

**В.Д. НАЗАРОВ**  
**М.В. НАЗАРОВ**  
**В.Ю. РАЗУМОВ**  
**М.А. ДРЁМИНА**  
**А.А. ОСИПОВА**

## ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

### PURIFICATION OF NATURAL WATERS OF IRON AND MANGANESE

*Разработана инновационная технология повышения качества питьевой воды: реагентного метода очистки для достижения показателей качества питьевой воды со значительным превышением содержания в воде железа и марганца. Показано, что применение силицированного кальцита в качестве активного фильтрующего и каталитического материала для удаления (окисления) железа, марганца, солей жесткости позволяет добиться снижения их содержания в питьевой воде до нормативных величин. Установлено, что применение новейших материалов и реагентов для подготовки питьевой воды позволяет увеличить фильтроцикл загрузки за счет малой грязеемкости минерального фильтрующего материала и снизить экономические затраты путем экономии реагента, поскольку эффективность очистки воды достигается даже при его малых дозах.*

**Ключевые слова:** обезжелезивание, деманганация, умягчение, активная фильтрующая загрузка, электрохимический фильтр, модифицированная загрузка

Содержание в воде питьевого качества железа и марганца не должно превышать значений 0,3 и 0,1 мг/л соответственно. Для подземных вод большинства регионов страны характерно превышение этих нормативов в десятки раз.

Повышенное содержание в воде марганца неблагоприятно влияет на нервную систему человека, наблюдается снижение активности ферментов крови, увеличивается митотическая активность клеток костного мозга. Повышенная концентрация железа также вредна для организма человека. Оно может накапливаться в печени в виде коллоидных оксидов железа, которые вредно воздействуют на клетки печени, вызывая их разрушение. Кроме того, вода от железа имеет желто-бурую окраску, неприятный привкус [1].

Существуют различные методы очистки воды от этих соединений, которые можно условно разделить на реагентные и безреагентные. Основой безреагентных методов является предварительное аэрирование воды, которое может осуществляться различными способами, и последующее фильтрование через зернистую загрузку, например, через кварцевый песок.

*It is established that application of the latest material and reagents for preparation of drinking water, allows to increase a loading filter run due to small contaminant capacity of the mineral filtering material and to lower economic costs by reagent economy as efficiency of water purification is reached even in case of its small doses.*

**Keywords:** deferrization, a demanganation, softening, the active filtering loading, the electrochemical filter, the modified loading

Основой реагентной обработки воды является фильтрование в минеральной загрузке в присутствии коагулянтов, флокулянтов и подщелачивающих реагентов.

И в том, и в другом случае главной целью является окисление ионов примеси, поскольку в окисленном состоянии они, как правило, нерастворимы и происходит отделение образующейся взвеси тем или иным способом, например, фильтрацией или отстаиванием.

Применение реагентного метода очистки дает больше возможностей для достижения показателей качества питьевой воды со значительным превышением содержания в воде железа и марганца изначально.

По методу реагентной обработки воды были проведены серии опытов для достижения норм предельно допустимой концентрации железа и марганца в воде. Разработана инновационная схема водоподготовки, которая подтверждается результатами проведенных лабораторных исследований.

Исследования проводились на натурной воде из поселка Миловка, расположенного на территории Республики Башкортостан. Показатели качества исходной воды представлены в табл. 1.

Таблица 1

## Характеристика исходной воды

№ п/п	Испытания	Жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	Железо, мг/дм <sup>3</sup>	Марганец, мг/дм <sup>3</sup>	Щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>
	СанПиН 2.1.4.1074-01	7,0	0,3	0,1	Не норм.
1	Исходная от 12 января 2016 г.	8,8	4,9	1,05	-
2	Исходная от 21 января 2016 г.	15,1	9,85	0,83	7,9
3	Исходная от 27 января 2016 г.	9,2	7,957	1,16	6,9
4	Исходная от 3 февраля 2016 г.	9,2	12,813	1,289	7,1
5	Исходная от 4 февраля 2016 г.	9,1	6,069	0,894	-
6	Исходная от 8 февраля 2016 г.	8,9	8,575	1,372	-

При одинаковых нормальных условиях одних и тех же опытных проб производилось сравнение применяемых коагулянтов.

