

УДК 556.314:(628.1+631.6)

Д. Чарний, д-р техн. наук, старш. наук. співроб.,
 гол. наук. співроб., E-mail: dmitrych10@gmail.com
 Інститут водних проблем і меліорації НААНУ
 вул. Васильківська, 37, м. Київ, 03022, Україна
 О. Шевченко, д-р геол. наук, старш. наук. співроб., проф.,
 E-mail: shevch62@gmail.com
 В. Нестеровський, д-р геол. наук, проф.,
 E-mail: v.nesterovski@ukr.net
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
 ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна

СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ НОВОУТВОРЕНЬ НА ФІЛЬТРАЦІЙНОМУ СУБСТРАТІ ПРИ ОЧИЩЕННІ ПІДЗЕМНИХ ВОД ВІД ЗАЛІЗА І МАРГАНЦЮ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук, проф. В.М. Гулієм)

Мета. Установити склад і властивості мінеральних новоутворень, сформованих на поверхні гранул зернистого фільтрувального завантаження в процесі очищення підземних вод від заліза і марганцю та визначити можливості їхнього використання для підвищення ефективності водоочищення.

Методика. Для встановлення речовинного складу новоутворених кірок використано рентгенівську дифрактометрію та рентген-флуоресцентну спектрометрію. Товщина новоутворених кірок визначалась методом механічної мікрометрії. Вміст заліза та марганцю встановлювався аналітичними методами шляхом вилуговування і визначення цих компонентів у розчині. Обробка отриманих результатів і графічна інтерпретація даних виконана із застосуванням пакетів LibreOffice Calc, Gnumeric та PSPP.

Результати. Визначено мінеральний склад та основні фізико-хімічні властивості залізомарганцевих кірок, їхні метричні розміри та масу. Манганооксидоліти, що утворюють кірки, характеризуються дисперсністю. У багатьох випадках формується аморфна суміш, у кристалічній фазі утворюється водний оксид дво- і чотиривалентного марганцю – тодорокіт. Характер новоутворень визначається співвідношенням концентрацій Mn/Fe у воді. Результати вимірів кірок, що утворились на гранулах фільтрувального завантаження за 10–20-денний термін роботи станції водопідготовки у м. Узин такі: товщина $0,518 \pm 0,209$ мм, маса $0,0039 \pm 0,0004$ г, вміст загального Mn і загального Fe, відповідно, становить $115,59 \pm 4,33$ мг/дм³ і $55,33 \pm 30,85$ мг/дм³. Вміст марганцю і заліза, які були вилуговані з кірок фільтрувального завантаження станції очищення води в с. Червона Слобода, за той самий термін становив, відповідно: $55,067 \pm 10,946$ мг/дм³ і $100,476 \pm 4,284$ мг/дм³.

Наукова новизна. Уперше на станціях водопідготовки досліджено склад і параметри мінеральних новоутворень на поверхні фільтрувального завантаження. Вони являють собою каталітичні кірки (плівки) із залізомарганцевих сполук, серед яких у значній кількості присутні вищі оксиди марганцю. Доведено, що утворені кірки ще більше посилюють видалення з води наднормового вмісту заліза та марганцю, а також інших низьковалентних катіонів, таких як Ca²⁺ і Br²⁺.

Практична значимість. Базуючись на відомих геобіохімічних циклах заліза та марганцю, отримано нову технологію водопідготовки, а також новий фільтруючий матеріал зі значним потенціалом подальшого вдосконалення та застосування, що на відміну від класичних технологій деманганзації не вимагає залучення додаткових реагентів при окисненні Mn(II) → Mn(IV).

Ключові слова: підземні води, залізомарганцеві кірки, знезалізнення, деманганзація, тодорокіт.

Вступ (постановка проблеми та теоретичні положення). Підземні води на території України часто мають понаднормовий (ДСанПІН 2.2.4-171-10, 2010) вміст розчинних сполук Fe²⁺, Mn²⁺ та H₂S. Понад 50 % водозабірних свердловин України постачають воду з підвищеною концентрацією Fe і H₂S, близько 15 % свердловин, крім заліза і сірководню мають також підвищену концентрацію Mn (Сташук, 2009). Високий вміст цих компонентів характерний для вод шахтних колодязів на Поліссі та в Полтавській області. Для використання подібних вод у господарсько-питних цілях необхідна їхня попередня підготовка. Існує велика кількість способів очищення подібних вод, що описані в літературі (Николадзе, 1978; Соплер, 1989; Кульський і Строкач, 1986; Золотова і Асс, 1975; Ellis D. and all, 2000; Журба і др., 2006; Квартенко, 2009; Орлов, 2008; Мачехина і др., 2013; Хоружий і др., 2008; Чернова, 2014; Чарний, 2011; Чарний, 2012; Чарний, 2017). Більшість із цих робіт присвячено фізико-хімічним процесам за участі додаткових реагентів, які забезпечують зниження наднормативних концентрацій цих сполук. Деяко менше є робіт з біологічної обробки подібних вод за допомогою хемолітотрофної мікробіоти. У роботі Д.В. Чарного (Чарний, 2017) теоретично, експериментально і практично доведено можливість використання відразу двох безреагентних процесів – біотичного та абіотичного. Вони відбуваються паралельно і конкурують між собою при переведенні розчинних сполук Fe²⁺ і Mn²⁺ до нерозчинних форм. При такому очищенні води відбувається бурхливе і дуже швидке утворення залізомарганцевої кірки (надалі 3М кірки) на поверхні субстрату.

Методи досліджень і прилади. У процесі дослідів вивчалися фізико-хімічні властивості залізомарганцевих кірок, а також їхня кристалічна будова. Для цього проводилися вимірювання товщини кірки на поверхні гранули за допомогою мікрометра МІКРОТЕХ МК-25, також визначалась маса кірок.

Аналітичним методом за допомогою вилуговування встановлювався вміст заліза і марганцю у відкладах. Ці дослідження проводились в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Вилуговування іонів заліза з гранул фільтрувального завантаження проводили водним розчином соляної кислоти (знімали плівку заліза з поверхні гранул). Одночасно проводили три серії експериментів: у кожну із трьох пробірок з 1 г гранул додавали по 2,5 см³ дистильованої води і 30 см³ розчину HCl 1 : 1 при нагріванні на водяній бані до 70 °С.

