

УДК 628.161.2:546.712+66.081.6

ДЕМАНГАНАЦІЯ ВОДИ ДЕРЕВНОЮ МЕМБРАНОЮ

Т. Ю. ДУЛЬНЕВА, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
ORCID 0000-0002-2940-3781

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України
E-mail: t_dulneva@ukr.net

<https://doi.org/10.31548/bio2019.03.009>

Визначені основні робочі параметри процесу деманганзації води мікрофільтраційною трубчастою деревною мембраною при фільтруванні вихідних розчинів крізь її зовнішню та внутрішню поверхні. Показано, що у першому випадку можна очищати розчин з вихідною концентрацією іонів $Mn(II)$ до $1,0 \text{ мг/дм}^3$, яка характерна для підземних вод, до норми ГДК цих іонів у питній воді, при рНвих. 8,4, робочому тиску 1,0 МПа, питомій продуктивності $0,044 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ і тривалості процесу 70,0 хв. У другому випадку виявлена можливість значного збільшення питомої продуктивності мембрани при певному зниженні її затримуючої здатності до сполук $Mn(II)$. Встановлено, що при Свих. $Mn(II)$ $0,56 \text{ мг/дм}^3$ і рНвих. 8,4, часі 90,0 хв. можна також досягти ГДК $Mn(II)$ у питній воді, однак уже при меншому тиску ($0,05 \text{ МПа}$) і більшому значенні питомої продуктивності ($1,34 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$) мембрани.

Ключові слова: деревна мембрана, мікрофільтрація, сполуки $Mn(II)$, модифікування мембрани

Актуальність. Пріоритетним напрямком у галузі питного водопостачання вважається використання підземної води, яка у більшості випадків характеризується високими гігієнічними показниками і стабільним складом [1]. Проте, однією із головних причин, що створює проблеми при використанні підземної води для питних цілей, є наявність у ній сполук мангану. Гранично-допустима концентрація (ГДК) мангану у питній воді згідно ДСТУ 7525: 2014 і ДсанПіН 2.24-171-10 становить відповідно $0,05$ і $0,68 \text{ мг/дм}^3$ [2, 3].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Для очищення підземної води від сполук мангану найчастіше використовують сорбційні методи на основі природних і штучних сорбентів [4,5]. Суттєвим недоліком таких методів є необхідність

регенерації адсорбентів та їх висока вартість. До числа перспективних методів деманганзації води відносяться баромембранні методи, що відрізняються високою ефективністю, економічністю, простою реалізації та безреагентністю [6,7].

Мета даної роботи полягала в дослідженні ефективності процесу деманганзації води мікрофільтраційною трубчастою деревною мембраною.

Матеріали і методи досліджень. Дослідження проведені на дослідній баромембранній установці в проточно-рециркуляційному режимі [8], в якій використовували мікрофільтраційну трубчасту деревну мембрану, що розроблена в ІКХВ ім. А. В. Думанського НАН України [9]. Робоча довжина мембрани складала $95,0 \text{ мм}$, а зовнішній і внутрішній діаме-

три – відповідно 11,0 і 5,0 мм. Постійну температуру (20,0°C) розчину в системі підтримували термостатом.

Аналіз на вміст іонів Mn(II) у вихідній і очищеній воді (пермеаті) проводили методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії на приладі С-115М [10]. Модельні розчини готували із солей $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ і $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, рН розчинів регулювали додаванням NaOH. За експериментальними даними визначені коефіцієнт затримки R (%) іонів Mn(II) і питома продуктивність J_v ($m^3/(m^2 \cdot год)$) мембрани [10].

