

Твердохліб М.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Гомеля М.Д.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

СОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПОЛУК МАРГАНЦЮ

У статті представлені результати досліджень з очищення води від сполук марганцю із застосуванням сорбентів-каталізаторів модифікованих сполуками заліза та марганцю. Встановлено, що в статичних та динамічних умовах повного вилучення іонів марганцю можна досягти із застосуванням сорбентів на основі полімерної смоли та магнетиту.

Ключові слова: іони марганцю, магнетит, сорбент, каталізатор, катіоніт.

Постановка проблеми та аналіз публікацій.

Інтенсивне забруднення джерел водопостачання, їх недостатність та обмежена доступність щороку призводить до погіршення якості питної води. Внаслідок цього підземні та поверхневі води можуть містити різноманітні органічні та неорганічні хімічні речовини. Деякі з них перевищують допустимі норми присутності у воді.

Надлишок сполук марганцю у воді для питних та побутових потреб призводить до розвитку багатьох захворювань. Відповідно, санітарно-гігієнічним вимогам України допустимі норми присутності марганцю у воді становлять $\leq 0,1$ мг/дм³. Натомість шляхом природних чинників або антропогенного впливу марганець присутній у воді може знаходитися у концентраціях 0,5–5 мг/дм³ [1].

Багаточисельні літературні дані свідчать про розробку нових напрямів в очищенні води від сполук марганцю в останні роки [2–4]. До ефективних методів видалення розчинних сполук марганцю із води належать такі, які передбачають застосування фільтрувальних завантажень із нанесеною на гранули матеріалу окислювальною плівкою. Вона виступає як каталізатор окислення. Як правило, при цьому гранули фільтруючого завантаження вкриваються вищими окидами металу – частіше за все, оксидом марганцю. З цією метою як основу фільтрувального завантаження використовують природні матеріали та модифіковані сорбенти, наприклад базальтовий гравій, антрацит, кварцовий пісок, доломіт [5, с. 490], полімерні матеріали, опоку [6, с. 355], цеоліт, керамзит, кварцит та глини різного походження [7, с. 1340].

Модифікація цеоліту марганцевим оксидом або оксидом заліза призводить до підвищення його сорбційних та каталітичних властивостей. Проведені дослідження з вилучення іонів марганцю за допомогою таких сорбентів показали, що цеоліт модифікований перманганатом калію має більшу сорбційну ємність, ніж цеоліт, покритий оксидом заліза [8, с. 71].

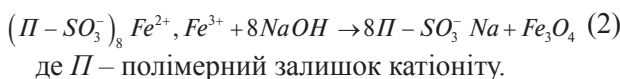
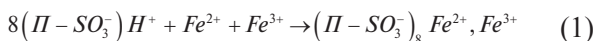
За кордоном широко використовуються фільтрувальні завантаження марок Birm та Greensand. Гранульоване фільтрувальне завантаження Birm виготовлене штучним нанесенням плівки диоксиду марганцю MnO₂ на поверхню матеріалу. Іншим близьким аналогом є глауконітовий мінерал, активований перманганатом калію – Greensand. Сорбент-каталізатор, синтезований українськими вченими з природної марганцевої руди [9], має схожі до запропонованих аналогів іноземних виробників властивості. Проте всі ці каталізатори є досить дорогими, адже під час їх виготовлення використовують дефіцитні сполуки марганцю.

Досить добре себе зарекомендували магнітні сорбенти на основі оксиду заліза в процесі вилучення барвників та нафтопродуктів з води [10, с. 263]. Найбільш прийнятним магнітним модифікатором є магнетит Fe₃O₄. Аналіз літературних даних свідчить, що магнітні композити, які створені на основі силікагелю, активованого вугілля, вуглецевих нанотрубок та глинистих мінералів, покритих магнетитом, досить ефективні у вилученні важких металів [11, с. 378]. Попередньо проведені дослідження з вилучення сполук заліза із води за допомогою сорбента-каталізатора

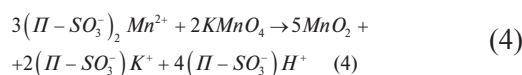
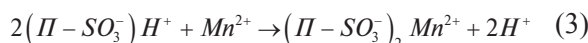
на основі іонообмінної смоли модифікованої магнетитом [12, с. 332] показали, що такий сорбент має досить гарні окислювальні властивості щодо іонів заліза. Тому були проведені дослідження із застосуванням модифікованого сорбенту для очищення води від сполук марганцю.

