

УДК 628.1

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ****Н.Е. ВАРГАН, Т.Н. СЕРЕДА**  
(Полоцкий государственный университет)

*Рассмотрены вопросы применения модифицированных фильтрующих материалов, приведены сравнительные данные по применению модифицированных и инертных фильтрующих материалов.*

В настоящее время в качестве источника хозяйственного водоснабжения в Республике Беларусь в основном являются подземные воды, которые в большинстве случаев не отвечают нормативным требованиям [1]. В данных водах преимущественно содержится повышенная концентрация железа, составляющая в среднем 2,5...6,5 мг/л, а также присутствуют азотсодержащие вещества, марганец, растворенные газы, в том числе метан, сероводород, уголекислота. Все эти факторы отрицательно влияют как на здоровье и продолжительность жизни населения, так и на состояние систем водоснабжения [2].

За последнее десятилетие для удаления железа наибольшее распространение получил метод фильтрования с предварительной аэрацией воды.

При этом важнейшим рабочим элементом фильтров является фильтрующая загрузка, поэтому правильный выбор ее параметров имеет первостепенное значение для их нормальной работы. Таким образом, основополагающими условиями работы фильтров является подбор определенных технических и технологических параметров загрузки, к числу которых относятся:

- надлежащий фракционный состав загрузки;
- определенная степень однородности зерен; механическая прочность и химическая стойкость материалов по отношению к фильтруемой воде;
- экономический фактор.

В данной работе рассмотрены только технические и технологические параметры загрузок.

В течение долгого периода времени основным фильтрующим материалом является кварцевый песок. Примерно 60 % всех выявленных месторождений высококачественных песков располагается на Русской платформе. Волгоградский карьер, поставляющий в течение нескольких десятилетий песок требуемого качества, в настоящее время истощен. Значительно изменился гранулометрический состав его продукции – до 40...50 % песка имеет крупность менее требуемой для загрузки фильтров [3].

В числе первых исследуемых фильтрующих материалов стал дробленый керамзит и горелые породы [4, 5]. Затем были предложены другие фильтрующие материалы: дробленый шунгузит, вулканические и доменный шлаки, гранодиорит, цеолиты, гранитовые и базальтовые пески, аглопориты, синтетические материалы и т.д. Некоторые из этих материалов применялись и применяются в производственных масштабах, другие из-за дефицитности, дороговизны и других факторов были исследованы на лабораторных и полупроизводственных установках.

Наибольшее распространение получили фильтрующие материалы на основе керамзита. Опыт применения данного вида загрузки [6 – 10] показал, что использование этого фильтрующего материала обеспечивает по сравнению с кварцевым песком увеличение производительности за счет повышения скорости фильтрации и продолжительности фильтроцикла. Грязеемкость керамзитовой загрузки в различных конструкциях фильтров составляет 0,5...7,5 кг/м<sup>3</sup> [9].

Применение шлаков медно-никелевого производства увеличивает фильтроцикл в 2...2,5 раза при одинаковой с кварцевой загрузкой скорости фильтрования [6, 11].

Применение гранодиоритового песка Корфовского карьера в Хабаровском крае увеличивает производительность фильтров в 1,3...1,5 раза при скорости фильтрования 12 м/ч [5]. Кроме этих материалов в качестве зернистой загрузки использовались доменные шлаки, отходы коксохимических предприятий, отходы промышленности и строительных предприятий.

В качестве фильтрующего материала используются также горелые породы [11]. Пористость данного фильтрующего материала достигает 60 %, удельная поверхность в 1,8 раза выше, чем у кварцевого песка. Скорость фильтрования и продолжительность фильтроцикла при использовании горелых пород превосходят аналогичные показатели с кварцевым песком в 1,6...2 раза.

Почти все фильтрующие загрузки (кварцевый песок, керамзит, горелые породы, полистирол и т.д.) состоят из зерен, несущих на поверхности отрицательные электрические заряды, характеризующиеся их электрокинетическим потенциалом, а также они в основном находятся на территории Российской Федерации, что существенно влияет на их цену.

