

**РОЗРАХУНОК ГЛИБИНИ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ  $Mn^{2+}$  З ВОДИ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ СОРБЕНТА-КАТАЛІЗАТОРА****Н.М. Чернова, О.В. Мамченко**Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ, Україна  
e-mail: [notochka@ukr.net](mailto:notochka@ukr.net)

*Застосування нового сорбента-каталізатора в технології очищення води від сполук марганцю дозволяє отримувати якісну воду на рівні сучасних вимог. В роботі проаналізовано вплив сольового фону двозарядних іонів сульфату кальцію та магнію на умови експлуатації сорбента-каталізатора в статичних умовах. Встановлено, що як однозарядні іони хлориду натрію, так і двозарядні іони жорсткості впливають на залишковий вміст сполук марганцю в рідкій фазі. Суттєвий вплив на видалення сполук марганцю з води при використанні сорбента-каталізатора здійснюють двозарядні іони жорсткості. Підтверджене явище вилуговування карбонатів кальцію та калію зі складу сорбента-каталізатора. Зі збільшенням часу контакту розчину з сорбентом-каталізатором значення його рН зростає в область оптимальних для вилучення сполук марганцю значень. Експериментальні дані задовільно описуються запропонованою теоретичною моделлю з емпірично підібраними коефіцієнтами. Теоретична модель дозволяє розраховувати вплив рН, насиченості розчину киснем повітря та солевмісту води на її очищення від сполук марганцю при застосуванні сорбента-каталізатора.*

*Ключові слова: сорбент-каталізатор, солевміст, двозарядні іони, іони жорсткості, іонна сила розчину, теоретична модель.*

**Вступ**

Забезпечення населення якісною питною водою є одним із найголовніших завдань, які стоять перед державою. Для значної частини населення України основним джерелом питного водопостачання є поверхневі та підземні води, в рідких випадках використовуються морські води. Однією з головних причин, які обумовлюють погіршення якості питної води і створюють проблеми для споживачів, є наявність в ній сполук марганцю, заліза та сірководню. Видалення сполук заліза та сірководню з води досягається спрощеною аерацією з наступним її фільтруванням через зернисте завантаження [1, 2]. Очищення природної води від сполук марганцю, зазвичай, проводять із застосуванням сорбентів з каталітичними властивостями [3 – 13].

Використання нового сорбента-каталізатора, синтезованого за [14] для очищення природних вод від розчинних сполук марганцю дозволяє отримувати якісну воду, що відповідає сучасним вимогам та нормам [15 – 17].

Ефективність застосування сорбента-каталізатора для видалення сполук марганцю визначається при повному насиченні рідкої фази киснем повітря двома факторами [18]: рН обробленої води та вмістом в ній хлориду натрію, причому сорбент-каталізатор підлюговує воду, зміщуючи її рН в сприятливу для очистки води область. Зростання вмісту в розчині хлориду натрію приводить до зворотного ефекту, погіршуючи процес очистки.

У зв'язку з цим в даній роботі зроблена спроба встановити: проявляються чи такі ефекти у випадку присутності у воді двохзарядних катіонів та чи впливає заряд катіона на отриману в [18] узагальнену залежність залишкової концентрації іонів марганцю від рН та іонної сили розчину.

Оскільки гранично допустима концентрація іонів жорсткості у питній воді нормується до 7 (10) ммоль/дм<sup>3</sup> (в молях еквівалентів речовини) [15], сольовий фон по двозарядним іонам варіювали в інтервалі 0–10 ммоль/дм<sup>3</sup> в еквівалентах речовини.

