

А. В. Бусарев, И. Г. Шешегова, А. С. Зиганшина,
Е. И. Курбатова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕМАНГАНАЦИИ ВОД ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ МЕТОДОМ СОРБЦИИ

Ключевые слова: марганец в природных водах, содержание марганца в воде, деманганация природной воды, деманганация поверхностных вод методом сорбции, экспериментальная установка деманганации воды, результаты исследований.

В воде поверхностных источников содержатся соединения марганца, концентрация которых находится в пределах 1-200 мг/л. Чаще всего, марганец присутствует в подземных водах. В водах поверхностных источников концентрация марганца значительно ниже. Марганец присутствует в природных водах в виде ионов. В воде питьевого качества содержание ионов марганца должно быть более 10^{-4} г/л. Деманганация природных вод осуществляется химическими, физико-химическими и биологическими методами (окисление, сорбция, ионный обмен, биохимическая деструкция). В Казанском государственном архитектурно-строительном университете предложен сорбционный метод удаления марганца с помощью напорных фильтров, загруженных активированным углем. Целью данных исследований является изучение процессов деманганации в адсорбционных напорных фильтрах, загруженных активированным углем. Задачей исследований является выявление оптимальных технологических параметров работы (скорости, времени контакта с загрузкой, потеря напора). Создана методология экспериментальных исследований деманганации природных вод на адсорбционных фильтрах. Результаты проведенных опытов показали, что деманганация воды сорбцией может быть рекомендована при содержании марганца в исходной воде не более 0,3-0,4 мг/л. В качестве сорбента рекомендуется активированный уголь марки БАУ. Скорость фильтрации воды через сорбент должна находиться в пределах 6-7 м/ч. Вода подвергаемая деманганации должна подвергаться обработке в течении 17-20 минут. Избыточное давление воды поступающей в сорбционный фильтр должно быть в пределах 0,2-0,3 МПа. Таким образом, деманганация воды методом сорбции вполне применима в процессе подготовки природных вод. Данная методика рекомендуется авторами для ее внедрения в технологию водоподготовки.

A. V. Busarev, I. G. Sheshegova, A. S. Ziganshina,
E. I. Kurbatova

STUDYING WATER DEMANGANATION FROM SURFACE SOURCES BY SORPTION

Keywords: Manganese in natural waters, manganese content in water, demanganization of natural water, demanganization of surface water by sorption, experimental water demanganization unit, research results.

Surface water contains manganese compounds, with concentrations ranging from 1-200 mg/L. Manganese is most commonly found in groundwater. In surface water, manganese concentrations are significantly lower. Manganese is present in natural waters as ions. In drinking water, the manganese ion content should be greater than 10^{-4} g/L. Demanganization of natural waters is accomplished by chemical, physicochemical, and biological methods (oxidation, sorption, ion exchange, biochemical degradation). A sorption method for manganese removal using pressure filters loaded with activated carbon has been proposed at the Kazan State University of Architecture and Civil Engineering. The aim of this research is to study demanganization processes in adsorption pressure filters loaded with activated carbon. The objective of this research is to identify optimal process parameters (flow rate, contact time with the filter media, and pressure loss). A methodology for experimental studies of natural water demanganization using adsorption filters has been developed. The results of the experiments showed that water demanganization by sorption can be recommended for source water manganese levels no higher than 0.3-0.4 mg/L. BAU brand activated carbon is recommended as the sorbent. The water filtration rate through the sorbent should be between 6-7 m/h. Water undergoing demanganization should be treated for 17-20 minutes. The excess water pressure entering the sorption filter should be between 0.2-0.3 MPa. Thus, water demanganization by sorption is quite applicable for natural water treatment. The authors recommend this method for implementation in water treatment technology.

Введение

Марганец играет значительную роль в жизни живых организмов. Он участвует во многих биохимических реакциях, которые происходят с водными растениями: в фотосинтезе, в фотолизе воды, в реоксидации железа, в питательных растворах и клетках водорослей, в ассимиляции ими азота [1].

Железо и марганец переходят в подземные воды при их контакте с горными породами без доступа атмосферного кислорода [2]. В поверхностные водоемы марганец поступает вместе с подземными водами или с промышленными стоками [1, 3].

