

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ,
ВЛИЯЮЩИХ НА ОЧИСТКУ ВОДЫ 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

Поступила 29.03.2012 г.

Предложен способ очистки природной воды на сорбенте-катализаторе, синтезированном на основе марганцевой руды. Установлено, что pH и степень насыщения исходной воды кислородом определяют остаточную концентрацию соединений марганца в очищенной воде. Изучен элементный и химический составы сорбента-катализатора.

Ключевые слова: деманганация, кислород, подземные воды, pH раствора, сорбент-катализатор, фильтрующая загрузка.

Введение. Ресурсы пресных вод формируются из поверхностных и подземных водоисточников [1]. В качестве источников питьевого водоснабжения могут использоваться морские и океанические воды [2].

Вода, подаваемая населению, по отдельным показателям в 50 % случаев не соответствует требованиям действующих нормативов [3 – 5]. Согласно [6] ПДК соединений марганца в питьевой воде составляет 0,1 мг/дм³, по требованиям Государственного Стандарта Украины [5] и Директивы 98/83/ЕС [7] – 0,05 мг/дм³. В Украине превышение норм по содержанию соединений марганца в источниках питьевого водоснабжения обнаружено в водозаборах 9 областей с продуктивностью скважин 0,2 – 47,0 тыс.м³/сут (табл. 1) [8]. Периодически, особенно в весенний и осенний периоды, вода этих источников значительно загрязнена соединениями марганца [1, 9]. Так, согласно [6], их концентрация в питьевой воде превышает ПДК в 10, а согласно [7] – в 20 раз.

Соединения марганца являются сильными ядами, поражающими центральную нервную систему, сердечно-сосудистую систему и паренхиматозные органы, и вызывают марганцевую интоксикацию [10, 11].

Для очистки воды от соединений марганца [12] широко применяется ее фильтрование через каталитические загрузки [13 – 20]. В [21] предло-

жен новый сорбент-катализатор, позволяющий удалять из питьевой воды соединения железа и марганца до уровня ниже ПДК.

Таблица 1. Перечень регионов Украины с повышенным содержанием соединений марганца в источниках питьевого водоснабжения

Область	Кол-во источников водоснабжения	Продуктивность источников водоснабжения, тыс. м ³ /сут	Концентрация соединений марганца в воде, мг/дм ³
Житомирская	1	22,5	0,6
Киевская	3	0,9 – 1,9	0,44 – 0,76
Кировоградская	3	0,6 – 24,5	0,2 – 0,96
Одесская	1	10,5	0,2
Ровенская	1	35,0	0,32
Тернопольская	1	4,5	0,31
Хмельницкая	5	0,4 – 47,0	0,3 – 0,8
Черновецкая	3	0,2 – 0,8	0,2 – 0,4
Черниговская	2	0,62 – 18,8	0,22 – 0,38

Примечание. Рекомендованные значения ПДК для питьевой воды – 0,1 [6] и 0,05 мг/дм³ [5, 7].

Цель данной работы – обоснование модели удаления соединений марганца на сорбенте-катализаторе; установление его элементного и химического составов; выявление главных факторов, влияющих на качество очищенной воды.

Методика эксперимента. Исследование элементного состава сорбента-катализатора до и после его применения в процессе удаления соединений марганца из раствора выполнено на анализаторе Expert 3L методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДФА) без использования эталонов. Расход гелия составил 30 – 45 см³/мин при давлении 50,66 – 116,52 кПа, температуре 15 – 20°C и влажности воздуха не более 80 %. Сорбент-катализатор с фракцией 0,5 – 1,0 мм предварительно измельчали. Мелкодисперсные образцы помещали в измерительную камеру и анализировали в течение 5 – 10 мин. По встроенной в систему прибора компьютерной программе рассчитан количественный элементный состав сорбента-катализатора в виде таблицы обнаруженных в образце элементов и их массовых концентраций.

