

А.В. Мамченко, Н.Н. Чернова

**ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА
СОРБЕНТОМ-КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РН
И СОЛЕСОДЕРЖАНИИ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Проанализировано влияние солевого фона хлорида натрия на эффективность сорбента-катализатора в статических условиях. Определено, что солесодержание и рН раствора влияют на остаточную концентрацию соединений марганца в очищенной воде. Получено уравнение, описывающее влияние этих факторов. Очистку воды с высоким солесодержанием следует проводить при повышенных значениях рН, приемлемых для питьевой воды.

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

Введение. Очистку воды от соединений марганца чаще всего осуществляют путем ее фильтрования через зернистые загрузки [1 – 11], содержащие поверхностную пленку, состоящую из MnO_2 , которая ускоряет реакцию



где n – заряд катионов марганца в водорастворимых солях (равный двум или трем).

Из (1) следует, что остаточное содержание ионов Mn^{n+} в очищенной воде возрастает с уменьшением рН раствора, поскольку $pH = -\lg a_{H^+}$, где a_{H^+} – активность ионов гидроксония. Явное влияние на остаточное содержание соединений марганца в растворе, согласно (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 [12].

Из (1) вытекает, что кроме рН и содержания кислорода в воде имеется и третий фактор, влияющий на качество очищенной воды от Mn^{n+} при заданной температуре. Согласно закону действия масс константу равновесия K на основании реакции (1) выразим в виде:

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

где $a_{\text{Mn}^{n+}}$ и a_{O_2} – активности соединений Mn^{n+} и 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 в равновесном растворе.

Из теории Дебая-Хюккеля [13] следует, что в разбавленных растворах электролитов справедливо уравнение [14]

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

где n – заряд катионов Mn^{n+} ; Z – величина заряда ионов, которая равна:

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

k – постоянная (зависящая от температуры), рассчитываемая теоретически; I – ионная сила раствора, которую можно вычислить следующим образом:

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

Здесь C_i^+ и C_j^- – концентрации соответственно катионов вида i и анионов вида j в равновесном растворе, моль/дм³; n_i и n_j – заряды соответственно катионов i и анионов j , присутствующих в воде.

Следовательно, при заданной температуре, определяющей величины K , a_{O_2} и k , остаточная концентрация соединений марганца в очищенной воде зависит не только от ее рН, но и от солесодержания воды, что вытекает из уравнений (2) – (5):

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

где K' – постоянная при полном насыщении воды кислородом воздуха, которую рассчитаем как

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

На основании уравнения (6) можно определить остаточную концентрацию Mn^{n+} при проведении процесса очистки воды в статических условиях, когда достигается равновесие по $C_{\text{Mn}^{n+}}$ в системе относительно величин Z и pH , хотя сами по себе последние могут быть неравновесными.

Качество очистки воды от соединений Mn^{n+} , согласно (6), зависит от заряда ионов марганца n , pH очищенной воды и ее содержания, определяющего величину Z вследствие изменения ионной силы раствора.

Методика эксперимента. Для проверки изложенных соображений изучена зависимость остаточных концентраций соединений марганца от солевого фона хлорида натрия и pH раствора при очистке воды на синтезированном сорбенте-катализаторе [15] в статических условиях.

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

Модельный раствор готовили из азотно-кислого 6-водного Mn(II) квалификации "ч.д.а" (ГОСТ 6203–77) с исходными концентрациями соединений марганца, составляющими $1,97 \text{ мг/дм}^3$ ($0,036 \text{ ммоль/дм}^3$) и $6,1 \pm 0,2 \text{ мг/дм}^3$ ($0,11 \pm 0,0036 \text{ ммоль/дм}^3$). Рабочий раствор хлорида натрия готовили из навесок реактива квалификации "ч" (ГОСТ 4233–77) с концентрацией $0,1 - 0,2 \text{ М}$. Растворы готовили на прокипяченной дистиллированной воде.