При вилуговуванні іонів марганцю з гранул фільтрувального завантаження також паралельно проводили три серії експериментів. У кожну із трьох пробірок з 1 г гранул додавали 2,5 см³ дистильованої води і 15 см³ водного розчину азотної кислоти HNO₃ (1 : 1) і 2,5 см³ розчину пероксиду водню H₂O₂ з концентрацією 5 % по краплинах. Після відділення з гранул марганцевої плівки гранули вилучали з розчину для висушування і зважування.

Для визначення концентрації іонів марганцю в розчині, утвореному при розчиненні плівки з поверхні гранул, додавали ще 10 см³ розчину HNO₃ (1 : 1) і випарювали протягом 20 хв при подальшому додаванні 7,5 см³ розчину пероксиду водню з концентрацією 5 % по краплинах. Після повного розчинення відокремленого від гранул осаду проводили фотометричне визначення

концентрації іонів марганцю в даному розчині за методикою ГОСТ 4974-72.

Для визначення елементного складу кірки застосовано рентгенфлуоресцентну спектрометрію за допомогою обладнання ElvaX компанії "Елватех" за фірмовою методикою.

Фазовий склад ЗМ кірки досліджували методом рентгенівської дифрактометрії на установці ДРОН-УМ1 у монокроматичному $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні (лабораторія Політехнічного університету ім. І. Сікорського, аналітик д-р техн. наук М.В. Корець). Як монохроматор використовували встановлений на дифрагованому пучку монокристал графіту. Обробку даних проводили з використанням програми для повнопрофільного аналізу дифракційних картин PowderCell 2.4.

Результати досліджень та їхнє обговорення. У нашому випадку субстратом є зерна фільтрувального завантаження із гранул пінополістиролу. Швидкість утворення візуальної кірки – 10–25 діб. Раніше фільтраційне завантаження піддавалось регулярному промиванню з видаленням цих кірок. Проте ми вважаємо, що утворені кірки видаляти недоцільно, оскільки у свою чергу вони повинні стати каталізатором переходу $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$ та $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ і відповідно сприяти пришвидшенню переведення розчинних форм у нерозчинний стан з подальшим їхнім затриманням у товщі фільтрувального завантаження. Процес утворення ЗМ кірки схематично наведено на рис. 1.

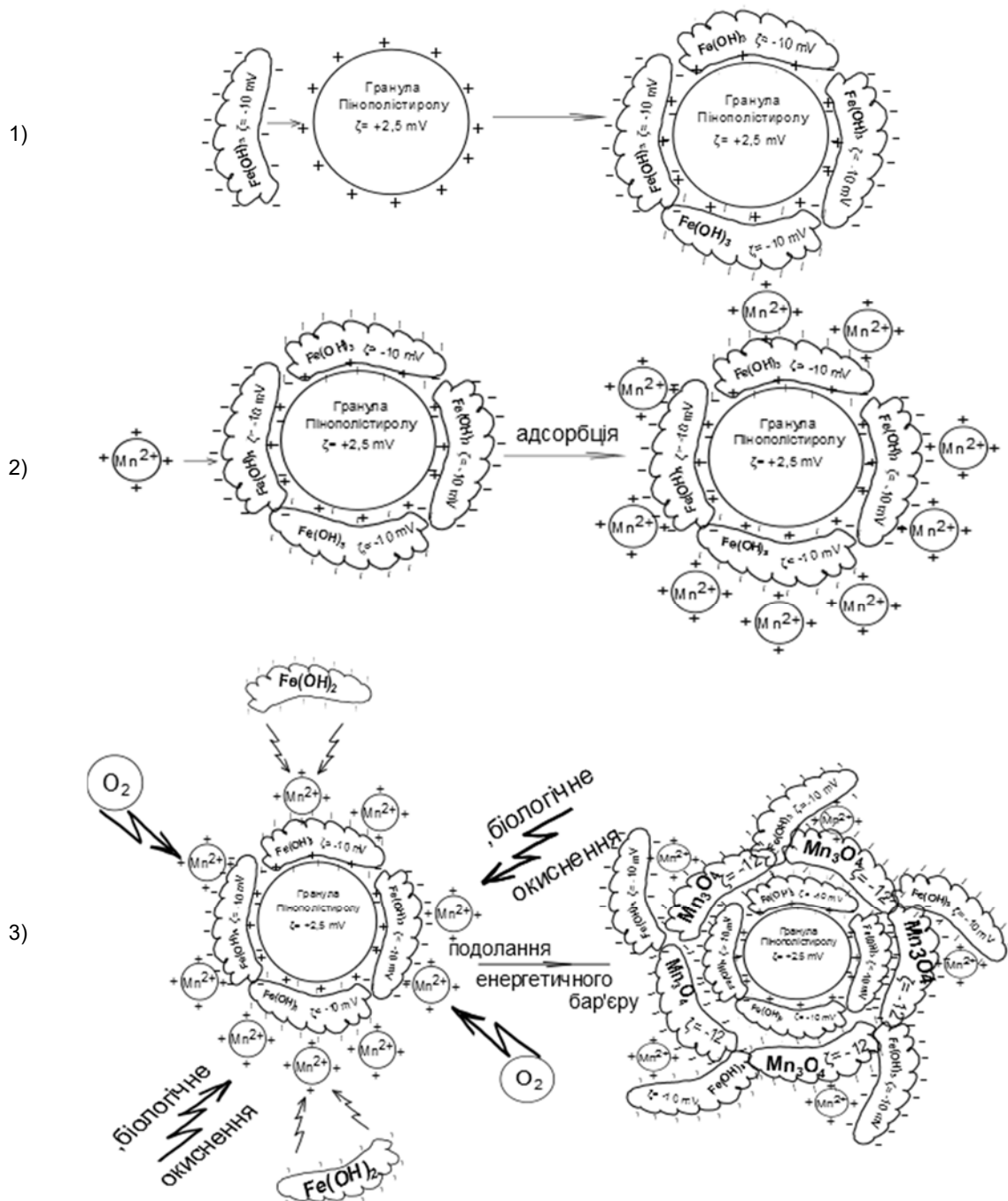
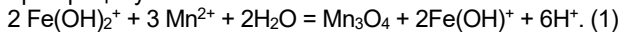
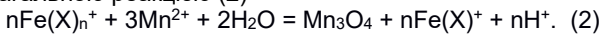


