

## РОЛЬ pH И СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ ПРИ ЕЕ ОЧИСТКЕ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА НА СОРБЕНТЕ-КАТАЛИЗАТОРЕ

А.В. Мамченко, Н.Н. Чернова

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

*Предложен способ очистки природной воды на сорбенте-катализаторе, синтезированном на основе марганцевой руды. Определено влияние солевого фона хлорида натрия на условия эксплуатации сорбента-катализатора в статических условиях. Установлено, что солесодержание и pH раствора влияют на остаточную концентрацию соединений марганца в обработанной воде. Получено уравнение, описывающее влияние этих факторов. Очистку воды при высоком солесодержании следует проводить в щелочной области pH, приемлемой для питьевой воды.*

*Ключевые слова:* сорбент-катализатор, солесодержание, хлорид натрия, pH, ионная сила раствора, кислород.

### Введение

Вода, подаваемая населению, в 50% случаев по отдельным показателям не соответствует требованиям действующих нормативов [1–2]. Согласно [3] ПДК соединений марганца в питьевой воде составляет 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, по требованиям государственного стандарта Украины [2] и Директивы 98/83/ЕС [4] – 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. В Украине превышение норм по содержанию соединений марганца в 10 [3] и 20 раз [4] обнаружено в водозаборах 9 областей с продуктивностью скважин 0,2 – 47,0 тыс.м<sup>3</sup>/сут [5].

Очистку воды от соединений марганца чаще всего осуществляют путем ее фильтрования через зернистые загрузки [6–13], содержащие поверхностную пленку, состоящую из MnO<sub>2</sub>, которая ускоряет реакцию



где  $n$  – заряд катионов марганца в водорастворимых солях, равный 2 или 3.

В [14] предложен новый сорбент-катализатор, синтезированный в Институте коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины на основе оксидно-карбонатной марганцевой руды, позволяющий удалять из питьевой воды соединения железа и марганца до уровня ниже ПДК.

Из уравнения (1) следует, что остаточное содержание ионов марганца  $\text{Mn}^{n+}$  в очищенной воде возрастает с уменьшением pH раствора, поскольку  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ , где  $a_{\text{H}^+}$  – активность ионов гидроксония. Явное влияние на остаточное содержание соединений марганца  $\text{Mn}^{n+}$  в растворе, согласно уравнению (1), оказывает концентрация растворенного кислорода. На практике эту величину поддерживают постоянной и равной растворимости кислорода в воде при заданной температуре за счет предварительной аэрации воды [15].

Из уравнения (1) вытекает, что имеется и третий фактор, влияющий на качество очищенной воды от ионов марганца  $\text{Mn}^{n+}$  при заданной температуре. Согласно закону действия масс константа равновесия  $K$  уравнения (1) выражается соотношением

$$K = \frac{a_{\text{H}^+}^{4n}}{a_{\text{Mn}^{n+}}^4 \cdot a_{\text{O}_2}^{(4-n)}}, \quad (2)$$

где  $a_{\text{Mn}^{n+}}$  и  $a_{\text{O}_2}$  – активности соединений марганца  $\text{Mn}^{n+}$  и  $\text{O}_2$  в очищенной воде (равновесном растворе).

По определению

$$a_{\text{Mn}^{n+}} = \gamma_{\text{Mn}^{n+}} \cdot C_{\text{Mn}^{n+}}, \quad (3)$$

где  $\gamma_{\text{Mn}^{n+}}$  и  $C_{\text{Mn}^{n+}}$  – коэффициент активности и концентрация ионов марганца  $\text{Mn}^{n+}$  в равновесном растворе.