Содержание марганца в подземных источниках колеблется от 1-5 мг/л до 10-235 мг/л [2, 3]. Концен-

трация ионов марганца в речной воде составляет от 1-2 мг/л до 32-160 мг/л [3-5].

Марганец в воде присутствует в виде ионов Mn^{2+} (растворимые соединения), Mn^{3+} и Mn^{4+} (нерастворимые соединения), Mn^{6+} и Mn^{7+} (сильные окислители) [2, 3].

Согласно СанПин 2.1.4.1074-01 марганец, который являясь токсичным элементом, негативно влияет на нервную систему высших животных и человека. В воде питьевого качества не должна превышать 0,1 мг/л. В странах Европейского Союза и США концентрация марганца в водопроводной воде составляет 0,05 мг/л [2].

Присутствие в воде марганца ухудшает ее органолептические свойства. При контакте такой воды с воздухом она мутнеет, приобретая бурю окраску, в ней появляется черный осадок [2, 4].

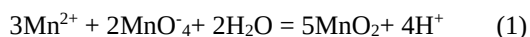
Для некоторых технологических процессов на производстве требуется еще более низкое содержание марганца в используемой воде (целлюлозно-бумажная и текстильная промышленность, производство искусственных волокон) [1, 2, 4].

Часто в водах, содержащих ионы марганца присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} [2].

Для деманганации воды из поверхностных источников применяются следующие методы. Наиболее простым способом окисления ионов Mn^{2+} с одновременным окислением ионов Fe^{2+} является аэрация кислородом воздуха с последующим отделением MnO_2 одно или двухступенчатым фильтрованием через зернистую загрузку (кварцевый песок).

Данный метод применяется при концентрации ионов марганца до 5 мг/л [2, 5]. Для повышения его эффективности необходимо увеличить активную реакцию обрабатываемой воды смешением её с растворами извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) или соды (Na_2CO_3) до 10-11,5. Также для увеличения pH из воды можно удалить в градирне-дегазаторе или аэрационном бассейне растворенной в ней углекислый газ [2, 5]. После удаления из воды ионов марганца следует вновь скорректировать ее активную реакцию подкислением.

Еще одним методом деманганации воды является применение сильных окислителей [2, 5, 6]. Одним из них является перманганат калия. Его взаимодействие с ионами марганца протекает согласно реакции [2, 6].



Нерастворимые соединения марганца, возникшие в результате этой химической реакции, удаляются из воды фильтрованием или отстаиванием с последующим фильтрованием. Эффективность данного метода достигает 95-99% [2, 5].

Одним из наиболее современных методов деманганации является фильтрование через модифицированную загрузку [2, 6]. В качестве загрузки используется «чёрный песок» – смесь природных материалов глауконита и пиролюзита незначительной крупности, обработанная сульфатом марганца или перманганатом калия [2, 6]. Скорость фильтрования через «чёрный песок» не должна превышать 8 м/ч. При этом необходимо периодически обрабатывать загрузку данными реагентами или постоянно добавлять в обрабатываемую воду дорогостоящей перманганат калия. Кроме того, этот метод обработки может быть использован, только если содержание марганца не превышает 1 мг/л [2, 6].

Если природная вода кроме иона марганца содержит ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , т.е. она нуждается в умягчении, можно проводить деманганацию воды добавлением в нее раствора извести совместно с сульфатом железа. Это изменит pH воды до 9-9,5, что приведет к образованию в воде нерастворимых гидроксидов марганца $\text{Mn}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_4$, которые выпадают в осадок [5]. Эти гидроокиси отделяются от

воды в отстойниках или осветлителях со взвешенным слоем, а затем проводится её доочистка методом фильтрования. Содержание марганца в воде при этом способе обработки падает с 1-3 мг/л до 0,05-0,1 мг/л [5, 6].

Марганец можно удалить от воды с использованием озона. Реакция марганца озоном проходит согласно реакции [2, 6].



На окисление 1 мг Mn^{2+} необходимо 1,45 мг озона [5].

Для уменьшения дозы озона применяется предварительная аэрация обрабатываемой воды [2].

При использовании для деманганации природной воды озона, одновременно осуществляется её дезинфекция [2, 5].