## Методика експерименту

Вихідний розчин сполук марганцю готували з азотнокислого 6-водного марганцю (II) класифікації "ч.д.а." (ГОСТ 6203-77). Розчин іонів кальцію та магнію готували з наважок реактивів 2-водного кальцію сірчанокислого класифікації "ч."  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 3210-77) та 7-водного магнію сірчанокислого  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 4523-77) класифікації "ч.д.а.". Робочий розчин, що приводили в контакт з сорбентом-катализатором, готували шляхом змішування двох розчинів. Перший розчин містив сульфат кальцію та магнію з концентрацією двох сольових компонентів  $20 \text{ ммоль/дм}^3$  (в еквівалентах речовини). Другий розчин містив іони  $\text{Mn}^{2+}$  з концентрацією  $15,16 \text{ мг/дм}^3$  ( $0,28 \text{ ммоль/дм}^3$ ). Другий розчин об'ємом  $165 \text{ мл}$  змішували в колбі з завданим об'ємом першого розчину, причому об'єм першого розчину варіювали в інтервалі  $0\text{--}165 \text{ мл}$ . Сумарний об'єм розчину доводили до  $330 \text{ мл}$  прокип'яченою дистильованою водою, звільненою від вуглекислоти. Серії розчинів з постійним вмістом  $\text{Mn}^{2+}$  досліджували в інтервалі концентрацій іонів жорсткості від  $0$  до  $10 \text{ ммоль/дм}^3$  (в еквівалентах речовини) при постійному мольному співвідношенні іонів кальцію та магнію  $1:1$ . Насичення колб киснем повітря досягалось завдяки періодичному перемішуванню розчинів в апараті Water Bath Shaker type 357 при  $19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж  $17\text{--}19$  год. Проби для визначення залишкового вмісту сполук марганцю в розчині відбирали через  $1, 2$  та  $3$  доби. Вимірювання залишкового вмісту сполук марганцю в розчині проводили за ГОСТ 4974-72 на фотоколориметрі КФК-2.

Визначення лужності рівноважного розчину проводили титруванням  $0,1 \text{ М}$  розчином соляної кислоти, приготовленої зі стандарт-титру (ТУ 6-09-2540-87), за ГОСТ ISO 9963-1:2007. Дозу наважок сорбента-катализатора обирали  $0,3 \pm 0,0001 \text{ г}$ .

## Результати та їх обговорення

На рис. 1 представлена залежність залишкової концентрації іонів  $\text{Mn}^{2+}$  в розчині від солевмісту двозарядних іонів кальцію та магнію в ньому впродовж часу ( $1\text{--}3$  діб). Вихідний вміст сполук марганцю у розчині склав  $7,58 \text{ мг/дм}^3$ . Зі зростанням концентрації іонів кальцію та магнію в розчині від  $0$  до  $10 \text{ ммоль/дм}^3$  спостерігалось зростання залишкового вмісту сполук марганцю та зниження його з часом. Так, при концентрації іонів кальцію та магнію в розчині  $5\text{--}10 \text{ ммоль/дм}^3$  суттєвого зниження залишкового вмісту сполук марганцю в розчині не спостерігалось. Ефективність видалення цих сполук склала лише  $22\text{--}29\%$  в третю добу експерименту. За відсутності іонів кальцію та магнію в розчині ступінь вилучення сполук марганцю значно зросла і склала  $71\text{--}74\%$ . Залежність залишкових концентрацій сполук марганцю в розчині від вмісту іонів жорсткості відрізняється від тої, яка отримана для однозарядних іонів на прикладі хлориду натрію [18]. Для однозарядних іонів спостерігалась лінійна залежність, а для іонів жорсткості - характерна нелінійна.

На рис. 2 зображена залежність рН рівноважного розчину від вмісту сульфатів кальцію та магнію в ньому. Як у випадку однозарядних іонів хлориду натрію, так і у випадку двозарядних іонів жорсткості, видалення сполук марганцю з розчину на сорбенті-катализаторі супроводжувалось зміщенням значення рН в сторону лужних значень, причому воно зростало зі збільшенням його часу контакту з сорбентом-катализатором (рис. 2). Вихідне значення рН розчину знаходилося в діапазоні значень від  $7,12$  до  $7,22$ . Через  $3$  доби спостерігалось зростання рН цих же розчинів до значень  $7,42\text{--}7,51$ . Отримана залежність обумовлена вилуговуванням карбонатів кальцію та калію з сорбента-катализатора, для якого потрібен час, оскільки такі сполуки знаходяться не лише на поверхні матеріалу, а й всередині гранул [19].

Лужність рівноважного розчину впродовж трьох діб контакту з сорбентом-катализатором зросла на  $0,7 \pm 0,1 \text{ ммоль/дм}^3$  незалежно від сольового фону рівноважного розчину (рис. 3).