Для установления основных параметров, влияющих на процесс очистки воды от соединений марганца, определены их остаточные концентрации в модельных растворах в зависимости от равновесных значений

pH, наличия кислорода в растворе и дозы сорбента-катализатора в системе. Модельный раствор готовили из азотнокислого 6-водного марганца (II) квалификации "ч.д.а" (ГОСТ 6203 – 77) с концентрацией $6,0 \pm 1,0$ мг/дм³ ($(2,09 \pm 0,35) \cdot 10^{-5}$ ммоль/дм³). Варьирование исходных значений pH достигалось добавлением буфера – содово-щелочной смеси (СЩС). Рабочий раствор СЩС готовили из навесок 10-водного углекислого натрия квалификации "ч." (ГОСТ 84 – 76) с концентрацией 1 мг-экв/дм³ и натрия двууглекислого квалификации "х.ч." (ГОСТ 4201–66) с концентрацией 2 мг-экв/дм³. Суммарную концентрацию щелочных компонентов проверяли титрованием 0,1 М раствором соляной кислоты и поддерживали на уровне 3 мг-экв/дм³. Все рабочие растворы готовили на прокипяченной дистиллированной воде.

Проведено три серии экспериментов. Первая – удаление соединений марганца при неполном насыщении раствора кислородом воздуха (C_{H}) в отсутствие сорбента-катализатора. При этом варьирование pH достигалось добавлением СЩС. Вторая – удаление соединений марганца при C_{H} в присутствии сорбента-катализатора с добавлением раствора СЩС и без него. Третью серию экспериментов проводили при полном насыщении раствора кислородом воздуха (C_{H}) в присутствии сорбента-катализатора.

Полное насыщение модельных растворов кислородом воздуха с концентрацией 9,5 мг/дм³ ($2,96 \cdot 10^{-4}$ ммоль/дм³) происходило в реакторе с лопастной мешалкой при интенсивности перемешивания раствора, обеспечивающего диспергирование воздуха в жидкости в виде пузырьков.

Неполное насыщение модельных растворов кислородом воздуха достигалось смешением раствора, приготовленного на прокипяченной дистиллированной воде, и воды, насыщенной кислородом воздуха при интенсивном перемешивании, в соотношении 1:5. В таких экспериментах концентрация кислорода в жидкой фазе составляла 1,9 мг/дм³ ($5,93 \cdot 10^{-5}$ ммоль/дм³). Опыты проводили в колбах с плотно закрытыми пробками при периодическом перемешивании в аппарате Water Bath Shaker type 357 при $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

В отобранных пробах определяли остаточную концентрацию соединений марганца по ГОСТу 4974 – 72 на приборе Specol 11. Значения водородного показателя измеряли при помощи pH-метра 150 МА. Регулирование pH модельных растворов достигалось добавлением раствора СЩС к модельному раствору в соотношениях 1:1; 1:1,3; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:5; 1:10; 1:20, что обеспечивало варьирование значений pH в интервале 7,55 – 10,06. С течением времени значение pH равновесного раствора изменялось не более чем на 0,1 единиц. Массу навесок сорбента-катализатора во второй серии экспериментов варьировали от 0,01 до 0,1, в третьей – от 0,25 до 10 г.

Результаты и их обсуждение. Элементный состав исследуемого сорбента-катализатора и рассчитанные значения содержания оксидов в 1 моль

на 100 г образца представлены в табл. 2, 3. Содержание калия и железа в материале невелико. В то же время значительную часть массы сорбента-катализатора составляли соединения марганца, кальция, кремния и углерода. Суммарная массовая доля оксидов и карбонатов указанных катионов в образце сорбента-катализатора – $99,7 \pm 0,2$ %. Остальная часть приходилась на микропримеси соединений никеля, меди, цинка, рубидия, стронция, иттрия, бария и свинца. Благодаря наличию карбоната кальция (32,2 %) в составе сорбента-катализатора обеспечивалось регулирование pH исходного раствора в область его щелочных значений.

