

Надійшло до редакції 10.06.2015

УДК 628.161.2:546.71

Д.В. ЧАРНИЙ, кандидат технічних наук
Інститут водних проблем і меліорації НААН України
Н.М. ЧЕРНОВА, кандидат технічних наук
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ ПЛІВКИ НА ЗЕРНАХ ФІЛЬТРУЮЧОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ ТА ПРОЦЕСИ, ЩО ВИКЛИКАЮТЬ ЇЇ УТВОРЕННЯ

Розкрито підходи з безреагентної технології очищення багатокомпонентних підземних вод з підвищеним вмістом розчинних сполук заліза, марганцю та сірководню. Технологія базується на біо-фізико-хімічному методі порушення термодинамічної рівноваги вихідної води. Одним з результатів такого підходу стало отримання нового фільтруючого матеріалу з каталітично-окисними властивостями на базі полімерних гранул, модифікованих плівкою залізо-марганцевих конкрецій.

Ключові слова: гранули, фільтруюче завантаження, залізо, марганець, залізобактерії, хемолітотрофи, термодинаміка, очищення, пероксид, діоксид.

Раскрыто подходы к безреагентной технологии очистки многокомпонентных подземных вод с повышенным содержанием растворимых соединений железа, марганца и сероводорода. Технология базируется на био-физико-химическом методе нарушения термодинамического равновесия исходной воды. Одним из результатов такого подхода стало получение нового фильтрующего материала с каталитическими и окислительными свойствами на базе полимерных гранул, модифицированных пленкой железо-марганцевых конкреций.

Ключевые слова: гранулы, фильтрующая загрузка, железо, марганец, железобактерии, хемолитотрофы, термодинамика, очистка, пероксид, диоксид.

Approaches of reagentless technology for multicomponent groundwater treatment with high content of soluble iron, manganese and hydrogen sulfide compounds were found out. Technology is based on bio-physical-chemical method of initial water thermodynamic disequilibrium. Catalyst and oxidizing properties of new filter media obtaining from polymer grains modified by iron-manganese nodules film was one of the approach results.

Key words: grain, filter media, iron, manganese, iron bacteria, chemolithotrophs, thermodynamics, treatment, peroxide, dioxide.

Зменшення витрат при підготовці багатокомпонентних підземних вод з підвищеним вмістом розчинних сполук заліза, марганцю та сірководню є актуальним завданням. Особливо гостро стоїть це питання для малих населених пунктів: сіл, селищ, невеликих міст, де просто відсутній кваліфікований обслуговуючий персонал, необхідний для класичної реагентної схеми, а застосування сучасних імпортованих фільтруючих матеріалів обмежується ціновим фактором. Зазвичай більшість поширених на ринку фільтруючих матеріалів [1, 32] базується на каталітичних і окисних властивостях діоксиду марганцю. Ці фільтруючі матеріали поділяються на дві великі підгрупи: 1 – яка базується на подрібнених породах марганцевих руд з великим вмістом вищих оксидів марганцю – найчастіше Піролюзиту $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mn} - 63,2\%$), наприклад, фільтруючий матеріал під торговою маркою Pyrolox; 2 – які базуються на штучно нанесених плівках з діоксиду марганцю на поверхні гранул фільтруючого матеріалу різного походження, подібних до Manganese Greensand – глауконітова основа, Greensand Plus – основа з оксиду кремнію, "Чорний цеоліт" – на основі подрібненого кліноптилоліту, тощо. Всі ці фільтруючі матеріали мають, крім високої вартості, ще цілий ряд проблемних питань. По-перше, завантаження подібні до Pyrolox мають високу щільність $\sim 3,8 \text{ г/см}^3$ і відповідні вимоги до інтенсивності промивання фільтру. По-друге, матеріали зі штучно нанесеними плівками з діоксиду марганцю потребують додаткової реагентної регенерації плівки, найчастіше за допомогою розчину KMnO_4 і теж як наприклад Greensand мають порівняно високу $\sim 1,36 \text{ г/см}^3$ щільність.

