

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ

На правах рукописи

ДЮНИДИ ХУССИН АЛИ

ДЕМАНГАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ФИЛЬТРОВАНИЕМ  
ЧЕРЕЗ МОДИФИЦИРОВАННУЮ ЗАГРУЗКУ

Об. 23.04 - Водоснабжение, канализация, строительные  
системы охраны водных ресурсов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Киев— 1993

Диссертацией является рукопись.

А6 28.087

Работа выполнена в Киевском государственном техническом университете строительства и архитектуры.

Научный руководитель: кандидат технических наук, профессор Терновцев Виталий Емельянович.

Официальные оппоненты:

1. доктор технических наук, профессор Заграй Ярослав Михайлович.
2. кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник НИКИ Кулишенко Алексей Ефимович.

Ведущая организация: Государственное коммунальное объединение Киев-Водоканал

Защита состоится "13" октября 1993 г. на заседании специализированного совета К 068.05.08 при Киевском государственном техническом университете строительства и архитектуры по адресу: 252037, Киев-37, Воздухофлотский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУСИА

Автореферат разослан "15" ~~сентября~~ 1993 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

Накорчевская В.Ф.

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00802414 (J)

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы:** Развитие народного хозяйства вызывает интенсивное загрязнение окружающей среды и, в частности, поверхностных источников водопользования. В связи с этим возрастает тенденция к использованию подземных вод, как источника питьевой воды. Переход к применению подземных вод сталкивается со множеством проблем, одной из которых является проблема деманганации.

Присутствие ионов двухвалентного марганца во многих подземных водах превышает предельно допустимую концентрацию, (это относится как к Украине, так и к Сирии), чем и обусловлена необходимость их очистки.

Применение существующих методов деманганации воды во многих случаях не отвечают требованиям как по качеству очистки, так и по ее себестоимости.

Предлагаемый метод предусматривает деманганацию подземных вод фильтрованием, где в качестве основного сооружения используются напорные фильтры, загружаемые модифицированной загрузкой. Отличительная особенность данного способа заключается в отказе от реагентного хозяйства, что коренным образом улучшает условия труда обслуживающего персонала на водоочистой станции. Таким образом, применение предлагаемого способа решит проблему очистки воды от марганца для небольших населенных пунктов в условиях дефицита рабочего и технического персонала, требуемого в других схемах очистки.

**Цель работы:** Разработка, исследования и обоснование метода очистки воды от марганца, отличающегося надежностью и экономичностью.

**Основные задачи исследований.** Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

1) Разработать математическую модель процесса деманганации воды фильтрованием через модифицированную загрузку.

2) Выбрать модификатор и изучить процессы его образования и нанесения на рабочую поверхность загрузки

3) Исследовать процесс удаления марганца фильтрованием через модифицированную загрузку при различных качественных показателях исходной воды.

4) Разработать технологический процесс очистки воды от марганца для небольших населенных пунктов с помощью компактной установки, основным узлом которой является блок напорных фильтров, загруженных модифицированной загрузкой и подключаемых к скважине через систему трубопроводов. Удаление ионов двухвалентного марганца происходит в результате прохождения исходной воды через модифицированную загрузку напорных фильтров.

5) Провести технико-экономическую оценку разработанного технологического процесса.

#### **Научная новизна:**

1. Предложен метод деманганации подаваемых вод фильтрованием через керамзитовую загрузку с модифицированной поверхностью.

2. Выбран и исследован оптимальный состав модификатора и предложена основа для его нанесения - керамицит.

3. Исследован процесс очистки воды от марганца с помощью модифицированной загрузки.

4. Изучены процессы физической и химической адсорбции рабочей поверхности модифицированной загрузки.

5. Разработана математическая модель деманганации воды фильтрованием через модифицированную загрузку.

**Практическая ценность:** Теоретически обоснована и экспериментально проверена технология очистки воды от  $Mn^{2+}$  фильтрованием через загрузку со слоем феррита марганца, дающая высокий эффект

очистки воды. Установлены режимы фильтрации и факторы, влияющие на ход процесса очистки. Разработана схема деманганации воды для небольших населенных пунктов, рекомендуемая для внедрения на Украине и в Сирийской Арабской республике.

**Апробация работы:** Основные положения и научные результаты диссертации докладывались на 52 - 54-ой научно-технических конференциях Киевского инженерно-строительного института в 1991 - 1993 гг.

По теме диссертации опубликовано шесть научных работ.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Математическая модель процесса деманганации воды фильтрованием через модифицированную загрузку.
2. Методика расчета напорного фильтра, загруженного модифицированной загрузкой.
3. Исследования процесса образования модифицированной рабочей поверхности керамзитовой загрузки.
4. Исследования процесса деманганации подземных вод различными загрузками при различных параметрах исходной воды.
5. Техничко-экономические показатели очистки подземных вод от марганца фильтрованием через модифицированную загрузку.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и рекомендаций, списка используемой литературы, включающего 146 наименований. Работа содержит 150 страниц машинописного текста, в том числе 32 рисунка, 9 таблиц, 14 страниц списка литературы.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе изложены теоретические основы процесса деманганации и приведен анализ научной информации, касающийся пробле-

мы очистки воды от  $Mn^{2+}$  марганца. Дано обоснование актуальности рассматриваемого направления. Обобщен существующий опыт в области деманганации подземных вод и дан прогноз дальнейшего развития этого важного направления.