Таблица 2. Элементный и химический составы синтезированного сорбента-катализатора до его применения

Элемент	Мас. доля, %	Хим. формула	Мас. доля оксидов и карбонатов соединений, %	Концентрация оксидов и карбонатов соединений, моль/100 г
C	3,967	–	–	–
O	42,348	–	–	–
Si	5,931	SiO ₂	12,688	0,0954
K	0,593	K ₂ CO ₃	1,049	0,0004
Ca	12,916	CaCO ₃	32,254	0,2593
Mn	33,165	MnO ₂	52,482	0,5767
Fe	0,834	Fe ₂ O ₃	1,192	0,0003

Таблица 3. Элементный и химический составы синтезированного сорбента-катализатора после его применения

Элемент	Мас. доля, %	Хим. формула	Мас. доля оксидов и карбонатов соединений, %	Концентрация оксидов и карбонатов соединений, моль/100 г
C	3,678	–	–	–
O	41,948	–	–	–
Si	5,567	SiO ₂	11,910	0,0841
K	0,458	K ₂ CO ₃	0,809	0,0002
Ca	12,019	CaCO ₃	30,013	0,2246
Mn	35,004	MnO ₂	55,393	0,6424
Fe	1,013	Fe ₂ O ₃	1,448	0,0005

Из данных табл. 2 и 3 следует, что состав сорбента-катализатора до и после его использования в процессе удаления соединений марганца из воды практически одинаков. Незначительное повышение содержания оксидов железа и марганца в отработанном образце связано с определенной сорбционной емкостью загрузки по этим катионам.

Удаление соединений марганца из питьевой воды происходило за счет образования нерастворимого осадка MnO_2 по реакции



из которой следует, что ее равновесие определяется остаточной концентрацией соединений марганца в очищенной воде, насыщенностью раствора кислородом воздуха и значением его рН. Смещение реакции вправо достигается при увеличении насыщенности раствора кислородом и повышении его рН. Поскольку MnO_2 не растворяется в воде, то чем больше реакция (1) сдвинута вправо, тем ниже остаточное содержание соединений марганца в очищенной воде. Кроме того, остаточное содержание соединений марганца в очищенной воде будет тем ниже, чем интенсивнее вода насыщена кислородом и чем больше значение ее рН.

На рис. 1 приведены данные, полученные после первой серии экспериментов, представляющие зависимость остаточной концентрации соединений марганца в растворе от значения его рН в отсутствие сорбента-катализатора при разной продолжительности контакта кислорода с раствором. Некоторое снижение остаточного содержания соединений марганца при C_n наблюдалось при рН > 8,5, при рН 9,5 оно резко снижалось, а при рН > 9,8 – достигало минимальных значений.

Повышение остаточных концентраций соединений марганца со временем (см. рис. 1, кривые 2, 3), возможно, связано с тем, что в результате реакции (1) при C_n и значениях рН < 9,5 формировались неустойчивые формы марганца [22]. При этом не происходило образования осадка MnO_2 , выступающего катализатором окислительных реакций [23, 24].

На рис. 2 показана зависимость остаточной концентрации соединений марганца от его рН в присутствии сорбента-катализатора при C_n (кривые 1, 2) и C_n (кривая 3). В условиях C_n уже в первые 4–5 ч происходило удаление более половины от общего количества соединений марганца. Дальнейший процесс удаления соединений марганца из раствора существенно замедлялся и за последующие 5 сут было извлечено до 10 % от их общего количества. В условиях C_n уже через 6 ч наблюдалось удаление 95 % соединений марганца из раствора.