Рис. 1. Схема процесу утворення каталітичної ЗМ кірки із вмістом вищих оксидів марганцю на гранулах пінополістиролу

За даними Дж. Хем, гідроксокомплекс $Fe(OH)_2^+$ може виступати окиснювачем для Mn^{2+} відповідно до реакції (1), тобто він відіграє роль абіотичного каталізатора процесу окиснення Mn^{2+} :



При термодинамічному моделюванні процесу аерації підземної води з водозабору м. Узин виявлено, що при окисненні Fe^{2+} до Fe^{3+} атмосферним киснем утворюється ціла низка сполук Fe^{3+} , у тому числі $Fe(OH)_2^+$. Фактично Fe^{3+} стає окиснювачем-каталізатором і сприяє окисненню Mn^{2+} з подоланням енергетичного бар'єра за загальною реакцією (2)



Як зазначає Дж. Хем, "щоб отримати істотний каталітичний ефект у системі, де присутні лише малі концентрації розчиненого заліза, механізм ре циклізації, в якому $FeOH^+$ конвертується в $Fe(OH)_2^+$ киснем і вертається назад в $FeOH^+$ шляхом реакції з Mn^{2+} , має бути відносно швидким" (Hem, 1963, Hem, 1977). Фактично, у шарі завислого осаду формуються умови, за яких, завдяки підвищеній концентрації заліза в найрізноманітніших формах і сполуках значно підвищується вірогідність каталізуючого контакту іона Mn^{2+} з $n Fe(X)_n^+$ і, відповідно, початку подолання енергетичного бар'єра.

Після цього завдяки навіть лише різниці фаз "рідка-тверда" можлива адсорбція на поверхні твердої фази каталізованого іона Mn^{2+} . У наших дослідженнях твердою фазою є фільтрувальне завантаження з гранул пінополістиролу, яке до того ж має додатній ζ потенціал. За даними Anne-Catherine Greven (Greven, 2016), він дорівнює $(+2,1 \pm 0,4)$ мВ. Відповідно на поверхні гранул активно адсорбуються від'ємно заряджені колоїди $Fe(OH)_3$, ζ потенціал яких становить близько $(-8 \div -10)$ мВ. Вони активно формують навколо гранули пінополістиролу ферожедритну оболонку. Але при підвищених концентраціях заліза і різноманітній його форм і сполук у шарі зваженого осаду каталізований катіон Mn^{2+} активно адсорбується на поверхні аморфного колоїду $Fe(OH)_3$, додатково каталізуючись. При цьому концентрація іонів марганцю підвищується і, відповідно, збільшується вірогідність його контакту з розчинним киснем.

Оскільки в процесі окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} змінюється ηz (у даному випадку, він змінився від 17,16 вихідної води до 18,53), тобто середовище стає сприятливішим для розвитку залізобактерій (Муше і Герасимов, 2006) і, відповідно, у процес окиснення Mn^{2+} за відсутності Fe^{2+} активно підключаються залізобактерії. Отже, на поверхні шару аморфного ферожедриту починає формуватися шар з вищих оксидів марганцю – Mn_3O_4 . У процесі його формування відбувається ущільнення аморфного ферожедриту. Потенціал ζ поверхні з вищих оксидів марганцю $\sim (-9,33 \pm 0,341)$ мВ. Вони ще активніше за ферожедрит сорбують на свою поверхню катіони Mn^{2+} , активно їх каталізують і окиснюють. При цьому позитивно заряджений катіон Mn^{2+} сприяє сорбції від'ємно заряджених колоїдів $Fe(OH)_3$.

Таким чином, на поверхні пінополістирольної гранули формується 3М кірка з каталітичними властивостями щодо окиснення Mn^{2+} і Fe^{2+} .

Вивчалися 3М кірки, що утворилися на гранулах фільтрувального завантаження двох станцій очищення підземних вод: 1 – у місті Узин Білоцерківського р-ну Київської області, 2 – у селі Червона Слобода Макарівського р-ну Київської обл. В обох випадках оброблялась вода з водоносного горизонту у піщаних відкладах буцацької серії еоцену. Вода із свердловин кожного водозабору змішується в загальному колекторі. Усереднені показники аналізу суміші вод із свердловин наведено в табл. 1, 2.

Для визначення метричних розмірів кірки за допомогою мікрометра проведено виміри на десяти гранулах фільтрувального завантаження – по три на кожну гранулу. Вимірювання проводили до вилугування, тобто з кіркою манганооксидоліту, і після вилугування – без неї. Результати вимірів кірки з гранул фільтрувального завантаження станції водопідготовки м. Узин такі: товщина – $0,518 \pm 0,209$ мм при $P = 0,95$ і $\epsilon = 40,347$ %; маса: $0,0039 \pm 0,0004$ г при $P = 0,95$ і $\epsilon = 10,256$ %. Виміряти товщину кірок з гранул станції очищення води с. Червона Слобода не вдалося, оскільки структури, сформовані на поверхні гранул пінополістиролу, були надто "пластично-крихкими" для механічного вимірювання мікрометром. Загальна маса кірки на такій самій кількості гранул, що і в попередньому випадку, становила: $0,841 \pm 0,049$ г при $P = 0,95$ і $\epsilon = 5,863$ %.

Таблиця 1

Хімічний склад підземних вод водозабору Червонослобідського спиртозаводу в с. Червона Слобода Макарівського р-ну Київської області

Загальна твердість, мг-екв./дм ³	pH	Eh, mV	Окиснюваність O, мг/дм ³	Fe _{заг.} , мг/дм ³	Mn _{заг.} , мг/дм ³	Na ⁺ , мг/дм ³	K ⁺ , мг/дм ³
7,7	7,47	89	3,7	1,3	0,17	21,7	2,2
Mg ²⁺ , мг/дм ³	Ca ²⁺ , мг/дм ³	HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	NH ₄ ⁺ , мг/дм ³
17,4	86,8	393,9	7,7	32,5	1,2	0,1	0,74
Загальна мінералізація, мг/дм ³			F, мг/дм ³			заг. SiO ₂ , мг/дм ³	
576,4			0,2			9,8	

Таблиця 2

Хімічний склад підземних вод водозабору м. Узин Київської області

Загальна твердість, мг-екв./дм ³	pH	Eh, mV	Окиснюваність O, мг/дм ³	Fe _{заг.} , мг/дм ³	Mn, мг/дм ³	Na ⁺ , мг/дм ³	K ⁺ , мг/дм ³
6,9	7,45	85	0,4	2,1	0,5	22,3	1,8
Mg ²⁺ , мг/дм ³	Ca ²⁺ , мг/дм ³	HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	NH ₄ ⁺ , мг/дм ³
15,2	82,6	372,2	7,1	28,8	1,2	0,1	1,5
Загальна мінералізація, мг/дм ³			F, мг/дм ³			заг. SiO ₂ , мг/дм ³	
538,4			0,18			16,13	

Вміст заліза і марганцю, які були вилугувані з кірок фільтрувального завантаження станції очищення води м. Узин, такі: концентрація марганцю –

$115,593 \pm 4,332$ мг/дм³ при $P = 0,95$ і $\epsilon = 3,747$ %; загального заліза – $55,333 \pm 30,853$ мг/дм³ при $P = 0,95$ і $\epsilon = 55,777$ %.