На основании обзора литературы дается критическая оценка современного состояния вопроса деманганации подземных вод.

К настоящему времени разработаны и внедрены в практику различные методы очистки воды от марганца, но все эти методы основаны на окислении двухвалентного марганца в трех- и четырехвалентный, с образованием гидроксидов, растворимость которых при  $pH > 7$ , меньше 0, 01 мг/л.

Существующие методы, деманганации классифицируются на безреагентные и реагентные. К числу безреагентных методов удаления марганца из воды следует отнести: глубокую аэрацию с последующим отстаиванием и фильтрованием на скорых фильтрах; вакуумно-эжекторную аэрацию с последующим фильтрованием на скорых фильтрах; метод "Виредокс"; сорбцию на свежесформованном гидроксиде железа.

К числу реагентных методов деманганации воды относятся окислительные с использованием хлора и его производных: озона, перманганата калия, технического кислорода, а также методы, предусматривающие использование щелочных реагентов.

Применение перманганата калия для очистки воды от марганца практикуется довольно широко, хотя этот метод увеличивает стоимость одного кубического метра воды, так как появляется необходимость в постройке реагентного хозяйства для обслуживания водоочистой станции. Кроме того, добавление перманганата калия увеличивает нагрузку на фильтры, в результате чего сокращается фильтроцикл.

Метод фильтрования аэрированной воды через загрузку, обработанную окислами марганца имеет ряд недостатков заключающихся в

том, что образовавшийся слой гидроксида железа и оксида марганца отрывается от поверхности загрузки при понижении рН воды, так как этот слой в основном держится за счет адгезионных свойств песчаной поверхности, зависящих от рН обрабатываемой воды. Кроме того, в этой технологии нарушается исходное качество фильтруемой воды из-за применения реагентов в процессе очистки. Наряду с технологическими сложностями данной технологии следует учитывать экономическую сторону, которая, как правило, играет не последнюю роль при выборе технологической схемы очистки.

Удаление марганца из подаваемых вод с применением биохимического метода представляет значительный интерес, но к сожалению, область его применения ограничена пределом исходной концентрации марганца в обрабатываемой воде до 0,5 мг/л.

Применяемые методы деманганации подземных вод по своим характеристикам имеют как определенные преимущества, так и недостатки. Многие известные методы являются не только не экономичными, но во многих случаях и не достаточно эффективными.

Наиболее перспективным, на наш взгляд, методом очистки является метод фильтрования марганцесодержащих вод через модифицированную загрузку, так как он позволяет очищать воду до требований ГОСТ "Вода питьевая" без применения реагентов.

**Во второй главе** приведена математическая модель процесса деманганации подземных вод фильтрованием.

Опираясь на физико-химические процессы, протекающие при деманганации воды фильтрованием через модифицированную загрузку (табл. 1), были составлены дифференциальные уравнения, учитывающие все факторы, влияющие на поверхность загрузки при фильтрации.

В основе математической модели, лежат уравнения, описывающие кинетику процесса деманганации воды фильтрованием через модифицированную загрузку. Переход  $Mn^{2+}$  в нерастворимое соединение, кото-

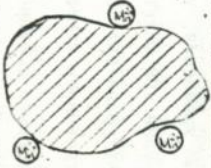
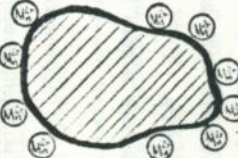


КЕРАМИТОВАЯ ЗАГРУЗКА	МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЗАГРУЗКА (МОДИФИКАТОР $MnOFe_2O_3$ )		
	ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ		ПРИ ПРОМЫВКЕ
	Первый этап	Второй этап	
 <p>Слабая физическая адсорбция. <math>\zeta = 0</math> при pH = 6,9</p>	 <p>Высокий эффект очистки воды от марганца, благодаря: 1-адсорбции, в результате: а) сродства между адсорбентом и адсорбатом; б) развитой удельной поверхности модификатора; с) низкой изоэлектрической точки модификатора, <math>\zeta = 0</math>, pH=4,5 2-адгезии, в результате различных сил: а) молекулярных; б) двойного электрического слоя; с) кулоновых.</p>	 <p>Продолжение работы физической адсорбции и адгезии. Ускорение процесса перехода двухвалентного марганца в четырехвалентный в результате химической адсорбции (хемосорбции), что приводит к увеличению эффекта деманганации воды, так как нерастворимые соединения марганца ускоряют процесс окисления двухвалентного марганца. Результаты химического процесса можно выразить через следующие уравнения: <math>MnSO + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2SO_4</math> <math>Mn(OH)_2 + Mn(OH)_2 = Mn_2O_3 + 3H_2O</math> <math>Mn_2O_3 + 1/2O_2 + 4H_2O = 2Mn(OH)_2</math></p>	 <p>Отмывка осадка гидроксида марганца происходит за счет: 1-вращающего хаотического движения зерен керамита, что увеличивает вероятность их столкновения; 2-перепада давления между поверхностью загрузки и поверхностью поровых каналов; 3-силы восходящего потока; 4-поперечных силовых воздействий соседних частиц; 5-десорбции, в случае использования чистой воды при промывки (рекомендуется использовать исходную воду для промывки модифицированной загрузки для сохранения каталитического слоя гидроксида марганца (<math>Mn(OH)_2</math>)).</p>