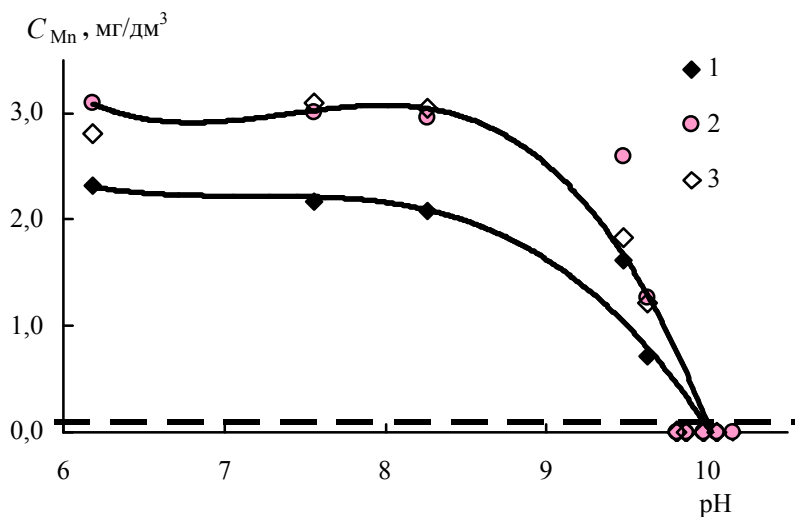


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации соединений марганца в растворе от его рН в условиях добавления буфера содово-щелочной смеси в отсутствие сорбента-катализатора. Продолжительность окисления соединений марганца: 1 (1); 2 (2); 5 сут (3). Пунктиром обозначено значение ПДК.

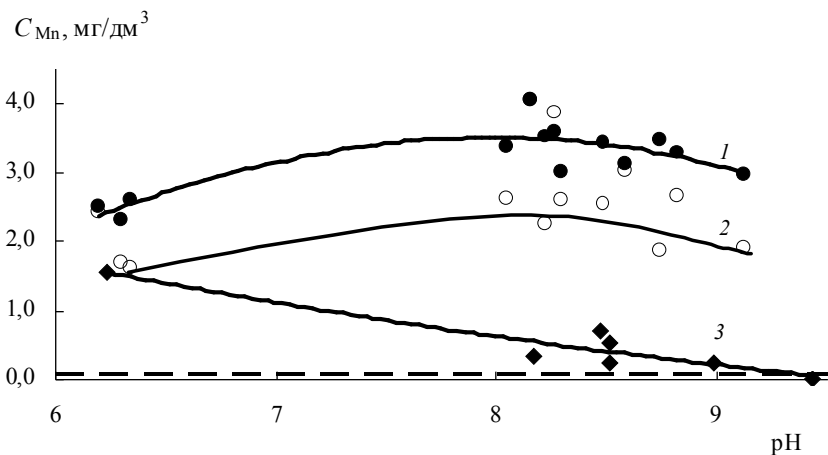


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации соединений марганца в растворе от его рН при C_n (1 и 2) и C_n (3) в присутствии сорбента-катализатора. Продолжительность контакта: 4 ч 30 мин (1); 5 сут (2); 6 ч (3). Пунктиром обозначено значение ПДК.

На рис. 3 приведена зависимость остаточной концентрации соединений марганца от времени в диапазоне значений pH от 8,3 до 10,2 в присутствии сорбента-катализатора. Видно, что остаточная концентрация соединений марганца в воде не зависела от ее pH в диапазоне 8,3 – 10,2. Полученные кривые свидетельствуют, что при pH > 8 соединения марганца практически полностью удаляются из воды. При повышении pH до 8,3 степень удаления соединений марганца значительно возросла уже в первые минуты процесса. Следовательно, при pH < 8 и концентрации кислорода в растворе, которая существенно ниже его растворимости, эффективного удаления соединений марганца из модельных растворов в статических условиях не достигалось.