Одним из способов интенсификации процесса фильтрования является модификация поверхности зернистого материала, для чего на зерна загрузки формируют пленку из гидроксидов металлов (чаще всего – марганца). Первой модифицирующей загрузкой стал черный песок [12]. Возможны различные методики модифицирования фильтрующей загрузки, т.е. нанесение на поверхность зерен различных постоянных пленок с заданными свойствами, обеспечивающими повышение сил адгезии.

Существуют различные способы модификации загрузки:

- первый это – непосредственно в фильтре на станции обезжелезивания. Возможна последовательная обработка загрузки 1,5 %-ным раствором сернокислого железа (II), а затем 0,5 %-ным раствором перманганата калия. Общая продолжительность контакта 30 мин. Спустя 20 мин после начала работы фильтрат отвечает требованиям [1]. Для модификации сульфогля используют 10 %-ный раствор  $MnCl_2$ , а затем через слой образовавшегося Mn-катионита фильтруют 1 %-ный раствор  $KMnO_4$ . Калий вытесняет марганец, который окисляется и осаждается на поверхности угля в виде пленки оксидов марганца;

- второй способ модификации в настоящее время осуществляется лишь на зарубежных загрузках.

Предположив, что скорость окисления двухвалентного железа связана с каталитическими свойствами пленки гидроксида железа, ряд фирм начали производство фильтрующих материалов специально для обезжелезивания и поиск новых катализаторов. Скорость окисления у оксида марганца оказалась выше, он обладает не только каталитическими, но и окислительными свойствами, но дробленый природный минерал – пиролюзит – оказался еще тяжелее кварцевого песка, т.е. требовал еще больше воды для промывки. Стали покрывать пленкой оксида марганца более легкие материалы: сульфогли, полимерную загрузку и т.д. В итоге остановили свой выбор на алюмосиликатах, природных и искусственных цеолитах. В зависимости от содержания оксида марганца меняется плотность фильтрующей среды, скорость катализа, емкость загрузки по железу и так называемая буферная емкость – то количество железа, которое катализатор среды может окислить сам, без помощи растворенного в воде кислорода. Преимущественно это импортные материалы, имеющие, как правило, фирменное название: Birm, MTM, Pyrolox, Manganese Greensand, Mandix (таблица).

Фильтрующие загрузки для скорых фильтров

Фильтрующая среда	Назначение	Рекомендуемые условия работы
<b>Дамфер</b> Специальным образом обработанная карбонатная порода, модифицированная оксидами железа, марганца, меди и серебра	Используется для удаления железа, марганца и корректировки pH воды. Регенерация – взрыхляющая промывка	pH 5...7
<b>Birm</b> Синтетическая фильтрующая загрузка каталитическими свойствами	Используется для каталитического окисления железа и марганца растворенным в воде кислородом. Регенерация – взрыхляющая промывка	- суммарное содержание растворённых железа и марганца до 5 мг/л; - pH > 7 для осаждения железа; - pH > 8 для осаждения железа и марганца; - окисляемость до 4...5 мг O/л; - концентрация растворенного кислорода в воде не менее 15 % от содержания железа в воде; - щёлочность исходной воды должна быть как минимум в 2 раза больше суммы сульфатов и хлоридов; - свободный хлор до 0,5 мг/л; - отсутствие сероводорода, полифосфатов, масел и нефтепродуктов
<b>Manganese Greensand</b> Глауконитовый песок, обогащенный диоксидом марганца	Используется для окисления и осаждения железа, марганца и сероводорода. Регенерация – раствором $KMnO_4$	- pH воды от 6,2 до 8,5; - максимальная температура воды +27 °C; - суммарное содержание растворённых железа и марганца до 15 мг/л; - сероводород до 5 мг/л
<b>MTM</b> Синтетический аналог Manganese Greensand	Используется для окисления и осаждения железа, марганца и сероводорода. Регенерация – раствором $KMnO_4$	- pH воды от 6,2 до 8,8; - максимальная температура воды +38 °C; - суммарное содержание растворённых железа и марганца до 15 мг/л; - сероводород до 5 мг/л; - отсутствие полифосфатов, нефтепродуктов

Эти фильтрующие загрузки отличаются между собой как своими физическими характеристиками, так и содержанием диоксида марганца, и поэтому эффективно работают в разных диапазонах значений параметров, характеризующих совокупную картину загрязнений, присутствующих в водной среде.