Чаще всего в качестве окислителя используется активный хлор. Максимальный эффект окисления ионов Mn^{2+} активным хлором достигается при pH воды 8-9,5. При этом на окисление 1 мг ионов Mn^{2+} расходует 1,3 мг хлора [2, 5].

Процесс окисления ионов марганца активным хлором идёт согласно реакции [2].



Обработка иона марганца озоном и хлором протекает в течение 10-15 минут [2, 5].

После окисления ионов марганца его нерастворимые соединения отделяются в напорных или безнапорных фильтрах с зернистой загрузкой [2].

Возможно удалять из природных вод ионы марганца используя Н- или Na-катионирование. Для загрузки ионообменных напорных фильтров используют иониты типа КУ-2 или амберлит. Их регенерация осуществляется растворами трилона Б, щавелевой или лимонной кислотой. Этот способ деманганации применяется при одновременном умягчении природной воды. Кроме того, его используют только, если содержание марганца в воде не превышает 1 мг/л [2].

Для деманганации природных вод также используется «сухая фильтрация», которая заключается в фильтровании водовоздушной смеси через незатопленную зернистую загрузку со скоростью 4-12 м/ч. Данная загрузка не регенерируется, а периодически (не чаще 1 раза в год) меняется. Расход воздуха составляет 30-50% от расхода обрабатываемой воды. Содержание марганца в воде не должно быть более 5-6 мг/л.

Авторы работы [7] использовали для деманганации воды мембранные разделители, состоящие из нескольких десятков ультрафильтрационных трубчатых мембран, которые для увеличения производительности объединены в модули. Активная реакция обрабатываемой воды не должна быть менее 10. Содержание марганца в воде снижалась с 0,4-5,7 мг/л до 0,05-0,1 мг/л. Мембраны изготовлены из полимерных материалов. Размер пор у этих мембран составляет 0,1 мкм [7].

Существуют также методы биохимического окисления ионов марганца [2].

Авторы работы [8] предлагают удалять использовать в качестве сорбентов для деманганизации и обезжелезивания глины-кремнезема. Крупность зерен частиц сорбента достигает 1-2 мм. Эффективность очистки воды в данных адсорбционных фильтрах от ионов марганца достигала 45-75% [8].

На кафедре Водоснабжения и водоотведения Казанского государственного архитектурно-строительного университета (КГАСУ) накоплен большой практический опыт по совместному удалению железа и марганца из природных вод [9-14].

Целью работы являлось определение возможности деманганизации природной воды методом сорбции и определение оптимальных технологических параметров работы (скорости, времени контакта с загрузкой, потерь напора).

Материалы и методы исследования

На кафедре Водоснабжения и водоотведения КГАСУ проводились исследования процессов деманганизации методом сорбции. Исследования проводились на опытной установке, технологическая схема которой приведена на рис.1.

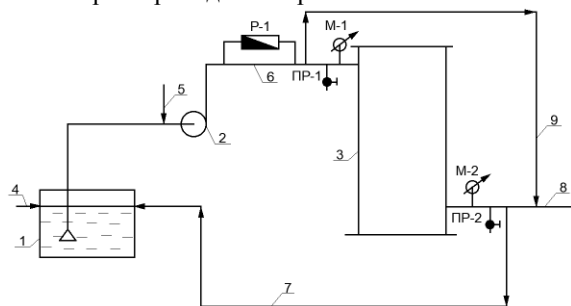


Рис. 1 – Технологическая схема опытной установки

Fig. 1 – Flow chart of the pilot plant

На рисунке 1 представлены следующие обозначения: 1 – резервуар для водопроводной воды; 2 – насос; 3 – модель сорбционного напорного фильтра; 4 – подача водопроводной воды; 5 – подача раствора с ионами марганца; 6 – подача воды в фильтр; 7 – отвод обработанной воды в резервуар 1; 8 – сброс

стоков в производственную канализацию; 9 – отвод избыточной воды в производственную канализацию.

Опытная установка оборудована системой контрольно-измерительных приборов для определения давления и расхода воды поступающей в фильтр (контроль скорости фильтрования).

Сорбент внутри модели не регенерируется, а по исчерпанию его сорбционной ёмкости заменяется. В качестве загрузки использовались активированные угли различных марок.