Вміст заліза і марганцю, які були вилугувані з кірок на станції водопідготовки с. Червона Слобода: концентрація марганцю – $55,067 \pm 10,946$ мг/дм³ при $P = 0,95$ і $\epsilon = 19,878$ %; загального заліза – $100,476 \pm 4,284$ мг/дм³ при $P = 0,95$ і $\epsilon = 4,264$ %.

Результати рентгенофлуоресцентної спектрометрії щодо визначення елементного складу кірок наведено у вигляді спектрограм (рис. 2, 3).

На спектрограмі (рис. 2) спостерігаються два великі піки заліза та марганцю, а також присутні невеликі піки кальцію і бромю.

На спектрограмі (рис. 3) є один великий пік заліза та середні піки заліза і марганцю, а також присутні невеликий пік бромю і дуже незначні кальцію (лінія 3,7 eV) і кобальту (лінія 8,0 eV). Згідно зі спектрограмами вміст елементів (%) на фільтрувальному завантаженні станції колонного типу в с. Червона Слобода (рис. 3) виглядає таким чином: Ca – 0,36; Mn – 13,12; Fe заг. – 85,88; Br – 0,64.

Дифрактограми фазового складу кірок на фільтрувальному завантаженні станцій м. Узин і с. Червона Слобода наведено на рис. 4, 5.

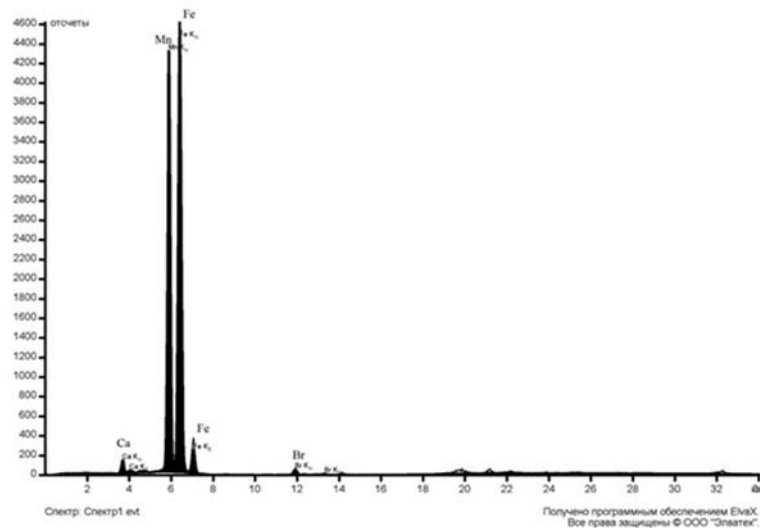


Рис. 2. Спектрограма кірки гранул фільтрувального матеріалу зі станції водопідготовки м. Узин

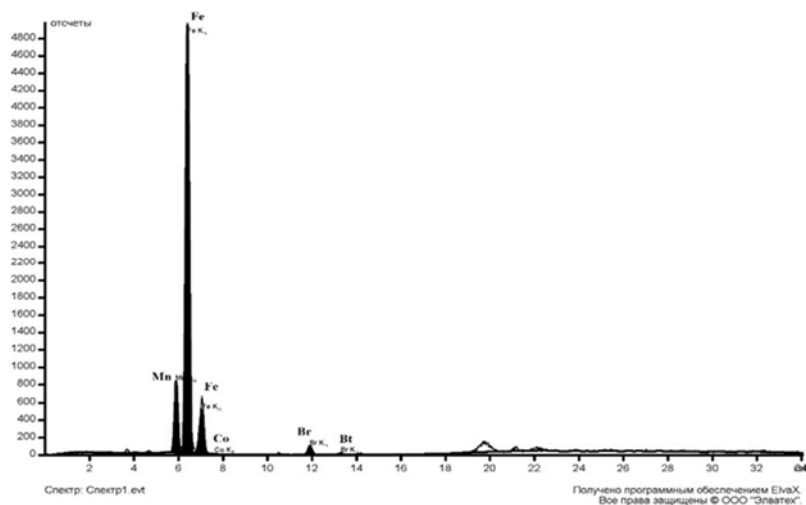


Рис. 3. Спектрограма кірки гранул фільтрувального матеріалу зі станції водопідготовки с. Червона Слобода

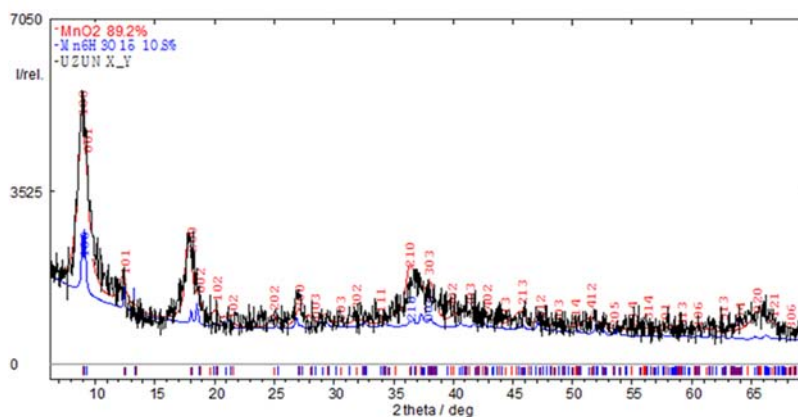


Рис. 4. Дифрактограма 3М кірки з гранул фільтрувального завантаження зі станції водопідготовки м. Узин