Результати дослідження та їх обговорення. У попередніх дослідженнях [11] встановлено, що за робочий було прийнято тиск 1,0 МПа. На рисунку 1, крива 1 показано, що зі збільшенням тривалості (τ) процесу очищення деревною мембраною розчину солі $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ з вихідною концентрацією $C_{вих.}$ іонів Mn(II) 0,58 mg/dm^3 , яка характерна для підземних вод [12], рН_{вих.} 8,4 і робочому тиску Р 1,0 МПа зменшувалася концентрація іонів Mn(II) у очищеній воді ($C_{пер.}$ Mn(II)) і при τ 75,0 хв. досягала 0,05 mg/dm^3 , що відповідало ГДК Mn(II) у питній воді згідно з ДСТУ 7525: 2014 [2]. Високу ефективність цього процесу можна пояснити стеричним механізмом дії мембрани, який обумовлений різницею розмірів її пор і часток гідроксидосполук Mn(II), що утворилися при рН_{вих.} 8,4. У результаті такої дії відбувався коагулятаж (закупорювання) пор мембрани, що підтверджувалося зменшенням її питомої продуктивності (J_v) (рис. 1, крива 2). При цьому на поверхні деревної мембрани утворювався модифікуючий шар із гідроксидосполук Mn(II), який підвищував її затримуючу здатність.

Збільшення $C_{вих.}$ Mn(II) від 0,60 до 4,5 mg/dm^3 при рН_{вих.} 8,4, Р 1,0 МПа і τ 120,0 хв. хоча і підвищувало значення $C_{пер.}$ Mn(II) від 0,03 до 0,26 mg/dm^3 (рис. 2, крива 1), однак воно було нижчим, ніж ГДК Mn(II) у питній воді згідно з ДСанПіН

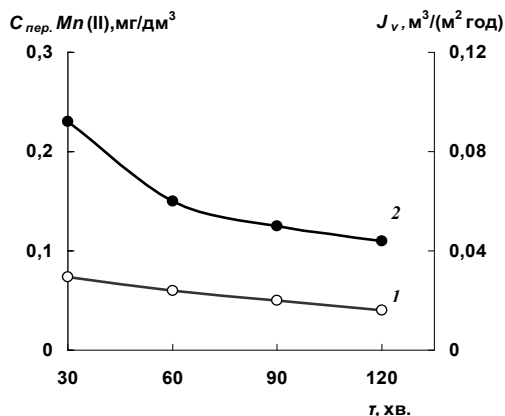


Рис. 1. Вплив тривалості процесу (τ) на концентрацію у пермеаті ($C_{пер.}$) Mn(II) (1) і питому продуктивність (J_v) мембрани (2)

2.24-171-10 [3]. Зниження J_v мембрани, що спостерігалось, обумовлене інтенсивнішим коагулятажем її пор частками гідроксидосполук Mn(II) у зв'язку зі зростанням $C_{вих.}$ Mn(II) (рис. 2, крива 2).

Встановлено (рис. 3, крива 1), що з підвищенням рН_{вих.} від 5,4 до 8,4 при $C_{вих.}$ Mn(II) 0,58 mg/dm^3 , Р 1,0 МПа і τ 120,0 хв. зменшувалось $C_{пер.}$ Mn(II) від 0,45 до 0,03 mg/dm^3 , що було нижче, ніж ГДК Mn(II) у питній воді. Очевидно, це

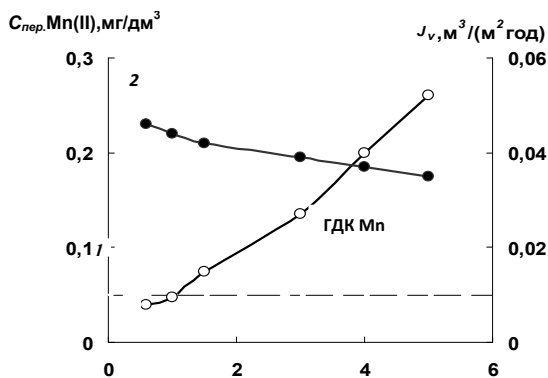


Рис. 2. Залежність концентрації у пермеаті ($C_{пер.}$) Mn(II) (1) і питомої продуктивності (J_v) мембрани (2) від вихідної концентрації ($C_{вих.}$) Mn(II)

