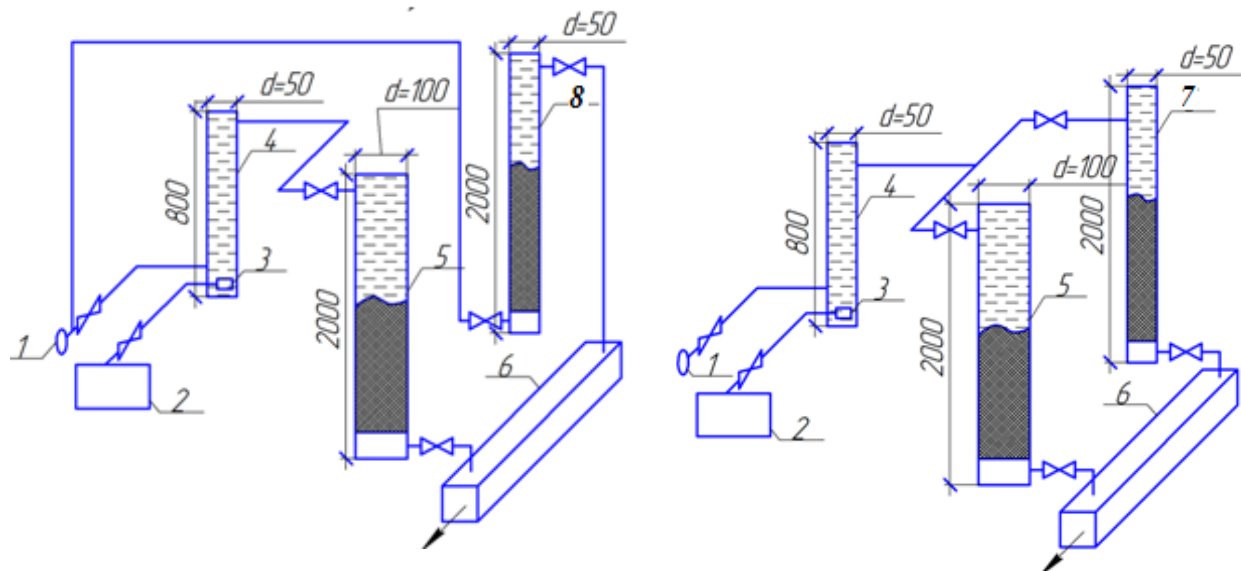


Рис.1. Схема пілотної установки. 1 – трубопровід вихідної води; 2 – компресор; 3 – насадка аератора; 4 – міні сатуратор; 5 – фільтр з піщаним завантаженням; 6 – канал збору промивної води; 7 – фільтр з завантаженням типу *Birm*; 8 – фільтр із завантаженням типу *Manganese Greensand*

Параметри якості вихідної води становили: $Fe = 0,95$ мг/л; $PO = 1,6$ мг O_2 /л; $pH = 7,17$; $H_2S = 0,41$ мг/л. Перед початком фільтроциклу було проведено регенерацію контактного завантаження. Після проведення регенерації установка була запущена у роботу із швидкістю фільтрування 10...12 м/год.

На рис. 2 наведені результати порівняльних досліджень ефективності знезалізнення протягом перших годин фільтроциклу каталітичного завантаження *Manganese Greensand* ($V = 12$ м/год), та кварцового піску ($V = 6$ м/год). При чому повітроводяне співвідношення для схеми із піском становило $< 1:1$. Ефект знезалізнення при цьому складав від 70 до 87% наприкінці п'ятої години від початку фільтроциклу. Як видно із рис.3 в перші години після проведення регенерації каталітичної засипки дещо знижується концентрація сірководню, тоді як концентрація легкоокислювальних органічних речовин збільшується.

Установка працювала без перерви біля 160 годин із швидкістю 8...10 м/год. Результати аналізів приведені на рис.4, свідчать що засипка досить ефективно видаляє сполуки заліза. Таким чином встановлено, що каталітична типу *Manganese Greensand* досить ефективна для знезалізнення підземних вод даного типу. Суттєвим недоліком цієї схеми є велика перевитрата перманганату калію, особливо при експлуатації свердловини №1 та необхідність ліцензії на придбання, зберігання та використання такого типу реагенту, який відноситься до прекурсорів [2].