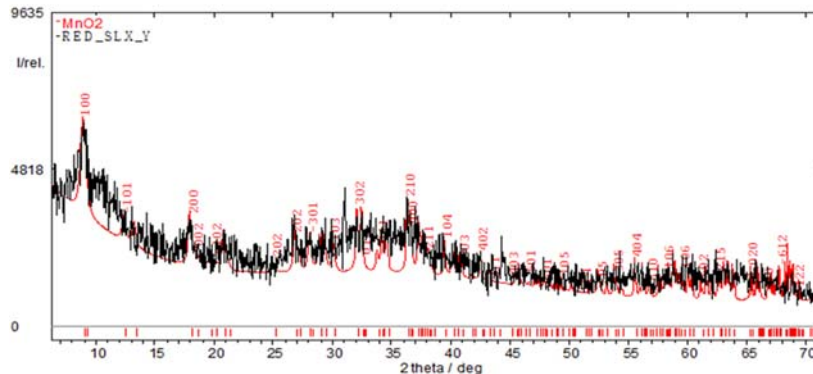


Рис. 5. Дифрактограма ЗМ кірки з гранул фільтрувального завантаження станції водопідготовки с. Червона Слобода

На дифрактограмі чітко фіксуються піки тодорокіту та піролюзиту. Розраховані параметри кристалічної ґратки піролюзиту з фільтрувального завантаження водозабору м. Узин становлять (нм): $a - 0,9885$; $b - 0,2850$; $c - 0,9451$; $\beta - 94,71$ град, що відповідає структурним характеристикам MnO_2 . Розраховані параметри кристалічної ґратки тодорокіту на тому ж завантаженні становлять (нм): $a - 0,9772$; $b - 0,2851$; $c - 0,9514$; $\beta - 93,56$ град, що відповідає структурним характеристикам $Mn_6O_{12}(H_2O)_{3,16}$.

Отримані мінерали належать до манганооксидолітів – загальної формули MnO_x , де $1 < x < 2$. Манганооксидоліти характеризуються дисперсністю; деякі з них містять значну кількість рентгенаморфної фази і є метастабільними з тенденціями перетворення у більш стійкі кристалічні фази (Yudovich and Ketriss, 2013). Нецілочисельне значення величини x веде до появи негативного заряду структури манганооксидолітів (Yudovich and Ketriss, 2013).

Утворений в процесі водопідготовки на поверхні гранул тодорокіт дуже близький за структурою до тодорокіту, що формується в залізомарганцевих конкреціях Світового океану (Сучков, 2017).

Присутні фази MnO_2 та магnezіального тодорокіту – $(Mg, Mn)[Mn_5O_{12}] \cdot H_2O$. Більша частина матеріалу перебуває в аморфному та нанокристалічному стані. Розраховані параметри кристалічної ґратки манганомісної кірки з фільтрувального завантаження водозабору с. Червона Слобода становлять (нм): $a - 0,9803$; $b - 0,2846$; $c - 0,9517$; $\beta - 93,8540$ град.

Таким чином, у процесі фільтрування насиченої атмосферним киснем підземної води з підвищеними концентраціями Fe^{2+} і Mn^{2+} гранули фільтрувального завантаження поступово покривалися ЗМ кіркою. Фактично гранули відіграють роль субстрату (Юдович, 2007; Юдович и Кетрис, 2014) для формування ЗМ кірок. Сформований на поверхні гранул фільтрувального завантаження шар манганооксидоліту постійно нарощується. Нарощення відбувається двома послідовними, а надалі паралельними шляхами – абіотичним, який показаний в даній роботі, і біологічним, що детально розкритий в роботі (Чарний, 2017).

Однією з технологічних особливостей систем водопідготовки є регулярна регенерація фільтрів. Регенерація фільтрів проводиться шляхом їхньої зворотної промивки. При цьому відбувається розширення простору між гранулами фільтрувального завантаження і завдяки цьому проходить винесення промивною водою пластівців $Fe(OH)_3$. Надлишки ЗМ кірок видалаються з гранул фільтрувального завантаження в процесі механічного тертя гранул одна об одну під тиском промивної води. Завдяки цьому поверхня ЗМ кірок постійно поновлює шар манганооксидоліту і таким чином здатна відновлювати свої каталітично-адсорбційні властивості як за допомогою абіотичних процесів адсорбції Mn^{2+} і наступного

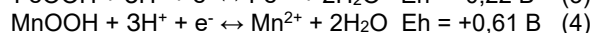
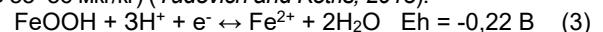
окиснення $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$, так і завдяки процесам життєдіяльності залізобактерій.

Маючи значний від'ємний заряд поверхні й відкриті кристалічні ґратки, манганіти захоплюють низку низьковалентних катіонів: Na^+ , K^+ , Br^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} (Yudovich and Ketriss, 2013), нейтралізуючи тим самим свій заряд. Це підтверджується нашими спостереженнями, які виявили стабільне зменшення загальної жорсткості очищеної води в процесі водопідготовки порівняно з вихідною. Очевидно, що частина Ca також накопичується на ЗМ кірках (рис. 2).

Раніше на основі експериментів (Шевченко и др., 2005; Шевченко и Циганков, 2006), було доведено досить високу ефективність пінополістиролу для часткової дезактивації поверхневих вод від $^{90}Sr^{2+}$, проте механізм цього процесу залишався недостатньо з'ясованим. Слід підкреслити, що максимальна ефективність ЗМ кірок у процесі очищення води досягається за відсутності або мінімального вмісту органічної речовини у воді, що характерно саме для підземних вод, очищення поверхневих вод забезпечують головним чином біологічні плівки на тих самих гранулах пінополістиролу.

Згідно з дослідженням Барнсів (Burns R. and Burns V., 1976), манганооксидоліти поділяють за структурною ознакою на шаруваті (філломанганіти), ланцюгові й тунельні. Загальновідомо, що структура манганітів завжди будується з Mn – октаєдрів MnO_6 , але змінюється їхнє розташування у просторі, кількість молекул води і склад домішкових катіонів, що посідають структурні вакансії і/або, розташовані в міжшарових проміжках. До тунельних відносять 9,6? – тодорокіт (Na , Ca , K) (Mg , Mn) $[Mn_5O_{12}] \cdot H_2O$. Його структура складається із зшитих поперечними зв'язками ланцюжків октаєдрів шириною в один або два октаєдри. У тетрагональних мінералах вони розташовуються паралельно осі c , а в моноклінних – паралельно осі b . Структура тодорокіту схожа на структуру бузериту, але має поперечні низки октаєдричних ланцюжків різної довжини, розташованих уздовж осі a .