Табл. 1. Физико-химические процессы происходящие на поверхности модифицированной и керамитовой загрузок.

рованную загрузку. Переход  $Mn^{2+}$  в нерастворимое соединение, которое, оставаясь на поверхности загрузки, выступает в роли катализатора, что способствует улучшению процесса очистки.

Поэтому уравнение кинетики деманганации имеет вид :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial l \partial t} + \frac{K_0 S_m}{v} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{6 K}{W_0 d \gamma_{Mn}} \frac{\partial c}{\partial l} = 0 \quad (1)$$

Дифференциальное уравнение, описывающее процесс изменения количества образованного гидроксида марганца, в зависимости от толщины слоя загрузки и времени фильтрации :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial l \partial t} + \frac{K_0 S_m}{v} \frac{\partial G}{\partial t} - \frac{6 K}{W_0 d \gamma_{Mn}} \frac{\partial G}{\partial l} = 0 \quad (2)$$

Определение потерь напора в фильтре осуществляется по формуле:

$$H_0 = h + h_{\text{рост}} \quad (3)$$

где  $h_{\text{рост}}$  равно :

$$h_{\text{рост}} = e \frac{0.000616 C_0 S_m v \eta t}{K_0} - 1 \quad \text{или} \quad h_{\text{рост}} = N_0 e^R - 1 \quad (4)$$

$$\text{где } R = \frac{0.000616 C_0 S_m v \eta t}{K_0}, \quad N_0 = \frac{1x}{1}$$

$$H = h_0 + \frac{1x}{1} e \frac{0.000616 C_0 S_m v \eta t}{K_0} - 1 \quad (5)$$

Соотношение (5) описывает кинетику роста потери напора, в слое модифицированной загрузки в любой момент времени, где учитываются все параметры исходной воды и загрузки.

Интегрирование дифференциальных уравнений (1) и (2) возможно при одном ограничении: зернистая загрузка фильтра должна быть однородной (нанесение слоя  $MnOFe_2O_3$  превращает поверхность керамзитовой загрузки в однородную, так как увеличивает число адсорбционных центров на поверхности загрузки, что и обеспечивает одинаковую удельную поверхность в любом сечении слоя). Решение диффе-

ренциальных уравнений (1) и (2), после ряда преобразований, имеет вид :

$$C = C_0 e^{bt - al} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(al)^{n-1}}{(n-1)!} T_n, \quad (6)$$

где  $a = \frac{K_0 S_m}{v}$ ,  $b = \frac{6 K}{W_0 \gamma_{Mn} d_1}$ ,  $T_n = T_{n-1} - \frac{(-bt)^{n-1}}{(n-2)!}$ .

$$G = \frac{K^* e^{bt-al}}{b} (bt - 1) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(al)^n}{n!} \left[ e^{-bt} - \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m (bt)^m}{m!} \right] +$$

$$+ \frac{K^* e^{bt-al}}{b} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)^n (al)^n}{n!} \left[ e^{-bt} - \sum_{m=0}^{n+1} \frac{(-1)^m (bt)^m}{m!} \right] \quad (7)$$

В уравнениях:

$\partial c / \partial l$  - градиент концентрации  $Mn^{2+}$  в воде изменяющийся по толщине слоя, за счет образования на поверхности адсорбционного каталитически активного слоя из растворенного в воде  $Mn^{2+}$ ;  $\partial c / \partial t$  - градиент концентрации  $Mn^{2+}$  в воде изменяющийся по времени;  $S_m$  - удельная поверхность зерен модифицированной загрузки, приходящегося на единицу объема загрузки;  $C$  - содержание растворенного двухвалентного марганца в воде;  $d_1$  - диаметр частицы гидроксида марганца;  $W_0$  - объем загрузки;  $\gamma_{Mn}$  - плотность осадков гидроокиси марганца;  $K_1$  - константа скорости окисления адсорбированного  $Mn^{2+}$ ;  $K$  - константа равновесия адсорбции (адсорбционный коэффициент);  $K_0 = K_1 K$ ;  $K^* = 2,24 \omega v (C_0 - C)$ ;  $\omega$  - площадь фильтра,  $m^2$ ;  $C_0$  - общее количество марганца, поступающего на фильтр, мг/л;  $\nu$  - динамическая вязкость, г/см.с;  $l_x$  - фактическая высота загрузки, м;  $v$  - скорость фильтрации м/ч;  $l$  - высота слоя загрузки, которая определена теоретически по формуле, полученной из ос-

нового уравнения теории деманганации.