Однако принцип работы упомянутых фильтрующих сред одинаков. Железо (и в меньшей степени марганец) в присутствии диоксида марганца быстро окисляется и оседает на поверхности гранул фильтрующей среды. Впоследствии большая часть окислившегося железа вымывается в дренаж при протекании процесса обратной промывки. Таким образом, слой гранулированного катализатора является одновременно и фильтрующей средой. Для улучшения процесса окисления в воду могут добавляться дополнительные химические окислители. Наиболее распространенным из них является перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ), так как его применение не только активизирует реакцию окисления железа, но и компенсирует «вымывание» марганца с поверхности гранул фильтрующей среды, т.е. регенерирует её.

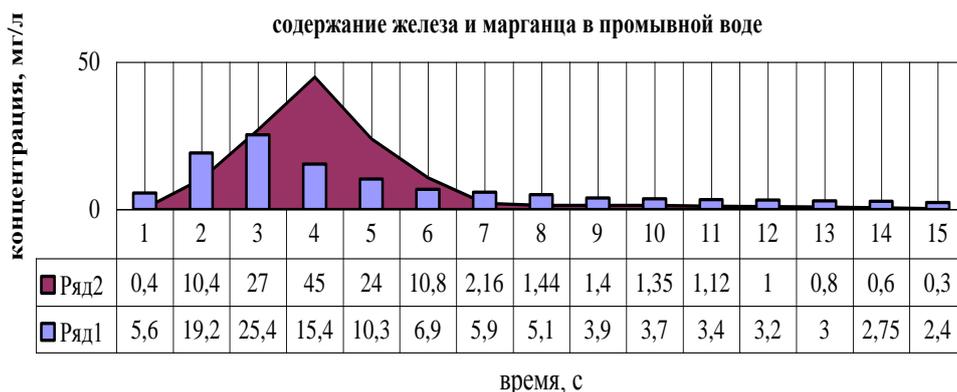
Были проведены длительные исследования, целью которых было установление технологических параметров и сравнения их с существующими сертификатами на данные загрузки (Mandix, Birm, МТМ). Результаты экспериментов показали, что эффект обезжелезивания воды фильтрованием через данную загрузку значительно выше, а также период фильтроцикла в 1,2...1,5 раза увеличивается по сравнению с песком.

Одновременно было установлено, что промывные воды, образующиеся в результате регенерации загрузки в конце фильтроцикла водной промывкой, существенно отличаются от таковых на станциях обезжелезивания с фильтрами, загруженными традиционными инертными фильтрующими материалами. Промывные воды, образующиеся при промывке фильтров, с песчаной загрузкой, содержит в качестве основного загрязнения тонкодиспергированную суспензию гидроксида железа –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Проведенные исследования показали, что содержание железа в промывных водах в зависимости от технологических параметров скорых фильтров составляет от 100 до 1000 мг/л. Наиболее интенсивное выпадение хлопьев гидроксида железа происходит в первые часы отстаивания, особенно в первый час после поступления воды в отстойник. Затем скорость осаждения заметно падает, последующее выделение хлопьев гидроксида железа несколько тормозится. Через рекомендуемые действующими строительными нормами 4 часа отстаивания содержание железа еще слишком велико – от 10 до 40 мг/л.

При использовании в качестве загрузки Mandix в промывных водах помимо гидроксида железа (рисунок, ряд 2) содержится повышенная концентрация марганца. В исследованиях использовался фильтр с Mandix с крупностью зерен 0,8...1,2 мм и высотой слоя 0,8 м. Продолжительность промывки составляла в среднем 7 мин, что соответствует действующим нормам [1]. Интенсивность промывки была 15...18 л/с·м<sup>2</sup>.