Из теории Дебая-Хюккеля [16] следует, что в разбавленных растворах электролитов справедливо уравнение [17]:

$$\lg \gamma_{\text{Mn}^{n+}} = n^2 \cdot Z = n^2 \cdot \frac{k\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (4)$$

где

$$Z = \frac{k\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

$n$  – заряд катионов марганца  $\text{Mn}^{n+}$ ;

$k$  – постоянная, зависящая от температуры, и которая вычисляется теоретически;

$Z$  – величина заряда ионов;

$I$  – ионная сила раствора, равная

$$I = \frac{1}{2} [\sum n_i^2 C_i^+ + \sum n_j^2 C_j^-], \quad (5)$$

где  $C_i^+$  и  $C_j^-$  – концентрации, соответственно, катионов вида  $i$  и анионов вида  $j$  в равновесном растворе, моль/дм<sup>3</sup>;

$n_i$  и  $n_j$  – заряды катионов, соответственно,  $i$  и анионов  $j$ , присутствующих в воде.

Следовательно, при заданной температуре, которая определяет величины  $K$ ,  $a_{\text{O}_2}$  и  $k$ , остаточная концентрация соединений марганца в очищенной воде зависит не только от значения ее pH, но и от солесодержания воды, что вытекает из уравнений (2) – (5):

$$\lg C_{\text{Mn}^{n+}} = -npH + n^2 Z - \lg K', \quad (6)$$

где

$$K' = [K \cdot a_{\text{O}_2}^{(4-n)}]^{1/4},$$

$K'$  – постоянная при полном насыщении воды кислородом воздуха.

Уравнение (6) позволяет определить остаточную концентрацию ионов  $Mn^{n+}$  при проведении процесса в статических условиях, когда достигается равновесие по  $C_{Mn^{n+}}$  в системе относительно величин  $Z$  и  $pH$ , хотя сами по себе последние могут быть неравновесными.

Из уравнения (6) вытекает, что качество очистки воды от соединений марганца  $Mn^{n+}$  зависит от заряда ионов марганца  $n$ , загрязняющих воду,  $pH$  очищенной воды и ее солевого содержания, определяющего величину  $Z$  вследствие изменения значений  $I$ .

### Методика эксперимента

Для проверки изложенных соображений изучена зависимость остаточных концентраций соединений марганца в растворе от солевого фона хлорида натрия и  $pH$  раствора в процессе очистки воды на синтезированном согласно [14] сорбенте-катализаторе в статических условиях.

Выбор в качестве объекта исследования указанного сорбента-катализатора обусловлен тем, что присутствующие в нем карбонаты металлов влияют на  $pH$  обработанной воды. Это обстоятельство позволяет, с одной стороны, варьировать величину  $pH$  раствора, а, с другой, - смещать значение этой величины в щелочную область.

Модельный раствор готовили из азотнокислого 6-водного марганца (II) марки "ч.д.а." (ГОСТ 6203-77) с концентрациями  $C_{0\ Mn}$  1,97 мг/дм<sup>3</sup> (0,0358 ммоль/дм<sup>3</sup>) и 6,1±0,2 мг/дм<sup>3</sup> ((0,11±0,0036 ммоль/дм<sup>3</sup>). Рабочий раствор хлорида натрия готовили из навесок реактива марки "ч." (ГОСТ 4233-77) с концентрацией 0,1-0,2 М. Растворы готовили на прокипяченной дистиллированной воде. Удаление соединений марганца на сорбенте-катализаторе осуществляли в условиях свободного доступа кислорода воздуха. Модельный раствор готовили путем добавления 0,1-0,2 М рабочего раствора хлорида натрия в разных количествах, варьируя содержание его в растворе от 0 до 175,5 ммоль/дм<sup>3</sup>. Полное насыщение раствора кислородом обеспечивалось путем встряхивания открытых колб при свободном контакте раствора с кислородом воздуха на протяжении всего времени эксперимента. Все пробы перемешивались в течение 17-19 ч в аппарате Water Bath Shaker type 357 при 17±2 °C. Анализ отобранных проб проводили через 1, 2 и 3 сут. В отобранных пробах определяли остаточную концентрацию соединений марганца по ГОСТ 4974-72 на фотоколориметре КФК-2. Измерение  $pH$  осуществляли на лабораторном  $pH$ -метре 150 МА (ГОСТ 222-61). Масса навесок сорбента-катализатора во всех экспериментах составляла 0,3±0,001 г.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные, показывающие зависимость остаточных концентраций соединений марганца в растворе от содержания хлорида натрия в нем через 1, 2 и 3 сут на примере данных с исходной концентрацией  $C_{0\ Mn}=5,92$  мг/дм<sup>3</sup>. С увеличением концентрации хлорида натрия остаточная концентрация соединений марганца возрастает, но снижается с течением времени. Существенное снижение концентрации соединений марганца при  $C_{NaCl}$  в диапазоне 0-29,25 ммоль/дм<sup>3</sup> наблюдается через 1-3 сут и составляет 73-90 %, соответственно. При  $C_{NaCl} > 29,25$  ммоль/дм<sup>3</sup> снижение остаточного содержания соединений марганца в растворе при увеличении концентрации  $NaCl$  незначительное и составляет от 38,5 до 77 %. Следовательно, солевое содержание раствора влияет на остаточное содержание соединений марганца в нем. На первый взгляд результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют о замедленной кинетике осаждения соединений марганца на сорбенте-катализаторе. Однако реальное объяснение явления вытекает из рис. 2.