*Коагулянт сернокислый алюминий.* Как известно, наиболее распространенным коагулянтом на стадии водоподготовки является сернокислый алюминий (ГОСТ 12966-85 «Алюминия сульфат технический очищенный. Технические условия»). Коагулянт работает в паре с флокулянтом и подщелачивающим реагентом. Однако достичь глубокого эффекта очистки воды с применением данного реагента часто не представляется возможным.

В данном эксперименте применялся коагулянт сернокислый алюминий и подщелачивающий реагент едкий натрий. После добавления реагентов проводилось отстаивание и пропуск через фильтрующую загрузку. При изучении полученных результатов можно сделать вывод, что коагулянт сернокислый алюминий хорошо справился с задачей при удалении из воды железа и её умягчении, но не дал необходимых результатов ПДК по марганцу. Результаты анализа представлены в табл.2.

*Коагулянт оксихлорид алюминия.* В ходе эксперимента коагулянт сернокислый алюминий не позволил достичь требуемого эффекта очистки, вследствие чего был заменен на коагулянт оксихлорид алюминия, так как рядом российских и зарубежных исследований доказано, что наиболее эффективными коагулянтами являются комплексные алюминийсодержащие гидроксоаквасоединения, особенно водные растворы полигидроксохлоридов.

Оксихлорид алюминия – это коагулянт последнего поколения серии «Бриллиант®» на основе полиоксихлорида алюминия. Коагулянт производится в двух видах:

жидком – «Бриллиант®-18» с содержанием  $Al_2O_3$  18 %;

порошкообразном – «Бриллиант®-50» с содержанием  $Al_2O_3$  50 %.

В работе применялся коагулянт в порошкообразной форме с содержанием  $Al_2O_3$  50 %. Также для улучшения процессов умягчения воды добавлялся подщелачивающий реагент едкий натрий NaOH, производилось отстаивание и фильтрование. Результаты анализов полученной воды представлены в табл.2.

Изучив данные, представленные в табл. 2, можно сделать вывод, что коагулянт нового поколения – оксихлорид алюминия во многом превосходит своего предшественника. Обращает на себя внимание чрезвычайно малая доза коагулянта, при которой достигается эффективная очистка воды. Коагулянт на основе полигидроксохлорида не снижает щелочность обрабатываемой воды, соответственно экономит подщелачивающий реагент.

На графиках (рис. 1 и 2) представлена зависимость эффекта очистки воды от вида и дозы применяемого реагента.

По графикам видно, что данный коагулянт приводит к дополнительному удорожанию процесса очистки, поскольку только при увеличении дозы коагулянта уменьшаются показатели железа и марганца в воде.

Таблица 2

## Сравнение коагулянтов по эффективности

Испытания	pH	Жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	Железо, мг/дм <sup>3</sup>	Марганец, мг/дм <sup>3</sup>	Доза подщелачивающего реагента, г/л
СанПиН 2.1.4.1074-01		7,0	0,3	0,1	-
1. Сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ и подщелачивающий реагент NaOH	~8,4	6,5±1,0	0,12±0,03	0,11±0,03	2,0
2. Оксихлорид алюминия $Al_2(OH)_3Cl^3$ и подщелачивающий реагент NaOH	~7,7	6,0	0,055	0,078	0,2

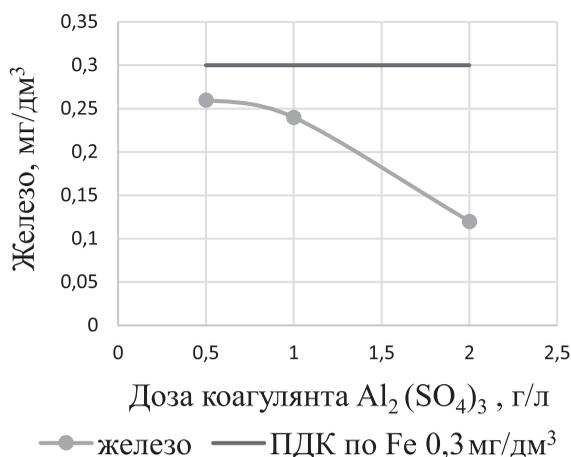


Рис. 1. Зависимость эффекта обезжелезивания воды от дозы коагулянта сернокислого алюминия