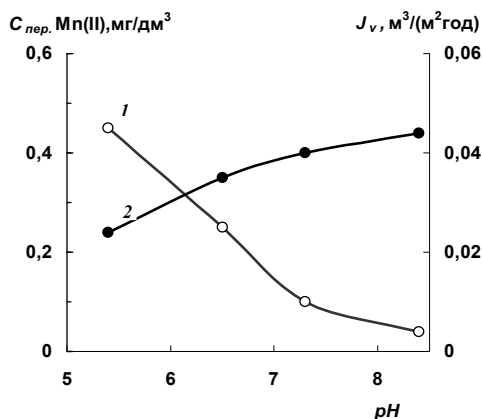


Рис. 3. Значення концентрації у пермеаті ($C_{пер.}$) Mn(II) (1) і питомої продуктивності (J_v) мембрани (2) у залежності від рН_{вих.} вихідного розчину

пов'язано зі збільшенням розміру часток гідроксисполук Mn(II), що утворювалися при підвищенні рН_{вих.} розчину, отже і ефективнішою затримкою їх мембраною. При цьому утворювався модифікуючий шар з більшим розміром пор, що сприяло зростанню його J_v (рис. 3, крива 2).

Варто зазначити, що у попередніх експериментах вихідний розчин фільтрували крізь зовнішню поверхню трубчастої деревної мембрани. Якщо вихідний розчин подавали на внутрішню поверхню мембрани, то її робочі параметри різко змінювалися. Так, зі зростанням робочого тиску від 0,02 до 0,05 МПа при $C_{вих. Mn(II)}$ 0,56 мг/дм³, $C_{вих. Cl^-}$ 50,0 мг/дм³, рН_{вих.} 8,4 і τ 120,0 хв. різко збільшувалась питома продуктивність мембрани і зроста-

ло значення $C_{пер. Mn(II)}$, однак залишалося меншим, ніж ГДК іонів Mn(II) у питній воді (табл. 1). Залежності, що спостерігалися, можна пояснити розширенням пор внутрішньої поверхні деревної трубчастої мембрани під дією робочого тиску.

Зі збільшенням тривалості процесу очищення розчину з $C_{вих. Mn(II)}$ 0,56 мг/дм³, $C_{вих. Cl^-}$ 50,0 мг/дм³, рН_{вих.} 8,4 і P 0,05 МПа зменшувались значення як $C_{пер. Mn(II)}$, так і J_v мембрани, що викликано колюментажем пор мембрани частками гідроксисполук Mn(II) (табл. 2).

Із таблиці 3 видно, що додавання солі FeCl₃·6H₂O у розчин з $C_{вих. Mn(II)}$ 0,56 мг/дм³ і рН_{вих.} 8,4 при P 1,0 МПа і τ 120,0 хв. сприяло покращенню затримуючої здатності мембрани завдяки каталітичній дії гідроксисполук Fe(III) і зменшенню її питомої продуктивності в результаті інтенсифікації процесу колюментажу пор цими сполуками (табл. 3). При цьому значення $C_{пер. Mn(II)}$, $C_{пер. Fe(III)}$ і J_v мембрани були нижчими, ніж ГДК цих іонів у питній воді.

Якщо у вихідний розчин з $C_{вих. Mn(II)}$ 0,56 мг/дм³ і $C_{вих. Fe(III)}$ 3,25 мг/дм³ додавали сіль NaCl ($C_{вих. Cl^-}$ 50,0 – 100,0 мг/дм³), то при рН_{вих.} 8,4, P 0,05 МПа і τ 120,0 хв. значення $C_{пер. Mn(II)}$ і $C_{пер. Fe(III)}$ змінювались несуттєво та відповідали ГДК за цими іонами у питній воді згідно ДСанПіН 2.24-171-10 [3]. Якщо в даний розчин додавали лише іони HCO₃⁻ (200,0 мг/дм³), то за аналогічних умов $C_{пер. Mn(II)}$ було нижче ГДК Mn(II) у питній воді згідно ДСТУ 7525: 2014 [2]. Очевидно, таке