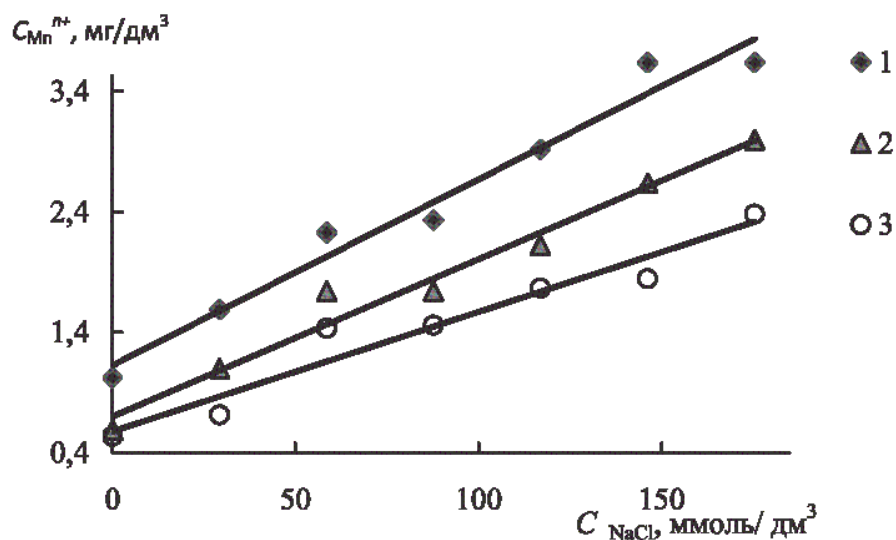


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания соединений марганца от солевого фона хлорида натрия в растворе в течение времени: 1 (1); 2 (2); 3 сут (3).

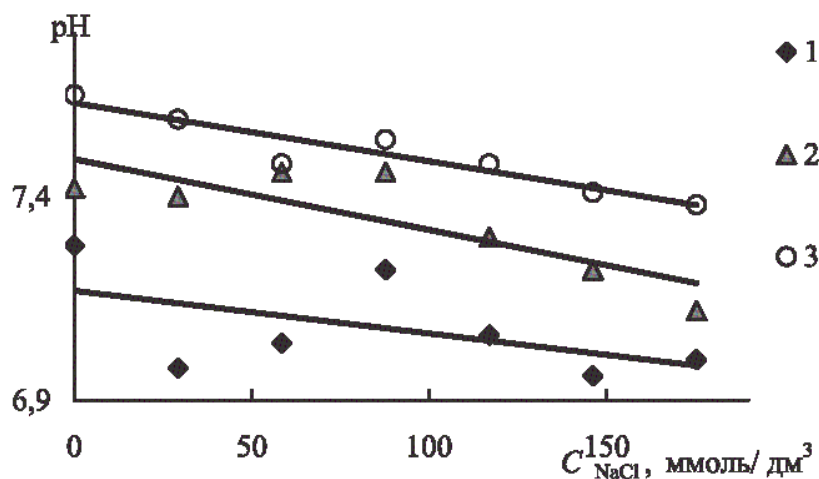


Рис. 2. Зависимость pH равновесного раствора от солевого фона хлорида натрия в течение времени: 1 (1); 2 (2); 3 сут (3).