Відповідно отримання економічно доступного, не потребуючого додаткової реагентної регенерації фільтруючого матеріалу з низькою щільністю є актуальним завданням сьогодення.

В процесі розробки і впровадження технології очищення багатокомпонентних вод [2, 42; 3, 28; 4, 22] з підвищеним вмістом заліза, марганцю та кремнію отримано фільтруючий матеріал на основі полімерних гранул з покриттям з залізо-марганцевих конкрецій.

В процесі досліджень використовувалися наступні прилади: фотокolorиметри – Thermo Orion AQUAfast IV моделі AQ4000 та КФК-2МП; рентгенофлуоресцентний спектрометр ElvaX компанії "Елватех"; вимірювач рН – рН 150М; вимірювач окисно-відновного потенціалу HANNA HI 98121; мікроскоп – МУ; мікрометр МІКРОТЕХ МК-25.

Отримані в процесі очищення вихідної води модифіковані гранули фільтруючого матеріалу наведені на (рис.1).

Для визначення металів, що входять до складу плівки, застосований неруйнівний метод рентгенофлуоресцентної спектрометрії за допомогою спектрометру ElvaX. На (рис. 2) наведена спектрограма, отримана за його допомогою.

На спектрограмі є два великі піки заліза та марганцю, а також присутні невеликі піки кальцію і броду.

Для визначення кількісних характеристик заліза і марганцю проведено їх вилуговування з гранул фільтруючого завантаження та визначення їх концентрацій фотометричним методом.



Рис. 1. Полімерні гранули фільтруючого завантаження, покриті характерною темно-коричнево-чорною плівкою, вірогідно з вищих оксидів марганцю, і жовто-рудю плівкою з Fe_2O_3 , що утворилася при зневодненні $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