Пробоборборник ПР-1 служит для отбора пробы воды, поступающие на очистку в модель фильтра 3. Пробоборборник ПР-2 предназначен для отбора проб очищенной воды.

Температура воды, которая подается на очистку в модель фильтра, измеряется термометром с ценой деления 0,1°C.

Содержание взвешенных веществ в исходной воде определялось весовым методом [10].

Концентрация Ионов марганца определялась по методике, изложенной в работе [10]. Эффект очистки природной воды от содержания марганца Ξ_H , %, составляет [6,11].

$$\Xi_H = \frac{C_{H}^{исх} - C_{H}^{оч}}{C_{H}^{исх}} \cdot 100 \quad (4)$$

где $C_{H}^{исх}$ – содержание марганца в исходной воде, мг/л; $C_{H}^{оч}$ – концентрация марганца очищенной в воде, мг/л.

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов приведены в таблице 1, 2.

Температура воды, поступающие на очистку в адсорбционный фильтр, составляла +18,8...+20,3 С.

Содержание марганца в исходной воде достигает 0,3-5,2 мг/л, а его концентрация в очищенной воде не превышала 0,1-1,8 мг/л.

Концентрация взвешенных веществ в речной воде находилась в пределах 3,6-5,2 мг/л.

Потери напора в адсорбционном фильтре при очистке природных вод от марганца равна 3-5 м;

Таблица 1 – Результаты опытов (начало)

Table 1 – Results of the experiments (beginning)

Тип загрузки	Давление, МПа		Температура исходной воды T, °C	Концентрация взвеси в исходной воде, $C_{в.в.}$, мг/л
	на входе в адсорбционный фильтр	на выходе из адсорбционного фильтра		
1	2	3	4	5
Активированный уголь АГ-3, крупностью 0,5-1,5 мм	0,2	0,16	19,8	4,5
	0,2	0,15	19,8	4,0
	0,3	0,25	20,0	5,1
	0,3	0,26	20,1	4,7
	0,4	0,37	19,9	4,8
	0,4	0,35	20,0	4,3

Продолжение табл.1

1	2	3	4	5
Активированный уголь марки ДАК, крупностью 1-3,6 мм	0,2	0,17	19,8	5,0
	0,2	0,16	19,9	4,6
	0,3	0,27	20,0	5,2
	0,3	0,26	20,2	4,8
	0,4	0,35	20,4	4,9
	0,4	0,35	20,3	4,5
Активированный уголь марки БАУ, крупностью 0,5-1,5 мм	0,2	0,17	19,2	3,8
	0,2	0,15	19,3	4,1
	0,3	0,26	18,9	4,0
	0,3	0,26	19,0	3,5
	0,4	0,36	20,1	3,7
	0,4	0,35	20,2	4,3
	0,3	0,27	19,7	5,0
	0,3	0,26	20,0	4,5
	0,3	0,25	20,2	4,2
	0,3	0,26	18,8	4,6
	0,3	0,27	19,3	3,9
	0,3	0,25	19,5	4,0
	0,3	0,25	20,0	5,1
	0,3	0,26	20,1	3,6
	0,3	0,25	19,9	4,2

Таблица 2 – Результаты опытов (продолжение)

Table 2 – Results of the experiments (continued)

Тип загрузки	Скорость фильтрования, V_f , м/ч	Время контакта воды с сорбентом, мин	Концентрация марганца, мг/л		ε_m , %
			$C_{Н}^{исх}$, мг/л	$C_{Н}^{ок}$, мг/л	
1	6	7	8	9	10
Активированный уголь АГ-3, крупностью 0,5-1,5 мм	7	17	2,3	1,1	52
	7	17	3,1	1,4	55
	7	17	2,4	1,1	54
	7	17	2,5	1,1	56
	7	17	1,9	0,9	53
	7	17	2,0	0,9	55
Активированный уголь марки ДАК, крупностью 1-3,6 мм	7	17	2,5	1,0	60
	7	17	2,8	1,2	57
	7	17	3,2	1,4	56
	7	17	3,0	1,2	60
	7	17	3,0	1,3	57
	7	17	3,4	1,4	59
Активированный уголь марки БАУ, крупностью 0,5-1,5 мм	7	17	3,3	1,2	64
	7	17	3,1	1,2	61
	7	17	2,6	0,9	65
	7	17	3,0	1,1	63
	7	17	2,8	0,9	68
	7	17	2,7	0,9	67