Полученные уравнения (5), (6), (7), дают возможность рассчитать основные параметры установки предложенной для очистки подземных вод от марганца. Для определения высоты фильтрующего слоя предложена формула:

$$l = \frac{v (\ln C_0 - \ln C)}{K_0 S_M} \quad (8)$$

Для определения продолжительности фильтроцикла ( $t$ ) воспользуемся формулой (5). Тогда  $t$  равно:

$$t = \frac{\ln(H_{\text{пр}} - h_0 + 1)}{0,000616 C_0 S_M v} \text{, час,} \quad (9)$$

где  $H_{\text{пр}}$  - предельно допустимая потеря напора в фильтре, м.

Сопоставление теоретических данных с опытами, проведенными на экспериментальных установках, показывает, что значения, вычисленные по формулам (5), (8), и (9) совпадают, расхождения не превышают 10 %.

**В третьей главе** дано описание процесса приготовления модифицированной загрузки, и найдены необходимые условия образования феррита марганца. Экспериментально установлено, оптимальное соотношение между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , при котором образуется феррит марганца, обладающий, высокими адсорбционными и каталитическими свойствами по отношению к ионам двухвалентного марганца.

Основными моментами процесса приготовления модифицированной загрузки являются: приготовление ферритовой суспензии; приготовление дробленого керамзита; смешивание ферритовой суспензии с керамзитом; сушка модифицированной загрузки.

Так как рабочая способность модифицированной загрузки во многом зависит от качества модификатора ее поверхности, то для

этой цели проведен ряд исследований, при которых химическим путем получали разные модификаторы ( $MnO_2$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $F_3O_4$ ), с последующим нанесением их на поверхность керамзитовой загрузки. На рис. 1. представлена технологическая схема получения ферритовой суспензии.

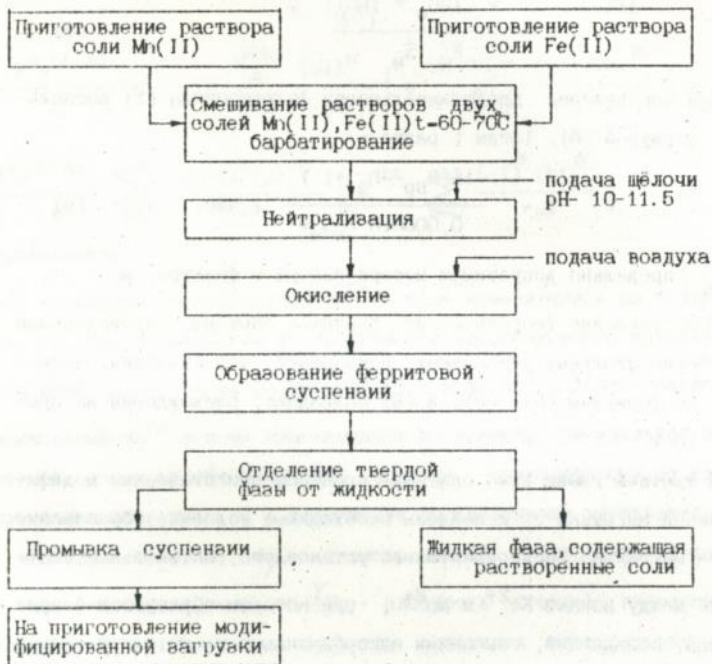


Рис. 1. Технологическая схема получения ферритовой суспензии

Рентгеноструктурный анализ, образованного при различных условиях феррита марганца указывает на присутствие двухвалентного марганца в кристаллической структуре. Замещение двухвалентного железа в структуре магнетита двухвалентным марганцем влечет за собой деформацию кристаллической решетки, что приводит к увеличению каталитических свойств феррита марганца по сравнению с магне-

ТИТОМ.

В целях решения поставленных задач по удалению марганца фильтрованием через модифицированную загрузку использовали различные лабораторные фильтровальные установки. В работе дается подробное описание экспериментальных установок, которые использовались для очистки воды фильтрованием и для получения феррита марганца. Конструкция фильтровальных установок позволила максимально сблизить лабораторные условия к производственным.

Приведены методики исследований, химических анализов и обработки экспериментальных данных. Исследования процесса деманганации воды фильтрованием проводились на экспериментальных установках, принцип работы которых сводит ошибки измерения до минимума, так как на установке сравнения различных видов загрузок, все загрузки находились в равных условиях и имели одинаковые исходные параметры фильтруемой воды.