Видалення сполук марганцю з розчинів відбувалось з утворенням нерозчинного осаду за рівнянням [18]:



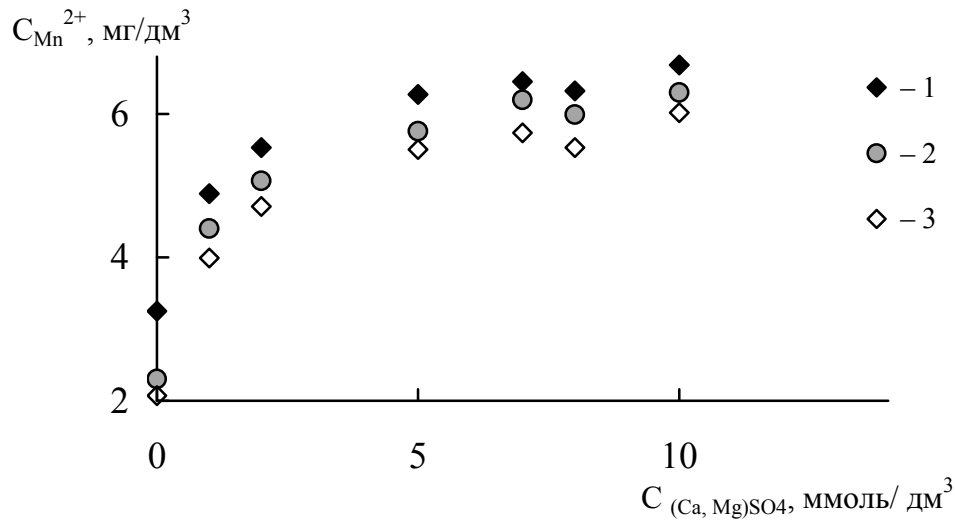


Рис. 1. Залежність залишкової концентрації сполук марганцю в розчині від сольового фону, створеного сульфатами кальцію та магнію, впродовж часу: 1 (1); 2 (2); 3 діб (3).

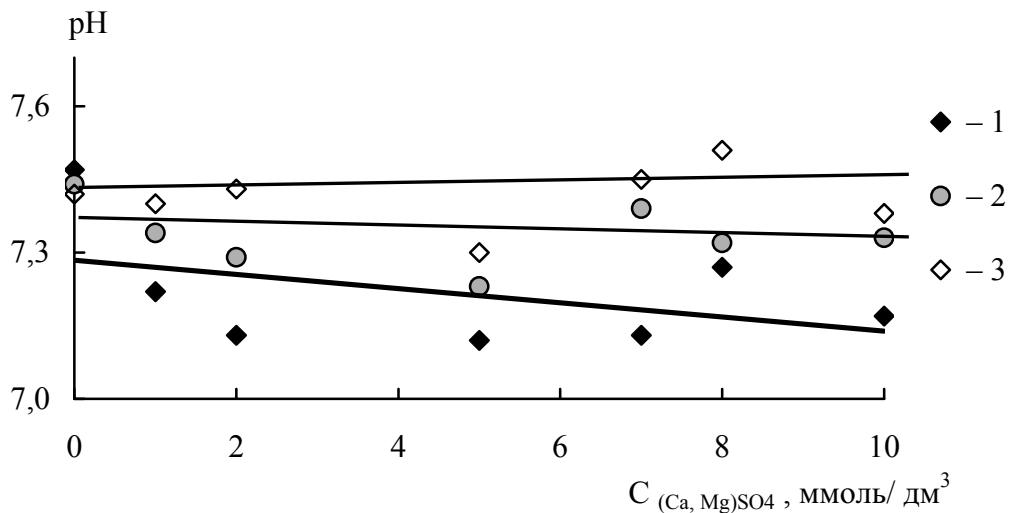


Рис. 2. Залежність рН рівноважного розчину від сольового фону, створеного сульфатами кальцію та магнію, впродовж часу: 1 (1); 2 (2); 3 діб (3).