Продолжение табл.2

1	6	7	8	9	10
	6	20	3,0	0,9	70
	6	20	2,8	0,9	68
	8	15	2,5	1,1	56
	8	15	2,9	1,2	59
	7	17	0,3	0,1	67
	7	17	0,5	0,2	60
	7	17	1,2	0,4	67
	7	17	4,1	1,4	66
	7	17	5,2	1,8	65

Заключение

1) Эффективность очистки речной воды от соединений марганца для активированного угля марки АГ-3 составил 52-56%, для активированного угля марки ДАК – 56-60%, а для активированного угля марки БАУ – 60-70%.

2) Уменьшение скорости фильтрования в адсорбционных фильтрах для очистки природных вод от марганца увеличивает эффективность их работы.

3) Изменение давления на входе в фильтр-адсорбер не влияет на эффективность деманганации.

4) Технологические параметры процесса деманганации воды методом сорбции:

- концентрация марганца в исходной воде – до 0,3-0,4 мг/л;
- скорость фильтрования воды через сорбент – 6-7 м/ч;
- время взаимодействия воды с сорбентом – 17-20 мин;
- рабочее давление – 2-3 кгс/см².

В качестве сорбента следует использовать активированный уголь марки БАУ.

Литература

- Левашина С.И. *Тихоокеанская геология*, Т. 31, 4, 113-119 (2012).
- Кулаков В.В. Е.В. Сотников, Г.П. Чайковский *Обезжелезивание и деманганация подземных вод*, Хабаровск: ДГУПС, 1998.100 с.
- Дударева И.А., Алимова Г.С., Токарева А.Ю. *Успехи современного естествознания*, 8, 70-74 (2017).
- Алимова Г.С., Земцова Е.С., Чемагин А.А., Попова Е.И., Дударева И.А., Токарева А.Ю., Хакимзянова Г.Х. *Вода: химия и экология*. 5 (71), 27-34 (2014).
- Водоснабжение населённых мест и промышленных предприятий: справочник проектировщика / под редакцией И.А. Назарова*. Стройиздат, Москва, 1977. 288 с.
- Технические записки по проблемам воды: справочное пособие фирмы Дегремон*. Стройиздат, Москва, 1983.164 с.
- Suzuki T., Watsrabe Y., Ozawa G., Ikeda K. *Water works Association*, 68, 2-11 (1999).
- Калюкова. Е.Н., Письменно В.Т., Иванская Н.Н. *Сорбционные и хроматографические процессы*. Т10. Выпуск 2, Ульяновск: УГТУ, 194-201 (2010).
- Бусарев А.В., Шешегова И.Г., Исмагилова А.Е. *Строительные конструкции, здания и сооружения*, 1 (2), 32-41 (2023).

- Бадрутдинова Н.Р., Шешегова И.Г., Нуруллин Ж.С. *Строительные конструкции, здания и сооружения*, 2 (3), 31-39 (2023).
- Нурутдинова Э.Р., Шешегова И.Г. *XIII Национальной конференции с международным участием «Современные проблемы и перспективы развития строительства, теплогазоснабжения и энергообеспечения»*, ФГБОУ ВО Вавиловский университет, Саратов, 2023, 46-49.
- Нурутдинова Э.Р., Шешегова И.Г. *XIII Национальной конференции с международным участием «Современные проблемы и перспективы развития строительства, теплогазоснабжения и энергообеспечения»*, ФГБОУ ВО Вавиловский университет, Саратов, 2023, 157-160.
- Султанова Э.Р., Шешегова И.Г. *XV Национальной конференции с международным участием «Современные проблемы и перспективы развития строительства, теплогазоснабжения и энергообеспечения»*, ФГБОУ ВО Вавиловский университет, Саратов, 2025, 173-177.
- Борисова А.А., Шешегова И.Г. *XVI Национальной конференции с международным участием «Современные проблемы и перспективы развития строительства, теплогазоснабжения и энергообеспечения»*, ФГБОУ ВО Вавиловский университет, Саратов, 2026, 15-19.
- Лурье Ю.Ю. *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. Химия, Москва, 1984. 443с.
- Ласков Ю.М., Воронов Ю.В., Калицун В.И. *Примеры расчётов канализационных сооружений*. Альянс, Москва, 2008. 255с.