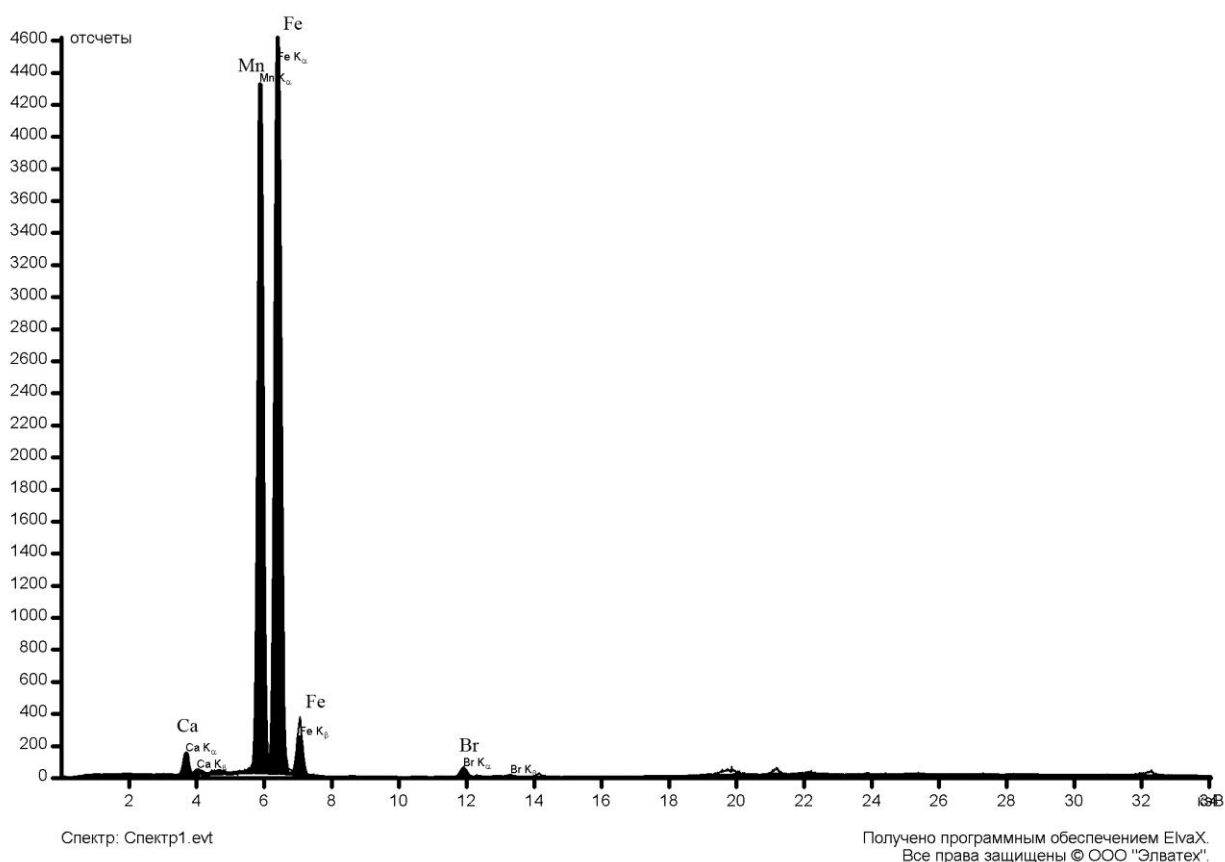


Рис.2. Спектрограма гранул фільтруючого матеріалу.

Вилуговування іонів заліза з гранул фільтруючого завантаження проводили розчином соляної кислоти (знімали плівку заліза з поверхні гранул).

Вилуговування проводили на гранулах наважкою ~ 1 г розчином соляної кислоти HCl з концентрацією 1:1. Одночасно проводили паралельно три серії експериментів. У кожену з трьох пробірок з гранулами додавали по $2,5 \text{ см}^3$ дистильованої води і 30 см^3 розчину HCl 1:1 при нагріванні на водяній бані до 70°C . Результати наведені у табл. 1.

Таблиця. 1

Вилуговування плівки заліза з поверхні гранул фільтруючого завантаження розчином соляної кислоти

№ з/п	До вилуговування, г	Після вилуговування, г	Маса осаду, вилуженого з поверхні гранул, г	Відношення осаду, вилуженого з поверхні гранул, %	Концентрація іонів заліза у розчині після вилуговування, мг/дм ³
m1	1,00715	0,07685	0,93030	92,4	63
m2	1,00270	0,05735	0,94535	94,2	62
m3	0,70100	0,04985	0,65115	93,0	41

Вилуговування іонів марганцю з гранул фільтруючого завантаження. До 1 г гранул, вміщених в склянку, додали $2,5 \text{ см}^3$ дистильованої води і 15 см^3 розчину азотної кислоти HNO₃ (1:1) і $2,5 \text{ см}^3$ розчину перексиду водню H₂O₂ з концентрацією 5% по краплях. Після відділення марганцевого осаду гранули вилучали з розчину для висушування і зважування.

Для визначення концентрації іонів марганцю у розчині, утвореному при розчиненні плівки з поверхні гранул, додавали ще 10 см^3 розчину HNO₃ (1:1) і випарювали впродовж 20 хв, при подальшому додаванні $7,5 \text{ см}^3$ розчину перексиду водню з концентрацією 5% по краплях. Після повного розчинення відокремленого від гранул осаду, проводили фотометричне визначення концентрації іонів марганцю в даному розчині за методикою ГОСТ 4974 - 72. Результати наведені у табл. 2.

Таблиця. 2

Вилуговування плівки марганцю з поверхні гранул фільтруючого завантаження розчином азотної кислоти

№ з/п	До вилуговування, г	Після вилуговування, г	Маса осаду, вилуженого з поверхні гранул, г	Відношення осаду, вилуженого з поверхні гранул, %	Концентрація іонів марганцю у розчині після вилуговування, мг/дм ³
m1	1,00390	0,07770	0,92620	92,26	117,50
m2	1,00015	0,09395	0,90620	90,60	114,08
m3	1,00090	0,08185	0,91905	91,80	115,20