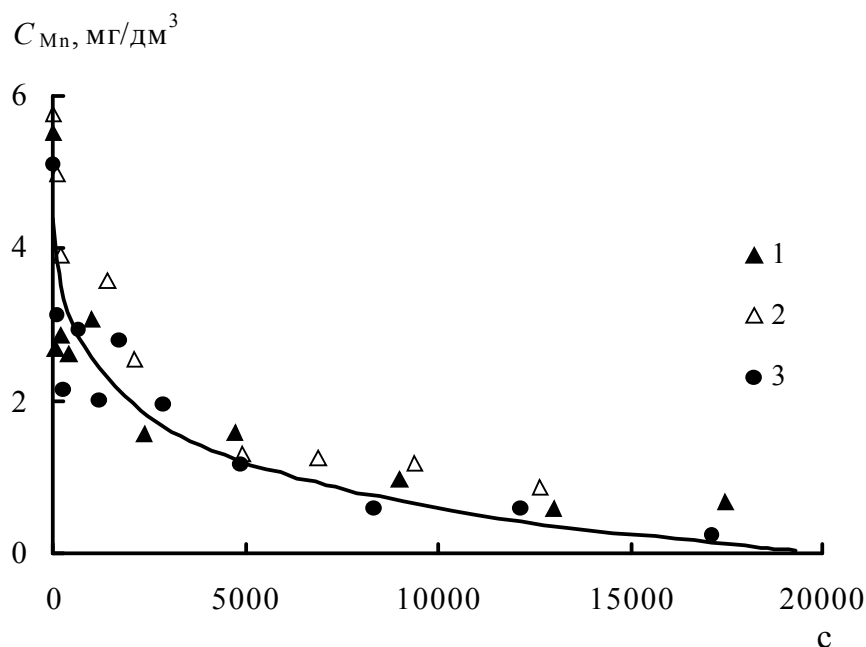


Рис. 3. Зависимость остаточной концентрации соединений марганца в растворе от времени при pH равновесного раствора: 8,3 (1); 9,5 (2); 10,2 (3).

Процесс удаления соединений марганца, протекающий в статических условиях, заметно отличался от такового в динамических условиях. Согласно [25] при очистке воды, содержащей 0,76 – 0,80 мг/дм³ соединений марганца, в слое сорбента-катализатора высотой 0,56 м наблюдалось их полное удаление. Наличие твердой фазы MnO₂, которая является катализатором реакций окисления [23, 24], обеспечивало процесс автокатализа. В статических условиях не всегда достигался уровень ПДК соединений марганца в очищенной воде, в то время как в лабораторных и

опытно-промышленных условиях при проведении процесса в плотном слое сорбента-катализатора обеспечивалось полное удаление соединений марганца.

Выводы. Установлены основные параметры, которые влияют на очистку воды от соединений марганца. Обнаружено, что состав и свойства сорбента-катализатора до и после его использования не изменяются. Наличие карбонатов в составе сорбента-катализатора обеспечивает коррекцию pH раствора в область щелочных значений. Предложен способ очистки воды на сорбенте-катализаторе, который регенерируется взрывающей промывкой.

Авторы статьи выражают благодарность ООО "МАС Модерн Аналитикл Системс" (г. Киев) за предоставленную возможность определения состава образцов сорбента-катализатора на прецизионном анализаторе Expert 3L.

Резюме. Запропоновано спосіб очистки природної води на сорбенті-катализаторі, синтезованому на основі марганцевої руди. Встановлено, що значення pH та ступінь насиченості вихідної води киснем визначають залишкову концентрацію сполук марганцю в очищеній воді. Вивчено елементний та хімічний склад сорбенту-катализатора.

A.V. Mamchenko, N.N. Chernova

IDENTIFICATION OF THE MAIN CHARACTERISTICS WHICH INFLUENCE ON WATER TREATMENT FROM MANGANESE COMPOUNDS ON SORBENT-CATALYST

Summary

The method of natural water treatment from manganese compounds on synthesized from manganese ore sorbent-catalyst is proposed. It is established that residual concentration of manganese compounds in treated water is determined by pH value and oxygen saturation rate of initial water. Elemental and chemical compositions of sorbent-catalyst are studied.

Список использованной литературы

- [1] *Гончарук В.В.* Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды. – Киев: Наук. думка, 2005. – 399 с.
- [2] *Фейзиев Г.К.* Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.
- [3] *Основні показники використання вод в Україні за 2002 р.* – К.: Держводгосп України, 2003. – Вип. 22. – 56 с.

