

Якименко І.К.

Черкаський державний технологічний університет

Солодовнік Т.В.

Черкаський державний технологічний університет

АДСОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ДООЧИЩЕННЯ ПИТНОЇ ВОДИ ВІД СПЛУК ЗАЛІЗА ТА МАНГАНУ В СИСТЕМАХ ДЕЦЕНТРАЛІЗОВАНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ

Децентралізоване водопостачання призначене для забезпечення питною водою окремих будинків або невеликої групи будівель. З цією метою можуть використовуватися різні за походженням води: атмосферні, поверхневі, підземні. Та незважаючи на поширену думку, що вода з джерел, каптажів та колодязів є достатньо якісною для питних потреб, в умовах постійно зростаючого антропогенного впливу на водні ресурси, з'являється необхідність додаткового дослідження якості та доочищення. Основними елементами, що перевищують норми безпечності та якості питної води в ґрунтових водах є залізо та манган. У роботі досліджено адсорбційні властивості різних типів матеріалів для ефективного очищення води від сплук заліза і мангану при одночасній присутності даних елементів у водних розчинах. Для цього було проведено дослідження кінетики таких адсорбентів як кокосове активоване вугілля, цеоліт, шунгіт, кремній та кварц, а також синтетичний сплав цинку та міді (KDF). Розглянуто переваги та недоліки кожного матеріалу, що спостерігались виходячи з результатів експерименту. Встановлено, що адсорбенти кварц та кремній мають низький ступінь вилучення заліза та мангану, а використання шунгіту та цеоліту супроводжується утворенням дрібнодисперсних зависей, що в свою чергу викликають необхідність додаткових етапів очищення. Також, в процесі дослідження одним із суттєвих недоліком є поява похідних від матеріалів елементів, такі як алюміній, цинк та мідь, що за умови збільшення часу контакту перевищують гранично допустимі межі. За даними дослідження було зроблено висновок про оптимальний час використання матеріалів. За результатами експериментальних досліджень було обрано адсорбенти KAU та KDF, як основні для додаткових досліджень в статичних та динамічних умовах, а також як матеріал для синтезу комбінованого адсорбенту.

Ключові слова: децентралізовані води, залізо, манган, адсорбенти.

Постановка проблеми. Постачання населенню якісної питної води, яка відповідає санітарним нормам та є безпечною в епідемічному та радіаційному відношеннях, нешкідливою за хімічним складом і має сприятливі органолептичні властивості є надзвичайно актуальною задачею сьогодення [1].

Проведений аналіз даних проекту «Карта якості води» ВВО WaterNet і Національної доповіді про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні, показав, що основними проблемами децентралізованої води є підвищена каламутність, високий вміст солей жорсткості, заліза, мангану, а також нітратів [2].

В питних водах, що використовуються населенням в системах децентралізованого водопостачання Черкаської області, також спостерігається підвищений вміст заліза і мангану, що перевищує допустимі норми, як мінімум, в 30-40 % аналізованих проб [3].

В зв'язку з цим, актуальним питанням сьогодення є пошук функціональних та ефективних матеріалів для використання в якості сорбентів очищення питної води від іонів заліза та мангану з можливістю їх швидкої заміни та регенерації.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вода відіграє ключову роль на Землі, адже вона є тим середовищем в якому протікають всі процеси життєдіяльності живих організмів. Також вода має велике значення для фізіологічних, санітарно-гігієнічних та господарських потреб людини.

Серед методів очищення води в домашніх умовах, таких як кип'ятіння, відстоювання, дія сріблом, відстоювання з активованим вугіллям та використання побутових фільтрів, найбільш ефективним є використання побутових фільтрів, яке включає комплексну очистку води [4]. Для використання в побутових фільтрах найбільш поширеними є адсорбційні матеріали на основі природних

та штучних матеріалів, таких як глинисті породи, природні цеоліти, алюмосилікати, іонообмінні смоли, активоване вугілля та інше [5-9].

Найбільш часто в якості сорбенту використовують активоване вугілля для зменшення, або навіть вилучення домішок, які надають незвичайні запах і смак воді, а також неприродних органічних речовин: пестициди, нафтопродукти і т.п. Активоване вугілля також застосовується для видалення вільного хлору з води.