Для дослідження окислювальної здатності каталітичного завантаження щодо сполук марганцю у воді розчини, приготовані на водопровідній воді з початковими концентраціями 1–30 мг/дм³, додавали 10 см³ каталітичного сорбенту, після чого відстоювали протягом 4 годин, щогодини визначаючи залишкові концентрації марганцю. Як каталітичне завантаження використовували катіоніт КУ-2-8, модифікований магнетитом та оксидом марганцю в Н⁺, Na⁺ та Ca²⁺ формах. З метою інтенсифікації процесу окиснення проводили аерування розчинів із сорбентом за допомогою пористого аератора зі швидкістю насичення води киснем 0,5 дм³/хв.

З метою модифікації катіоніту магнетитом за статичних умов його обробляли розчином, що містить суміш іонів Fe²⁺ та Fe³⁺ у співвідношенні 1:2. Суміш перемішували до насичення катіоніту іонами заліза. Після цього катіоніт обробляли 10% розчином гідроксиду натрію. Суміш перемішували до повного гідролізу іонів заліза з утворенням магнетиту в порах катіоніту. Процеси, реалізовані в цьому випадку, можна описати рівняннями



Також були проведені дослідження з отримання каталізаторів на основі катіонітів у процесі модифікування їх сполуками марганцю. З цієї метою катіоніт КУ-2-8 переводили в Mn²⁺ форму, після чого обробляли 1% розчином перманганату калію. Процес проходить за схемою:



Виклад основного матеріалу дослідження. При використанні модифікованого катіоніту сполуками марганцю для вилучення іонів марганцю з води в статичних умовах ефективність процесу була незначною. Ступінь очищення не перевищував 67% при вихідних концентраціях по іонах марганцю 1,5–30,0 мг/дм³. Кращі результати були отримані у процесі очищення води в статичних умовах під час перемішування та аерування (рис. 1).

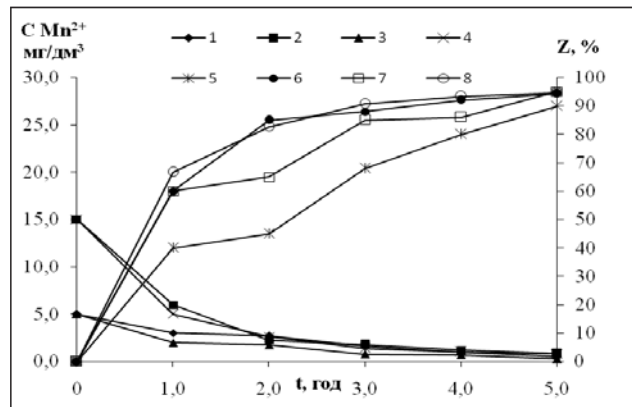
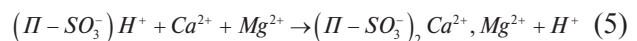


Рис. 1. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 5,0 (1; 3; 5; 7); 15,0 (2; 4; 6; 8) від часу контакту з модифікованим катіонітом КУ-2-8 в Mn²⁺ формі оброблений KMnO₄ при перемішуванні (1; 2; 5; 6) та аеруванні (3; 4; 7; 8)

Ступінь вилучення марганцю у разі перемішування чи аерування повітрям розчину сягав 90–95%. Очевидно, що лімітуючою стадією процесу є дифузія іонів марганцю до зерен іоніту, тому під час перемішування розчину або його аерації спостерігається суттєве прискорення процесу. Це пов'язано з підтриманням концентрації кисню на постійному рівні. Проте, якщо враховувати, що рН середовища знижувався після очищення води до 2,94–3,89, то можна говорити, що значною мірою на процес очищення води впливає іонний обмін:



Для запобігання підкислення рН середовища води під час очищення від іонів марганцю після модифікації сорбент обробляли розчином лугу для переведення іоніту в сольову форму (Na⁺). Результати представлені на рис. 2.