В анаеробних середовищах манганооксидоліти виконують роль окиснювачів, набагато більш сильних, ніж сполуки $Fe(III)$, що видно з порівняння Eh реакцій відновлення $Fe(III)$ і $Mn(IV)$ при $pH = 7$ і концентрації $Me^{2+} = 10^6$ моль (тобто близько 55–56 мкг/кг) (Yudovich and Ketriss, 2013):



Ґрунтознавці вважають, що Mn каталізує окиснення органічної речовини (ОР), утворення гумусу і комплексів $N_{орг}$. Зокрема доведено, що MnO_x окиснює гумінові й фульвокислоти, перетворюючи їх у низькомолекулярні сполуки, перш за все в солі пірвовиноградної кислоти ($CH_3COCOOH$) – пірватати (Yudovich and Ketriss, 2013).

Залежно від співвідношення концентрацій Mn/Fe у вихідній воді можливе утворення манганітів, у яких

присутня кристалічна решітка, або манганооксидолітів з домінуванням рентгенаморфних структур зі значним вмістом гідратних складових гідроксиду заліза. Стабільний вміст гідратної складової в рентгенаморфних ЗМ кірках на фільтрувальному завантаженні зі станції водопідготовки с. Червона Слобода пояснює її пластичність, а підвищений, порівняно з водою водозабору в с. Червона Слобода, вміст марганцю у воді водозабору м. Узин пояснює домінування кристалічної будови й оксидної форми манганооксидолітів у ЗМ кірках із фільтрувального завантаження станції в м. Узин. Підвищений вміст Mn надає темно-коричневого, майже чорного забарвлення даній ЗМ кірці.

Висновок. Використовуючи природні процеси як абіогенного, так і біотичного генезису, можна створити умови інтенсивного формування ЗМ кірок на поверхні гранул фільтрувального завантаження і завдяки цьому отримати новий технологічний процес безреагентної деманганізації підземних вод. У процесі очищення води за даною технологією ми одночасно з вилученням наднормативних концентрацій заліза і марганцю отримуємо каталітичну кірку на поверхні гранул фільтрувального завантаження. Ця кірка складена тодорокітом та аморфним манганооксидолітом. Відповідно, у сформованій таким чином ЗМ кірці присутній значний відсоток вищих оксидів марганцю, які забезпечують каталітичну дію плівки відносно окиснення $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ і $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Експериментально підтверджено, що в процесі формування нового шару тодорокіту відбувається захоплення катіонів Vr^{2+} і Ca^{2+} , а це, у свою чергу, свідчить про потенційну придатність представленого способу до вилучення з подібних вод інших низьковалентних катіонів, наприклад: Mg^{2+} , Sr^{2+} (у т.ч. радіоактивних ізотопів), Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} та ін.

Список використаних джерел

- Водопостачання зовнішні мережі та споруди основні положення проектування. (2013). ДБН. В.2.5-74:2013.
- ДСанПіН 2.2.4-171-10. (2010). "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною".
- Журба, М. Г., Говорова, Ж. М., Квартенко, А. Н. (2006). Биохимическое обезжелезивание и деманганация подземных вод. Водоснабжение и санитарная техника, 9, 17-23.
- Золотова, Е. Ф., Асс, Г.Ю. (1975). Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. Москва.
- Квартенко, А. Н. (2009). Железобактерии в подземных водах Украины и их роль в окислении соединений железа и марганца. Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво, 34, 180-186.
- Кульский, Л. А., Строкач, П. П. (1986). Технология очистки природных вод. К.: Вища школа.
- Мачехина, К. И., Шиян, Л. Н., Сваровский, А. Я. (2013). Технология очистки подземных вод от коллоидных соединений железа путем временного понижения pH. Фундаментальные исследования, 8 (3).
- Мушз, П., Герасимов, Г.Н. (2006). Биологическая деферризация воды: обоснование и реализация, 12, 35-39.
- Николадзе, Г. И. (1978). Обезжелезивание природных и оборотных вод. Москва.
- Орлов, В.О. (2008). Знезалізнення підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням: монографія. Рівне: Нац. унів. вод. госп. та природокористування.
- Сташук, В. А. (2009). Наукові засади управління водогосподарсько-меліоративним комплексом України: монографія. К.: Інститут гідротехніки і меліорації УААН.
- Сучков, И.А. (2017). К минералогии железомарганцевых образований Индийского океана. Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 1, 58-64.
- Хоружий, П. Д., Хомуцька, Т. П., Хоружий, В. П. (2008). Ресурсозберігаючі технології водопостачання. Київ.
- Чарний, Д. В. (2011). Обґрунтування доцільності застосування біологічних систем очищення підземних вод. Меліорація і водне господарство, 99, 222-233.
- Чарний, Д. В. (2012). Досвід застосування біологічного методу очистки багатоконпонентних підземних вод. Вода і водоочисні технології, 2 (8), 17-29.
- Чарний, Д. В. (2017). Розвиток теоретичних засад і удосконалення технологій очищення природних вод в системах сільськогосподарського водопостачання. К.: Інститут водних проблем і меліорації НААН.
- Чернова, Н. М. (2014). Очищення природних вод від сполук марганцю із застосуванням сорбента-каталізатора. К.: Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.
- Шевченко, А.Л., Гудзенко, В.В., Спасенова, Л.Н. (2005). Применение неорганических и биологических методов дезактивации природных вод

в Чернобыльской зоне отчуждения. Проблемы Чернобыльской зоны отчуждения, 8, 131-144.

Шевченко, О.Л., Циганков, М.Я. (2006). Накопичення радіонуклідів на пінопілістирольних фільтрах при дезактивації поверхневих вод. Тезиси докладов Міжнарод. научного семінара "Радіоекологія Чернобыльської зони". Славутич, 27-29 вересня, 2006, 207-210.

Юдович, Я. Э. (2007). Почему Fe-Mn-конкреции имеют ядра? Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 8, 7-10.

Юдович, Я.Э., Кетрис, М.П. (2014). Геохимия марганца. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН.