Для исследования процесса деманганации различными загрузками, использовали марганцесодержащие воды с широким пределом изменений исходных параметров. Для приготовления исходной воды в лабораторных условиях, мы использовали дистиллированную и водопроводную воду, с изменением ее параметров (рН, концентрация  $Mn^{2+}$ , температура) в зависимости от проводимых исследований.

Изменение концентрации марганца в исходной воде колеблется в широких пределах (до 15 мг/л).

Для приготовления растворов использовали сульфат марганца  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  класса Ч. Д. А.

Для получения достоверных результатов о ходе физико-химического процесса деманганации установлены погрешности проведенных экспериментов на каждом этапе, так как в исследованиях имели место физические и химические измерения. Таким образом, определение

содержания марганца в различных пробах осуществлялось с учетом погрешности измерений и на его основании сравнивается эффект деманганации различными загрузками. Рабочая формула, используемая для определения содержания марганца, содержит в себе три прямых измерения, два для объема и один для концентрации, что способствует уменьшению погрешностей при проведении экспериментов с помощью точных приборов.

**В четвертой главе** представлены результаты экспериментальных исследований по определению основных закономерностей процесса деманганации поданных вод.

Исследования проводились в два этапа: первый этап включал в себя сравнение эффектов очистки воды между загрузками, покрытыми различными модификаторами. Выбор модификатора, проводился на основании исследований, начальным этапом которых является поиск инертной загрузки с развитой поверхностью, которая могла бы служить основой для нанесения модификатора. В результате поиска мы остановились на керамзите, который, имея развитую удельную поверхность и пористую структуру является наиболее эффективной основой для нанесения модификаторов.

Задача исследований состояла в подборе эффективной модифицирующей пленки, так как основой модифицированных загрузок являлся керамзит. Выбор эффективной модифицированной загрузки сводится к выбору эффективного модификатора.

Для определения оптимального модификатора использовалось несколько химических соединений, имеющих сродство к ионам двухвалентного марганца и, обладающих адсорбционными свойствами по отношению к ним. Выбор этих соединений опирался на теорию адсорбции и на факторы, влияющие на адсорбционные способности этих соединений при их нанесении на керамзитовую загрузку.

В качестве модификаторов окисления двухвалентного марганца,

в процессе сравнения работоспособности различных загрузок, использовали следующие химические соединения: 1) магнетит  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ ; 2) двуокись марганца  $\text{MnO}_2$ ; 3) феррит марганца  $\text{MnOFe}_2\text{O}_3$ ; 4) феррит меди  $\text{CuOFe}_2\text{O}_3$ .

В результате нанесения этих модификаторов на керамитовую загрузку, получили модифицированные загрузки. Для наглядности процесса деманганизации и сравнительной оценки работы загрузок, в качестве пятой загрузки использовали немодифицированный керамит. Установка сравнения эффекта очистки воды различными загрузками включала пять сравниваемых колонок, работающих в одинаковых режимах фильтрации.

С увеличением скорости фильтруемой воды, наблюдается снижение эффекта очистки (рост остаточной концентрации марганца). Это связано с тем, что при высоких значениях скорости ионы двухвалентного марганца находятся под действием двух сил: силы притяжения отрицательно заряженной поверхности модифицированной загрузки, ( ионы двухвалентного марганца положительно заряжены ) и силы, связанной с тем, что растворенные ионы марганца, находясь в движущем потоке воды, приобретают скорость растворителя (вода). Поэтому к поверхности загрузки будут притягиваться те ионы, у которых в силу обстоятельств, скорость уменьшается до оптимальной, только тогда происходит адсорбция этих ионов, а затем их окисление, благодаря высокому электрическому потенциалу поверхности загрузки и растворенному кислороду в фильтруемой воде. Растворенный двухвалентный марганец после окисления переходит в нерастворимые соединения, которые, в свою очередь, являются катализаторами окисления марганца. Образованные нерастворимые соединения также адсорбируются на поверхности загрузки, таким образом, удельная поверхность модифицированной загрузки возрастает в ре-

аультате прикрепления каталитических соединений марганца на рабочую поверхность модифицированной загрузки. Увеличение скорости фильтрации воды сокращает время прибывания обрабатываемой воды в загрузке, что и уменьшает вероятность столкновения компонентов исходной воды с поверхностью загрузки (молекулы  $Mn^{2+}$  с молекулами поверхности модификатора).

Исходные показатели качества обрабатываемой воды играют главную роль в процессе очистки, поэтому для определения параметров технологического процесса проведен ряд экспериментов. Исходную воду при равных значениях pH, фильтровали через напорную установку, оставляя все остальные параметры фильтрации постоянными (скорость, концентрация  $Mn^{2+}$ , температура, крупность, высота слоя). На основании экспериментальных исследований выяснены зависимости эффекта очистки и остаточной концентрации от pH исходной воды.