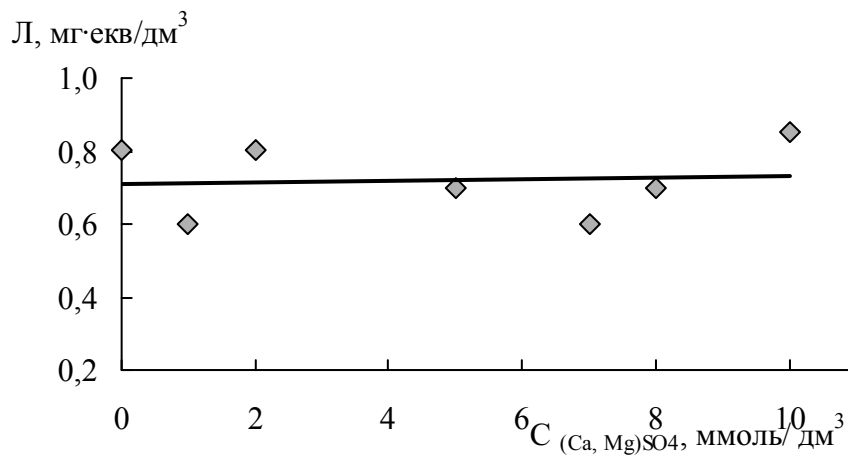


Рис. 3. Залежність лужності розчину від сольового фону, створеного сульфатами кальцію та магнію.

У [18] запропонована теоретична модель, яка пов'язує залишкову концентрацію іонів  $Mn^{2+}$  ( $C_{Mn^{2+}}$ ) з рН та солемістом рівноважного розчину:

$$\lg C_{Mn^{n+}} = -n \text{pH} + n^2 Z - \lg K', \quad (2)$$

де  $n$  – заряд катіонів марганцю  $Mn^{n+}$ ;

$K'$  – константа рівноваги реакції осадження катіонів  $Mn^{2+}$  за рівнянням:

$$K' = [K \cdot a_{O_2}^{(4-n)}]^{1/4}, \quad (3)$$

де  $Z$  – величина заряду іонів, яка обчислюється:

$$Z = \frac{k \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (4)$$

де  $k$  – стала, яка залежить від температури, і обчислюється теоретично;

$I$  – іонна сила розчину.

З [18] відомо, що залишкова концентрація іонів  $Mn^{2+}$  в розчині буде дорівнювати:

$$\lg C_{Mn^{2+}} = -2 \text{pH} + 4Z - \lg K', \quad (5)$$

де явище описується співвідношенням, еквівалентним рівнянню (2) при  $n = 2$ .

Згідно з рівнянням (2) залежність  $\lg(C_{Mn^{2+}}) - 4Z$  від рН повинна бути лінійною. На рис. 4 показана також залежність залишкової концентрації сполук марганцю в розчині від сольового фону однозарядних або двоюзарядних іонів від рН. Як видно, криві мають лінійний характер. Проте, при сольовому фоні, який визначається тільки хлоридом натрію і тільки двоюзарядними іонами, вони явно не співпадають. Візуально їх нахили рівні, причому для двоюзарядних іонів крива зміщена в бік більших залишкових концентрацій іонів  $Mn^{2+}$  в розчині. Це підтверджують розрахунки, проведені методом найменших квадратів, результати яких наведено в табл. 1.