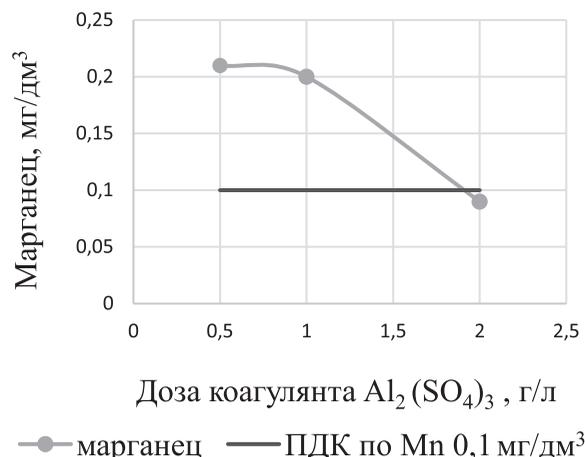


Рис. 2. Зависимость эффекта деманганации воды от дозы коагулянта сернокислого алюминия

Инновационная схема очистки воды от железа и марганца. Для эффективной работы инновационной схемы водоподготовки применяется двухступенчатое фильтрование.

Фильтрование осуществляется через фильтрующий материал естественного происхождения – силицированный кальцит (ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые»), содержащий в своем составе соединения кремния, магния и железа, суммарное содержание которых 0,5 – 1,6 мас. % [5,6].

Эффект очистки воды от ионов железа зависит от содержания в образце кремния. В образцах силицированного кальцита содержится в среднем 0,3 – 0,4 мас. % кремния. Это активный фильтрующий и каталитический материал для удаления (окисления) железа, марганца, сероводорода, солей жесткости, тяжелых металлов и радионуклидов. Силицированный кальцит – материал нового поколения, не имеющий аналогов в России и за рубежом, обладает каталитической активностью в реакциях окисления железа и марганца растворенными в воде окислителями: кислородом воздуха, озоном, гипохлоритом натрия, перманганатом калия.



Силицированный кальцит эффективно удаляет растворенные в воде железо с концентрацией до 15 мг/л и марганец с концентрацией до 2 мг/л при значениях pH ниже 6,0, низкой щелочности и высоком содержании углекислоты.

Материал позволяет производить корректировку pH, не загрязняя воду кальцием, так как размываемость материала невелика. Также силицированный кальцит доводит показатель pH воды до значения, при котором ионы трехвалентного железа образуют соответствующие гидроксиды, создающие нерастворимые хлопьевидные включения с большой удельной поверхностью и высокой адгезионной способностью относительно породобра-

зующих минералов. Ионы двухвалентного железа с помощью растворенного в воде кислорода окисляются, переходят в трехвалентные ионы [2].

Силицированный кальцит применяется в качестве эффективного фильтрующего материала для водоочистных установок и сооружений. Обладает высокой скоростью фильтрации, повышенной грязеемкостью. Отличается однородностью по гранулометрическому составу, высокой межзерновой пористостью. Обладая подщелачивающими свойствами, успешно применяется для удаления из воды растворенного железа и марганца.

Фильтрование через зернистую загрузку. Первой ступенью фильтрования является электрохимический фильтр [7-21], загруженный активным фильтрующим материалом – силицированным кальцитом и оснащенный электродами. Фильтр работает по принципу гальванопары.

Принцип работы электрохимического фильтра. Сущность метода электрохимической фильтрации заключается в следующем. В фильтре использована электродная пара «алюминий – медь». В качестве фильтрующего материала применяется силицированный кальцит. Фильтр загружают кальцитом с последовательной установкой электродов, которые размещаются таким образом, что по периметру фильтра располагают отрицательно заряженные электроды, а в центре фильтра устанавливают один положительно заряженный электрод. При пропускании воды сверху вниз сквозь фильтрующую загрузку возникает электродвижущая сила между электродами. Под действием тока растворяется электроотрицательный материал, гидролизует и образуется коагулянт  $Al(OH)_3$ , формирующий хлопья на поверхности зернистой загрузки. Коагулянт и электрическое поле, поляризующее минеральные зерна загрузки, способствуют образованию нерас-

творимых солей и их закреплению на зернах фильтрующего материала.