Анализируя, полученные результаты можно сказать, что с увеличением pH обрабатываемой воды увеличивается эффект очистки, а остаточная концентрация  $Mn^{2+}$  в фильтрате уменьшается (рис. 2). Объяснение этого явления напрямую связано с изоэлектрическими точками модификаторов, нанесенных на поверхность керамзита. Графики зависимостей эффекта очистки и остаточной концентрации  $Mn^{2+}$  от pH исходной воды, построенные для керамзитовой загрузки служат подтверждением выше сказанного, так как изоэлектрическая точка керамзитовой загрузки при pH = 6,9 равна нулю. Это означает, что электрический отрицательный потенциал керамзитовой загрузки при pH=6,9 имеет очень малое значение, поэтому поверхность керамзитовой загрузки будет отрицательно заряжена только при значениях pH < 6,9 и только после pH > 7,5 поверхность керамзитовой загрузки начинает адсорбировать положительно заряженные ионы двухвалентного марганца, где после адсорбции происходит их окисление раство-

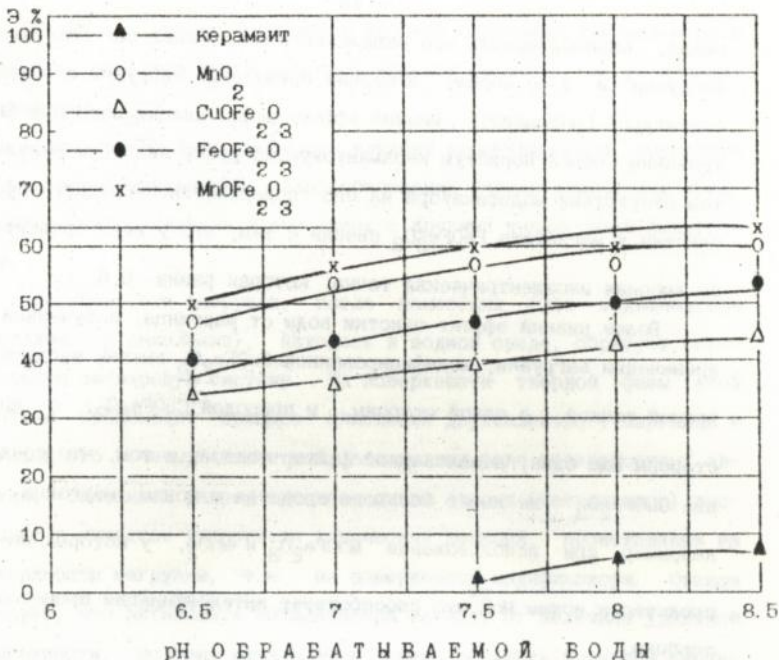


РИС. 2. ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА ДЕМАНГАНАЦИИ ОТ рН ВОДЫ, ПРИ ПОСТОЯННОЙ ВЫСОТЕ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ЗАГРУЗКИ.

ренным в воде кислородом. Таким образом, высокий эффект очистки воды от марганца, полученный на фильтрах с загрузками, модифицированными диоксидом марганца  $MnO_2$  и ферритом марганцем  $MnOFe_2O_3$ , объясняется тем, что у этих веществ изоэлектрические точки находятся в пределах от 2 до 4, где значение общего заряда поверхности равно нулю.

С увеличением рН воды увеличивается отрицательный заряд поверхности этих веществ, благодаря которому поверхность может притягивать к себе положительно заряженные ионы двухвалентного мар-

ганца, способствовать его окислению и задержанию на поверхности загрузки и в её порах, в случае применения загрузки с пористой структурой (керамзит). Низкий эффект деманганации воды при фильтровании через пористую керамзитовую загрузку является результатом отсутствия модификатора на его поверхности. Средний эффект очистки у магнетита  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$  связан с тем, что у него сравнительно высокая изoeлектрическая точка, которая равна 6,5.

Более низкий эффект очистки воды от марганца, полученный при применении загрузки, модифицированной  $\text{CuOFe}_2\text{O}_3$  вызван изoeлектрической точкой, с одной стороны, и природой  $\text{CuOFe}_2\text{O}_3$ , с другой стороны. Еще один, немаловажный фактор состоит в том, что соединение  $\text{CuOFe}_2\text{O}_3$  не имеет большого сродства к ионам марганца как, например, при использовании  $\text{MnOFe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ , у которых имеется сродство к ионам  $\text{Mn}^{2+}$ , что способствует интенсификации процесса адсорбции.

Исследовано влияние температуры исходной воды на процесс фильтрации. Дано объяснение этой закономерности и его взаимосвязь с другими параметрами исходной воды.