1. Значення коефіцієнту затримки (R) Mn(II), концентрації у пермеаті ($C_{пер.}$) Mn(II) і питомої продуктивності (J_v) мембрани у залежності від робочого тиску (P)

P , МПа	R , %	$C_{пер. Mn(II)}$, мг/дм ³	J_v (м ³ /(м ² ·год))
0,02	95,3	0,028	0,86
0,03	95,0	0,030	0,95
0,05	92,7	0,044	1,34
0,07	90,8	0,055	1,60
0,09	88,3	0,070	1,93

2. Вплив тривалості процесу (τ) на коефіцієнт затримки (R) $Mn(II)$, концентрацію у пермеаті ($C_{пер.}$) $Mn(II)$ і питому продуктивність (J_v) мембрани

τ , хв.	R , %	Спер. $Mn(II)$, мг/дм ³	J_v , (м ³ /(м ² ·год))
30	82,2	0,085	2,90
60	88,3	0,070	2,12
90	92,0	0,048	1,75
100	92,3	0,046	1,43
120	92,7	0,044	1,34

3. Залежність концентрацій $Mn(II)$ і $Fe(III)$ у пермеаті ($C_{пер.}$), а також питомої продуктивності (J_v) мембрани від вихідної концентрації ($C_{вих.}$) $Fe(III)$

$C_{вих.} Fe(III)$, мг/дм ³	$C_{пер.} Mn(II)$, мг/дм ³	$C_{пер.} Fe(III)$, мг/дм ³	J_v (м ³ /(м ² ·год))
0,25	0,040	0,1	1,30
0,60	0,038	0,1	1,28
1,25	0,026	0,1	1,27
2,15	0,024	0,1	1,23
3,25	0,018	0,1	1,20

покращання процесу деманганзації води обумовлене утворенням осаду $MnCO_3$ і його затримкою на деревній мембрані. Відмічено, що в усіх експериментах значення $C_{пер.} Fe(III)$ було нижче рівня ГДК $Fe(III)$ у питній воді, що обумовлено високою ефективністю мембрани по відношенню до гідроксисполук $Fe(III)$. Слід відмітити, що аналогічні закономірності спостерігалися при подачі вихідного розчину на зовнішню поверхню мембрани.

Висновки і перспективи. Таким чином, визначені робочі параметри процесу деманганзації води мікрофільтраційною трубчастою деревною мембраною при фільтруванні вихідних розчинів крізь її зовнішню та внутрішню поверхні. Показано, що у першому випадку можна

очищати розчин з вихідною концентрацією іонів $Mn(II)$ до 1,0 мг/дм³ до норми ГДК $Mn(II)$ у питній воді при $pH_{вих.}$ 8,4, P 1,0 МПа, 70,0 хв. і питомій продуктивності J_v мембрани 0,044 м³/(м²·год). У другому випадку виявлена можливість значного збільшення J_v мембрани при певному зниженні її затримуючої здатності до сполук $Mn(II)$. Встановлено, що при $C_{вих.} Mn(II)$ 0,56 мг/дм³, яка характерна для підземних вод, $pH_{вих.}$ 8,4 і 90,0 хв. можна також досягти ГДК $Mn(II)$ у питній воді, однак вже при меншому робочому тиску (P 0,05 МПа) і більшому значенні J_v (1,34 м³/(м²·год)). У подальшому дослідження будуть спрямовані на поглиблене вивчення даного методу для сумісного очищення води від феруму та мангану.

Література

- Гончарук В. В. Наука о воде. Киев: Наукова думка, 2010. 512 с.
- ДСТУ 7525: 2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. [Чинний від 2015-02-01]. Вид. офіц. Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. 26 с. (Інформація та документація).
- Правила приймання стічних вод абонентів у систему каналізації м. Києва: затв. розпорядженням Київської міськ. держ. адміністрації 12.10.11, № 1879. [На заміну

розпорядження № 876; чинний від 2011-10-17]. Вид. офіц. Київ: КМДА, 2011. 20 с. (Інформація та документація).