Второй ступенью является фильтрование через модифицированную загрузку. Модифицированная загрузка готовится путем обработки силицированного кальцита 1 %-м раствором перманганата калия и железным купоросом.

*Принцип действия модифицированной загрузки.* В пособии [3] указывается, что для повышения ресурса работы фильтрующей загрузки за счет закрепления пленки катализатора из гидроксидов железа и оксида марганца на поверхности зерен, а также для снижения расхода перманганата предлагается следующий метод.

Наиболее эффективным и технологически простым методом удаления марганца из вод поверхностных и подземных источников в настоящее время является обработка их перманганатом калия. Очень важным аспектом применения перманганата калия для очистки воды от марганца является образование дисперсного осадка оксида марганца  $MnO_2$ , который, имея большую удельную поверхность порядка  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , является эффективным сорбентом. При обработке воды перманганатом калия снижение привкусов и запахов происходит также вследствие частичной сорбции органических соединений образующимся мелкодисперсным хлопьевидным осадком гидроксида

марганца. Таким образом, применение перманганата калия дает возможность удалить из воды как марганец, так и железо независимо от форм их содержания в воде. В водах с повышенным содержанием органических веществ железо и марганец образуют устойчивые органические соединения (комплексы), медленно и трудно удаляемые при обычной обработке хлором и коагулянтами. Применение перманганата калия, сильного окислителя, позволяет разрушить эти комплексы с дальнейшим окислением ионов марганца (II) и железа (II) и коагуляцией продуктов окисления. Перманганат калия, оказывая совокупное действие как окислителя, сорбента и вспомогательного средства коагуляции, является высокоэффективным реагентом для очистки воды от целого ряда загрязнений, в том числе и от марганца и железа [4].

В ходе проведения опытов разработана инновационная схема водоподготовки, представленная на рис. 3.

На рис. 3–6 показана эффективность процесса очистки воды от железа, марганца и жесткости путем фильтрования в две ступени. При двухступенчатом фильтровании первой ступенью является электрохимический фильтр, второй ступенью – модифицированная загрузка. При одноступенчатом фильтровании фильтрация осуществлялась либо только через электрохимический фильтр, либо только через фильтр с модифицированной загрузкой.