Для визначення метричних розмірів плівки застосовувалася серія вимірювань десяти гранул фільтруючого завантаження по три на кожну за допомогою мікрометру. Вимірювання гранули проводили до вилугування, тобто з плівкою, і після вилугування – без плівки. Вилугування проводилося розчином соляної кислоти. Після висушування проводилися вимірювання. В процесі дослідів три зразки гранул зазнали фізичних ушкоджень і були вилучені з обрахунку. Результати вимірювань і обрахунків наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Вимірювання розміру і маси гранул фільтруючого завантаження до і після вилугування їх поверхні та фізичні характеристики плівки з залізо-марганцевих конкрецій

№ з/п	До вилугування				
	Розмір гранул (3 вимірювання), мм			Середнє значення, мм	Маса гранул, г
1	3,165	3,50	2,543	2,986	0,00530
2	3,250	3,355	3,350	3,318	0,00410
3	2,548	2,650	3,150	2,782	0,00410
4	3,150	3,060	3,145	3,118	0,00480
5	2,170	2,230	2,140	2,180	0,00200
8	3,300	3,240	3,210	3,250	0,00455
10	3,340	3,250	3,230	3,273	0,00555
Середнє	2,989	3,005	2,966	2,986	0,00434
№ з/п	Після вилугування				
	Розмір гранул (3 вимірювання), мм			Середнє значення, мм	Маса гранул, г
1	2,540	2,547	2,537	2,541	0,00055
2	3,120	3,120	3,120	3,120	0,00055
3	2,540	2,505	2,534	2,526	0,00045
4	2,546	2,543	2,542	2,543	0,00055
5	1,502	1,549	1,505	1,518	0,00025
8	2,510	2,508	2,550	2,520	0,00060
10	2,509	2,508	2,504	2,507	0,00045
Середнє	2,466	2,468	2,362	2,468	0,00048
№ з/п	Товщина плівки, мм		Маса плівки, г	Щільність, г/мм ³	
1	0,444667		0,00475	0,000889	
2	0,198333		0,00355	0,00110	
3	0,256333		0,00365	0,001286	
4	0,574667		0,00425	0,000586	
5	0,661333		0,00175	0,000488	
8	0,727333		0,00395	0,000413	
10	0,766333		0,00510	0,000505	
Середнє	0,518429		0,003857	0,000635	

Розглядаючи підземну воду як складний термодинамічний комплекс з розчинів, мінералів і газів, [5, 74] ми приймаємо за основу рівноважні стани складових вихідної води та можливість змін їх форм існування з введенням у закриту систему підземних вод додаткових факторів: аерації та хемолітотрофної мікробіоти. При цьому порушується усталена рівновага підземних вод і стає можливим завдяки підвищенню E_h і без значних змін pH (7,0...7,3) з аерацією атмосферним киснем повітря досягти переведення розчинних форм марганцю у нерозчинні оксиди. Якщо при цьому створюються умови при яких $\lg H_2$ (від'ємний логарифм концентрації молекул водню) знаходиться в межах 14...18, чи більше починається бурхливий розвиток колоній хемолітотрофних залізобактерій в фільтрах очисних споруд, у наших умовах це найчастіше *Leptothrix ochracea* та *Gallionella ferruginea*.

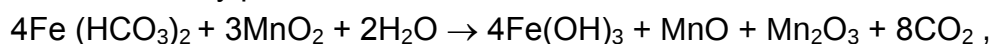
Життєдіяльність залізобактерій викликає якісні зміни складу води, що супроводжуються підвищення E_h і при недостатній кількості Fe^{2+} до використання як донора електронів, чи нейтралізатору H_2O_2 замість Fe^{2+} Mn^{2+} з окисненням його до Mn^{4+} , а так як Mn^{2+} має низьку константу гідролізу, то утворюються, головним чином, оксиди марганцю в першу чергу вернадіт [6, 175] $\delta\text{-}MnO_2 \cdot nH_2O$ або $H_2MnO_3 + H_2O$ (44...52% Mn) та піролюзит $MnO_2 \cdot nH_2O$ (Mn...63,2 %).

Центрами кристалізації слугують зерна фільтруючого завантаження, на яких вже утворена плівка $Fe(OH)_3$, і затриманий вернадіт у поєднанні з гідроксидом заліза формують загальні залізо-марганцеві конкреції, верхній шар яких сформований з вищих оксидів марганцю.