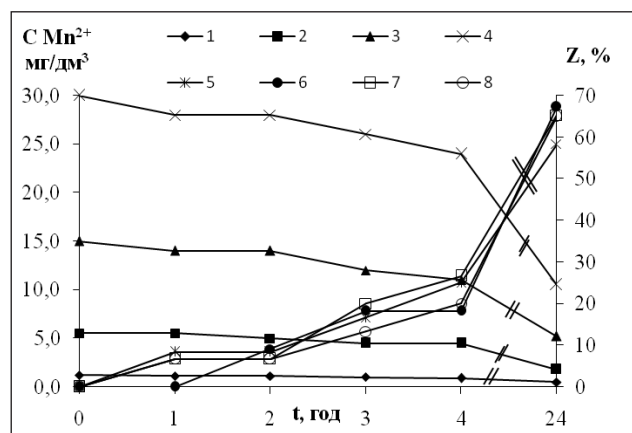


Рис. 2. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 1,6 (1; 5); 6,0 (2; 6); 16,0 (3; 7); 32,0 (4; 8) від часу контакту з модифікованим катіонітом КУ-2-8 в Н⁺→Mn²⁺ формі оброблений KMnO₄/NaOH

Як видно з графіків, ефективність очищення води від іонів марганцю(II) була такою ж, як і в попередньому випадку під час проведення процесу без перемішування. Але в цьому випадку рН середовища після очищення був на рівні 6,0–7,5. У всіх випадках найменша залишкова концентрація становила 0,5–0,75 мг/дм³.

У процесі використання модифікованого магнетитом катіоніту КУ-2-8 в статичних умовах для вилучення сполук марганцю з води було помічено певне зниження концентрації марганцю за 4 години. Ступінь очищення води не перевищував 30%. Взаємодія модифікованого катіоніту з розчинами іонів Mn²⁺ протягом 24 годин забезпечила очищення води від марганцю на 55–63%. При цьому модифікований катіоніт контактував із розчином без перемішування, що ускладнювало дифузію іонів марганцю до зерен іоніту.

Під час подачі повітря через пористий аератор для аерування і розчину з модифікованим катіонітом КУ-2-8 ступінь вилучення іонів марганцю із води значно зріс (рис. 3).

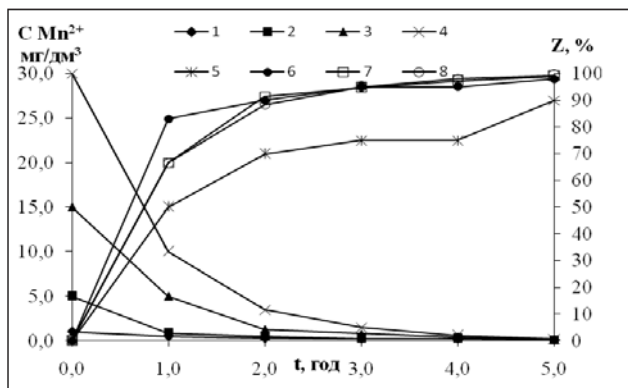


Рис. 3. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 1 (1; 5); 5 (2; 6); 15 (3; 7); 30 (4; 8) від часу контакту з модифікованим магнетитом катіонітом КУ-2-8 та інтенсивності барботування повітря 0,5 дм³/дм³хв

За 5 годин обробки води ступінь очищення від іонів марганцю сягав 90–99% при вихідних концентраціях марганцю від 1 до 30 мг/дм³. При цьому залишкові концентрації марганцю становили 0,1–0,2 мг/дм³. Цілком ймовірно, що цей катіоніт у динамічних умовах забезпечить повне вилучення іонів марганцю(II) з води. Важливим аспектом процесу є те, що він проходить у нейтральному середовищі (рН=7,2–7,7).

Очищення води від іонів марганцю в динамічних умовах проводили під час фільтрування води через шар сорбенту обробленого магнетитом. Це

забезпечує постійний контакт розчину з іонообмінним матеріалом та знижує роль лімітуючого дифузійного фактора на процес очищення води. Відомо, що при модифікуванні катіоніту відповідно до реакцій 1 та 2 він переходить в Na⁺ форму при утворенні в порах зерен іоніту магнетиту Fe₃O₄. У процесі використання такого катіоніту можливе як окислення іонів марганцю на магнетиті, так і часткова їх сорбція на іоніті разом з іонами жорсткості. Результати очищення води від іонів марганцю(II) представлені на рис. 4.