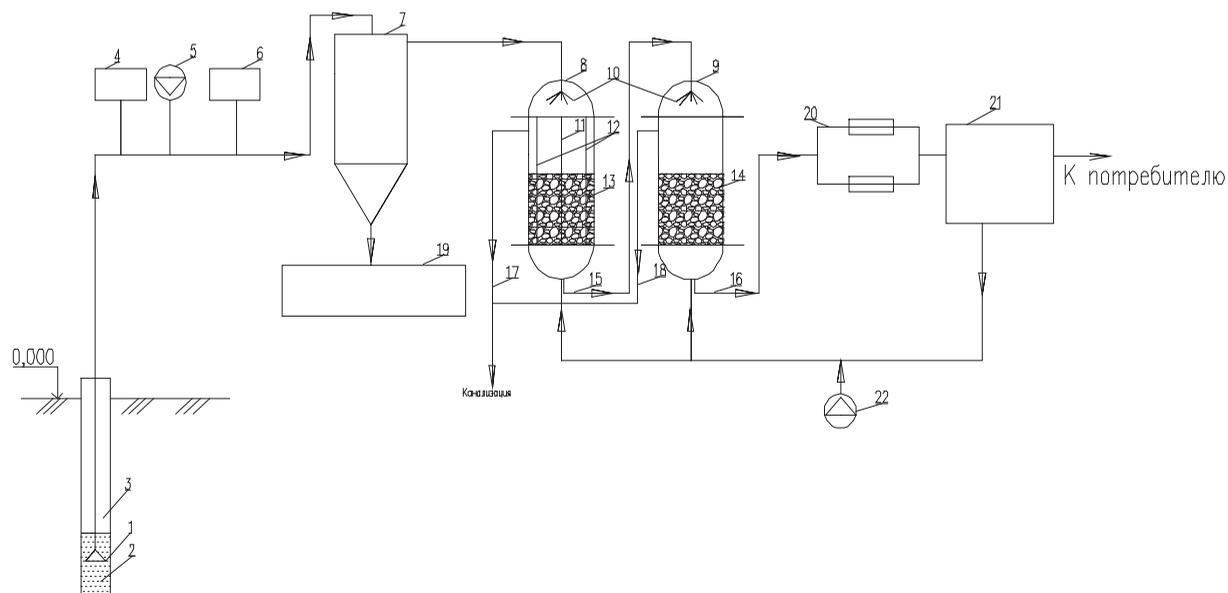


Рис. 3. Технологическая схема очистки воды от солей жесткости, железа и марганца:

- 1 – погружной насос; 2 – перфорация; 3 – скважина; 4, 6 –реакгентное хозяйство; 5 – компрессор;
- 7 – вертикальный отстойник с тонкослойными блоками; 8 – электрохимический напорный фильтр типа TFB-75;
- 9 – напорный фильтр типа TFB-75 с модифицированной загрузкой; 10 – устройство для равномерного распределения воды;
- 11, 12 – медный и алюминиевые электроды; 13 – силицированный кальцит; 14 – модифицированная загрузка;
- 15 – отвод воды на вторую ступень фильтрования; 16 – подача фильтрованной воды на УФ-стерилизатор;
- 17, 18 – отвод промывной воды в канализацию; 19 – шламовая площадка; 20 – УФ-стерилизатор ; 21 – РЧВ;
- 22 – воздуходувка

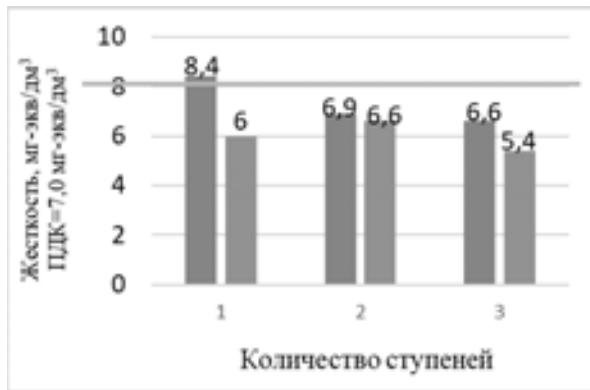


Рис. 4. Зависимость умягчения воды от количества ступеней фильтрации

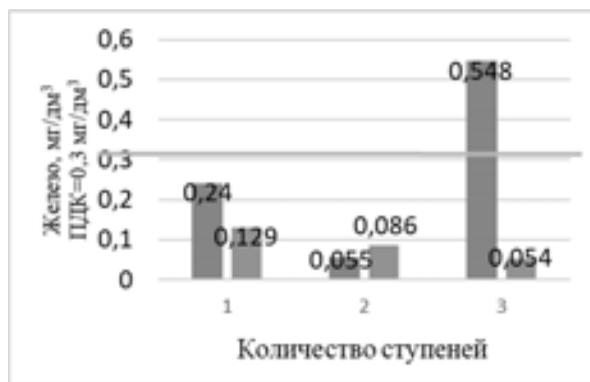


Рис. 5. Зависимость эффекта обезжелезивания воды от количества ступеней фильтрации

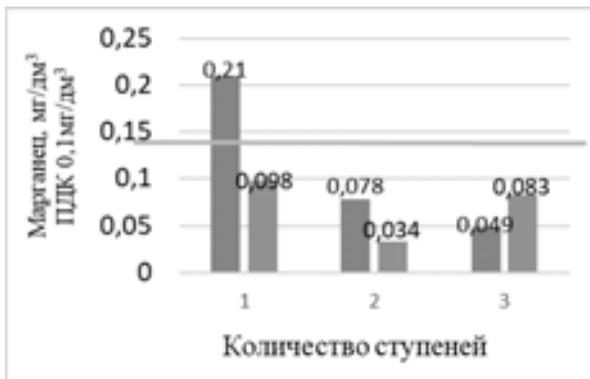


Рис. 6. Зависимость эффекта деманганации воды от количества ступеней фильтрации

**Вывод.** По результатам проведенных опытов видно, что, по совокупности показателей качества воды – жесткости, содержанию железа и марганца, наиболее оптимальным является применение двухступенчатого фильтрации. Таким образом, предлагаемая инновационная схема обработки воды позволяет добиться глубокого эффекта очистки и довести содержание в питьевой воде железа, марган-