Удаление соединений марганца на сорбенте-катализаторе проводили в условиях свободного доступа кислорода воздуха. Модельный раствор готовили путем добавления $0,1 - 0,2 \text{ М}$ рабочего раствора хлорида натрия в разных количествах, варьируя его содержание от 0 до $175,5 \text{ ммоль/дм}^3$. Полное насыщение раствора кислородом обеспечивали встряхива-

нием открытых колб при свободном контакте раствора с кислородом воздуха на протяжении всего эксперимента.

Отобранные пробы перемешивали в течение 17–19 ч в аппарате Water Bath Shaker type 357 при $17 \pm 2^\circ\text{C}$ и анализировали через 1–3 сут. Затем определяли остаточную концентрацию соединений марганца по ГОСТу 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 $0,3 \pm 0,001$ г.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показана зависимость остаточных концентраций соединений марганца от содержания хлорида натрия в растворе через 1–3 сут на примере данных с их исходной концентрацией $5,92$ мг/дм³.

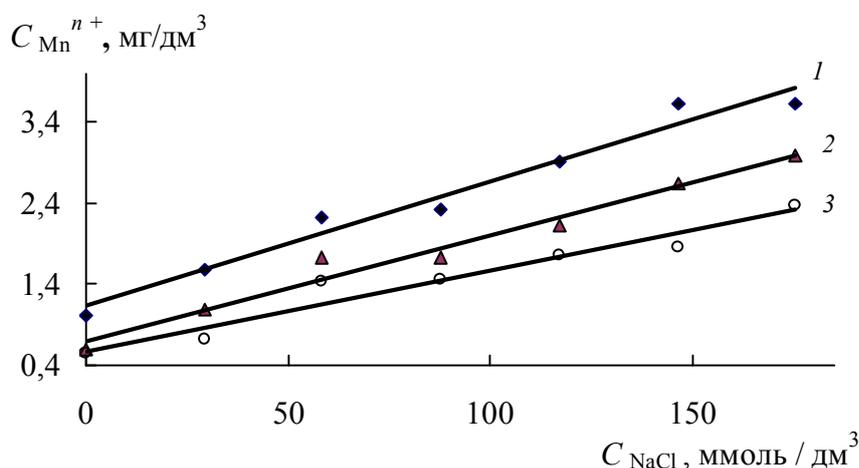


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания соединений марганца от солевого фона хлорида натрия в равновесном растворе в течение 1 (1); 2 (2) и 3 сут (3).

С ростом концентрации хлорида натрия остаточная концентрация соединений марганца в растворе возрастает, но снижается с течением времени. Существенное снижение концентрации соединений марганца при C_{NaCl} в диапазоне $0 - 29,25$ ммоль/дм³ наблюдается через 1–3 сут и составляет соответственно 73–90%. При $C_{\text{NaCl}} > 29,25$ ммоль/дм³ снижение остаточного содержания соединений марганца в растворе при повышении концентрации NaCl практически не происходит и составляет от 38,5 до 77%.

Следовательно, солесодержание раствора значительно влияет на остаточную концентрацию в нем соединений марганца. 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, на котором показана зависимость рН равновесного раствора от солевого фона хлорида натрия через 1 – 3 сут. Исходная концентрация соединений марганца в модельном растворе – 5,92 мг/дм³. Видно, что рН раствора с течением времени возрастает в диапазоне от 7,28 до 7,65 при отсутствии хлорида натрия. При увеличении солевого фона в системе рН раствора в зависимости от продолжительности контакта с сорбентом-катализатором достигает значений 7,04 – 7,48.