- [4] Гончарук В.В., Жукинський В.Н., Чернявська А.П., Скубченко В.Ф. // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, № 2. – С.106 – 157.
- [5] Гончарук В.В. SOS: Питтєва вода // Там же. – 2010. – **32**, № 5. – С.463 – 512.
- [6] ГОСТ 2761–84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. – М.: Госстандарт СССР, 1984. – 17 с.
- [7] "Про якість води, призначеної для споживання людиною" Директива Ради 98/83/ЄС від 3 листопада 1998 р.
- [8] Рекомендації по практичним мерам підвищення якості питтєвої води в діючих системах централизованного водоснабження для населених пунктів України з вимушеної подачею води, не відповідної вимогам стандарту. – Київ: ІКХХВ НАН України, 1995. – 33 с.
- [9] Кулишенко А.Е., Остапенко В.Т., Кравченко Т.Б., Квасниця Е.А., Остапенко Р.В. // Химия и технология воды. – 2011. – **33**, № 2. – С. 204 – 222.
- [10] Зарубин Г.П., Новиков Ю.В. Современные методы очистки и обеззараживания питьевой воды. – М.: Медицина, 1976. – 192 с.
- [11] Chin-Chang Huang. // Chang Gung Med. J. – 2007. – **30**, N 5. – P. 385 – 395.
- [12] Мамченко А.В., Кий Н.Н., Якупова И.В., Чернова Л.Г., Дешко И.И. // Вода і водоочисні технології. – 2009. – № 6 /7. – С. 13 – 23.
- [13] Kaleta J., Parciak D., Puzkarewicz A. // Gospodarka surowcami mineralnymi. – 2009. – **25**, N 1. – S. 51 – 63.
- [14] Taffarel S.R., Rubio J. // Minerals Eng. – 2009. – N 22. – P. 336 – 343.
- [15] Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И. // Химия и технология воды. – 1997. – **19**, № 5. – С. 493 – 505.
- [16] Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А. // Там же. – 2008. – **30**, № 2. – С. 159 – 170.
- [17] Мамченко А.В., Кий Н.Н., Чернова Л.Г., Мисочка И.В. // Там же. – 2008. – **30**, № 4. – С. 347 – 357.
- [18] Jez-Walkowiak J., Dymaczewski Z., Sozanski M.M. // Inzynieria Ekol.– 2011 – N 26. – S. 112 – 121.
- [19] Michel M.M., Kiedrynska L., Tyszko E. // Ochrona Srodowiska. – 2008. – **30**, N 3. – S. 15 – 20.
- [20] Barlokoova D., Ilavsky J. // Int. Symp. on Water Management and Hydraulic Eng. – Ohrid, 2009. – P. 499 – 507.
- [21] Пат. 84108 Україна, МПК В01J 20/02, CO2F 1/64 / В.В. Гончарук, О.В. Мамченко, М.М. Кий, Л.Г. Чернова, І.В. Місочка. – Опубл. 10.09.2008, Бюл. № 17.
- [22] Чивирєва Н.А., Антонович В.П., Ласовская О.Н., Голик Н.Н. // Вісн. Одес. нац. уні-ту. – 2002. – **6**, № 5/6. – С. 50 – 54.
- [23] Morgan J.J. // Chem. Spec. and Reactiv. in Water Chem. and Water Technol.: Symp. in honor of James J. Morgan. (Washington, DC, August 20 – 24, 2000). – 2000. – Washington, 2000. – P. 475 – 478.
- [24] Фетисов А.В., Кожина Г.А., Фетисов В.Б., Пастухов Э.А. // Журн. прикл. спектроскопии. – 2011. – **78**, № 2. – С. 261 – 266.
- [25] Мамченко А.В., Савченко О.А., Чернова Н.Н., Якупова И.В. // Химия и технология воды. – 2012. – **34**, № 4. – С.285 – 295.