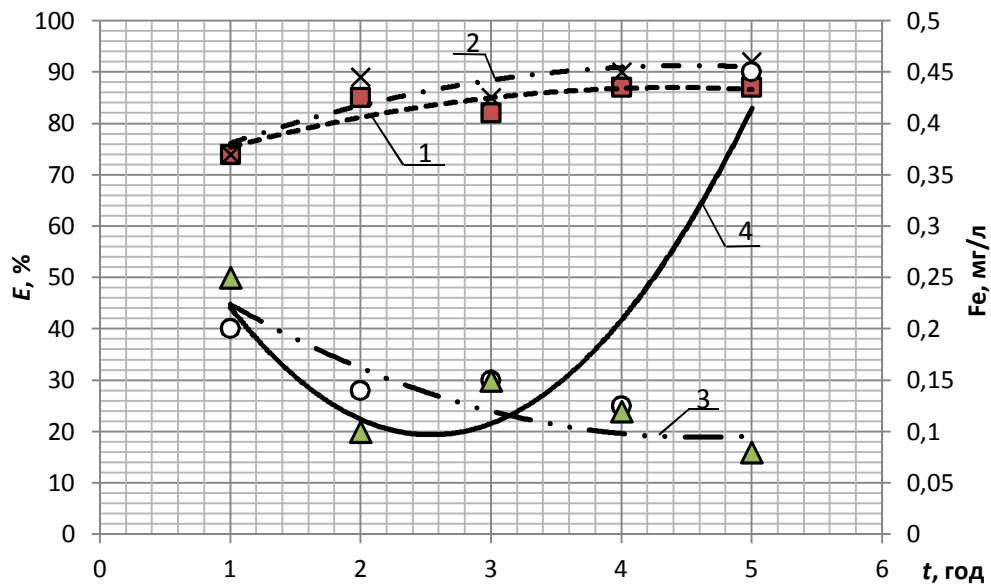


Рис.2. Ефективність незалізнення протягом 5 год фільтроциклу при каталітичному завантаженні та кварцовому піску:
 1 – ефективність незалізнення на засипці *Manganese Greensand*;
 2 – ефективність незалізнення на піщаній засипці; 3 – концентрація заліза після піщаної засипки; 4 – концентрація заліза після каталітичної засипки

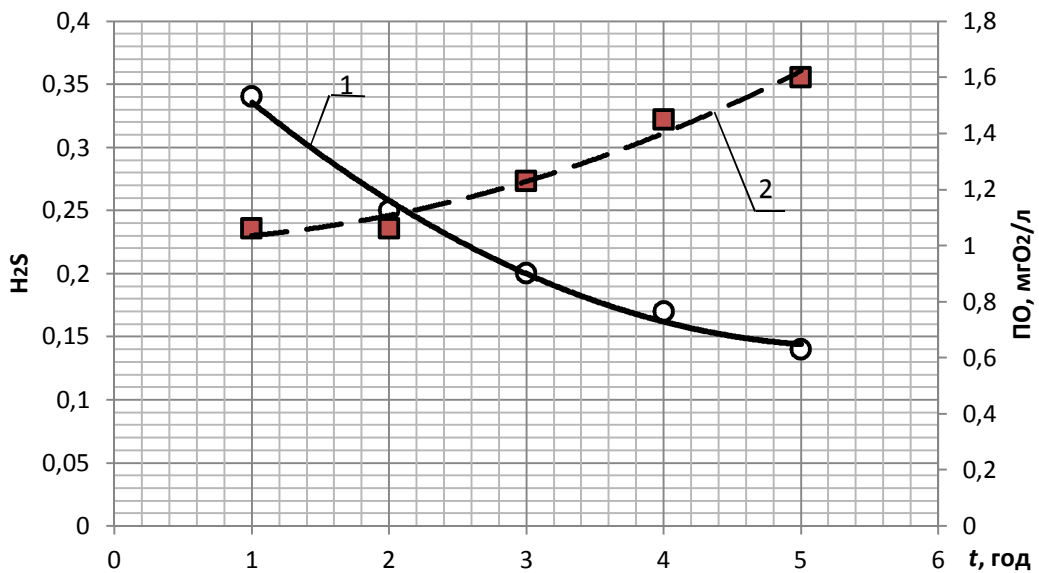


Рис.3. Зміна концентрацій сірководню та перманганатної окисності протягом 5 год фільтроциклу при каталітичному завантаженні *Manganese Greensand*:
 1 – вміст сірководню; 2 – перманганатна окисність