References

- Levashina S.I. *Pacific Geology*, Vol. 31, 4, 113-119 (2012).
- Kulakov V.V. E.V. Sotnikov, G.P. Tchaikovskiy *Deironing and demanganization of groundwater*, Khabarovsk: DGUPS, 1998.100 p.
- Dudareva I.A., Alimova G.S., Tokareva A.Yu. *Advances in Modern Natural Science*, 8, 70-74 (2017).
- Alimova G.S., Zemtsova E.S., Chemagin A.A., Popova E.I., Dudareva I.A., Tokareva A.Yu., Khakimzyanova G.Kh. *Water: chemistry and ecology*. 5 (71), 27-34 (2014).
- Water supply of populated areas and industrial enterprises: designer's handbook / edited by I.A. Nazarov*. Stroyizdat, Moscow, 1977. 288 p.
- Technical Notes on Water Problems: A Reference Manual from the Degremont Company*. Stroyizdat, Moscow, 1983. 164 p.
- Suzuki T., Watsrabe Y., Ozawa G., Ikeda K. *Water works Association*, 68, 2-11 (1999).
- Kalyukova. E.N., Pismenno V.T., Ivanskaya N.N. *Sorption and chromatographic processes*. T10. Issue 2, Ulyanovsk: UGTU, 194-201 (2010).

9. Busarev A.V., Sheshegova I.G., Ismagilova A.E. Building Structures, Buildings, and Constructions, 1 (2), 32-41 (2023).
10. Badrutdinova N.R., Sheshegova I.G., Nurullin Zh.S. Building Structures, Buildings, and Constructions, 2 (3), 31-39 (2023).
11. Nurutdinova E.R., Sheshegova I.G. XIII National Conference with International Participation «Modern Problems and Prospects for the Development of Construction, Heat, Gas, and Energy Supply», Vavilov University, Saratov, 2023, 46-49.
12. Nurutdinova E.R., Sheshegova I.G., XIII National Conference with International Participation «Current Problems and Prospects for the Development of Construction, Heat and Gas Supply, and Energy Supply», Vavilov University, Saratov, 2023, 157-160.
13. Sultanova E.R., Sheshegova I.G., XV National Conference with International Participation «Current Problems and Prospects for the Development of Construction, Heat and Gas Supply, and Energy Supply», Vavilov University, Saratov, 2025, 173-177.
14. Borisova A.A., Sheshegova I.G., XVI National Conference with International Participation «Current Problems and Prospects for the Development of Construction, Heat and Gas Supply, and Energy Supply», Vavilov University, Saratov, 2026, 15-19.
15. Lurye Yu.Yu. Analytical chemistry of industrial wastewater. Chemistry, Moscow, 1984. 443 p.
16. Lurye Yu.Yu. Analytical chemistry of industrial wastewater. Chemistry, Moscow, 1984. 443 p.

© **А. В. Бусарев** - канд. техн. наук, доцент каф. «Водоснабжение и водоотведение», Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КГАСУ), Казань, Россия, reder100@rambler.ru; **И. Г. Шешегова** – старший преподаватель каф. «Водоснабжение и водоотведение» КГАСУ, ig-7@mail.ru; **А. С. Зиганшина** – канд. хим.наук, доцент каф. «Технологии пластических масс», Казанский национальный исследовательский технологический университет, aygul.ziganshina.89@mail.ru; **Е. И. Курбатова** – магистрант 1 курса КГАСУ.

© **A. V. Busarev** – PhD (Technical Sci.), Associate professor, department of Water Supply and Sanitation, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering (KSUACE), Kazan, Russia, reder100@rambler.ru; **I. G. Sheshegova** – Senior Lecturer, department of Water Supply and Sanitation, KSUACE, ig-7@mail.ru; **A. S. Ziganshina** – PhD (Chemical Sci.), Associate professor of the department of Plastics Technology at Kazan National Research Technological University, aygul.ziganshina.89@mail.ru; **E. I. Kurbatova** – 1st year Master-student of KSUACE.

Дата поступления рукописи в редакцию – 29.05.26.

Дата принятия рукописи в печать – 16.06.26.