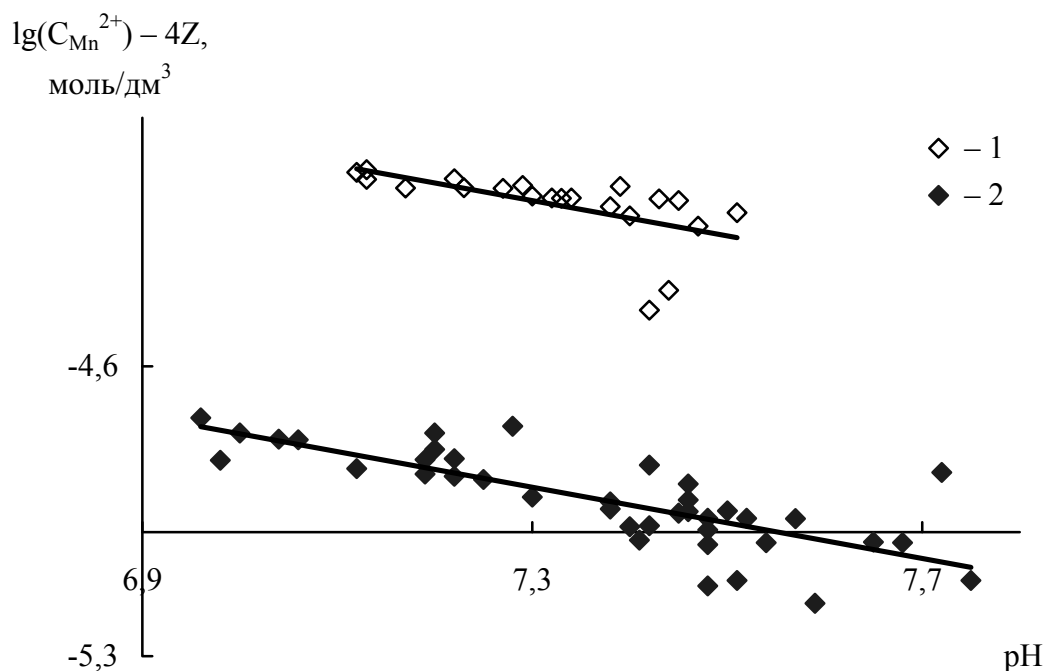


Рис. 4. Залежність  $\lg(C_{Mn^{+2}}) - 4Z$  від рН при сольовому фоні, створеному 1 –  $(Ca, Mg)SO_4$ , 2 –  $NaCl$ .

Таблиця 1. Результати статистичної обробки експериментальних даних, побудованих в координатах  $y=\lg(C_{Mn}^{2+}) - n^2Z$  від  $x=pH$ , методом найменших квадратів по лінійному рівнянню  $y=a+b(pH)$

Значення параметрів статистики	Сольовий фон, створений іонами	
	(Ca, Mg)SO <sub>4</sub>	NaCl
<i>a</i>	-2,32	-0,43
<i>S<sub>a</sub></i>	0,27	0,06
<i>b</i>	-0,25	-1,76
<i>S<sub>b</sub></i>	0,04	0,42
<i>r</i> <sup>2</sup>	0,74	0,61
<i>S<sub>y</sub></i>	0,02	0,07
<i>F</i>	47,31	57,15
<i>df</i>	17	35
<i>F<sub>крит</sub></i>	4,41	4,11

Примітка. *S* lgK – стандартне значення похибки для сталої – lgK; *S<sub>n</sub>* – стандартна похибка для оцінки *n*; *r*<sup>2</sup> – коефіцієнт детермінованості; *S<sub>y</sub>* – стандартна похибка для оцінки *y*; *F* – критерій Фішера; *F<sub>крит</sub>* – критерій значення F-розподілу; *df* – ступені свободи; *a* і *b* – підгінні коефіцієнти, обчислені за методом найменших квадратів.

Обробка експериментальних даних з одною незалежною змінною (pH) показала, що отримані в нинішній роботі результати задовільно описуються рівнянням (2). Це підтверджують значення коефіцієнта кореляції  $r^2=0,74$  та критерію статистики  $F=47,31$ . Розраховані значення критерію статистики перевищують критичне значення  $F_{крит}$  (табл. 1). Значення знайденого параметра *b* – від’ємна величина, яка відповідає рівнянню (2). Як і у випадку створення сольового фону хлоридом натрію його чисельне значення близьке до теоретичного значення (-2) і складає (-2,32).

В табл. 2 наведено аналіз експериментальних даних за рівнянням  $\lg C_{Mn}^{2+}=a+b(pH)+cZ$ , де *a*, *b* та *c* – підгінні коефіцієнти, які обчислювались методом найменших квадратів. В присутності сольового фону хлориду натрію та сульфатів кальцію та магнію значення параметра *a* в межах похибки визначення *S<sub>a</sub>* співпадають. Значення коефіцієнта *b*, обчисленого методом найменших квадратів, знаходяться в межах похибки визначення *S<sub>b</sub>*. Коефіцієнт *c* рівняння лінійної регресії при змінній *Z* відхиляється від загальної залежності для сольових фонів хлориду натрію з одного боку, а також сульфатів кальцію та магнію – з іншого.

Таблиця 2. Результати статистичної обробки експериментальних даних методом найменших квадратів за формулою  $\lg C_{Mn}^{2+}=a+bpH+cZ$ .