Burns, R. G., Burns, V. M. (1976). Manganese oxide. Marine Minerals. Reviews in Mineralogy, 1-46.

Conner, D. O. (1989). Removal of iron and manganese. Water Sewage Works, 28, 68.

Ellis, D., Bouchard, C., Lantagne, G. (2000). Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. Desalination, 130, 255-264.

Greven, A.-C. (2016). Polycarbonate and polystyrene nanoparticles act as stressors to the innate immune system of fathead minnows (pimephales promelas, rafinesque 1820). Imu.

Hem, J. D. (1963). Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. U.S. Geol. Surv. Water Supply, 1667A, 63.

Hem, J. D. (1977). Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide.

Post, J.E., Heaney, P.J., Hanson, J. (2003). Synchrotron x-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite. American Mineralogist, 88, 142-150.

Yudovich, Y. E., Ketris, M. P. (2013). Manganese geochemistry in supergene processes. a review. Biosphere, 5, 1.

References

- A water-supply external networks and buildings fundamental designing statements. (2013). (DBN v.2.5-74:2013). [in Ukrainian]
- Burns, R. G., Burns, V. M. (1976). Manganese oxide. Marine Minerals. Reviews in Mineralogy, 1-46.
- Charnyi, D. V. (2011). Grounds to application expedience of the underwaters cleaning biological systems. Land-reclamation and water economy, 99, 222-233. [in Ukrainian]
- Charnyi, D. V. (2012). Biological method of multicomponent underwaters cleaning application experience. Water and water-purifying technologies, 2(8), 17-29. [in Ukrainian]
- Charnyi, D. V. (2017). Theoretical principles development and improvement of natural waters cleaning technologies in the agricultural water systems. Kyiv: Institute of Water Problems and Land Reclamation of NAASU. [in Ukrainian]
- Chernova, N. M. (2014). Cleaning natural waters from composition of manganese with application of sorbent-catalyzer. K.: A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NASU. [in Ukrainian]
- Conner, D. O. (1989). Removal of iron and manganese. Water Sewage Works, 28, 68.
- Ellis, D., Bouchard, C., Lantagne, G. (2000). Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. Desalination, 130, 255-264.
- Greven, A.-C. (2016). Polycarbonate and polystyrene nanoparticles act as stressors to the innate immune system of fathead minnows (pimephales promelas, rafinesque 1820). Imu.
- Hem, J. D. (1963). Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. U.S. Geol. Surv. Water Supply, 1667A, 63.
- Hem, J. D. (1977). Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide.
- Khoruzhiy, P. D., Khomutetska, T. P., Khoruzhiy, V. P. (2008). Resource-saving technologies of water-supply. Kyiv. [in Ukrainian]
- Kulskii, L. A., Strokach, P.P. (1986). Natural waters cleaning technology. Kyiv: Vischa shk. [in Russian]
- Kvartenko, A. N. (2009). Iron bacteria's in the underwaters of Ukraine and their role in oxidization of iron and manganese compounds. Hydromelioration and hydrotechnical construction, 34, 180-186. [in Russian]
- Machekhina, K. I., Shiiian, L. N., Svarovskii, A. Ya. (2013). Underwaters cleaning technology from colloid compounds of iron by the temporal lowering of pH. Fundamental researches, 8-3. [in Russian]
- Mushe, P., Gerasimov, G. N. (2006). Biological water iron removal: ground and realization, 12, 35-39. [in Russian]
- Nikoladze, G. I. (1978). Iron removal of natural and circulating waters. Moscow. [in Russian]
- Orlov, V.O. (2008) Iron removal of underwaters by simplified aeration and filtration: monograph. Rivne: National University of Water and Environmental Engineering. [in Ukrainian]
- Post, J.E., Heaney, P.J., Hanson, J. (2003). Synchrotron x-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite. American Mineralogist, 88, 142-150.
- SanPiN 2.2.4-171-10 (2010). "Hygienical requirements to water drinkable, intended for a consumption by man". [in Ukrainian]
- Shevchenko, A.L., Gudzenko, V.V., Spaseno, L.N. (2005). Application of inorganic and biological methods of natural waters decontamination in the Chernobyl Exclusion Zone. Promlems of the Chernobyl Exclusion Zone, 8, 131-144. [in Russian]
- Shevchenko, O.L., Tsyhankov, M.Ya. (2006). Radionuclides accumulation on foam polystyrene filters during decontamination of surface-water: These papers of "Chernobyl zone radioecology" International scientific workshop. Slavutych, 27-29 September, 2006, 207-210. [in Ukrainian]

Stashuk, V.A. (2009). Scientific basis of management the water industry - land-reclamation complex of Ukraine. Institute of Hydrotechnics and Land Reclamation of NAASU. [in Ukrainian]
 Suchkov, I.A. (2017). To the mineralogy of ferromanganese formations of the Indian Ocean. Geology and minerals of the oceans. [in Russian]
 Yudovich, Ya. E. (2007). Why do Fe-Mn-concretions have cores? Vestnik of the Institute of Geology of the Komi Science Centre UB RAS, 8, 7–10. [in Russian]
 Yudovich, Ya. E., Ketris, M. P. (2014). Manganese geochemistry. Syktyvkar : Institute of Geology of the Komi Science Centre UB RAS.

Yudovich, Y. E., Ketris, M. P. (2013). Manganese geochemistry in supergene processes. a review. Biosphere, 5, 1.
 Zhurba, M. G., Govorova, Zh. M., Kvarntenko, A. N. (2006). Biochemical iron and manganese removal of underwaters. Water-supply and sanitary engineering, 9, 17-23. [in Russian]
 Zolotova, E. F., Ass, G. U. (1975). Water cleaning from iron, manganese, fluorine and hydrogen sulfide. Moscow. [in Russian]

Надійшла до редколегії 01.03.18

D. Charny, Dr. Sci. (Techn.), Senior Research, Chief Researcher,
 E-mail: dmitriych10@gmail.com
 Institute of Water Problems and Land Reclamation of NAASU
 36 Vasylykivska Str., Kyiv, 03020, Ukraine
 O. Shevchenko, Dr. Sci. (Geol.), Prof.,
 E-mail: shevch62@gmail.com
 V. Nesterovskiy, Dr. Sci. (Geol.), Prof.,
 E-mail: v.nesterovski@ukr.net
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology
 90 Vasylykivska Str., Kyiv, 03022, Ukraine

COMPOSITION AND PROPERTIES OF MINERAL NON-FORMATIONS ON A FILTER SUBSTRATE DURING TREATMENT OF UNDERGROUND WATER FROM IRON AND MANGANESE

Purpose. To determine composition and properties of iron-manganese crusts formed on grainy filtration load granules surface in the process of underground waters cleaning from Fe^{2+} and Mn^{2+} , and to determine the application limits and perspective trends of the offered water preparation technology development, conditioned by the properties of these crusts.