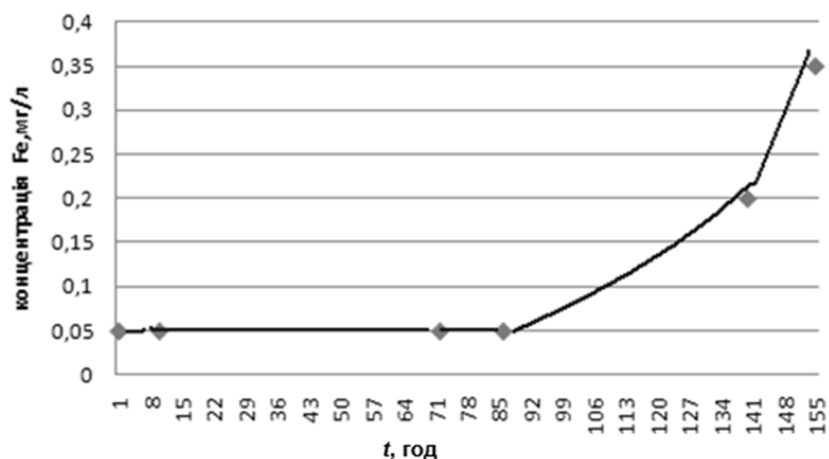


Рис.4. Зміна вмісту заліза протягом фільтроциклу при каталітичному завантаженні *Manganese Greensand*

На другому етапі проводилися дослідження щодо можливості використання схеми «спрощена аерація–фільтрування» через кварцевий пісок крупністю фракцій 1...2 мм, товщиною шару 1,1...1,2 м. Запрацювання завантаження відбувалося на протязі 3-4 діб. На цьому етапі для прискорення процесу «зарядки» фільтрування проводилося у так званому «сухому» режимі. На початку досліджень швидкість фільтрування трималась в межах 4 м/год. Параметри одного із фільтроциклів (9.08.11) наведені в таблиці 3, в якості вихідної виступали підземні води свердловини №1 (табл.1).

Таблиця 3

Параметри якості води протягом фільтроциклу(від 9.08.11)

Параметри якості води години	pH	Eh, мВ	Fe, мг/л	Щ, мг-екв/л	Ж, мг-екв/л	Ca ²⁺ , мг/л	Солевміст, мг/л	<i>I_l</i>	<i>I_R</i>
1	7,36...7,4	350	0,33	7,6	10	150	840	0,22	6,96
2	7,47	345	0,39	7,8	9,8	Не визн.	Не визн.	0,31	6,85
4	7,35	345	0,30	7,6	9,6	148	840	0,17	7,01
6	7,34	340	0,317	6,2	9,8	150	810	0,07	7,2
8	7,38	345	0,31	7,6	9,8	Не визн.	835	0,21	6,96
10	7,40	347	0,32	7,8	9,7	150	840	0,235	6,93

Із даних табл.2 видно, що протягом фільтроциклу параметри pH підвищуються на 0,3...0,4 одиниці у порівнянні із вихідною водою, що впливає на зменшення корозійної активності фільтрату. Для визначення параметрів індексів агресивності Ланжелє та Різнера крім значення pH визначались лужність, жорсткість, солевміст, концентрація кальцію. Розрахунки індексів проводилися за формулами (1-3) для всього періоду фільтроциклу. Як видно

із розрахунків індексів Ланжельє та Різнера, вода без введення додаткових стабілізуючих реагентів змінювала свої властивості від корозійних на вході в систему ($I_l = -0,305$; $I_R = 7,41$) на майже близькі до рівноваги ($I_l = 0,07...0,22$; $I_R = 6,85...7,07$) у фільтраті [4-7].

Таким чином, в результаті проведених досліджень на жорстких водах з високим лужним резервом із рівнем мінералізації більше за 500 мг/л, можливо зробити висновок, що при існуванні можливості підвищення величини рН вихідної води до 7,4...7,5 тільки за допомогою інтенсивної аерації для вод такого класу можливе забезпечення їх стабільного стану по відношенню до металу та бетону без введення додаткових лужних реагентів. Концентрація заліза при цьому практично заходиться в межах норми і становить 0,32...0,3 мг/л.