Подъемные воды, находясь на больших глубинах сохраняют стабильную температуру, однако, нам представлялось важным определение поведения модифицированных загрузок при разных температурах исходной воды. С этой целью проведены эксперименты для определения закономерности деманганации воды различными загрузками при равных температурах. Интервал изменения температуры исходной воды колебался от 8 до  $60^\circ\text{C}$ . Результаты исследований показали, что увеличение эффекта очистки в пределах от 10 до  $30^\circ\text{C}$  незначительное и составляет 5,5% от начального значения (при использовании феррита марганца для модификации), а с ростом температуры (с 30

до 50  $C^0$ ), интенсифицируется процесс окисления двухвалентного марганца, что приводит к высокому эффекту очистки, где увеличение составляет 17,2%.

Рассмотрена закономерность влияния геометрической крупности на процесс деманганации, дано объяснение физико-химических предпосылок такого влияния и его связь с другими параметрами фильтрации.

Керамзитовая загрузка, после нанесения слоя модификатора (катализатор окисления), находясь в водной среде, образует гетерогенную дисперсную систему. На поверхности твердой фазы этой системы происходит процесс окисления двухвалентного марганца и переход его в четырехвалентный, вследствие ряда поверхностных явлений, описанных ранее, где нанесенная пленка (катализатор) выступает в качестве ускорителя химических реакций, происходящих на поверхности загрузки, т.е. на поверхности модификатора. Отсюда следует, что активность катализатора зависит от величины удельной поверхности, поэтому катализатор должен обладать пористой структурой или находиться в сильно раздробленном (высокодисперсном) состоянии.

Проведено исследование особенности промывки модифицированных загрузок, так как отличительной способностью модифицированных загрузок является развитая поверхность зерен. Но для того, чтобы понять особенности промывки модифицированных загрузок материал иаложен в виде сравнения с традиционной загрузкой - кварцевым песком.

В исследованиях, проведенных нами над модификацией рабочей поверхности керамзитовой загрузки, уделяется внимание сохранению ее развитой поверхности. Так как острые выступы в шероховатой поверхности керамзитовой загрузки в результате нанесения слоя модификатора слегка сглаживаются, то это и обеспечивает уменьшение

степени ее истираемости.

Нанесение слоя модификатора увеличивает объемный вес керамзитовой загрузки на 10-25% в зависимости от пористости загрузки и применяемого модификатора. Увеличение объемного веса загрузки дает возможность увеличения интенсивности промывки, что и позволяет получить качественную регенерацию загрузки (рис. 3).

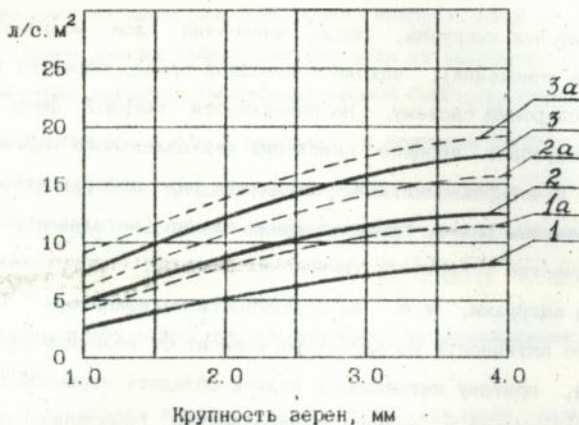


рис. 3. Зависимость интенсивности промывки от крупности зерен керамзитовой и модифицированной загрузок при 40-45%-ном расширении слоя ( эффект регенерации 100%, температура 10<sup>0</sup> С ). 1, 2, 3, - Дробленый керамзит с объемной насыпной массой гранулированного материала соответственно 275, 525, 800 кг/м; 1а, 2а, 3а - то же после нанесения слоя модификатора.

Результаты исследований показали, что величина интенсивности промывки изменяется в зависимости от объемной массы загрузки, и от природы нанесенного модификатора ( в пределах от 4 до 16 л/с. м<sup>2</sup> ). Для оптимальной загрузки крупностью (2,5-3,5 мм), интен-

сивность промывки составляет  $12 \text{ л/с. м}^2$ , рекомендуемое время промывки 10 мин, расход воды на одну промывку  $7,2 \text{ м}^3/\text{м}^2$ .

Приведены исследования закономерности потери напора в слое модифицированной загрузки.

Обраование нерастворимых соединений на поверхности загрузки уменьшает ее пористость, вплоть до заполнения пор. Это влечет за собой увеличение потери напора в толще загрузки и в момент, когда потеря напора достигает максимально допустимого значения, прекращается подача воды на фильтр и наступает момент его промывки.

Отключение фильтра по достижению предельно допустимых значений потери напора улучшает процесс эксплуатации очистных сооружений и гарантирует требуемое качество воды на выходе. Таким образом продолжительность фильтроцикла определяется как количество часов между началом пуска фильтра и моментом достижения предельно допустимых значений потери напора.