Значення параметрів статистики	Сольовий фон	
	(Ca, Mg)SO <sub>4</sub>	NaCl
<i>a</i>	-1,82	-1,59
<i>S<sub>a</sub></i>	0,86	0,48
<i>b</i>	-0,34	-0,45
<i>S<sub>b</sub></i>	0,12	0,06
<i>c</i>	5,97	3,79
<i>S<sub>c</sub></i>	0,71	0,29
<i>r</i> <sup>2</sup>	0,85	0,91
<i>F</i>	50,54	185,78
<i>df</i>	16	34
<i>F<sub>крит</sub></i>	4,45	4,11

Примітка. *S<sub>c</sub>* – стандартна похибка для оцінки *c*.

Як витікає з табл. 2, достатньо високе значення коефіцієнта кореляції  $r^2=0,85$  отримано при сольовому фоні сульфатів кальцію та магнію, а також – хлориду натрію ( $r^2=0,91$ ). Критерій Фішера  $F=50,54$  та  $185,78$  суттєво перевищує критичне значення  $F_{крит}$  як для сольового фону, створеного сульфатами кальцію та магнію, так і хлоридом натрію.

### **Висновки**

Отримані експериментальні дані для сольового фону, створеного як двозарядними іонами сульфату кальцію та магнію, так і однозарядними іонами хлориду натрію, задовільно описуються в рамках єдиної теоретичної моделі з різними підгінними коефіцієнтами. Для іонів жорсткості залежність зміщена в бік більших залишкових концентрацій іонів  $Mn^{2+}$  в розчині. Встановлено, що двозарядні іони набагато сильніше впливають на очищення води від сполук марганцю при застосуванні сорбента-катализатора в порівнянні з однозарядними іонами.

## **РАСЧЕТ ГЛУБИНЫ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ $Mn^{2+}$ ИЗ ВОДЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОРБЕНТА-КАТАЛИЗАТОРА**

**Н.Н. Чернова, А.В. Мамченко**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев,  
Украина  
e-mail: [notochka@ukr.net](mailto:notochka@ukr.net)

*Применение нового сорбента-катализатора в технологии очистки воды от соединений марганца позволяет получать качественную воду, отвечающую требованиям современных нормативов. В работе проанализировано влияние солевого фона двухзарядных ионов сульфата кальция и магния на условия эксплуатации сорбента-катализатора в статических условиях. Установлено, что как однозарядные ионы хлорида натрия, так и двухзарядные ионы жесткости влияют на остаточную концентрацию соединений марганца в жидкой фазе. Существенное влияние на удаление соединений марганца из воды при использовании сорбента-катализатора оказывают двухзарядные ионы жесткости. Подтверждено явление выщелачивания карбонатов кальция и калия из состава сорбента-катализатора. С увеличением времени контакта раствора с сорбентом-катализатором наблюдалось возрастание его рН в область оптимальных для удаления соединений марганца значений. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются предложенной теоретической моделью с эмпирически подобранными коэффициентами. Теоретическая модель позволяет рассчитывать влияние рН, насыщенности раствора кислородом воздуха та солесодержания воды на ее очистку от соединений марганца при использовании сорбента-катализатора.*

*Ключевые слова: сорбент-катализатор, солесодержание, двухзарядные ионы, ионы жесткости, ионная сила раствора, теоретическая модель.*

## **CALCULATION OF $Mn^{2+}$ IONS REMOVAL WITH SORBENT-CATALYST USING**

**N.N. Chernova, A.V. Mamchenko**

Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine  
e-mail: [notochka@ukr.net](mailto:notochka@ukr.net)

*New sorbent-catalyst using in water treatment technology from manganese compounds allows get qualitative water that satisfies present quality requirements. Salt content of doubly charged ions such as calcium, magnesium and sulphates on sorbent-catalyst efficiency in article was explored. It*

was established that singly ions of sodium chlorides and doubly charged hardness ions influence on residual concentration of manganese compounds in liquid phase. It was found that influence of doubly charged ions on water purification from manganese compounds with sorbent-catalyst using was substantial. Calcium and potassium carbonates leaching from sorbent-catalyst was confirmed. The solution pH value increased to optimal for manganese compounds removal range within sorbent-catalyst contact time. Experimental data with fitted coefficients were described by proposed theoretical model. The theoretical model makes it possible to calculate pH value, solution air oxygen saturation and salt content influence on water treatment from manganese compounds with sorbent-catalyst using.