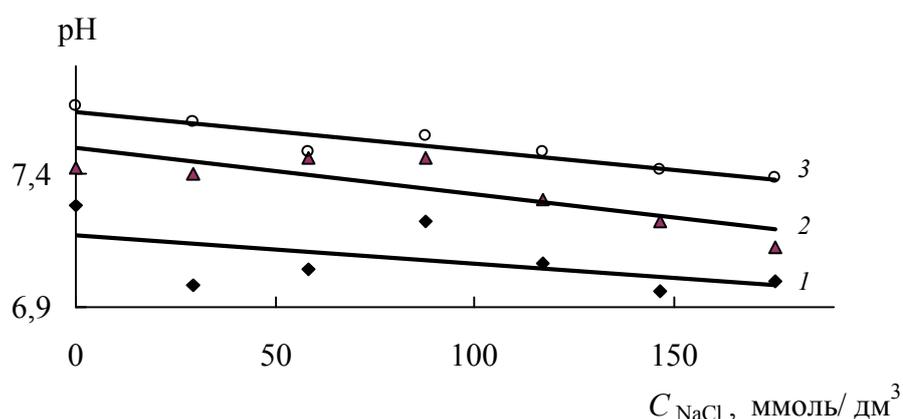


Рис. 2. Зависимость рН равновесного раствора от солевого фона хлорида натрия в течение 1 (1), 2 (2) и 3 сут (3).

На основании полученных кривых (см. рис. 2) подтверждается вывод [11], что сорбент-катализатор в зависимости от продолжительности контакта с раствором подщелачивает воду. При этом равновесие в отношении ионов Mn^{n+} 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 м²/г [16]. Таким образом, снижение остаточной концентрации соединений Mn^{n+} в очищенной воде в зависимости от времени связано с изменением рН раствора вследствие его подщелачивания.

На рис. 3, *a* и *б* показана зависимость $\lg(C_{\text{Mn}}^{n+} - n^2Z)$ от pH при $n = 2$ и $n = 3$. Согласно (6) такая зависимость должна быть линейной, что и наблюдается на указанном рисунке.

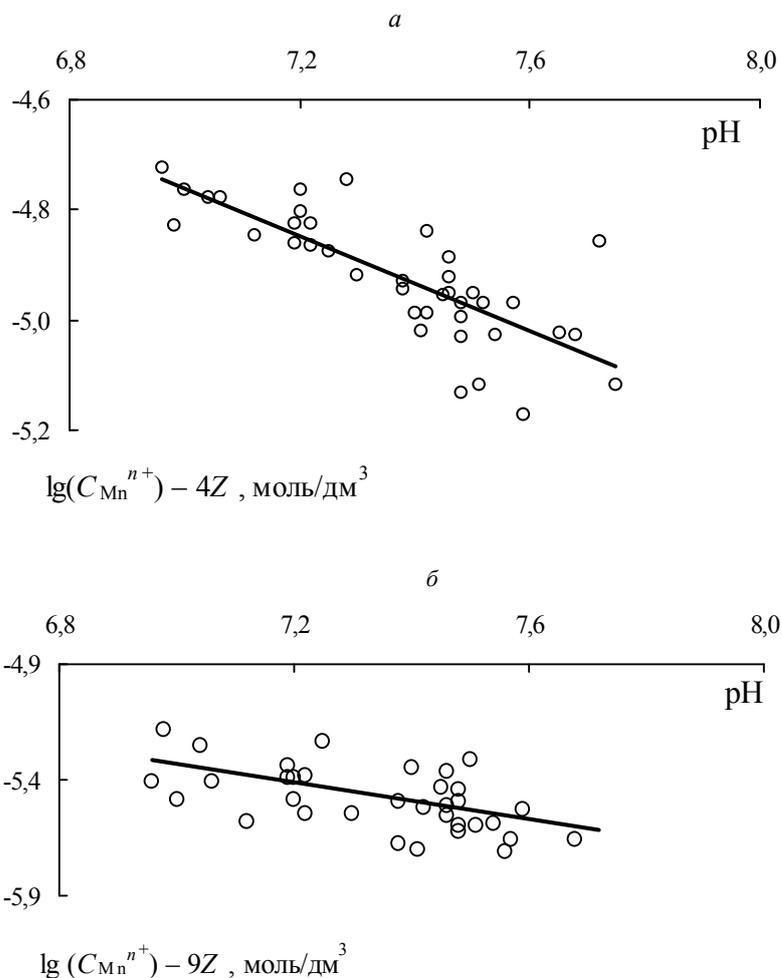


Рис. 3. Зависимость $\lg(C_{\text{Mn}}^{n+} - n^2Z)$ от pH при $n = 2$ (*a*), $n = 3$ (*б*).

Обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов при одной независимой переменной (pH) показала, что лучшая сходимость достигается при $n = 2$, о чем свидетельствуют величины коэффициента корреляции r^2 , 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 (6). Однако численное значение этого параметра существенно меньше теоретического ($a = -2$ или $a = -3$).

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 согласно линейному уравнению $y = a + bpH$

Статистические значения параметров	$n = 2$	$n = 3$
$a = -\lg K$	-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 детерминированности; S_y – стандартная ошибка для оценки y ; F – критерий Фишера; df – степени свободы; a и b – подгоночные коэффициенты, вычисленные по методу наименьших квадратов.

В табл. 2 приведен анализ экспериментальных данных, заранее не постулирующий конкретное значение параметра n . То есть использовали уравнение $\lg C_{Mn}^{n+} = a + bpH + cZ$.

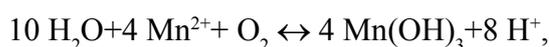
Таблица 2. Результаты статистической обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов согласно формуле $\lg C_{Mn}^{n+} = a + bpH + cZ$

$a = -\lg K'$	$S_a = S(-\lg K)$	$b = -n$	$S_b = S_n$	$c = n^2$	$S_c = S_n^2$	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, вычисленный по методу наименьших квадратов; S_c – стандартная ошибка для оценки c .

Как следует из данной таблицы, значение коэффициента корреляции достаточно велико. Коэффициент Фишера также превышает критическую величину. Коэффициент уравнения линейной регрессии при переменной Z в пределах ошибки определения соответствует $n = 2$. Это согласуется с выводами из линейной аппроксимации зависимостей на рис. 3. Величина коэффициента линейной регрессии при показателе рН имеет отрицательное значение, что соответствует уравнению (6). Однако численное значение данного коэффициента не соответствует теоретическому (равному двум). Это указывает на более слабую зависимость остаточного содержания Mn^{2+} в растворе от рН, чем предполагалось моделью (6).

Расхождение между найденной и предсказуемой по (6) зависимостями остаточного содержания соединений марганца в растворе от рН нельзя объяснить исходя из предположения об образовании твердой фазы иного состава, чем $Mn(OH)_4$ (например, $Mn(OH)_3$ или $Mn(OH)_2 \cdot Mn(OH)_3$ [17]). Действительно, из уравнений



вытекает, что остаточная концентрация Mn^{2+} в растворе составляет:

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

т.е. явление описывается соотношением, которое эквивалентно (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 Mn^{2+} на поверхности сорбента-катализатора;
- последующее окисление Mn^{2+} кислородом;
- отслаивание от поверхности накопившегося рыхлого осадка.

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

Выводы. Таким образом, при исследовании влияния солевого фона хлорида натрия и рН раствора на качество очищенной воды на сорбенте-катализаторе в статических условиях установлено:

- загрязнение воды связано с наличием в растворе Mn^{2+} . Загрязнение воды ионами Mn^{3+} маловероятно;
- загрязненность воды ионами Mn^{2+} увеличивается с повышением ионной силы раствора, поскольку возрастание солесодержания воды сопровождается уменьшением коэффициента активности Mn^{2+} ;
- загрязненность воды ионами Mn^{2+} вследствие повышения ее солесодержания может быть компенсирована ростом pH обработанной воды;
- предложена теоретическая модель, описывающая это явление, которая на практике может использоваться в расчетах режимов работы аппаратов с перемешиванием при применении найденных эмпирических коэффициентов.