Цеоліти мають здатність селективно виділяти і знову вбирати різні речовини, а також обмінювати катіони. Цеоліт можна використовувати тільки для видалення речовин, у яких розміри молекул менші від вхідного отвору пор. Цеоліти затримують ПАВ, барвники, пестициди, колоїдні і бактеріальні забруднення та органічні сполуки, збагачують води іонами кальцію та зменшують вміст іонів амонію та важких металів, зокрема мангану та купруму [10].

З давніх-давен люди очищали воду за допомогою шунгіту, кремнію, кварцу та інших мінералів і каменів. Основний компонент, що входить до їх складу – кремнезем (діоксид кремнію). Вважається, що ці мінерали здатні поступово очистити воду від важких металів, роблять її приємною на смак та кристально чистою на вигляд, та подовжують термін її зберігання. Так, наприклад, шунгіт можна використовувати як альтернативний адсорбент для видалення $Zn(II)$ [11], а композит кварцовий пісок/кокосове вугілля здатен адсорбувати важкі метали (адсорбційна здатність видалення металічного мангану 94%) [12].

KDF (Kinetic Degradation Fluxion) – гранули мідь-цинкового сплаву високої чистоти, що використовуються у підготовці питної води та обробці стічних вод. В процесі очищення води адсорбент KDF виступає як каталізатор окисно-відновних реакцій і матеріалом, що зв'язує важкі метали і деякі види домішок, що видаляються при промиванні. Матеріал KDF ефективно очищає воду від хлору, заліза, важких металів та бактерій і використовується самостійно або як доповнення до існуючих технологій очищення води [13]. Використання KDF спільно з гранульованим активованим вугіллем (GAC), дозволяє значно збільшити період працездатності вугілля. У порівнянні з іншими технологіями очищення води, використання KDF дозволяє скоротити матеріальні витрати, а це сприяє виготовленню більш компактних та економічних систем.

Оскільки KDF не містить хімічних добавок і є 100% придатним для повторного викорис-

тання, таким чином, необхідність дорогої утилізації просто відпадає. До того ж, KDF безпечний для навколишнього середовища. Також KDF позиціонується як матеріал, що здатен видаляти залізо, сірководень, важкі метали (такі як ртуть, мідь і нікель) та контролювати здатність мікроорганізмів до розмноження та функціонування.

Постановка завдання. Мета роботи – дослідження адсорбційних властивостей різних типів матеріалів для ефективного очищення води від сполук заліза і мангану при одночасній присутності даних іонів у водних розчинах та для подальшої їх рекомендації до застосування у процесі доочищення децентралізованих вод в домашніх умовах.

Для досягнення мети необхідно було провести дослідження кінетики адсорбції різних типів матеріалів в статичних умовах в інтервалі часу 5–60 хвилин, а також дослідити очищені водні розчини на вміст важких металів, які могли бути результатом застосування даних адсорбентів.

Наступною задачею дослідження був вибір найбільш ефективних та безпечних сорбентів за отриманими результатами ступеня вилучення заліза та мангану. Для цього використовували модельні розчини з концентрацією близькою до їх вмісту у природних водах. [3]

Виклад основного матеріалу дослідження. В якості адсорбентів використовували:

Кокосове активоване вугілля КАУ з ефективним розміром пор 2,36–4,75 мм. Кварц з твердістю 7,0 за шкалою Мооса та щільністю 2,6 г/см³. Цеоліт природний з вмістом кліноптилоліту до 80% та пористістю 26–40%. Шунгіт зі фуллереноподібними регулярними структурами та складом 30% вуглецю, 45% кварцу, 20% силікатної слюди. Кремній – природний мінерал опалово-халцедонової групи, який містить приблизно 99,9% кремнезему а також до 0,1% мікроелементів (таких як Mg, Ca, Mn, P, Sr, Zn, Cu, і ін.). Мідно-цинковий сплав KDF-55 (55% Cu та 45% Zn). Мідно-цинковий сплав KDF-85 (85% Cu та 15% Zn).

Модельний розчин отримували при розчиненні 0,01 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ та 0,0015 г $MnSO_4 \cdot H_2O$ в 1 дм³ дистильованої води, розрахункова концентрація іонів заліза складає 2 мг/дм³ та мангану 0,5 мг/дм³, що відповідає 10-кратному перевищенню ГДК (показники для водопровідної води) [14].