ца, а также жесткости до величин, не превышающих нормативные значения.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. [http://www.aquafreshsystems.ru/article\\_12\\_p1.htm](http://www.aquafreshsystems.ru/article_12_p1.htm) (дата обращения: 15.11.2017).
2. <http://mip-ugntu.ru/силицированный-кальцит-активный-фил> (дата обращения: 15.11.2017).
3. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. М.: Изд. МГУ, 1996. 680 с.
4. Обезжелезивание и деманганация воды URL:[http://www.aquafreshsystems.ru/article\\_03.htm](http://www.aquafreshsystems.ru/article_03.htm)(дата обращения: 18.11.2017).
5. Назаров В. Д., Зенцов В. Н., Назаров М. В., Водоснабжение в нефтедобыче: учеб.пособие. 2-е изд., перераб. Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2010. 447с.
6. Чертес К.Л., Смарина О.А., Тулицына О.В. Обработка высококонцентрированных сточных вод накопителей углеводородосодержащих отходов. Самара: СамГТУ, 2011. 149 с.
7. Патент РФ 2438985 МПК C02F1/00. Способ очистки природных и сточных вод и устройство для его осуществления / Назаров В.Д., Назаров М.В.; заявл.26.05.201; опубл.10.01.2012, Бюл.№1.
8. Патент РФ 2422187 МПК B01D25/00. Сорбционный фильтр / Назаров В.Д, Назаров М.В., Лейпи И.В.; заявл.18.08.2009; опубл. 27.06.2011, Бюл.№6.
9. Патент РФ 2400435 МПК C02F1/46. Фильтр для очистки воды / Назаров В.Д, Назаров М.В., Мухаметзянов А.Р.; заявл.20.05.2009; опубл.27.09.2010, Бюл.№27.
10. Патент РФ 2399425 МПК B03C3/00. Фильтр для очистки воды / Назаров В.Д, Назаров М.В., Мухаметзянов А.Р.; заявл.20.05.2009; опубл. 20.09.2010, Бюл. №26.
11. Патент РФ 23905065 МПК C02F5/02. Способ умягчения природных вод / Назаров В.Д, Назаров М.В., Хабибуллина М.Р. заявл.27.09.2009, опубл.27.05.2010, Бюл.№15.
12. Патент РФ 2369565 МПК C02F5/02. Способ умягчения природных вод / Назаров В.Д, Назаров М.В., Хабибуллина М.Р.; заявл. 24.03.2008; опубл. 10.10.2009, Бюл. №28.
13. Патент РФ 2360869 МПК C02F1/465. Устройство для электролитической обработки нефтесодержащих вод / Назаров В.Д, Назаров М.В., Хабибуллина М.Р.; заявл. 27.10.2008; опубл.10.07.2009,Бюл. №19.
14. Патент РФ на полезную модель 95655 МПК C02F1/24. Сооружение для электрохимической очистки нефтесодержащих сточных вод / Зенцов В.Н., Назаров В.Д.,Райзер Ю.С., Фофонов В.А. заявл. 25.10.2010, опубл.10.07.2010, Бюл. №19.
15. Патент РФ на полезную модель 101443 МПК C02F1/46. Электрод электрохимического фильтра (варианты) / Зенцов В.Н., Назаров В.Д.,Назаров М.В., Рабаев Р.У.; заявл. 26.05.2010; опубл.20.01.2011, Бюл. №2.

16. Патент РФ на полезную модель 89517 МПК C02F3/00. Комплексное сооружение для биологической очистки сточных вод / Назаров В.Д., Назаров М.В., Минигазимов И.Н., Ирнарарова Л.Р.; заявл. 20.05.2009; опубл. 10.12.2009, Бюл. №34.