4. Мамченко А. В., Савченко О. А., Чернова Н. Н., Якупова И. В. Очистка подземных вод от соединений марганца с использованием природного сорбента-катализатора. Химия и технология воды. 2012. Т. 34, №4. С. 285–295.
5. Минаева Л.А., Дударев В.И. Современные методы деманганации природных и сточных вод. Известия ВУЗОВ. Прикладная химия и биотехнология. 2014. №5 (10). С. 78–81.
6. Пантелеев А. А., Рябчиков Б. Е., Хоружий О. В., Громов С. Л., Сидоров А. Р. Мембранные технологии в промышленной водоподготовке. Москва: ДеЛи плюс, 2012. 429 с.
7. Дульнева Т. Ю. Мікрофільтраційне очищення від іонів Fe^{3+} промивних вод станцій знезалізнювання. Наукові вісті НТТУ «КПІ». Проблеми хімії та хімічної технології. 2013. № 3 (89). С. 119–122.
8. Технічні умови ТУ У 29.2-05417348-014:2014 Мембрани керамічні «Керама». Київ, 2015. 17 с.
9. Алемасова А. С., Рокун А. Н., Шевчук И. А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Донецк, 2003. 327 с.
10. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 143 с.
11. Дульнева Т. Ю., Деремешко Л. А., Кучерук Д. Д., Гончарук В. В. Сумісне очищення води від алюмінію і фтору деревною мембраною. Біоресурси і природокористування. 2018. Т. 10, № 3-4. С. 105–112.
12. Мамченко А. В., Кий Н. Н., Якупова, И. В., Чернова Л. Г., Дешко И. И. Марганец в питьевой воде и методы его удаления. Вода і водоочисні технології. 2009. № 6/7 (36/37). С. 13–23.

References

1. Goncharuk V.V. (2010). Nauka o vode [Water science]. Kiev: Naukova dumka, 512.
2. DSTU 7525: 2014. (2014). Voda pytna. Vymogy ta metody kontroluvannya yakosti [Drinking water. Requirements and methods of quality control]. Minekonomrozyvtku Ukrainy, 26.
3. Pravila priymannya stichnih vod pidpriemstv u sistemu kanalizaciyi m. Kiyeva: zatv. rozporjadzhenniam Kiyevskoyi misk. derzh. administraciyi 18.06.03, № 1073. (2003). [Rules for sewage enterprises acceptance in the sewage system of Kyiv: Zatv. the order of Kiev city. state administration]. Kiyiv: KMDA, 20.
4. Mamchenko A.V., Savchenko O.A., Chernova N.N., Yakupova I.V. (2012). Ochistka podzemnyh vod ot soedinenij marganca s ispolzovaniem prirodnogo sorbenta-katalizatora [Groundwater purification from manganese compounds using natural sorbent-catalyst]. Water Chemistry and Technology, 34 (4), 285–295.
5. Minaeva L.A., Dudarev V.I. (2014). Sovremennyye metody demanganacii prirodnyh i stochnyh vod [Modern methods of natural and waste water demanganization]. News of universities. Applied chemistry and biotechnology, 5 (10), 78–81.
6. Panteleev A.A., Ryabchikov B.E., Horuzhij O.V., Gromov S.L., Sidorov A.R. (2012). Membrannyye tehnologii v promyshlennoj vodopodgotovke [Membrane technology in industrial water treatment]. Moscow: DeLi Plus, 429.
7. Dulneva T.Yu. (2013). Mikrofiltracijne ochishchennya vid ioniv Fe^{3+} promivnih vod stancij znezaliznyuvannya [Microfiltration purification from Fe^{3+} ions of flushing water from non-freezing stations]. Scientific reports of NTU "KPI". Problems of chemistry and chemical technology, 3 (89), 119–122.
8. Tehnichni umovi TU U 29.2-05417348-014:2014 (2015). Membrani keramichni «Kerama» [Technical conditions TU U 29.2-05417348-014: 2014 Ceramic membranes "Kerama"]. Kiyiv, 2015, 17.
9. Alemasova A.S., Rokun A.N., Shevchuk I.A. (2003). Analiticheskaya atomno-absorbcionnaya spektroskopiya [Analytical atomic absorption spectroscopy]. Donetsk, 327.
10. Kocharov P.G. (2007). Teoreticheskie osnovy obratnogo osmosa [Theoretical Foundations of reverse osmosis]. Moscow: RHTU them. DI. Mendeleev, 143.
11. Dulneva T.Yu., Deremehsko L.A., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V. (2018). Sumisne ochishchennya vodi vid alyuminiyu i fluoru derevnoyu membranoyu. [Co-purification of water from aluminum and fluorine by the membrane from wood]. Bioresources and environmental sciences, 10, 3–4, 105–112.