На третьому етапі проводилися порівняльні дослідження знезалізнення підземних вод на каталітичному завантаженні типу *Birm* та кварцовому піску (рис.5). Параметри вихідної води наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

Параметри якості води на третьому етапі досліджень

Назва параметру	Fe, мг/л	pH	Жорсткість, мг екв/л	Лужність, мг екв/л	Ca ²⁺ , мг/л
Величина	1,8	7,03	10,4	7,6	160

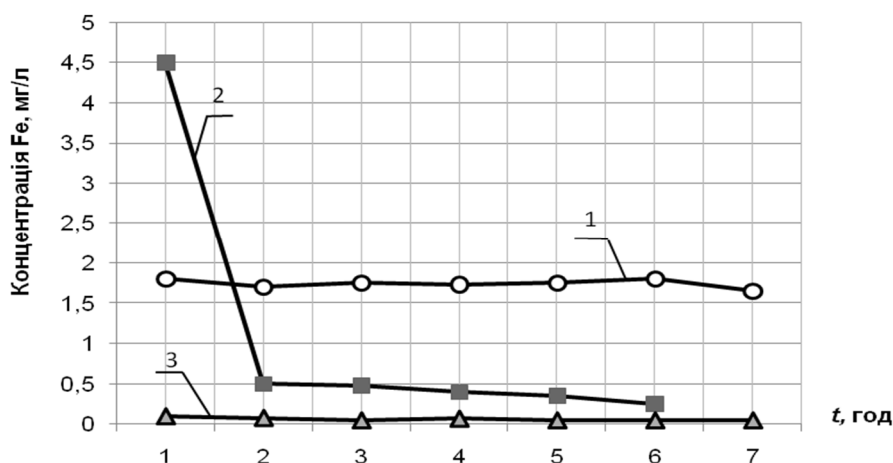


Рис.5. Результати порівняльних досліджень процесу знезалізнення підземних вод на каталітичному завантаженні типу *Birm* та кварцовому піску.

1 – вихідна вода; 2 – піщана засипка; 3 – каталітична засипка

Висота шару завантаження *Birm* складала 1,0 м, швидкість фільтрування $V_f = 10$ м/год. Швидкість фільтрування на кварцовому піску $V_f = 6$ м/год.

На рис. 6. наведено результати порівняльних досліджень декількох фільтроциклів де вивчався вплив зміни швидкості фільтрування та співвідношень водоповітряної суміші (вимірювалися об'ємним способом) на ефективність знезалізнення, рН та агресивність води.