Визначення початкової та залишкової концентрації заліза та мангану в пробах проводили атомно-емісійною спектроскопією (ICPE) на спектрометрі марки ICPE-9800 (Shimadzu, Japan).

Визначення кінетики процесу адсорбції проводили відповідно методики [15, с. 177]. Для

цього в конічні колби об'ємом 250 см³ вносили по 100 см³ модельного розчину та додавали 0,1 г адсорбенту (з розрахунку 1 г адсорбенту на 1 дм³ модельного розчину). Колби встановлювали в апарат для струшування. Тривалість адсорбції 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45 та 60 хвилин. Після закінчення процесу адсорбції розчини фільтрували крізь фільтр (синя стрічка) та аналізували на вміст іонів заліза та мангану.

Ступінь вилучення іонів (X , %) розраховували за формулою:

$$X = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \cdot 100\%$$

де c_0 і c_1 – вихідна і кінцева концентрація іонів, відповідно, мг/дм³.

Результати досліджень та обговорення. Результати дослідження ефективності адсорбентів при вилученні елементів Fe(II) та Mn(II) з модельного розчину концентрацією 2 мг/дм³ та 0,5 мг/дм³ відповідно представлено на рисунках 1 та 2.

Аналіз кінетичних кривих для сорбентів кварцу та кремнію показав, що спостерігається низький ступінь вилучення як іонів заліза так і іонів мангану, а також для процесу адсорбції на даних сорбентах виявлено нестабільність одержаних результатів (рис. 1, рис. 2 криві 6 та 7 відповідно), що дає змогу зробити висновок про недоречність їх застосування для одночасного очищення води від іонів заліза та мангану.

Адсорбенти цеоліт та шунгіт хоча і виявляють достатньо високий ступінь вилучення, але процес супроводжується утворенням дрібнодисперсних зависей в очищеному модельному розчині

(рис. 1, рис. 2 криві 4 та 5). В зв'язку з цим, при використанні даних адсорбентів є необхідність в поєднанні адсорбції та процесів осадження або додаткового застосування мікрофільтрів для ефективного вилучення іонів заліза та мангану.

Процес адсорбції на кокосовому активованому вугіллі відбувається з доволі високим ступенем вилучення заліза (рис. 1 крива 3), та дещо нижчого значення ефективності вилучення мангану (рис. 2 крива 3). Очищений модельний розчин не містить сторонніх зависей, а також зберігається збільшення ступеня вилучення при збільшенні тривалості процесу як для іонів заліза, так і для іонів мангану.

Що стосується сорбентів КДФ-55 та КДФ-85, які відрізняються за механізмом вилучення іонів металів від інших адсорбентів, що досліджувались в даній роботі, то ми можемо спостерігати доволі низький ступінь вилучення іонів заліза та мангану, і це, на нашу думку, виникає за рахунок використання недостатньої кількості завантаженого матеріалу, що, в свою чергу зменшує площу активної поверхні сорбенту (рис. 1, рис. 2 криві 1 та 2).

На другому етапі досліджень були проведені експерименти, присвячені аналізу очищених модельних розчинів на вміст домішок атомів важких металів. Результати даного дослідження представлені в таблиці 1.

Встановлено, що очищення модельного розчину при використанні сорбентів марки KDF супроводжується забрудненням очищеної води атомами таких металів як купрум та цинк.

На нашу думку, це відбувається за рахунок наступних окисно-відновних реакцій, що супро-