На рис. 2 приведена зависимость pH равновесного раствора от солевого фона хлорида натрия с течением времени: 1, 2 и 3 сут. Исходное значение Mn в модельном растворе равно 5,92 мг/дм<sup>3</sup>. Видно, что pH раствора возрастает в диапазоне от 7,28 до 7,65 при отсутствии хлорида натрия. При увеличении солевого фона в системе pH раствора достигает значений 7,04–7,48 в зависимости от времени контакта раствора с сорбентом-катализатором. На основании полученных кривых подтверждается вывод [18] о том, что сорбент-катализатор в зависимости от времени контакта с раствором подщелачивает воду. При этом равновесие в отношении ионов  $Mn^{2+}$  устанавливается быстро, а для выщелачивания сорбента-катализатора необходимо время, поскольку карбонаты металлов присутствуют не только на поверхности, но и внутри гранул, а внутренняя удельная поверхность последних относительно слабо развита и составляет 19,74 м<sup>2</sup>/г [19]. Таким образом, уменьшение остаточной концентрации соединений  $Mn^{2+}$  в очищенной воде связано с изменением pH раствора с течением времени вследствие его подщелачивания.

На рис. 3 показана зависимость  $\lg(C_{Mn^{n+}} - n^2Z)$  от рН при значениях  $n = 2$  (а) и 3 (б). Согласно выведенному уравнению (б) такая зависимость должна быть линейной, что действительно наблюдается.

Обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов при одной независимой переменной (рН) показала, что лучшая сходимость достигается при  $n = 2$ , о чем свидетельствуют величины коэффициента корреляции  $r^2$  и критерия Фишера  $F$  (табл. 1). При этом постулировалось, что коэффициент при переменной  $Z$  имеет теоретическое значение, равное  $n^2$ . Найденное значение параметра  $a$  – отрицательная величина, что соответствует уравнению (б). Однако его численное значение существенно меньше теоретического ( $a = -2$  или  $-3$ ).

В табл. 2 приведен анализ экспериментальных данных, заранее не постулирующий конкретное значение параметра  $n$ . То есть использовалось уравнение  $\lg C_{Mn^{n+}} = a + b(\text{pH}) + cZ$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – подгоночные коэффициенты, которые вычислялись по методу наименьших квадратов. Как следует из табл. 2, значение коэффициента корреляции достаточно велико. Критерий Фишера также значительно превышает критическую величину. Коэффициент уравнения линейной регрессии при переменной  $Z$  в пределах ошибки определения соответствует  $n = 2$ . Это соответствует выводам из линейной аппроксимации зависимостей на рис. 3.