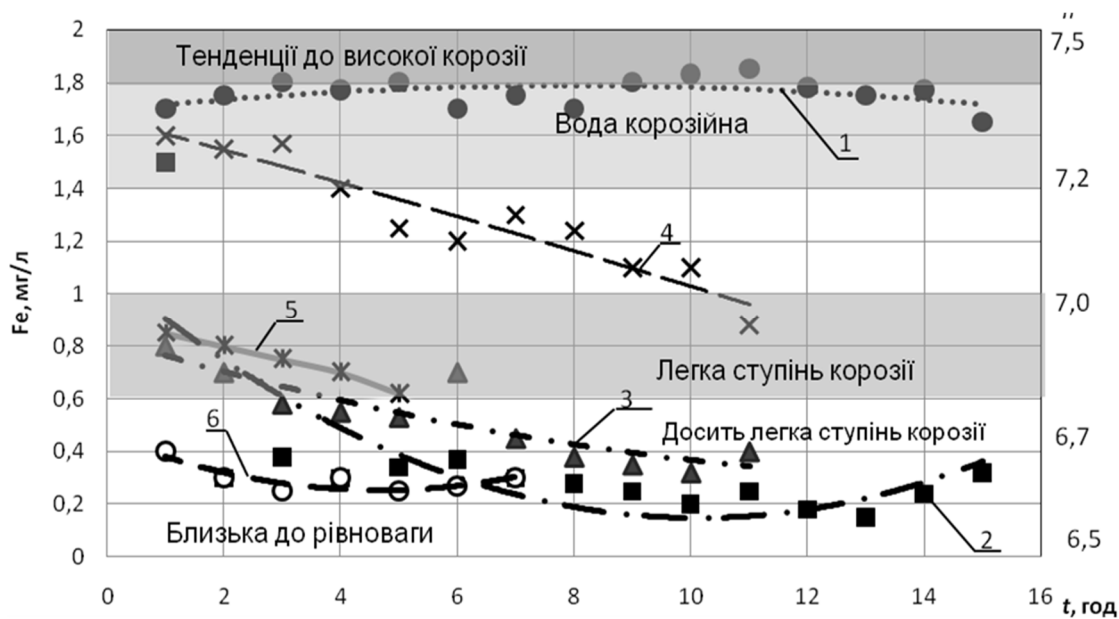
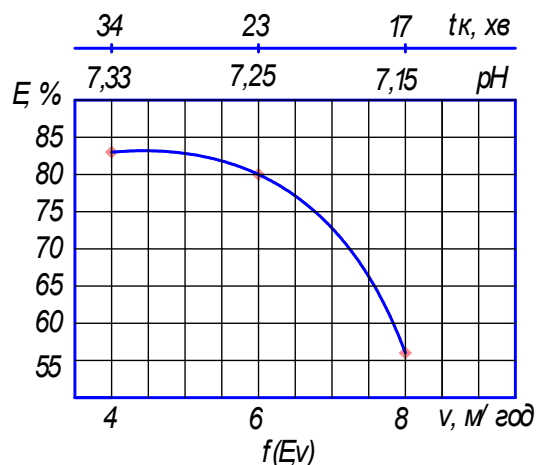
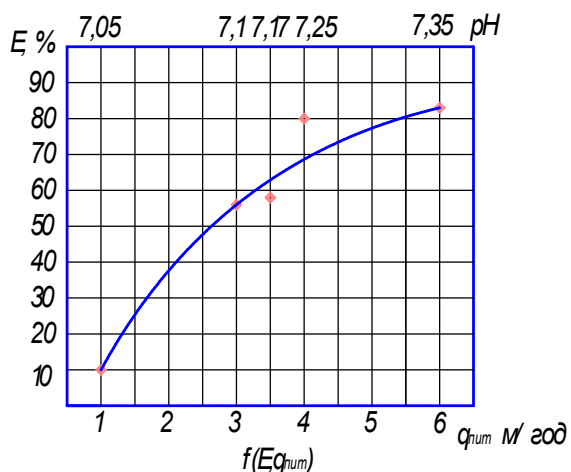


Рис.6. Залежність зміни концентрації заліза в фільтраті від ряду факторів протягом фільтроциклу.

1 – вихідна вода; 2 – фільтрат при $V = 4$ м/год та водоповітряному співвідношенні 1:6; 3 – фільтрат при $V = 4$ м/год та водоповітряному співвідношенні 1:3; 4 – фільтрат при $V = 8$ м/год та водоповітряному співвідношенні 1:1; 5 – фільтрат при $V = 8$ м/год та водоповітряному співвідношенні 1:3; 6 – фільтрат при $V = 6$ м/год та водоповітряному співвідношенні 1:4

Як видно (рис. 6) вихідна вода знаходиться на межі полів висококорозійної та корозійної здатності по відношенню до металу. Протягом всіх фільтроциклів спостерігається зменшення концентрації заліза у фільтраті та зменшення його корозійної активності. Причому, чим вищою підтримується швидкість фільтрування тим менший час контакту, менші значення рН, більша корозійна активність води по відношенню до металу (рис.6, графіки 4 та 5). Найбільша корозійна активність фільтрату протягом всього терміну фільтроциклу спостерігається при мінімальній витраті повітря та максимальній із досліджувальних швидкостей фільтрування (рис. 6 графік 4). Найменш корозійно активним є фільтрат, отриманий протягом фільтроциклу із наступними параметрами: водоповітряне співвідношення 1:6, швидкість фільтрування 4 м/год (рис.6 графік 2). Але із міркувань співвідношення «енергозбереження – якість фільтрату – корозійна активність – продуктивність водоочисного обладнання» найбільш оптимальним є режим фільтрування із підтриманням наступних параметрів: водоповітряне співвідношення 1:3, 1:4 та швидкості фільтрування 6 м/год (рис.6 графік 6). При цьому відбувається зниження індекса Різнера з 7,5...7,4 до 6,5...6,7, що характеризує систему як «близьку до стабільної».