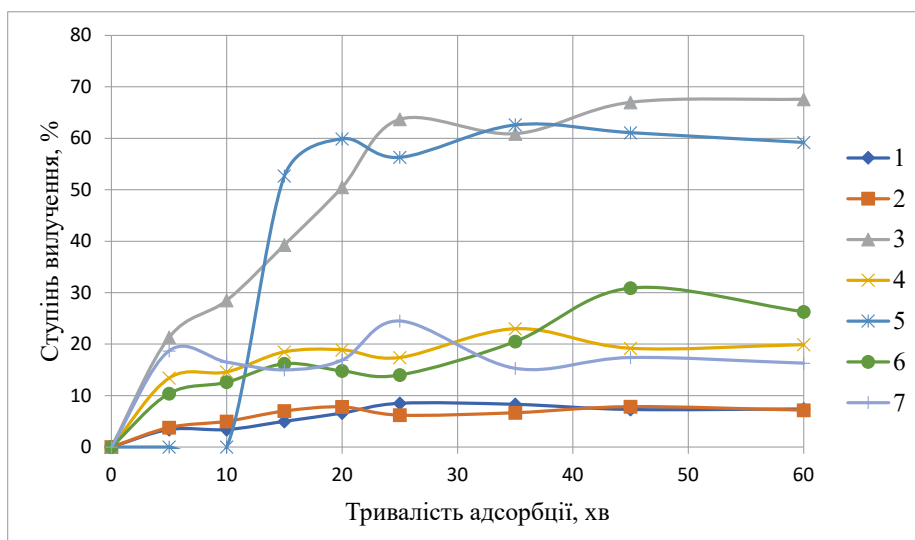


Рис. 1. Графічна залежність ступеню вилучення іонів заліза (%) від тривалості адсорбції (хв): 1 – КДФ-55; 2 – КДФ-85; 3 – КАУ; 4 – цеоліт; 5 – шунгіт; 6 – кварц; 7 – кремній

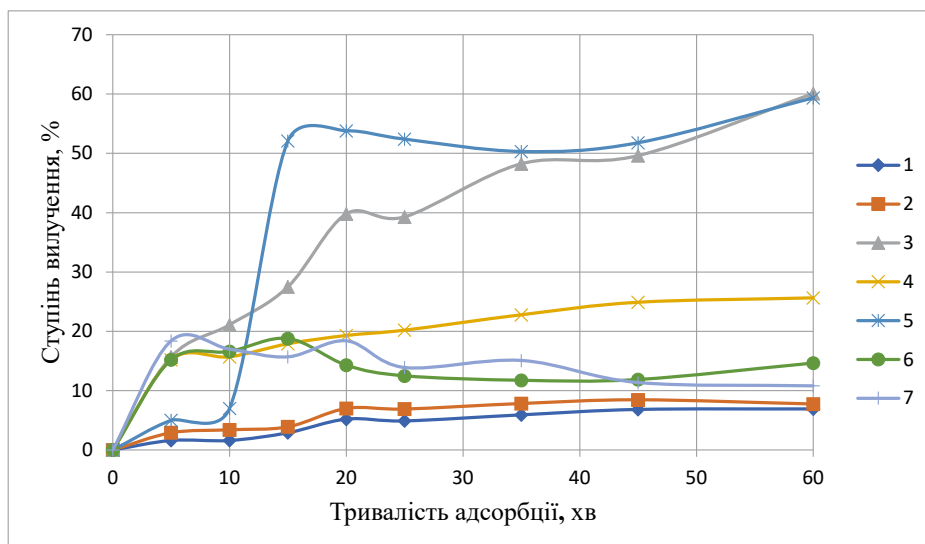


Рис. 2. Графічна залежність ступеню вилучення іонів марганцю (%) від тривалості адсорбції (хв): 1 – КДФ-55; 2 – КДФ-85; 3 – КАУ; 4 – цеоліт; 5 – шунгіт; 6 – кварц; 7 – кремній

Таблиця 1

Вміст важких металів в очищеному модельному розчині

Час, хв	КДФ-55		КДФ-85		Цеоліт	Шунгіт	Кварц
	Cu*, мг/дм ³	Zn**, мг/дм ³	Cu*, мг/дм ³	Zn**, мг/дм ³	Al*** мг/дм ³	Al*** мг/дм ³	Al*** мг/дм ³
5	0,003	0,062	0,022	0,041	0,0718	0,081	-
10	0,003	0,146	0,028	0,056	0,085	0,0944	-
15	0,005	0,183	0,031	0,069	0,102	0,027	-
20	0,014	0,212	0,071	0,082	0,135	0,14	0,162
25	0,137	0,111	0,19	0,109	0,14	0,151	0,212
35	0,336	0,789	1,002	0,189	0,203	0,535	0,130
45	0,596	0,855	1,082	0,146	0,330	0,636	0,214
60	0,796	1,100	1,402	0,142	0,312	0,842	0,194

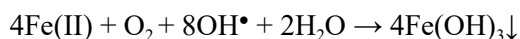
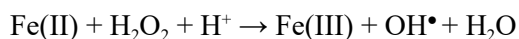
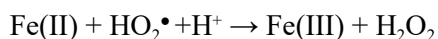
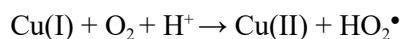
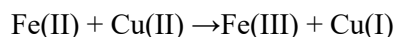
* – гранично допустима концентрація 1 мг/дм³ згідно [14];

** – гранично допустима концентрація 1 мг/дм³ згідно [14]

*** – гранично допустима концентрація 0,1 мг/дм³ згідно [14]

Примітка: як еталон взято показники для водопровідної води.