Содержание марганца во время регенерации изменялось в пределах 0,14...25,4 мг/л (см. рисунок, ряд 1).



Содержание железа и марганца в промывной воде

После 4 часов отстаивания концентрация марганца снижается до 4,0...3,0 мг/л, дальнейшее отстаивание существенно не влияет на содержание марганца в промывной воде.

Продолжительность действия активной пленки на поверхности фильтрующего элемента без подзарядки возможна от нескольких фильтроциклов до года, в зависимости от свойств фильтрующего материала и от методики нанесения модифицирующих растворов.

К числу положительных признаков модифицирующей поверхности зерен фильтрующей загрузки относится удаление из воды органических веществ. Процесс характеризуется не только высоким эффек-

том обезжелезивания, но и замедленным темпом прироста потерь напора, что способствует увеличению продолжительности фильтроцикла.

Установлено, что вынос модифицирующего реагента в фильтрате не обнаружен. Полное удаление модифицирующей пленки, в результате одной промывки загрузки фильтра не происходит. Но с течением времени модифицирующая пленка стирается с поверхности зерен загрузки. Модифицированная загрузка обладает также рядом недостатков:

- во-первых, они неэффективны в отношении органического железа. Более того, при наличии в воде любой из форм органического железа на поверхности гранул фильтрующего материала со временем образуется органическая пленка, изолирующая катализатор – диоксид марганца от воды;

- во-вторых, системы этого типа не могут справиться со случаями, когда содержание железа в воде превышает 10...15 мг/л;

- в-третьих, ограниченный срок службы данных фильтрующих материалов. Вirm рассчитан на удаление железа около 3 мг/л и служит 1...2 года, после чего требуется его замена. Greensand эффективно справляется с содержанием железа до 10 мг/л, но служит не намного дольше, и при больших концентрациях железа и частых регенерациях материал изнашивается, его структура при регенерации уже не восстанавливается;

- в-четвертых, использование раствора перманганата калия во время регенерации и слива в канализацию приводит при наличии септиков к гибели микробиологической среды.

### ЛИТЕРАТУРА

1. СанПиН 10-124 РБ 99 «Питьевая вода. Методы контроля».
2. Технические записки по проблемам воды: Спр. В 2-х т. / К. Барак, Ж. Бебен, Ж. Бернар и др.; Пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1983.
3. Фоминых А.М., Фоминых В.А. К вопросу о теории обезжелезивания воды фильтрованием // Строительство. – 1999. – № 1. – С. 87 – 90.
4. Аюкаев Р.И., Мельцер В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды: Справ. пособие. – Л.: Стройиздат, 1985. – 120 с.
5. Мартенсен В.Н. Фильтрующие материалы для водоподготовительных фильтров // Информ. бюллетень. – 1970. – № 3. – 1 с.
6. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. – Л.: Химия, 1971. – 190 с.
7. Фоминых А.М., Сбоева В.В., Бедрин В.А. Фильтрующие материалы для водопроводных фильтров // Информ. бюллетень. – 1978. – № 4. – 2 с.
8. Аюкаев Р.И., Горборова Ф.И. Производство и применение местных фильтрующих материалов в коммунальном водоснабжении // Экспресс-информ. Сер. Водоснабжение и канализация / ЦБНТИ. Минжилкомхоза РСФСР. – М., 1980. – Вып. 3, № 6. – 25 с.
9. Демин И.И., Мельцер В.З. Школа передового опыта // Водоснабжение и санитарная техника. – 1984. – № 11. – 3 с.
10. Мартенсен В.Н., Быкова П.Г. Опыт применения контактных осветлителей // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1974. – № 1. – С. 110 – 112.
11. Дробленый керамзит – новый фильтрующий материал: Учеб. пособие / Под ред. В.Н. Мартенсена, Р.И. Аюкаева. – Куйбышев, 1976. – 176 с.
12. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. – М.: Стройиздат, 1971. – 579 с.