Аналіз отриманих результатів надав можливість вивчення залежності ефективності знезалізнення від питомої витрати водоповітряної суміші та рН фільтрату (рис.7), а також від швидкості фільтрування, часу контакту в системі «сатуратор-фільтр», зміни величин рН фільтрату (рис. 8).



Залежність ефективності знезалізнення від зміни ряду факторів:

Рис. 7. – питомої витрати водоповітряної суміші, pH фільтрату
 Рис. 8. – швидкості фільтрування, часу контакту, pH фільтрату

Як видно із рис. 7, питома витрата водоповітряної суміші суттєво впливає як на ефективність знезалізнення так і на зміну величини pH фільтрату в межах 3...4, подальше збільшення цього параметру суттєвого впливу на зміну досліджувальних параметрів не має. Оптимальною величиною pH є значення 7,25...7,3, при яких ефективність знезалізнення становить 80...83%, питома витрата повітря $q_{пит}=4$ м³/год, оптимальна швидкість фільтрування 6 м³/год, час перебування вихідної води в системі «сатуратор – фільтр» $t_k = 23...25$ хвилин (рис. 8). Із збільшенням швидкості фільтрування зменшуються параметри часу контакту та ефективності знезалізнення, відповідно, що пояснюється зменшенням терміну перебігу хімічних реакцій гідролізу та окислення сполук двовалентного заліза при відповідних даним параметрам показника pH середовища, які становлять 7,10...7,15, які не є оптимальними для проходження процесу знезалізнення в даних умовах.

У результаті проведених порівняльних досліджень щодо ефективності використання каталітичних наповнювачів типу *MGS*, *Birm* та інертної фільтруючої засипки – кварцового піску можливо зробити наступні висновки:

- використання каталітичних наповнювачів обмежується як параметрами якості води (присутністю сірководню, розчинних органічних речовин, значенням pH > 6,8), так і продуктивністю водоочисної станції, необхідністю підтримання високих напорів перед фільтрами, використанням в якості регенеруючого розчину перманганату калію який відноситься до прекурсорів;
- використання схеми «аерація в сатураторі – фільтрування через піщану засипку» відповідає за якість фільтрату каталітичному наповнювачу типу *Birm*, але дещо програє у швидкостях фільтрування (максимальна 6 м³/год при піщаній засипці проти 10...12 м³/год при використанні наповнювача типу *Birm*);

- визначені оптимальні водоповітряні співвідношення, оптимальні значення рН та швидкості фільтрування при використанні в якості фільтруючої засипки кварцового піску;
- досліджені зміни індексу Різнера на протязі фільтроциклів із різними параметрами швидкостей фільтрування, водоповітряних співвідношень, значень рН фільтрату;
- досліджено залежність ефекту знезалізнення від ряду факторів: швидкості фільтрування, питомої витрати повітря, зміни величини рН та часу контакту.

Список літератури

1. *СНиП 2.04.02-84*. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М.: Стройиздат: 1984.– С. 133.
2. *Постанова* Кабінету Міністрів України N 589 від 3 червня 2009 р. «Про затвердження Порядку провадження діяльності, пов'язаної з обігом наркотичних засобів, психотропних речовин і прекурсорів, та контролю за їх обігом» {із змінами, внесеними згідно з Постановою КМ N 929 (929-2010-п) від 12.10.2010 р.
3. *Клячко В.А., Апельцин И.Э.* Очистка природных вод. Изд-во Литературы по строительству.– М.: 1971. – С.571.
4. *Langeller W.F.* "The analytical of anticorrosion water treatment". –JAWWA, 1936. – 28, 1500.
5. *Технические* записки по проблемам воды. Пер. с англ. т.1 / К. Барак, Ж. Бебен, Ж. Бернар и др.//Под редакцией Т.А. Карпохиной, И.Н. Чурбанова – М.: Стройиздат, 1983 – 607 с.
6. *Журба М.Г., Говорова Ж.М.* Водоснабжение. Том 2. Улучшение качества воды: учебник для вузов./ М.Г. Журба, Ж.М. Говорова. – М.: Изд-во АСВ, 2008. – 544 с.
7. *Макаренко І.М., Глушко О.В., Русухін В.В., Малін В.П.* Застосування слабого катіоніту DOWEX MAC-3 для стабілізаційної обробки води. // Восточно-Европейский журнал передових технологий. – (57) 2012. – С. 16-20.