*Key words:* sorbent-catalyst, salt content, doubly charged ions, hardness ions, ionic strength, theoretical model.

### Список літератури:

1. Поляков В.Е. Очистка артезианской воды от ионов марганца и железа с использованием модифицированного клиноптилолита / Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И. // Химия и технология воды. – 1997. – 19, № 5. – С. 493 – 505.
2. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод. – М.: Стройиздат, 1987. – С. 240.
3. Anielak A.M. Zastosowanie zeolitów do uzdatniania wód podziemnych / Anielak A.M., Schmidt R. // Katedra Technologii Wody i Ścieków Politechnika Koszalińska – VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa. – S. 349 – 364.
4. Sobczyk M. Zastosowanie czystego tlenu do uzdatniania wód podziemnych // Ochrona Środowiska. – 2001. – 83, N 4. – S. 37 – 39.
5. Swiderska-Bróż M. Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu związków żelaza z wód podziemnych / Swiderska-Bróż M., Krupińska I. // Ochrona Środowiska. – 2002. – 86, N 3. – S. 9 – 13.
6. Wilmański K. Usuwanie substancji organicznych z wód podziemnych na pylistym węglu aktywnym // Ochrona Środowiska. – 2005. – 27, N 3. – S. 13 – 16.
7. Kowalski T. Nadmanganian potasu jako utleniacz i flokulant w oczyszczaniu wody // Ochrona Środowiska. – 1994. – 54-55, N 3-4. – S. 29 – 32.
8. Michel M.M. Modelling equilibrium data for manganese (II) sorption onto manganese dioxide modified chalcedonite using the non-linear regression method / Michel M.M., Kiedryńska L. // Land Reclamation. – 2011. – N 43 (2). – S. 155 – 163.
9. Michel M.M. A study of application of chalcedonite as a manganese dioxide carrier // Land Reclamation. – 2012. – N 44 (1). – S. 63 – 73.
10. Tarasevich Yu.I. Preparation of modified adsorbent based on clinoptilolite and its application for the removal of iron and manganese ions from artesian water // Natural microporous materials in environmental technology. NATO ASI Series. – 1999. – 362, P. 2. – P. 381 – 386.
11. Tarasevich Yu.I. Obtaining and Properties of Clinoptilolite Modified by Manganese Dioxide / Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Ivanova Z.G., Krysenko D.A. // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2008. – 30, N 2. – P. 85 – 91.
12. W.W.J.M. de Vet. Water quality and treatment of river bank filtrate / W.W.J.M. de Vet, C.C.A. van Genuchten, M.C.M. van Loosdrecht, J.C. van Dijk // Drink. Water Eng. Sci. Discuss. – 2009. – 2. – P. 127 – 159.
13. White D.A. Water sorption properties of modified clinoptilolite / White D.A., Bussey R.L. // Separation and Purification Technology. – 1997. – 11. – P. 137 – 141.
14. Пат. 84108 Україна, МПК В01J 20/02, С02F 1/64 / В.В. Гончарук, О.В. Мамченко, М.М. Кий, Л.Г. Чернова, І.В. Місочка. – Опубл. 10.09.2008, Бюл. № 17.
15. Гончарук В.В. SOS: Питтява вода // Химия и технология воды. – 2010. – 32, № 5. – С.463 – 512.
16. Council Directive 75/440/EEC of 16 June 1975 concerning the quality of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States // European Community

- Environmental Legislation 1967–1987. Water. – Document N° XI – 987/87 Commission of European Communities Directorate – General for Environment, Consumer Protection and Nuclear Safety. – Brussels, 1988. – Vol. 4. – P. 70 – 75.
17. *ДСанПін 2.2.4-171-10*. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Затв. МОЗ України 12.05.2012 № 400.
18. *Мамченко А.В.* Роль рН и солесодержания воды при ее очистке от соединений марганца на сорбенте-катализаторе / Мамченко А.В., Чернова Н.Н. // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті – 2012. – № 3(9). – С.4-12.
19. *Мамченко А.В.* Очистка подземных вод от соединений марганца с использованием природного сорбента-катализатора / Мамченко А.В., Савченко О.А., Чернова Н.Н., Якупова И.В. // Химия и технология воды. – 2012. – 34, № 4, С. 285 – 295.