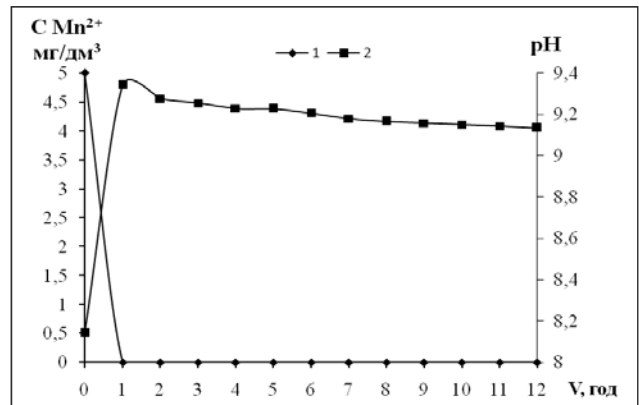


Рис. 4. Залежність концентрації марганцю (II) (1) та рН (2) середовища від об'єму пропущеної артезіанської води з початковим рН середовища 8,142(1) та концентрації марганцю 5,0 мг/дм³ (2) через катіоніт КУ-2-8, модифікований магнетитом в Na⁺ формі

У процесі фільтрування розчину сульфату марганцю через катіоніт КУ-2-8 в Na⁺ формі, модифікований магнетитом, було досягнуто повного вилучення іонів марганцю з розчину. Це відбувалося шляхом їх окислення на плівці магнетиту та, можливо, іонного обміну. рН розчину в процесі фільтрування зростав з 8,14 до 9,342, що було зумовлено обміном іонів Ca²⁺ та Mg²⁺ на іони Na⁺. При цьому у воді головним чином утворювався гідрокарбонат натрію. Під час його гідролізу відбувається підлучення розчину. Підлучення води сприяє прискоренню процесу окислення іонів марганцю, але не є бажаним для питної води. Тому катіоніт після модифікування магнетитом обробляли 10% розчином хлориду кальцію. Результати використання модифікованого катіоніту в Ca²⁺ формі для очищення води від іонів марганцю(II) представлені на рис. 5.

В цьому випадку у процесі фільтрування води через модифікований катіоніт вона повністю очищувалась від іонів марганцю. При цьому рН середовища практично не змінювався і був у межах 8,2–8,45.

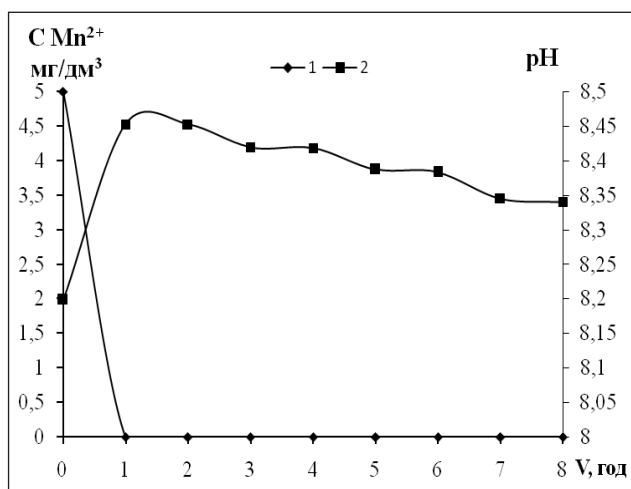


Рис. 5. Залежність концентрації марганцю (I) та рН (II) середовища від об'єму пропущеної артезіанської води з початковим рН середовища 8,198 та концентрацією марганцю 5,0 мг/дм³ через катіоніт КУ-2-8, модифікований магнетитом в Ca²⁺ формі

Можна сказати, що катіоніт, модифікований магнетитом у Ca²⁺ формі, забезпечує високу ефективність деманганізації води, не впливаючи на

рівень рН середовища та жорсткість води. Це фільтрувальне завантаження затримує й основну масу отриманого під час окиснення оксиду марганцю.