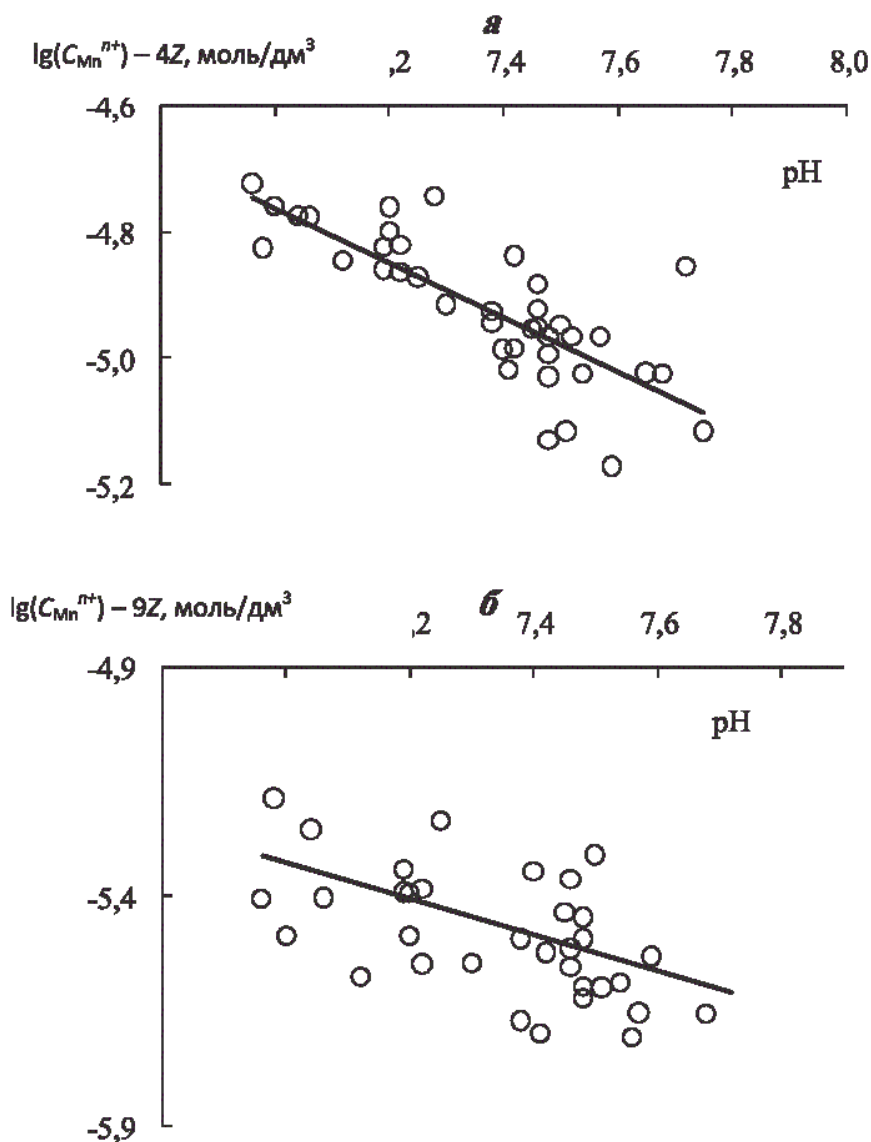


Рис. 3. Зависимость  $\lg(C_{Mn^{n+}}) - n^2Z$  от рН при  $n=2$  (а) и 3 (б).

Таблица 1. Результаты статистической обработки экспериментальных данных, построенных в координатах  $y = \lg C_{Mn}^{n+} - n^2 Z$  от  $x = pH$ , по методу наименьших квадратов, исходя из линейного уравнения  $y = a + b(pH)$

Значения параметров статистики	$n = 2$	$n = 3$
$a = -\lg K$	-0,43	-0,40
$S_a = S \lg K$	0,06	0,18
$b = -n$	-1,76	-2,56
$S_b = S_n$	0,42	1,36
$r^2$	0,61	0,12
$S_y$	0,07	0,23
$F$	57,15	4,59
$df$	35	35

Примечание:  $S \lg K$  – стандартное значение ошибки для постоянной  $-\lg K$ ;  $S_n$  – стандартная ошибка для оценки  $n$ ;  $r^2$  – коэффициент корреляции;  $S_y$  – стандартная ошибка для оценки  $y$ ;  $F$  – критерий Фишера;  $df$  – степени свободы;  $a$  и  $b$  – подгоночные коэффициенты, вычисленные по методу наименьших квадратов.

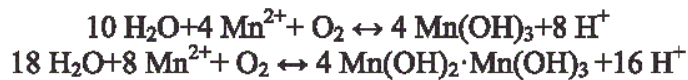
Таблица 2. Результаты статистической обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов по формуле  $\lg C_{Mn}^{n+} = a + b(pH) + cZ$ .

$a = -\lg K'$	$S_a = S(-\lg K)$	$b = -n$	$S_b = S_n$	$c = n^2$	$S_c = S_n^2$	$r^2$	$F$	$df$
-1,59	0,48	-0,45	0,06	3,79	0,29	0,91	185,78	34

Примечание:  $c$  – подгоночный коэффициент, который вычисляется по методу наименьших квадратов;  $S_c$  – стандартная ошибка для оценки  $c$ .