Резюме. Проаналізовано вплив сольового фону хлориду натрію на ефективність сорбента-каталізатора в статичних умовах. Визначено, що солеміст та pH розчину впливають на залишкову концентрацію сполук марганцю в очищеній воді. Отримано рівняння, яке описує вплив цих факторів. Очищення води з високим солемістом варто проводити при підвищених значеннях pH, допустимих для питної води.

A.V. Mamchenko, N.N. Chernova

pH AND SALT CONTENT OF TREATED WATER INFLUENCE TO IT PURIFICATION ON SORBENT-CATALYST FROM MANGANESE COMPOUNDS

Summary

Salt content of sodium chlorides on sorbent-catalyst efficiency 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. Water treatment with high salt content ought to carry out with high pH value available for potable water.

Список использованной литературы

- [1] *Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И.* Очистка воды от ионов марганца и железа с использованием модифицированного клиноптилолита // *Химия и технология воды.* – 1997. – **19**, № 5. – С. 493 – 505.

- [2] Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца // Там же. – 2008. – **30**, № 2. – С. 159 – 170.
- [3] Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е. Физико-химические свойства природного морденита и возможности его применения в процессах очистки воды // Там же. – 2003. – **25**, № 2. – С. 158 – 178.
- [4] Stembal T., Markic M., Ribicic N., Briski F., Sipos L. Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of the northern Croatia–pilot plant studies // Proc. Biochem. – 2005. – **40**. – P. 327 – 335.
- [5] Aziz H.A., Yusoff M.S., Adlan M.N., Adnan N.H., Alias S. Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic landfill leachate by limestone filter // Waste Management. – 2004. – **24**. – P. 353 – 358.
- [6] Berbenni P., Pollice A., Canziani R., Stabile L., Nobili F. Removal of iron and manganese from hydrocarbon-contaminated groundwaters // Bioresource Technol. – 2000. – **74**. – P. 109 – 114.
- [7] Vandenaabeele J., D. de Beer, Germonpre R., Van de Sande R., Verstraete W. Influence of nitrate on manganese removing microbial consortia from sand filters // Water Res. – 1995. – **29**, N 2. – P. 579 – 587.
- [8] Aziz H.A., Smith P.G. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique // Ibid. – 1996. – **30**, N 2. – P. 489 – 492.
- [9] Vandenaabeele J., Woestyne M.V., Houwen F., Germonpre R., Van de Sande R., Verstraete W. Role of autotrophic nitrifiers in biological manganese removal from groundwater containing manganese and ammonium // Microbial Ecology. – 1995. – **29**. – P. 83 – 98.
- [10] Hallberg K.B., Johnson D.B. Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors // Sci. Total Environ. – 2005. – **338**. – P. 115 – 124.
- [11] Мамченко А.В., Чернова Н.Н. Основные параметры, определяющие эффективность очистки воды от соединений марганца на сорбенте-катализаторе // Химия и технология воды. – 2012. – **34**, № 5. – С. 398 – 406.
- [12] Pacini V.A., Ingallinella A.M., Sanguinetti G. Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology // Water Res. – 2005. – **39**. – P. 4463 – 4475.
- [13] Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2 ч. – М.: Высш. шк., 1989. – Ч.1. – 320 с.
- [14] Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
- [15] Пат. 84108 Україна, МПК B01J 20/02, CO2F 1/64. Спосіб одержання завантаження та спосіб його використання для очистки води від марганцю і /або заліза / В.В. Гончарук, О.В. Мамченко, М.М. Кий, Л.Г. Чернова, І.В. Місочка. – Опубл. 10.09.2008, Бюл. № 17.
- [16] Мамченко А.В., Якупова И.В., Савченко О.А., Чернова Н.Н., Кий Н.Н. Исследование физико-химических свойств и морфологии поверхности марганцевой руды при синтезе фильтрующей загрузки для удаления ионов марганца из воды // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 4. – С.66 – 70
- [17] Некрасов Б.В. Основы общей химии: В 3 т. – 3-е изд. – М.: Химия, 1973. – Т.1. – 656 с.

Поступила в редакцию 11.07.2012 г.