17. Патент РФ на полезную модель 88346 C02F1/465. Скорый фильтр для очистки воды / Назаров В.Д., Назаров М.В.; заявл. 20.05.2009; опубл. 10.11.2009, Бюл. №31.

18. Патент РФ на полезную модель 88012 C02F3/00. Комплексное сооружение для биологической очистки сточных вод / Назаров В.Д., Назаров М.В., Валиулина Н.В., Ирнарарова Л.Р.; заявл. 20.05.2009; опубл. 27.10.2009, Бюл. №30.

19. Патент РФ 2466102 МПК C02F1/46. Фильтр для очистки воды / Назаров В.Д., Назаров М.В., Крупина О.В., Зенцов В.Н.; заявл. 12.04.2011; опубл. 10.11.2012, Бюл. №31.

20. Назаров М.В. Очистка природных и сточных вод электрохимическим фильтрованием // Градостроительство и архитектура. 2013. №1. С. 51–60. DOI:10.17673/Vestnik.2013.01.9.

21. Назаров В.Д., Назаров М.В., Вайнштотк П.Н. Доочистка сточных вод нефтехимических предприятий электрохимическими методами // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2014. №5. С. 10–13.

Об авторах:

**НАЗАРОВ Владимир Дмитриевич**  
доктор технических наук, профессор  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
450062, Россия, Республика Башкортостан,  
г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,  
тел. +7 (917) 343-08-78

**НАЗАРОВ Максим Владимирович**  
кандидат технических наук  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
450062, Россия, Республика Башкортостан,  
г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,  
тел. +7 (917) 342-12-61

**РАЗУМОВ Владимир Юрьевич**  
аспирант  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
450062, Россия, Республика Башкортостан,  
г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,  
тел. +7 (917) 412-16-24

**ДРЁМИНА Мария Александровна**  
бакалавр, магистр  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
450062, Россия, Республика Башкортостан,  
г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,  
тел. +7 (917) 466-77-96  
E-mail: Dremina\_MA@mail.ru

**ОСИПОВА Анна Андреевна**  
магистр  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
450062, Россия, Республика Башкортостан,  
г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,  
тел. +7 (917) 494-14-13

**NAZAROV Vladimir D.**  
doctor of technical sciences, professor  
Ufa State Petroleum Technological University  
450062, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, Cosmonauts  
str., 1,  
tel. +7 (917) 343-08-78

**NAZAROV Maxim V.**  
Candidate of Technical Sciences.  
Ufa State Petroleum Technological University  
450062, Russia, Republic of Bashkortostan,  
Ufa, Cosmonauts str., 1,  
tel. +7 (917) 342-12-61

**REASONS Vladimir Yu.**  
graduate student  
Ufa State Petroleum Technological University  
450062, Russia, Republic of Bashkortostan,  
Ufa, Cosmonauts str., 1,  
tel. +7 (917) 412-16-24

**DRYOMINA Maria A.**  
bachelor, the master  
Ufa State Petroleum Technological University  
450062, Russia, Republic of Bashkortostan,  
Ufa, Cosmonauts str., 1,  
tel. +7 (917) 466-77-96  
E-mail: Dremina\_MA@mail.ru

**OSIPOVA Anna A.**  
Ufa State Petroleum Technological University  
450062, Russia, Republic of Bashkortostan,  
Ufa, Cosmonauts str., 1,  
tel. +7 (917) 494-14-13

Для цитирования: Назаров В.Д., Назаров М.В., Разумов В.Ю., Дрёмина М.А., Осипова А.А. Очистка природных вод от железа и марганца // Градостроительство и архитектура. 2017. Т.7, №4. С. 54-59. DOI: 10.17673/Vestnik.2017.04.9.

For citation: Nazarov V.D., Nazarov M.V., Razumov V.Yu., Dremina M.A., Osipova A.A. Purification of natural waters from iron and manganese // Urban construction and architecture. 2017. V.7, 4. Pp. 54-59. DOI: 10.17673/Vestnik.2017.04.9.