Величина коэффициента линейной регрессии при величине  $pH$  имеет отрицательное значение, что соответствует уравнению (6). Однако его численное значение не соответствует теоретическому, равному 2. Это указывает на более слабую зависимость остаточного содержания ионов  $Mn^{2+}$  в растворе от  $pH$ , чем предсказывается моделью (6).

Расхождение между найденной и предсказуемой по уравнению (6) зависимостями остаточного содержания соединений марганца в растворе от  $pH$  нельзя объяснить исходя из предположения об образовании твердой фазы иного состава, чем  $Mn(OH)_4$  (например,  $Mn(OH)_3$  или  $Mn(OH)_2 \cdot Mn(OH)_3$  [20]). Действительно, из уравнений



вытекает, что остаточная концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе будет равна:

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

то есть, явление описывается соотношением, эквивалентным уравнению (6) при  $n = 2$ .

Вероятнее всего, удаление соединений марганца из воды в присутствии сорбента-катализатора сопровождается рядом процессов, не учитываемых соотношением (6). К таковым могут относиться:

- первоначальная сорбция ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхности сорбента-катализатора;
- последующее окисление  $\text{Mn}^{2+}$  кислородом;
- отслаивание от поверхности накопившегося рыхлого осадка.

Присутствие в растворе индифферентного электролита может составлять конкуренцию фиксации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на сорбционных центрах на поверхности. Последнему предположению качественно соответствуют данные рис. 1: с увеличением солесодержания раствора возрастают различия между остаточными концентрациями ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при разных временах проведения процесса.

### Выводы

Таким образом, в результате изучения влияния солевого фона хлорида натрия и pH раствора на качество очищенной воды на сорбенте-катализаторе в статических условиях установлено:

1. Загрязнение воды связано с наличием в растворе ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Загрязнение воды ионами  $\text{Mn}^{3+}$  маловероятно.
2. Загрязненность воды ионами  $\text{Mn}^{2+}$  возрастает с увеличением ионной силы раствора, поскольку возрастание солесодержания воды сопровождается уменьшением значения коэффициента активности ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .
3. Загрязненность воды ионами  $\text{Mn}^{2+}$  вследствие увеличения ее солесодержания может быть компенсирована увеличением pH обработанной воды.
4. Предложена теоретическая модель, описывающая это явление, которая на практике может использоваться в расчетах режимов работы аппаратов с перемешиванием при применении найденных эмпирических коэффициентов.

## РОЛЬ pH ТА СОЛЕВМІСТУ ВОДИ ПРИ ЇЇ ОЧИЩЕННІ ВІД СПОЛУК МАРГАНЦЮ НА СОРБЕНТІ-КАТАЛІЗАТОРІ

О.В. Мамченко, Н. М. Чернова

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ

e-mail: [notochka@ukr.net](mailto:notochka@ukr.net)

*Запропоновано спосіб очистки природної води на сорбенті-катализаторі, синтезованому на основі марганцевої руди. Проаналізовано вплив сольового фону хлориду натрію на ефективність роботи сорбента-катализатору в статичних умовах. Визначено, що солевміст та pH розчину впливають на залишкову концентрацію сполук марганцю в очищеній воді. Отримано рівняння, яке описує вплив цих факторів. Очищення води з високим солевмістом варто проводити за підвищених значеннях pH, допустимих для питної води.*

*Ключові слова: сорбент-катализатор, солевміст, хлорид натрію, pH, іонна сила розчину, кисень.*

# ROLE OF pH AND SALT CONTENT OF WATER ON IT TREATMENT FROM MANGANESE COMPOUNDS ON SORBENT-CATALYST

A.V. Mamchenko, N.N. Chernova

Institute of Colloid and Water Chemistry of A.V. Dumansky of NAS of Ukraine, Kiev

e-mail: [notochka@ukr.net](mailto:notochka@ukr.net)

*The method of natural water treatment from manganese compounds on synthesized from manganese ore sorbent-catalyst was proposed. Salt content of sodium chlorides on efficiency of sorbent-catalyst in static conditions was explored. Salt content and pH value solution influence on residual concentration of manganese compounds in treated water was determined. The equation which describes the influence of those factors was obtained. The water treatment with high salt content ought to carry out with high pH value available to potable water.*