Піролюзит у свою чергу слугує ефективним і відомим каталізатором переходу Mn^{2+} до Mn^{4+} , так і Fe^{2+} до Fe^{3+} . Шар на гранулах фільтруючого завантаження постійно поновлюється і відновлює свої каталітичні властивості завдяки життєдіяльності залізобактерій.

Окиснення Mn^{2+} мікроорганізмами відбувається за участю продуктів неповного відновлення кисню, що утворюються в процесі дихання, тобто H_2O_2 . Перекис водню окиснює Mn^{2+} до Mn^{4+} . Механізм взаємодії Mn^{2+} з бактеріальним пероксидом водню складніше: накопичення кінцевих продуктів на поверхні клітинних структур визначається кінетикою реакцій і швидкістю утворення H_2O_2 .

Процес окиснення заліза (II) вищими оксидами марганцю, які при цьому відновлюються до нижчих ступенів окиснення, а потім знову окиснюються як розчиненим у воді киснем, так і за допомогою залізобактерій *Leptothrix ochracea*, наведено у рівнянні:



Враховуючи досвід, отриманий при підготовці багатокомпонентних підземних вод, доцільно розглядати вихідну підземну воду як систему з трьох фаз: 1 – рідка, 2 – тверда, 3 – газова. Запропонований підхід дещо відрізняється від традиційно визначеного [7, 29] з класифікацією домішок за їх фазово-дисперсним станом. Розглядаючи вихідну підземну воду з більш сучасної точки зору як багатокомпонентну систему рівноважного термодинамічного стану, що може бути формалізована у вигляді комплексу

окисно-відновних реакцій її складових при різних умовах і виражена у координатах Eh-pH полів стабільності тих чи інших її складових. Це дозволяє змодельовувати вихідну воду і визначити оптимальні з економічної точки зору чинники, здатні вивести систему з рівноважного стану і досягти переходу розчинних компонент у нерозчинні фази.

Базуючись на такому підході була розроблена і впроваджена технологічна схема безреагентного, без корекції pH, очищення багатокомпонентних підземних вод з підвищеним вмістом розчинних сполук заліза, марганцю, кремнію та сірководню. В процесі очищення води на гранулах фільтруючого завантаження отримана каталітична плівка з вищих оксидів марганцю.

Результатом цих розробок стала безреагентна технологія очищення підземних багатокомпонентних вод, новий легкий – легший за воду фільтруючий матеріал з окисно-каталітичними властивостями, який при посіві *Leptothrix ochracea* у фільтрах не потребує регенерації розчином KMnO_4 . Враховуючи, що посів *Leptothrix ochracea* відбувається автоматично при завантаженні фільтрів цим матеріалом, можливо стверджувати про досягнення комплексного біо-фізико-хімічного процесу очищення багатокомпонентних підземних вод з мінімальними експлуатаційними та будівельними витратами.

Список літератури

1. Чернова Н.М. Очищення природних вод від сполук марганцю із застосуванням сорбента-каталізатора: дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.17.21 / "технологія водоочищення" / Н.М. Чернова. – К., 2014. – 181 с.
2. Чарний Д. В. Дослідження ефективності застосування різних окислювачів у процесі знезалізнення підземних вод з підвищеним вмістом кремнієвих сполук // Вісник НУВГП. Технічні науки. – 2012. – № 2(58). – С. 42-48.
3. Чарний Д. В. Досвід застосування біологічного методу очистки багатокомпонентних підземних вод // Вода і водоочисні технології. – 2012. – №2(8). – С. 28-36.
4. Чарний Д. В. Обґрунтування доцільності застосування біологічних систем очищення підземних вод // Меліорація і водне господарство. – 2011. – Вип. 99. – С. 22-28.
5. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – С.152.
6. Водяницкий Ю.Н. Химия и минералогия почвенного железа. – М: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2002. – 236 с.
7. Кульский Л.А., Накорчевская В.Ф. Физико - химические процессы обработки природных и сточных вод. – К.: Вища школа. Головное изд-во, 1983. – 240 с.

Надійшло до редакції 16.11.2015