Висновки. Проведено дослідження застосування катіоніту КУ-2-8 модифікованого перманганатом калію або сполуками заліза з отриманням на його поверхні оксиду марганцю та магнетиту. Встановлено, що за статичних умов у процесі вилучення іонів марганцю з води найкращі результати були досягнуті при застосуванні сорбенту-каталізатору модифікованого магнетитом. Застосування катіоніту, модифікованого магнетитом при додатковому керуванні, значно прискорило процес очищення води від сполук марганцю. Ступінь очищення за 5 годин обробки води сягав 90–99% при вихідних концентраціях марганцю 1–30 мг/дм³, при цьому залишкові концентрації марганцю були нижчими за 0,1 мг/дм³. У процесі застосування катіоніту, модифікованого магнетитом в Ca²⁺ формі, в динамічних умовах за початкової концентрації марганцю (II) 5 мг/дм³ було досягнуто повного його вилучення. рН очищеної води був у межах 8,2–8,5.

Список літератури:

1. Стан питної води в Україні. *Український Урядовий портал: веб-сайт*. URL: <http://labprice.ua/statti/stan-pitnoyi-vodi-v-ukrayini/>
2. Carolina C. F., Kumara P. S., Saravanana A., Joshibaa G. J., Naushad Mu. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. Vol. 5. P. 2782–2799.
3. Marsidi N., Abu Hasan H., & Sheikh Abdullah S. R. . A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment. *Journal of Water Process Engineering*. 2018. Vol. 23. P. 1–12.
4. Назаров В.Д., Назаров М.В., Разумов В.Ю., Дрєміна М.А., Осипова А.А. Очистка природных вод от железа и марганца *Градостроительство и архитектура*. 2017. Т. 7. № 4 (29). С. 54–59.
5. Aziz H.A. Smith P.G. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique. *Wat. Res.* 1996. Vol. 30. № 2. P. 489–492.
6. Aziz H.A., Yusoff M.S., Adlan M.N. Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic landfill leachate by limestone filter. *Waste Management*. 2004. Vol. 24. P. 353–358.
7. Калюкова Е.Н. Иванская Н.Н. Деманганация водных растворов природным сорбентом. *Вестник Башкирского университета*. 2009. Т. 14. № 4. С. 1340–1342.
8. Masoudinejad M. and Khashij M. Absorption isotherm study of Mn²⁺ on MnO₂ and feo-coated zeolite from aqueous solution. *International Journal of Advanced Science and Technology*. 2014. Vol. 72. P. 63–72.
9. Спосіб одержання завантаження для очищення води від сполук марганцю: пат. 93087 Україна: МПК B01J 20/02, CO2F 1/64. № а 2013 12946; заявл. 07.11.2013; опубл. 25.09.2014, Бюл. № 14.
10. Анисимова Н.Ю., Сенатов Ф.С., Миляева С.И., Киселевский М.В. Исследование сорбционных свойств ферромагнитных наночастиц. *Фундаментальные исследования*. 2011. № 11. С. 263–265.
11. Xie L. et al. Application of functionalized magnetic nanoparticles. *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. № 406. P. 377–399.
12. Твердохліб М.М., Гомеля М.Д. Дослідження ефективності знезалізнення води в присутності магнетиту та модифікованої магнетитом смоли. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. Київ : КНУБА*. 2017. Вип. 28. С. 324–332.

СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

В статье представлены результаты исследований по очистке воды от соединений марганца с применением сорбентов-катализаторов, модифицированных соединениями железа и марганца. Установлено, что в статических и динамических условиях полного извлечения ионов марганца можно достичь с применением сорбентов на основе полимерной смолы и магнетита.

Ключевые слова: ионы марганца, магнетит, сорбент, катализатор, катионит.

SORPTION-CATALYTIC OF WATER PURIFICATION FROM MANGANESE COMPOUNDS

The article presents the results of the study of water purification from manganese compounds using sorbent catalysts modified by iron and manganese compounds. It has been shown that under static and dynamic conditions, complete removal of manganese ions can be achieved using sorbents based on polymer resin and magnetite.

Key words: ions of manganese, magnetite, sorbent, catalyst, cation exchange resin.