*Key words: sorbent-catalyst, salt content, sodium chloride, pH value, ionic strength, oxygen.*

## Список литературы:

1. Гончарук В.В. Разработка эколого-гигиенической классификации качества поверхностных вод Украины – источников централизованного питьевого водоснабжения / Гончарук В.В., Жукинский В.Н., Чернявская А.П., Скубченко В.Ф. // *Химия и технология воды*. — 2003. — 25, № 2. — С. 106 — 157.
2. Гончарук В.В. SOS: Питьевая вода // Там же. — 2010. — 32, № 5. — С. 463 — 512.
3. ГОСТ 2761–84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. — М.: Госстандарт СССР, 1984. — 17 с.
4. "Про якість води, призначеної для споживання людиною" Директива Ради 98/83/ЄС від 3 листопада 1998 р.
5. Рекомендации по практическим мерам повышения качества питьевой воды в действующих системах централизованного водоснабжения для населенных пунктов Украины с вынужденной подачей воды, не соответствующей требованиям стандарта. — Киев: ИКХХВ НАН Украины, — 1995. — 33 с.
6. Kaleta J. Naturalne i modyfikowane minerały w uzdatnianiu wód podziemnych / Kaleta J., Parciak D., Puzkarewicz A. // *Gospodarka surowcami mineralnymi*. — 2009. — 25, N 1. — S. 51 — 63.
7. Taffarel S.R. On the removal of  $Mn^{2+}$  ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites / Taffarel S.R., Rubio J. // *Minerals Engineering*. — 2009. — N 22. — P. 336 — 343.
8. Поляков В.Е. Очистка 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.
9. Тарасевич Ю.И. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца / Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А. // Там же. — 2008. — 30, № 2. — С. 159 — 170.
10. Hallberg K.B. Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors / Hallberg K.B., Johnson D.B. // *Science of the Total Environment*. — 2005. — 338. — P. 115 — 124.
11. Jeż-Walkowiak J. Parametry technologiczne procesu filtracji pospiesznej wód podziemnych przez złoża oksydacyjne i chemicznie nieaktywne / Jeż-Walkowiak J., Dymaczewski Z., Sozański M.M. // *Inżynieria Ekologiczna*. — 2011. — N 26. — S. 112 — 121.
12. Michel M.M. Badania skuteczności odmanganiania wody podziemnej na modyfikowanym chalcedonicie i masie katalitycznej Purolite MZ-10 / Michel M.M., Kiedrzyńska L., Tyszko E. // *Ochrona Środowiska*. — 2008. — 30, N 3. — S. 15 — 20.



13. *Barlokova D.* Iron and Manganese Removal from Small Water Resources / Barlokova D., Pavsky J. // Int. Symp. on Water Management and Hydraulic Eng. — Ohrid, 2009. — P. 499 — 507.
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. *Pacini V.A.* Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology / Pacini V.A., Ingallinella A.M., Sanguinetti G. // Water Research. — 2005. — 39. — P. 4463 — 4475.
16. *Васильев В.П.* Аналитическая химия: В 2 ч. — М.: Высш. шк., 1989. — Ч.1. — 320с.
17. *Антропов Л.І.* Теоретична електрохімія. — К.: Либідь, 1993. — 544 с.
18. *Мамченко А.В.* Основные параметры, определяющие эффективность очистки воды от соединений марганца на сорбенте-катализаторе / Мамченко А.В., Чернова Н.Н. // Химия и технология воды. — 2012. — 34, № 5, С. 398 — 406.
19. *Мамченко А.В.* Исследование физико-химических свойств и морфологии поверхности марганцевой руды при синтезе фильтрующей загрузки для удаления ионов марганца из воды / [Мамченко А.В., Савченко О.А., Чернова Н.Н. и др.] // Энерготехнологии и ресурсосбережение (в печати).
20. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии: В 3 т. — 3-е изд. — М.: Химия, 1973. — Т.1. — 656с.