12. Mamchenko A.V., Kij N.N., Yakupova, I.V., Chernova L.G., Deshko I.I. (2009). Marganec v pitevoj vode i metody ego udaleniya [Manganese in drinking water and methods for its removal]. Water Chemistry and technologies, 6/7 (36/37), 13–23.

SUMMARY

T. Yu. Dulneva. Water demanganation by wood membrane. *Biological Resources and Nature Managment.* 2019. **11**, №3–4. P.84–89. <https://doi.org/10.31548/bio2019.03.009>

Abstract. The basic working parameters of the process of demagnetization of water by microfiltration tubular wood membrane during filtering of initial solutions through its external and internal surfaces are determined. It was shown that in the first case it is possible to purify the solution with initial concentration of Mn(II) ions up to 1.0 mg/dm^3 , which is characteristic for groundwater, to the norm of MPC of these ions in drinking water, at pH. 8,4, working pressure 1,0 MPa, specific productivity of $0.044 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and process time 70,0 min. In the sec-

ond case, it is possible to significantly increase the specific performance of the membrane with a certain decrease in its retention capacity for compounds Mn(II). It has been established that, in the case of magnetism, Mn(II) 0.56 mg/dm^3 and pH. 8,4, time 90,0 min. it is also possible to reach the MPC Mn (II) in drinking water, however, even at a lower pressure (0,05 MPa) and a higher specific efficiency ($1,34 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) membrane.

Keywords: kvass, functional drink, fruit and berry syrups, alcohol fermentation, lactic fermentation

АННОТАЦИЯ

Т. Ю. Дульнева. Деманганація води дерев'яною мембраною. *Біоресурси і природопользовання.* 2019. **11**, №3–4. С. 84–89. <https://doi.org/10.31548/bio2019.03.009>

Аннотация. Определены основные рабочие параметры процесса деманганації води мікрофільтраційною трубчатой дерев'яною мембраною при фільтруванні исходних розчинів через її зовнішню і внутрішню поверхню. Показано, що в першому випадку можна очищати розчин з вихідною концентрацією іонів Mn(II) до $1,0 \text{ мг/дм}^3$, характерної для підземних вод, до норми ПДК цих іонів в воді, при рНисх. 8,4, робочому тиску 1,0 МПа, удільній продуктивності $0,044 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ і продовжителі процесу 70,0 мин. Во другому випадку

можна досягти значительного збільшення удільної продуктивності мембрани при певному зниженні її затримувальної здатності до сполучень Mn(II). Встановлено, що при Сисх. Mn(II) $0,56 \text{ мг/дм}^3$ і рНисх. 8,4, часу 90,0 мин. можна досягти ПДК Mn(II) в воді, однак уже при меншому тиску (0,05 МПа) і більшому значенні удільної продуктивності ($1,34 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) мембрани.

Ключевые слова: дерев'яна мембрана, мікрофільтрація, сполучення Mn(II), модифікування мембрани

Отримано 14.06.2019 р.