Method. For the analysis of physical and chemical properties of iron-manganese crusts analytical methods are used on the base of leaching and determination of iron and manganese content in solution and for more precise definition of crust qualitative composition an X-ray fluorescent photography spectrometry is used. For determination of crystalline structure an X-ray photography diffractometry was used, and the thickness of film was determined by mechanical micrometry. Processing of the received information and graphic interpretation of data is executed with application of LibreOffice Calc, Gnumeric and PSPP software.

Results. Determined physicochemical characteristics of iron-manganese crust formed on granules surface of grainy filtration load, the metrical sizes of film are determined: thickness and mass, analytically determined by lixiviating contents of iron and manganese in a crust. Manganites, that form a crust, are dispersion characterized; on some occasion considerable amount of roentgenoamorphous phase is formed, and in other - a crystalline form predominates as todorokite. In our opinion, it is determined by correlation of Mn/Fe concentrations in initial water. Results of crust measuring on the granules of filtration load on the water treatment station in town of Uzin is the following: thickness $0,518 \pm 0,209$ mm; mass $0,0039 \pm 0,0004$ g, manganese contents and total iron, accordingly, $115,59 \pm 4,33$ mg/dm³ and $55,33 \pm 30,85$ mg/dm³. Manganese and iron contents, which were lixiviated from the crusts of filtration load on the water treatment station in Chervona Sloboda village, accordingly: $55,067 \pm 10,946$ mg/dm³; $100,476 \pm 4,284$ mg/dm³.

Scientific novelty. Firstly possibility of forming catalytic crust (film) from iron-manganese compositions on the filtration load surface is experimentally proved, among those compositions there are higher oxides of manganese in considerable volumes. Having determined their crystalline and chemical structure, it was proved that they provide the effective removal of iron and manganese over the norm contents from water and in a perspective can be used for the removal of a number of low valency cations among which the removal of Ca^{2+} and Br^{2+} is experimentally confirmed.

Practical significance. Based on the known geobiochemical cycles of iron and manganese a new water treatment technology and also a new filter material with considerable potential of subsequent improvement and application are gotten, unlike classic technologies of manganese removal this method does not require bringing in additional reagents at $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$ oxidation.

Keywords: underground water, iron-manganese crust, iron removal, mangan removal, todorokite.

Д. Чарный, д-р техн. наук, старш. науч. сотруд., гл. науч. сотр.
 E-mail: dmitriych10@gmail.com
 Институт водных проблем и мелиорации НААН
 ул. Васильковская, 37, г. Киев, 03022, Украина
 А. Шевченко, д-р геол. наук, старш. науч. сотр., проф.,
 E-mail: shevch62@gmail.com
 В. Нестеровский, д-р геол. наук, проф.,
 E-mail: v.nesterovski@ukr.net
 Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
 УНИ "Институт геологии", ул. Васильковская, 90, г. Киев, 03022, Украина

СОСТАВ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ НА ФИЛЬТРУЮЩЕМ СУБСТРАТЕ ПРИ ОЧИСТКЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Цель. Установить состав и свойства железомарганцевых корок, сформированных на поверхности гранул зернистой фильтрующей загрузки в процессе очистки подземных вод от Fe^{2+} и Mn^{2+} , и определить границы применения и перспективные направления развития предложенной технологии водоподготовки, обусловленные свойствами этих корок.

Методика. Для анализа физико-химических свойств железомарганцевых корок использованы аналитические методы на базе выщелачивания и определения содержания в растворе железа и марганца, а для уточнения качественного состава корки применено рентгенофлуоресцентную спектрометрию. Для определения кристаллического строения применено рентгеновскую дифрактометрию, а толщину пленки определяли с помощью механической микрометрии. Обработка полученной информации и графическая интерпретация данных выполнена с применением пакетов LibreOffice Calc, Gnumeric и PSPP.

Результаты. Определены физико-химические характеристики железомарганцевой корки, образующейся на поверхности гранул зернистой фильтрующей загрузки, установлены метрические размеры пленки: толщина и масса, аналитически определены с помощью выщелачивания содержание железа и марганца в корке. Мanganиты, образующие корку, характеризуются дисперсностью; в отдельных случаях формируется значительное количество рентгеноаморфной фазы, а в других – преобладает кристаллическая форма в виде тодорокита. По нашему мнению, это определяется соотношением концентраций Mn/Fe в исходной воде. Результаты измерений корки на гранулах фильтрующей загрузки станции водоподготовки в г. Узин следующие: толщина $0,518 \pm 0,209$ мм, масса $0,0039 \pm 0,0004$ г, содержание марганца и общего железа, соответственно, $115,59 \pm 4,33$ мг/дм³ и $55,33 \pm 30,85$ мг/дм³. Содержание марганца и железа, которые были выщелочены из корок фильтрующей загрузки станции очистки воды в с. Червона Слобода, соответственно: $55,067 \pm 10,946$ мг/дм³; $100,476 \pm 4,284$ мг/дм³.

Научная новизна. Впервые экспериментально доказана возможность формирования на поверхности фильтровальной загрузки каталитической корки (или пленки) из железомарганцевых соединений, среди которых в значительных объемах присутствовали высшие оксиды марганца. Установлено их кристаллическое и химическое строение, доказано что они обеспечивают эффективное удаление сверхнормативного содержания железа и марганца из воды и в перспективе могут быть использованы для извлечения целого ряда низковалентных катионов, среди которых экспериментально подтверждено изъятие Ca^{2+} и Br^{2+} .

Практическая значимость. Основываясь на известных геобioхимических циклах железа и марганца, получена новая технология водоподготовки, которая, в отличие от классических технологий деманганации, не требует привлечения дополнительных реагентов при окислении $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$, а также получен новый фильтрующий материал со значительным потенциалом дальнейшего совершенствования и применения.

Ключевые слова: подземные воды, железомарганцевая корка, обезжелезивание, деманганация, тодорокит.