Определена, исходя из сравнения эффекта работы загрузок равной крупности, оптимальная крупность (  $2,5-3,5 \text{ мм}$  ), так как увеличение интенсивности восходящего потока воды обеспечивает качественную промывку загрузки, что невозможно получить при меньшей крупности. Кроме того, удельная поверхность при крупности загрузки  $2,5-3,5 \text{ мм}$ , обеспечивает требуемый эффект очистки, который не удастся получить при большей крупности.

Полученные результаты на экспериментальных установках, совпадают с теоретическими значениями, расхождение не превышает 10%.

**В пятой главе** выполнен технико-экономический расчет предлагаемого метода деманганации подаваемых вод в виде сравнения с известным методом, при котором используется перманганат калия для окисления. Количество обрабатываемой воды по базовому и предлагаемому вариантам одинаково и равно  $250 \text{ м}^3/\text{сут.}$

В состав очистных сооружений базового варианта входят: блок напорных фильтров, загружаемых крупнозернистым песком с диаметром зерен 1-2 мм и высотой фильтрующего слоя 1200 мм; реагентное хозяйство; резервуар чистой воды; резервуар промывной воды.

Новое решение предусматривает деманганизацию подвемной воды фильтрованием через модифицированную загрузку. В состав очистных сооружений предлагаемой технологии входят: блок напорных фильтров, загружаемые керамзитом с модифицированной поверхностью с диаметром зерен 2,5-3,5 мм и высотой фильтрующего слоя 1200 мм; резервуар чистой воды; резервуар промывной воды.

Результаты сравнения двух вариантов показывают, что годовой экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии очистки воды от марганца на одной станции в ценах по состоянию на 1 января 1990 года, составляет 14,143 тыс. руб.

#### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании анализа существующих методов деманганизации подвемных вод и проведенных экспериментальных исследований, показана эффективность применения модифицированной загрузки для удаления марганца, как самостоятельный метод деманганизации.

2. Полученные, в результате экспериментов, данные, подтвердили правильность математической модели, что дало возможность разработать методику расчета (площади фильтров, высоты фильтрующего слоя, продолжительности фильтроцикла, потери напора), в зависимости от исходных параметров воды.

3. Исследования, проведенные над процессом образования феррита марганца позволили установить оптимальные условия получения модификатора, имеющего высокие адсорбционные и каталитические свойства.

4. Рентгеноструктурный анализ проб феррита марганца указывает на вхождение двухвалентного марганца в структуру магнетита с деформацией кристаллической решетки, что увеличивает адсорбционную способность загрузки.

5. Низкая изоэлектрическая точка модификатора, нанесенного на поверхность керамита позволяет очищать при  $\text{pH} < 7$ .

6. Применение модифицированной загрузки интенсифицирует процесс окисления растворенного двухвалентного марганца, что приводит к высокому эффекту очистки воды.

7. Использование загрузки с пористой структурой (керамит) в качестве подосновы для модификатора предотвращает образование заилованных зон в фильтре, что дает возможность использовать весь объем фильтра.

8. Отличительной особенностью предлагаемой технологии очистки воды от марганца фильтрованием через модифицированную загрузку является отсутствие реагентного хозяйства в технологической схеме.

9. Экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии очистки воды от марганца на одной станции в ценах по состоянию на 1 января 1990 года, составляет 14,143 тыс. руб в год.

По теме диссертации опубликовано шесть научных работ.

1. Джниди Хуссин Али. К вопросу очистки воды от марганца //Тезисы докладов 52-й научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава аспирантов и студентов. - Киев, КИСИ, 1991.

2. Джниди Хуссин Али. Очистка воды от марганца //Тезисы докладов 53-й научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава аспирантов и студентов. - Киев, КИСИ, 1992.

3. Джниди Хуссин Али. Удаление марганца из подземных вод. //Тезисы докладов 54-й научно-практической конференции про-

фессорско-преподавательского состава аспирантов и студентов. - Киев, КИСИ, 1993.

4. Терновцев В. Е., Джниди Хуссин Али. Сушка модифицированной загрузки воздушно-термическим способом. //Тезисы докладов 54-й научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава аспирантов и студентов. - Киев, КИСИ, 1993.

5. Терновцев В. Е., Джниди Хуссин Али. Деманганация подвемных вод фильтрованием через модифицированную загрузку. Статья, принята к печати N 263-УК-93 УкрНИИТИ от 25.02.93.

6. Юрков Е. В., Джниди Хуссин Али. Сушка модифицированной загрузки в кипящем слое. Статья, принята к печати N 263-УК-93 УкрНИИТИ от 25.02.93.

Подл. к печ. с 1.09.93.

Формат 60×84<sup>1/16</sup>

Бумага тип. № 3 . Способ печати офсетный. Услови. печ. л. 439.

Услови. кр.-отт. 162 . Уч.-изд. л. 10

Тираж 100 . Зак. № 5707

---

Фирма «ВИПОЛ»  
252151, г. Киев, ул. Волынская, 60.



463607

Бесплатно

Лв 28.087

**Ав 28.087**