вводжують процес вилучення іонів заліза та мангану з модельного розчину:



Також слід відмітити, що зі збільшенням часу проведення процесу сорбції йде зростання концентрації металів (купруму та цинку) в очищеному розчині з перевищенням ГДК.

Спостерігається зростання вмісту алюмінію в очищеному розчині при застосуванні таких

адсорбентів як: шунгіт, кварц та цеоліт. На нашу думку це відбувається за рахунок мінеральної алюмінієво-вмісної основи даних адсорбентів. Отримані дані також свідчать про те, що вміст іонів алюмінію в очищеному розчині збільшується при збільшенні тривалості процесу адсорбції.

Висновки. Проведені дослідження кінетики адсорбційних матеріалів дозволили оцінити переваги і недоліки використання таких адсорбентів як КАУ, KDF-55, KDF-85, цеоліт, шунгіт, кварц та кремній. Встановлено, що адсорбенти кварц та кремній недоречно використовувати як основний матеріал для очищення заліза та мангану через низький ступінь вилучення. Використання цеоліту та шунгіту супроводжується утворенням дрібнодисперсних зависей, що в свою чергу потребує додаткового етапу очищення. Так як природні

адсорбенти на основі мінеральних порід (цеоліт, шунгіт, кварц) мають в своїй структурі алюміній, використання даних матеріалів супроводжується виділенням його у вихідну воду. Застосування таких адсорбентів більше 10 хв збільшують вміст алюмінію, що перевищує норми ГДК.

За результати експериментальних досліджень було обрано матеріали KDF та КАУ з метою подальшого дослідження та інтенсифікації для використання в статистичних та динамічних умовах, так як:

– КДФ характеризується стабільним ступенем вилучення зі збільшенням тривалості контакту, не потребує особливих умов для регенерування (а лише промивання водою), має ряд додаткових

властивостей, а саме: пригнічення розмноження мікроорганізмів та подовження роботи активованого вугілля. Також, можна зазначити, що дані типи матеріалів необхідно використовувати у комбінації з іншими адсорбентами та з тривалістю не більше 20 хв, тобто у швидких або проточних фільтрах.

– КАУ характеризується високим ступенем очищення як для заліза, так і для марганцю, має вищу освітлюючу здатність в порівнянні з цеолітом. Також його можна використати як основу для синтезу комбінованого адсорбенту з метою збільшення ефективності вилучення не тільки заліза та марганю, але і можливих похідних елементів після застосування КДФ.

Список літератури:

1. В. Я. Кобилянський, Безпека та якість питної води. Вода. Екологія. Суспільство: Тези доповідей та інформаційні матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 1–2 жовтня 2020 р. / За ред. К. Б. Сорокіної; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. С. 32.
2. Солодовник Т. В., Якименко І. К. ПРОБЛЕМИ ТА СПОСОБИ ДООЧИЩЕННЯ ПИТНОЇ ВОДИ В СИСТЕМАХ ДЕЦЕНТРАЛІЗОВАНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2021. № 2. С. 63–81. URL: <https://doi.org/10.24025/2306-4412.2.2021.239703>
3. Якименко І.К., Солодовник Т.В. Перспективи дослідження якості децентралізованих вод Черкаської області. Матеріали X Ювілейної Міжнародної науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології» м. Дніпро, 23–24 листопада 2021 р. С. 137–138.
4. Д. Нечипорук, Н.В. Тарасенко І.В. Лісовська, Очищення питної води в домашніх умовах, / *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2017. № 6. С. 139–143.
5. Твердохліб М. М. Інтенсифікація процесів очищення води від сполук заліза та марганцю: дис... канд. тех. наук : 21.06.01. Київ, 2019. 235 с.
6. М. М. Твердохліб, М. Д. Гомеля, “Сорбційно-каталітичне очищення води від сполук марганцю”, *Науковий журнал «Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки»*, Т. 30 (69) № 3 част. 2, с. 42–46. 2019. doi: 10.32838/2663-5941/2019.3-2/08.
7. Переносний пристрій для очищення води, пат. 114353 Україна: МПК В01D 35/26 (2006.01) В01D 24/10 (2006.01) С02F 3/06 (2006.01), № 201507010, заявл. 14.07.2015, опубл. 25.05.2017, Бюл.№ 10. 4 с.
8. Спосіб порційного очищення води з природних джерел за допомогою мобільного пристрою, пат. 98944 Україна, МПК: С02F 1/18 (2006.01), № 201413209, заявл. 09.12.2014, опубл. 12.05.2015, Бюл.№ 9. 6 с.
9. Спосіб очистки природних і стічних вод, пат. 118596 Україна, № 201702868, МПК: (2017.01) С02F 1/00 С02F 1/48 (2006.01), заявл. 27.03.2017, опубл. 10.08.2017, Бюл.№ 15. 5 с.
10. Засідко І. Б. Дослідження цеоліту для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств. / І. Б. Засідко, М. С. Полутренко, О. М. Мандрик // *Науковий вісник НЛТУ України*. 2017. Вип. 27(5). С. 63.
11. Axel R. Fischer, L. Sgolik, A. Kreller, Ch. Dornack Zinc(II) Adsorption by Low-Carbon Shungite: The Effect of pH, *Water* 2018, 10(4), ISSN: 2073-4441. DOI: 10.3390/w10040422
12. Pranoto I, Tri Martini I, Fitri Astuti I and Winda Maharditya, Test The Effectiveness and Characterization of Quartz Sand/Coconut Shell Charcoal Composite as Adsorbent of Manganese Heavy Metal, *OP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 858, 4th International Conference on Advanced Material for Better Future 2019 (ICAMBF 2019) 7-8 October 2019, Surakarta, Indonesia, DOI 10.1088/1757-899X/858/1/012041
13. H. S.Majdia, M. Sh. Jaafar, A. M. Abed, “Using KDF material to improve the performance of multi-layers filters in the reduction of chemical and biological pollutants in surface water treatment”, *South African Journal of Chemical Engineering*, 2019, vol. 28, p. 39-45. doi: 10.1016/j.sajce.2019.01.003
14. Про затвердження Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10) : Наказ МОЗ України від 12.05.2010 р. № 400 : станом на 22 берез. 2022 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>
15. Іваненко І. М., Донцова Т. А., Феденко Ю. М. Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі : підручник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 233 с. URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/29419>.

Yakymenko I.K., Solodovnik T.V. ADSORPTION MATERIALS FOR ADDITIONAL CLEANING OF DRINKING WATER FROM IRON AND MANGANESE COMPOUNDS IN DECENTRALIZED WATER SUPPLY SYSTEMS

Decentralized water supply is designed to provide drinking water to individual houses or a small group of buildings. Water of different origins can be used for this purpose: atmospheric, surface, and underground. But despite the widespread opinion that water from springs, catchments and wells is of sufficient quality for drinking needs, in the conditions of constantly increasing anthropogenic influence on water resources, there is a need for additional quality research and purification. Iron and manganese are the main elements that exceed the norms of safety and quality of drinking water in groundwater. The paper investigated the adsorption properties of various types of materials for effective water purification from iron and manganese compounds with the simultaneous presence of these elements in aqueous solutions. For this purpose, a study of the kinetics of such adsorbents as coconut activated carbon, zeolite, shungite, silicon and quartz, as well as a synthetic alloy of zinc and copper was carried out (KDF). The advantages and disadvantages of each material, which were observed based on the results of the experiment, were considered. It has been established that quartz and silicon adsorbents have a low degree of iron and manganese extraction, and the use of shungite and zeolite is accompanied by the formation of finely dispersed suspensions, which, in turn, require additional stages of purification. Also, in the process of research, one of the significant disadvantages is the appearance of derivatives of elements, such as aluminum, zinc and copper, which, if the contact time is increased, exceed the maximum permissible limits. According to the research data, a conclusion was made about the optimal time of use of materials. According to the results of experimental studies, adsorbents coconut activated carbon and KDF were chosen as the main ones for additional studies in static and dynamic conditions, as well as as a material for the synthesis of a combined adsorbent.

Key words: *decentralized water, iron, manganese, adsorbents.*